

**Московский ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции  
и ордена Трудового Красного Знамени  
Государственный университет имени М.В.Ломоносов**

---

**ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
Кафедра кристаллографии и кристаллохимии.**

---

**КУРСОВАЯ РАБОТА  
«Алмазы»  
«Diamonds»  
студентки 105 группы  
Алексеенко Дарьи Николаевны**

**Научный руководитель Волкова Елена Александровна**

Москва

2011 г.

<b>Содержание</b>	
<b>Введение.....</b>	<b>3</b>
<b>Алмазы в истории.....</b>	<b>4</b>
<b>Структура.....</b>	<b>10</b>
<b>Типы месторождений алмаза.....</b>	<b>13</b>
<b>Ранние попытки получения алмазов.....</b>	<b>20</b>
<b>Прямое превращение графит-алмаз.....</b>	<b>25</b>
<b>Раствор — расплавная кристаллизация алмаза.....</b>	<b>26</b>
<b>Кимберлитовая модель.....</b>	<b>31</b>
<b>Алмазные пленки.....</b>	<b>32</b>
<b>Заключение.....</b>	<b>34</b>
<b>Литература.....</b>	<b>35</b>

## **Введение**

История алмазов тесно связана с историей нашей цивилизации. Она проходит через тысячелетия, разные эпохи, народы и культуры. Это история великих людей, великих открытий и великих страстей. Императоры и царицы прошлого, шейхи и знаменитости наших дней, ученые и ювелиры, торговцы и путешественники – многие из них останутся в истории в связи с алмазами. А от иных владельцев, вероятно, не останется и следов в будущей истории, но будущим поколениям останутся их бриллианты. Алмазы вечны не только потому, что так гласит реклама, но и потому, что их реальный возраст несопоставим с продолжительностью человеческой жизни или даже с возрастом всего человечества. Он насчитывает от полутора до трех с половиной миллиардов лет, если верить современным методам определения возраста по изотопам (Сортировка и аттестация алмазного сырья, 2011).

Алмаз занял первое место в ряду драгоценных камней с тех пор, как его искусно ограненные формы, известные под названием бриллиант, выявили все совершенство удивительных свойств этого минерала. И действительно, он сочетает исключительную твердость, высокое светопреломление, сильную дисперсию и яркий блеск. Ослепительная красота алмаза открывается только тогда, когда он огранен в форму бриллианта. С точки зрения химического состава алмаз - самый простой из всех драгоценных камней. Это всего-навсего кристаллический углерод - по химическому составу то же самое вещество, что и сажа и графитовые стержни в карандашах - алмаз отличается от них по своей кристаллической структуре, обеспечивающей именно те качества, которые столь ценятся в нем, - его твердость, которая объясняет исключительную прочность алмаза. Но, хотя алмаз и является самым твердым из всех известных природных веществ, от него можно отколоть кусочки или же расколоть его, если сильно ударить по нему под определенным углом; а если рундист - край, образующий периметр бриллианта, - огранен слишком тонко, то скол на нем может появиться даже при несильном ударе (<http://jeweller-info.ru/?action=diamond>).

Целью данной работы было ознакомление с известными данными о кристаллической структуре, кристалломорфологии, типах пород, в которых образуются алмазы, основных свойствах и методах синтеза.

## Алмазы в истории

История алмаза уходит своими корнями в древнюю Индию. Известно, что индусы начали находить и использовать алмазы за несколько тысячелетий до нашей эры. И, естественно, длительный период времени не было и речи о том, что человек смог как-то изменить исходную форму кристаллов алмаза, поскольку алмаз до сих пор остается самым твердым материалом, известным человечеству. Долгое время индийские россыпи оставались единственным источником алмазов в мире, но эти россыпи дали несколько исключительных камней, таких как «Хоуп», «Зеленый Дрезденский», «Кох-и-Нур», «Регент», «Санси», «Орлов», «Шах» и некоторые другие. Индусы относились к алмазам с большим уважением, и, вероятно, наделяли их некоторыми чертами живых существ. Они придумали самую древнюю классификацию алмазов, по форме и цвету разделив их на 4 касты: брахманы, кшатрии, вайшьи и шудры, подобно кастовому делению индийского общества. Крупные алмазы индусы использовали в качестве глаз для статуй божеств. Когда в средние века в Индию пришли завоеватели из Персии, им достались эти камни вместе с другими сокровищами. Считается, что первое в мире печатное издание – буддийский текст «Алмазная Сутра» - увидело свет в 868 г.

В Европу алмазы попали далеко не сразу. Существует мнение, что первые алмазы привез в Европу Александр Македонский в 327 г. до н.э. Долгое время европейцы не понимали ценности алмазов. Возможно это связано с тем, что необработанным кристаллам не свойственны сверкание и игра, присущие бриллиантам. Известно, что в Библии приводится список 12 камней, которые ценились древними иудеями, и алмаза среди них не было. Но древний историк Плиний Старший уже упоминает алмаз в своем трактате «О естественной истории» в 79 году н.э.: «Величайшую цену между всеми человеческими вещами, а не только между драгоценными камнями, имеет алмаз, который долгое время только царям, да и весьма немногим был известен» (Сортировка и аттестация алмазного сырья, 2011). Следует отметить, что название «алмаз» произошло от слова «адамас» - так называли минерал, который, как полагали во времена Плиния, превосходил по качеству прочие камни; однако термин «адамас» Плиний явно использовал для обозначения и других минералов, помимо того несравненного камня, который со времен Средневековья известен как diamond(алмаз). Название diamond происходит от латинского слова adamantem и его распространенной формы adamentem, которые созвучны греческому слову

adamos, означающему, «несокрушимый», «неодолимый» (<http://jeweller-info.ru/?action=diamond>). Европейцы начали украшать алмазами оружие и доспехи, и в музеях сохранились некоторые образцы того времени. Интересно, что в эфесы мечей кристаллы алмаза вставляли острой вершиной наружу, т.е. с точностью до наоборот по отношению к современным изделиям. Сохранилась легенда о том, что бургундский герцог Карл Смелый выиграл рыцарский поединок, ослепив на поле боя своего врага блеском алмаза, вмонтированного в шлем. Существовало такое поверье, что в случае войны победит та сторона, у которой алмаз больше. С развитием торговых связей алмаз стал камнем не только индийских раджей и восточных шахов, но и европейских монархов. В качестве женского украшения его стали использовать с середины XV века. Моду на ношение бриллиантов – ограненных ювелирных алмазов – ввела фаворитка короля Франции Карла VII Агнесса Сорель. С этого времени наиболее выдающиеся алмазы стали получать имена. В 1477 году Максимилиан Австрийский преподнес в дар Марии Бургундской бриллиантовое кольцо, положив начало традиции дарить обручальные бриллиантовые кольца.

Европейцы сделали весомый вклад в историю алмазов, создав технологию огранки бриллиантов. В 1330 году в Венеции изобретен способ полировки алмазов, который впоследствии был передан мастерам Парижа и бельгийского Брюгге. В 1447 году огранка бриллиантов началась в Антверпене. В 1457 году изобретен ограночный диск, позволяющий наносить на алмаз плоские грани и делать их высококачественную полировку. (Сортировка и аттестация алмазного сырья, 2011)

Путешественники в средние века активно торговали драгоценными камнями, и один из них, Жан-Батист Тавернье, привозил в XVII веке из Индии замечательные алмазы, которые с удовольствием покупали европейские монархи. Он же привез первые достоверные сведения об индийских алмазных коях (Сортировка и аттестация алмазного сырья, 2011). Именно он привез в Европу знаменитый «Французский голубой» бриллиант, сегодня известный под именем «Хоуп», который имеет редчайший глубокий сапфирово-синий цвет. Подобного ему нет в мире. Этот камень был привезен из Индии и продан французскому королю Людовику XIV. В 1792 г. алмаз был похищен, но в 1830 г. вновь появился на рынке и был куплен лондонским банкиром Генри Хоупом, чье имя и получил. Об этом камне шла молва как о роковом камне, приносящем несчастье владельцу. Алмаз был завезен в Европу из Индии вместе с чумой. Все, кто им

владел, либо были убиты, либо погибли при загадочных обстоятельствах: принцесса Ламбалла - убита, королева Франции Мария-Антуанетта - обезглавлена, сын банкира Хоупа - отравлен, а его внук потерял все свое состояние. Сегодня он считается самым дорогим небольшим предметом в мире, его оценивают в \$ 200 млн., то есть чуть меньше \$ 5 млн. за карат (<http://www.catalogmineralov.ru/article/10.html>).

Следующий период в истории алмаза, XVIII век, начался с важного открытия россыпей Бразилии в 1718-1725 году, которые стали поставлять на европейский рынок на порядок больше камней, чем Индия, и тогда у людей впервые возникло опасение, что алмазов станет так много, что цена на них упадет. Теперь спустя столетия можно только посмеяться над их страхами, поскольку вся добыча Бразилии была меньше, чем сегодня дает одна кимберлитовая трубка, но тогда власть имущим было не до смеха, ведь алмазы были атрибутов власти, могущества и исключительности, только в силу их большой редкости. В Бразилии было найдено несколько особо ценных алмазов, ставших историческими: «Звезда Юга», «Звезда Минаса», «Южный Крест», «Президент Варгас» и др.

Поток алмазов из Бразилии сыграл решающую роль в иерархии драгоценных камней. Алмаз оттеснил все остальные камни, затмив их своей красотой и став королем драгоценных камней, а в XVIII стал веком бриллиантов. Европейские мастера гранили и полировали алмазы, и получившиеся бриллианты засверкали на придворных балах разноцветными лучами. Тысячи свечей в дворцовых канделябрах освещали каждый бриллиант со всех сторон, и танцующие дамы в бриллиантовых украшениях озаряли окружающих вспышками всех цветов радуги, исходящими от этих камней. Начиная с этого времени алмаз становится не только камнем королей, но и королем всех камней.

Французские короли – Людовики XIV, XV и XVI – являлись и законодателями мод, и почитателями бриллиантов. Кардинал Мазарини был первым человеком, о котором известно, что он собрал коллекцию фантазийно-желтых бриллиантов. Известная сегодня огранка «маркиза» названа так в честь маркизы де Помпадур. Многие исторические камни имеют в своих летописях французские страницы. Но и другие европейские монархи стараются не отставать от парижской моды. В этот период времени мода на бриллианты находит своих почитателей и в России, и неудивительно, ведь первыми лицами империи были женщины. В 1730 году для императрицы Анны Иоанновны была изготовлена

корона с 2500 бриллиантами. Пика увлечения бриллиантами Россия достигла в царствование Екатерины II. Сама императрица очень любила эти камни; на одном из балов она упала в обморок от веса бриллиантов, украшавших ее платье. Князю Потемкину-Таврическому Екатерина подарила шляпу, так «засеянную» бриллиантами, что даже великий полководец не был способен долго удерживать ее на голове. Посему шляпу носили за князем на подносе: Потемкин надевал ее лишь в моменты, строго определенные этикетом (Сортировка и аттестация алмазного сырья, 2011).

Крупнейшим из принадлежащих российским монархам алмазов является бриллиант "Орлов" с зеленовато-голубым отливом, массой в 200 карат (или 40 г), который венчает царский скипетр России. Алмаз, ставший основой этого бриллианта, был найден в начале XVI в. в Голконде в Индии. Вначале он был огранен в виде "высокой розы" массой 300 карат. Шах Джахан остался недоволен огранкой и приказал перегранить камень. После этого алмаз приобрел современную форму, но масса его упала до 200 карат. Он был вставлен в трон шаха Надира, завладевшего в 1737 г. городом Дели, и носил название "Дерианур" ("Море Света"). Бриллиант был выкраден, попал на рынок в г. Амстердам, где граф Орлов и купил его в 1773 г. за 400 тыс. рублей для Екатерины II. Царица повелела вправить камень в свой золотой скипетр. Алмаз «Орлов» входит в число семи исторических камней, или семи чудес Алмазного фонда России (<http://www.catalogmineralov.ru/article/10.html>).

Наиболее известным бриллиантом зеленого цвета является «Дрезденский зеленый». Бриллиант весом 41 карат был куплен королем Саксонии Фридрихом Августом II в 1743 году. Происходит, вероятно, из Индии. Этот камень представляет собой украшение для шляпы. Он находится в «Зеленых погребках» Дрездена.

В 1849 исторический алмаз "Кох-и-нор", из копей Голконды в Индии который никогда не продавался за деньги, перешел во владение Британии. Он был найден в Индии еще в 56 г. до н. э. В 1304 г. султан Алладин Кхили обманом отнял камень у царя Мальвы и увез его в Дели. В 1526 г. кабульский царь Бабур вторгся в Индию. Его сын Хумаюн увез алмаз в Персию и подарил его персидскому шаху. Потом алмаз снова в качестве подарка попал в Индию, где им завладел другой персидский шах, Надир. Увидев алмаз, он воскликнул в восхищении: "Да это же настоящая гора света!". Так алмаз получил свое название: в переводе с языка фарси "Кох-и-нор" значит "Гора света". В 1747 г. шах Надир был убит собственной

стражей. Генерал Абдали, захватив камень, бежал в Афганистан. В 1813 г. лахорский царь Ранжит-Сингх силой оружия вернул алмаз обратно в Индию, велел вставить его в браслет, который носил на всех приемах. Когда в 1848 г. вспыхнуло восстание двух сикхских полков, все драгоценности были объявлены военными трофеями англичан и переправлены в Англию. Алмаз подвергли переогранке, и его масса уменьшилась до 21,2 г. В 1911 г. "Кох-и-нор" был вделан в малую Королевскую государственную корону Великобритании, изготовленную для королевы Марии. Из-за своей драматической истории бриллиант "Кох-и-нор" стал самой известной драгоценностью Англии.

Впервые алмазы в ЮАР были обнаружены в 1866 г. на берегу р. Оранжевой. Существует несколько версий обнаружения алмазов в Южной Африке, наиболее вероятной из которых является версия, согласно которой первый алмаз был найден мальчиком-пастухом Эрасмусом Джекобсоном на ферме De Kalk близ поселения Хоуптаун (Hopetown). Жёлтый алмаз, весивший 21,25 карата получил название «Эврика!» («Eureka!»), по первым словам юноши, случайно обнаружившего драгоценный камень. Но основная находка была сделана детьми местных фермеров Якобса и Ньекирка, которыми был найден алмаз весом 83,5 карата, получивший имя «Звезда Южной Африки».

Самый крупный из найденных алмазов получил имя "Куллинан". Он был обнаружен в 1905 г. около г. Претории в Южной Африке. Масса "Куллинана" составляла 3106 карат (или 621 г), и стоил он 9 млн. фунтов стерлингов. Алмаз был подарен английскому королю Эдуарду VI. При обработке "Куллинан" был расколот на 105 частей; самая крупная из них массой 516,5 карата (или 103,3 г) получила название "Звезда Африки". "Куллинан VI" находится в "короне королевы Мэри".

Алмаз "Регент" массой 400 карат (80 г) был найден в 1701 г. в Голконде (Индия). Английский губернатор города Мадраса - бывший пират Томас Питт - купил этот алмаз за 20 000 фунтов стерлингов у местного ювелира и отвез его в Лондон, где и продал в 1717 г. за 125000 фунтов стерлингов регенту Франции герцогу Орлеанскому. С этого момента алмаз получил имя "Регент". Одно время этот алмаз украшал эфес шпаги Наполеона. Сейчас алмаз "Регент" находится в Луврском музее во Франции, он весит после огранки 27,35 г и оценивается в 3 млн. долларов.

Алмаз "Раджа Мальтанский", найденный в 1787 г. на о. Борнео, не подвергался огранке, имеет гладкую грушевидную форму и массу 73,4 г. Блеск



этого алмаза неповторим. Считалось, что от этого алмаза зависят плодородие земли и богатство страны. Многие верили, что алмаз этот исцеляет все недуги - надо только выпить воду, в которой он находился некоторое время.

Первый бразильский крупный алмаз массой 261,9 карата (или 52,4 г) получил название "Звезда Юга". Этот алмаз имеет голубоватый оттенок и абсолютно прозрачен.

Бриллиант "Большая роза" освещал чело главного бога Шивы в одном из храмов Индии. Он был украден и переправлен в Европу. По его следам отправились жрецы храма, убивая всех покупателей этого камня. Так были убиты первый владелец "Большой розы" французский граф де Раисилин, затем принцесса Маргарита и другие. Наконец, жрецы индийского храма сумели изъять бриллиант у очередного покупателя и вернули его на родину.

Алмаз "Шах" массой 90 карат (или 18 г) - желтого цвета, но очень прозрачный, длиной 3 см - был найден в Центральной Индии, вероятно, в 1450 г. Алмаз был доставлен шахскому двору в г. Ахмаднагаре. В 1591 г. шах Низам повелел вырезать на одной из граней алмаза надпись на фарси: "Бурхан-Низам-шах второй. 1000 год".

В этом же 1591 г. властитель Северной Индии Великий Могол Акбар захватил Ахмаднагар и завладел алмазом. Когда на престол династии Моголов взошел внук Акбара шах Джехан ("Властитель мира"), то он приказал на другой грани алмаза вырезать еще одну надпись: "Сын Дехангир-шаха Джехан-шах. 1051 год". По нашему летосчислению шел 1641 г. Сын шаха Джехана Ауренг-Зеб повесил алмаз над своим тронном и окружил его изумрудами и рубинами. До 1738 г. алмаз "Шах" хранился в г. Дели. В 1738 г. на Индию напал шах Надир, захватил алмаз и увез его в Персию. В 1824 г. на третьей грани алмаза появилась надпись "Владыка Каджар-Фатх али-шах Султан. 1242 год". В 1829 г. в столице Персии Тегеране убивают русского дипломата и писателя А. С. Грибоедова. Правительство России требует наказания виновных. Испуганный шахский двор отправляет в Петербург сына шаха Хосров-Мирзу, который везет в дар царю алмаз "Шах". Так этот камень казался в Алмазном фонде России (<http://www.catalogmineralov.ru/article/10.html>).

## Структура (Г. Смит, 1984)

Алмаз кристаллизуется в виде октаэдров со сверкающими гладкими гранями и реже — в виде кубов с грубо протравленными гранями. Иногда вместо каждой из граней октаэдра развиваются три или шесть граней, и камень приобретает почти сферическую форму. Поверхности граней кристаллов часто усеяны равносторонними треугольными углублениями, которые возникают вследствие травления и растворения. Часто наблюдающееся искривление ребер кристаллов является результатом последовательного отступления плоскостей роста. Обычны двойники, в которых два отдельных кристалла соединяются вместе или прорастают друг друга, а также звездчатые формы. Иногда октаэдрические кристаллы изумительно симметричны. Округлые кристаллы нередко покрыты смолоподобной оболочкой, которая мягче самого кристалла. Большое число природных кристаллов алмаза экспонируется в коллекции драгоценных камней Геологического музея в Лондоне.



Рис.1. Алмаз в материнской породе  
[[http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/d/d7/Rough\\_diamond.jpg](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/d/d7/Rough_diamond.jpg)]

Белые (бесцветные) алмазы наиболее популярны, хотя встречаются алмазы всех цветов радуги. В алмазе часто присутствуют примеси, главным образом, окись

железа и кремнеземом со следами извести и магнезии, но количество примесей обычно не превышает 5%. Именно примесь окислов железа обуславливает желтоватый оттенок, который столь характерен для алмазов нечистой воды, особенно для камней из Южной Африки. Путем облучения алмазу можно придать искусственную окраску. Бомбардировка нейтронами вызывает зеленую окраску. Бомбардировка электронами придает синюю окраску.

Определение структуры кристалла алмаза явилось одним из наиболее ранних достижений рентгеноструктурного анализа. Детальное изучение прозрачности алмазов в ультрафиолетовых лучах показало, что алмазы можно подразделить на несколько типов. Обычный тип I прозрачен только для лучей с длиной волны около 3000 Å и содержит свободный азот. Более редкий тип II имеет границу полосы поглощения, соответствующую длине волны 2250 Å. Эту группу на основе различий в фосфоресценции можно подразделить на типы II а и II б. Остальные физические свойства являются, по-видимому, одинаковыми для всех типов, и в настоящее время вышеприведенное подразделение не имеет непосредственного значения для использования алмазов в качестве драгоценных камней. Однако оно интересно с точки зрения окраски алмазов, как естественной, так и наведенной облучением, а также для суждения о происхождении алмазов. Вначале считали, что алмазы типа II не содержат азота, но сейчас полагают, что между обогащенным азотом типом I и бедным этим элементом типом II существуют постепенные переходы.

Было обнаружено, что карбонадо имеет скрытокристаллическую структуру, состоящую из связанных в единую массу мельчайших кристаллов алмаза. Алмаз не обладает двупреломлением, но отдельные зоны кристаллов двупреломляют, что часто связано с включениями капелек жидкой угольной кислоты и возникающими вокруг них внутренними напряжениями. Эти напряжения бывают столь велики, что многие прекрасные камни при извлечении из вмещающей их горной породы «взрываются», разлетаясь на отдельные кусочки. Блеск полированного алмаза настолько характерен, что был назван «алмазным»; он обусловлен сочетанием высокого светопреломления и исключительной твердости. Алмаз, в отличие от стекла, прозрачен для рентгеновских лучей. Он фосфоресцирует под действием лучей, лежащих за пределами фиолетовой части видимого спектра, даже под действием коротковолнового излучения эманации радия. Некоторые, но не все алмазы флюоресцируют в ультрафиолетовых лучах в голубых или желтовато-зеленых тонах. Многие из них светятся в темноте после

выдержки на солнечном свете, а некоторые даже излучают свет, если их потереть,— явление, известное под названием триболюминесценции.

Путем облучения алмазу можно придать искусственную окраску. Бомбардировка нейтронами вызывает зеленую окраску, причем ее интенсивность зависит от дозы облучения. Если такой зеленый алмаз нагревать, то цвет его изменяется, приобретая различные оттенки желтизны, но не исчезает полностью даже при высокой температуре. Бомбардировка электронами придает синюю окраску. Камни с естественной синей окраской можно отличить по их полупроводниковым свойствам. Цвет облученных алмазов объясняется, по-видимому, «радиационным нарушением» структуры кристалла, которая лишь частично восстанавливается при нагревании. (Г. Смит, 1984)

## Типы месторождений алмаза

Алмаз является одним из наиболее изученных минералов Земли. До недавнего времени единственным источником алмазов являлись коренные источники кимберлиты. В конце 70-х годов были открыты похожие на кимберлиты породы - лампроиты. Нельзя исключать из внимания и другие типы пород, в которых встречаются и образуются алмазы.

В настоящее время алмазы найдены в кимберлитах, лампроитах, в метеоритах, в импактитах (породах образованных после падения метеоритов), в метаморфических породах, в щелочно-базальтоидных, щелочно-ультраосновных и ультраосновных породах некимберлитового генезиса, а также во вторичных породах - россыпях и древних конгломератах (см. табл.1).

Основными промышленными источниками алмазов являются кимберлитовые, лампроитовые и россыпные месторождения, так как добыча алмазов из остальных типов пород в большинстве случаев является нерентабельной.

**Алмаз из кимберлитов.** Месторождения алмазов, связанные с кимберлитовыми трубками взрыва успешно эксплуатируются уже более 100 лет. В настоящее время кимберлиты найдены на всех континентах. Впервые обнаруженные в диатремах, теперь они найдены в дайках и силлах, но ни в одном случае эти тела не имеют больших размеров. Поэтому кимберлит относится к числу незначительных по объему и очень редких пород. Кимберлиты имеют различный возраст (от 70 до 1200 млн. лет). Большинство кимберлитовых тел приурочено к особым геологическим структурам - древним стабильным платформам.

В результате исследований показано, что кимберлит - сложная гибридная порода брекчиевидной структуры, в которой совмещены минералы, образовавшиеся в различных термодинамических условиях. Кимберлитовые брекчии содержат обломки осадочных пород чехла и кристаллических пород фундамента, а также ксенолиты глубинных мантийных пород. Основная масса породы, цементирующая эти обломки, обладает неравномернозернистой - порфировой структурой. Она состоит из крупных (от 0,1 до 5 см) силикатов и оксидов Mg и Fe: оливина, пироксена (диопсида), граната (пиропы, пиропальмандина), флогопита, хромита и ильменита. Эти кристаллы (которые иногда называют мегакристаллами) сцементированы мелко-скрытокристаллической массой серпентина (вторичный минерал, образовавшийся при замещении

оливина), в которой присутствуют те же минералы, но другого размера (менее 0,1 мм) и другого состава.

В настоящее время ученые проводят интенсивные исследования кимберлитов, применяя новейшие методы исследований. Детально исследуются микро особенности состава, структуры минералов, включения в минералах, проводятся экспериментальные физико-химические исследования минеральных равновесий, изучаются условия образования минералов и их парагенезисов, большой интерес представляет изотопные исследования.

Практическое значение кимберлитов определяется тем, что с этими породами связаны коренные месторождения алмаза, но алмазы присутствуют не во всех кимберлитах. В настоящее время уже найдено более 1000 кимберлитовых тел, но алмазы установлены только в 200 трубках, а промышленных месторождений среди них лишь несколько десятков. Чтобы понять, почему не все кимберлитовые трубки алмазоносны, ученые изучают условия образования алмазов в кимберлитах.

Кимберлитовые магмы, зарождаясь в глубинных зонах Земли, прорывают вышележащие слои пород верхней мантии, кристаллического фундамента и осадочного чехла. В процессе подъема магма захватывает и выносит обломки глубинных мантийных ультраосновных и основных пород - перидотитов и эклогитов, а также, как уже отмечено ранее, обломки пород кристаллической платформы и осадочного чехла. Ксенолиты, вынесенные кимберлитовой магмой - единственный материал, который позволяет объективно судить о строении и составе разрезов пород верхней мантии и кристаллического фундамента.

Табл. 1

Генетический тип алмаза	Тип месторождения	Форма залегания	Тип пород	Характеристика алмазов	Индикаторные минералы
Мантийный	Кимберлитовый	Диатремы (трубки), редко дайки и силлы	Осадочно-вулканогенные, туфы, ксенотуфобрекчии, туффизиты, массивные порфиновые кимберлиты	Октаэдры, додекаэдры, двойники, сростки, редко кубы	пироп, пироп-альмандин, пикроильменит, хромшпиделид, хромдиопсид циркон, перовскит
	Лампроитовый	То же для лампроитов	То же для лампроитов	То же для лампроитов	Хромшпинелид, пироп, пикроильменит, хромдиопсид
Коровый	Ударно-матamorфогенный	Метеоритные кратеры (астроблемы)	Импактиты	Пластинчатые, гексагональные таблички, агрегаты	Графит
	Динамометаморфогенный	Линейные зоны неправильной формы, линзовидные тела сложных очертаний	Гнейсы, метасоматиты	Кубы, кубооктаэдры, скелетные формы, сростки	Пироп-альмандин, высокобарический клинонироксен
Вторичные (россыпные)	Аллювиальные	Линейно вытянутые лентовидные залежи протяженностью от первых десятков километров, шириной 10-100 м, мощностью 0,5-3 м	Песчаники, пески, галечники	Преобладают октаэдры и додекаэдры	пироп, пироп-альмандин, пикроильменит
	Делювиально-пролювиальные	Вытянутые и субизометричные "линзовидные залежи площадью в несколько квадратных километров, мощностью до 30м	Песчаники, пески, галечники, конгломераты	Преобладают октаэдры и додекаэдры	пироп, пироп-альмандин, пикроильменит
	Прибрежно-морские	Линейно вытянутые лентовидные залежи протяженностью от первых десятков километров, шириной до несколько сотен метров, мощностью до 2-3 м	Песчаники, пески, галечники	Преобладают октаэдры и додекаэдры	пироп, пироп-альмандин, пикроильменит

Алмаз в кимберлитах встречается в основном в виде хорошо образованных кристаллов октаэдрической, кубической и додекаэдрической форм. При этом преобладают кристаллы октаэдрического габитуса.

**Алмаз из лампроитов.** В середине 70-х годов в Австралии были обнаружены трубки взрыва, сложенные алмазоносной породой - лампроитом, отличающимся от кимберлитов высокими концентрациями титана, калия, фосфора и некоторых других элементов. Особенно богаты алмазом оливиновые лампроиты, тогда как другая разновидность - лейцитовые лампроиты, содержит редкие кристаллы алмазов (Гаранин, 1989).

В лампроитах содержатся уникальные кристаллы алмазов малиновой окраски, до сих пор не обнаружены в кимберлитах. Алмаз из лампроитов проявляет сходство по морфологическим особенностям и по набору минеральных включений с алмазом из кимберлитов.

По современным представлениям алмаз из лампроитов, как и из кимберлитов, является ксенокристаллом. Лампроитовая магма, как и кимберлитовая рассматривается как "транспортёр" при доставке алмаза из глубинных зон Земли к поверхности.

**Алмаз из метеоритов.** Алмаз обнаружен в некоторых типах железных метеоритов. Генезис алмаза в них до сих пор является предметом дискуссий. Одни исследователи считают, что алмаз является частью породы глубоких инопланетных недр, тогда как другие, высказывают мнение, что алмаз образовался в результате воздействия удара при падении метеорита.

Алмаз в железных метеоритах ассоциирует с гексагональной высокобарной модификацией углерода - лонсдейлитом, что является одним из аргументов в пользу ударного происхождения алмаза. В пользу ударного происхождения алмаза в железных метеоритах свидетельствует и характер распределения алмаза в них. Так, алмаз обнаружен не во всех образцах метеоритов Каньон Дьябло, а только в тех, которые находились на валу метеоритного кратера и имели признаки кратковременного нагрева при воздействии сильного удара.

Известны находки алмаза в каменных метеоритах, в углистом пироксен-оливиновом ахондрите - уреилите. В этих метеоритах алмаз совместно с графитом приурочен к железной фазе и располагается между зернами оливина, как бы цементируя их. При этом алмаз подвергается более позднему замещению графитом и углистым веществом. Находки алмаза в уреилитах указывают на



возможность образования алмаза в достаточно крупных планетных телах и противоречат гипотезе импактного генезиса алмаза в метеоритах.

**Алмаз из импактитов.** Импактитами названы породы, которые формируются при воздействии на Землю космического (метеоритного) вещества. При падении метеоритов ударная волна создает быстрый подъем температуры и давления, что вызывает преобразование окружающих пород. Впервые алмазы в импактитах были найдены в кратере Попигайской астроблемы. Алмаз из импактитов представляет собой мелкие неправильной формы мутноватые зерна, имеющие облик обломков.

Импактные алмазы характеризуются специфической морфологией зерен, часто унаследованной от формы замещенного графита, и представлены мелкими мутноватыми зернами, имеющими облик обломков и поликристаллическими агрегатами. Многие зерна алмаза содержат гексагональная высокобарную модификация углерода - лонсдейлит. Импактные алмазы относят к техническим сортам. Извлечение этих алмазов из коренных пород достаточно затруднительно.

**Алмаз из щелочных пород некимберлитового генезиса.** В связи с развитием методов извлечения мелких кристаллов алмаза размером до 15-20 мкм, не улавливаемых прежними методами, появилась возможность обнаружить алмаз в породах некимберлитового генезиса: эклогитах, гранатовых перидотитах, пикритах, перидотитах, дунитах, базальтах и др. Размеры кристаллов алмаза, извлеченного из этих пород, не превышают 20-100 мкм, редко до 0,5 мм. Форма обычно кубическая, реже - октаэдрическая. Эти находки алмаза многими из исследователей связываются с глубинными условиями формирования базитов, ультрабазитов и эклогитов. Однако ряд ученых указывают на возможность образования алмаза при довольно низких термодинамических параметрах, привлекая для объяснения находок алмаза возможность кристаллизации алмаза при довольно низких P-T-параметрах.

**Алмаз из метаморфических пород.** Алмаз из этих пород привлек внимание ученых в последние несколько десятков лет, когда в гранито-гнейсах, эклогитах были обнаружены многочисленные кристаллы алмаза кубической формы, иногда скелетовидные, размером 15-100 мкм (Гаранин, 1989). Важно отметить, что кристаллы алмаза из метаморфических пород практически не имеют включений. В будущем эти кристаллы могут найти применение как абразивный материал, а при детальном изучении их свойств и в новых областях современной промышленности и техники. Свойства этих алмазов могут оказаться

уникальными хотя бы потому, что условия их образования резко отличны от РТ-метров кристаллизации алмаза из лампроитов и кимберлитов.

Описаны находки алмаза в орогенных ультраосновных массивах невулканической природы, образование алмаза в них связывают со значительными тектоническими подвижками, при которых породы подвергаются воздействию высоких давлений.

**Россыпные месторождения.** При разрушении коренных источников могут формироваться россыпи алмазов, при этом изменяется морфология кристаллов, происходит их дифференциация по крупности и др. свойствам. Ввиду того, что алмаз обладает высокой абразивной стойкостью, он может переноситься на большие расстояния от коренного источника, иногда на тысячи километров (прибрежно-морские россыпи Юго-Западной Африки.)

При переносе в континентальных условиях признаки износа появляются лишь тогда, когда алмаз прошел путь длиной в первые сотни километров. В прибрежно-морских условиях он истирается в результате возвратно-поступательного перемещения под воздействием волн. Морфологически износ алмаза выражается в двух формах. Одна представляет собой тонкую шероховатость, возникающую сначала на ребрах и вершинах кристаллов и распространяющуюся по мере ее развития на центральные части граней. Другой тип износа — выкрашивание ребер и вершин, появление сколов, в результате чего образуется грубошероховатая «сахаристая» поверхность. При ударах на поверхности кристаллов могут формироваться цирковидные выбоины. Тонкошероховатые поверхности истирания характерны, как правило, для округлых кривогранных кристаллов ромбододекаэдрического габитуса, весьма устойчивых благодаря своей форме к механическому истиранию. Грубый механический рельеф свойственен кристаллам октаэдрического и переходного габитуса, обладающим более острыми углами и поэтому легко поддающимся выкрашиванию.

Крайней степенью износа алмаза являются овальные зерна, полностью лишенные элементов первичной морфологии. Такие алмазы встречаются преимущественно в переотложенных прибрежно-морских шлиховых ореолах (участок Дьюкунах в Малоботуобинском поле, а также некоторые ореолы на севере Сибирской платформы).

Однако если рассматривать всю совокупность находящихся в коренном источнике алмазов, включающую различные по абразивной стойкости кристаллы и их

сростки, то при транспортировке их неустойчивая часть разрушается. Поэтому ассоциация алмаза в россыпях, даже расположенных непосредственной близости от коренного источника, «сдвигается» в сторону увеличения количеств монокристаллов. Это хорошо заметно на примере россыпей, связанных с кимберлитовой трубкой Мир. Например, алмазы из пролювиально-делювиальной россыпи лога Хабардина, аллювиальных россыпей р. Ирелях, а также юрской россыпи Водораздельные галечники — т. е. из россыпей, находящих вблизи их коренного источника, по качеству намного превосходят алмазы из кимберлитов этой трубки.

В процессе даже недалекого переноса уничтожается часть сростков, камней с различным дефектами, что приводит к возрастанию доли ювелирных высококачественных алмазов. По этой причине алмазы из россыпей практически всегда более высокого качества, чем из питающих эти россыпи коренных источников (Сортировка и аттестация алмазного сырья, 2011).

## Ранние попытки получения алмазов

*Синтез алмаза для современного химика столь же заманчивая задача, как получение философского камня для алхимика.*

*А. Ле Шателье, 1908 г.*

Несмотря на то что в XIX и начале XX столетия успех сопутствовал опытам по синтезу рубина, именно алмаз привлекал внимание многих экспериментаторов. Первые серьезные эксперименты были проведены в России В. Н. Карзиным в 1823 г. В учебнике Дж. В. Меллора по неорганической химии, упоминается 29 экспериментаторов, которые пытались получить алмаз в период между 1828 и 1924 гг. Ранняя из этих попыток французского ученого Каньяр де ла уРа в 1828 г. до сих пор не забыта, хотя впоследствии было установлено, что его «алмазы» представляли собой не что иное, как яинозем или кремнезем. Однако большинство прежних экспериментов, например опыты Е. де Буаменю по электролизу расплавленного бидра кальция или Ж. Руссо по разложению ацетилена при  $3000^{\circ}\text{C}$  с помощью электрического тока, сейчас не упоминается даже авторами обзоров по синтезу алмаза. С другой стороны, немногие эксперименты получили широкую известность только потому, что в течение многих лет считались успешными. Первыми в этой серии были опыты Дж. Б. Хэннея.

Джеймс Бэннантин Хэнней родился в 1855 г. в Хеленсборо, Шотландия. Его результаты синтеза алмаза опубликованы в статье в издании Королевского общества в 1880 г. Основная идея опытов заключалась в том, что органические вещества, такие, как парафин, при нагревании со щелочными металлами, например с литием, разлагаются, при этом высвобождается углерод, так как водород парафина соединяется с литием. Хэнней предполагал, что при высоких давлениях углерод будет растворяться в газовой фазе и кристаллизоваться в виде алмаза. В успешных экспериментах было получено несколько мелких кристаллов, которые, как следует из описания, были очень твердыми, содержали 98% углерода и имели плотность 3,5. Нет сомнения, что Хэнней верил в то, что он получил искусственный алмаз

В 1939 г. профессор М. В. Траверс из университетского колледжа в Лондоне в статье о работах Хэннея отметил его талант экспериментатора и многие научные достижения. Интерес к работам Хэннея вновь возник в 1943 г., когда Ф.

А. Баннистер и Кэтлин Лонсдейл увидели в минералогической коллекции Британского музея экспозицию, которая называлась «Алмазы Хэннея», и провели рентгеновский анализ образцов. Одиннадцать из двенадцати кристаллов оказались алмазами. Это открытие стимулировало появление серии статей в журнале «Нейче» таких авторов, как Траверс, Деш и лорд Рэлей. Рэлей вспоминал, что его отец, который в 1885—1896 гг. был одним из секретарей Королевского общества, часто говорил об экспериментах Хэннея и упоминал о том, что после 1880 г. он посылал в общество статьи о получении алмазов, которые были отклонены. Я запросил Королевское общество: не находятся ли до сих пор эти статьи в архиве, однако архивариус нашел только отклоненную статью по металлургии свинца, датированную 1893 г. Возможно, об этой статье и вспоминал отец лорда Рэлея.

Вероятность того, что Хэнней получил алмазы, чрезвычайно мала. Давления, которых можно было достичь в его трубках, не превышают 2000 атм, что по крайней мере в десять раз ниже, чем это необходимо для того, чтобы алмаз стал стабильной формой углерода. Все последующие попытки повторить эксперименты Хэннея, с применением улучшенной техники и новых методов диагностики алмазов, оказались безуспешными.

Кажется очевидным, что образцы, исследованные Баннистером и Лонсдейл, на самом деле являются природными алмазами, которыми заменены реальные продукты опытов. Недавно это было подтверждено исследованиями их люминесценции. Есть много свидетельств, подтверждающих, что сам Хэнней заблуждался, однако что на самом деле кроется за легендой об «Алмазах Хэннея», вероятно, так и останется тайной. Интригующий момент заключительной части истории Хэннея: алмазы, исследованные Баннистером и Лонсдейл, относятся к числу редких и чистых (тип II). Представляется маловероятным, что мошенник случайно выбрал такой редкий тип алмазов в качестве «фальшивки»! Какова бы ни была истина, Хэннею принадлежат первые систематические опыты по использованию высоких давлений для синтеза алмаза, а его предчувствие, что алмазы, должны кристаллизоваться из растворов, вдохновляло не только его самого, но было блестяще подтверждено последующими экспериментами.

Несколько десятков лет спустя после экспериментов Хэннея французский профессор Анри Муассан внедрил совершенно другую методику, основанную на быстром охлаждении раствора углерода в расплавленном металле. Этот метод подсказали ему находки мелких алмазов в метеорите

каньона Дьябло. Муассан — изобретатель электродуговой печи, и именно ее он применил для плавления железа с древесным углем. Его эксперименты были описаны в книге «Le Four Electrique». Раскаленный добела при 3000° С тигель погружался в холодную воду — идея заключалась в том, что при затвердевании внешней оболочки последняя сокращается и в расплаве, сохраняющемся во внутреннем ядре, должны создаваться громадные давления. После того как тигель остывал до комнатной температуры, железо растворяли в кислотах, а остаток обрабатывали плавиковой кислотой для удаления всех минералов, кроме алмаза. В эксперименте получалось несколько мелких кристаллов, некоторые из них обладали оптическими свойствами алмаза, а при сжигании их в кислороде образовывалась двуокись углерода. Замена железа висмутом, свинцом или серебром приводила к аналогичным результатам. Достижения Муассана не получили всеобщего признания, но были оценены Меллором, который скептически относился к экспериментам Хэннея. Сейчас известно, что, как и в опытах Хэннея, давление, которого можно достичь этим способом, намного ниже, чем необходимое для синтеза алмаза, хотя бы потому, что железо не выдерживает высоких давлений. Ошибочное направление исследований в большой степени связано с неправильным представлением об эффекте быстрого охлаждения расплавленного металла.

Методика определения алмазов, применявшаяся во времена Муассана, была чрезвычайно несовершенна, особенно в отношении таких мелких кристаллов, о которых идет речь. Чаще всего для определения алмазов их помещали в кварцевую лодочку, нагревали в потоке кислорода и наблюдали за вспышками, возникающими в том случае, если кристалл горит. Вспышки, которые наблюдал Муассан, вероятно, связаны с горением мелких частичек сажи, угля или пылинок, которые присутствуют даже тогда, когда лодочка кажется чистой. Никаких продуктов опытов Муассана или даже фотографий, которые можно было бы изучить современными методами, не сохранилось. Сообщалось о подозрениях вдовы Муассана, предполагавшей, что ее муж стал жертвой мошенника в лице одного из своих ассистентов, который подкладывал обломки алмазов в получаемый материал для того, чтобы «угодить старому человеку и поскорее покончить со скучными экспериментами».

На рубеже XIX и XX столетий сэр Вильям Крукс взрывал бездымный порох в закрытых стальных трубах. По его расчетам давление в них достигало 8000 атм.

Он рассчитал, что если нагреть углерод до соответствующих температур, он превратится в жидкость, которая при давлении более 2350 атм должна закристаллизоваться в виде алмаза. Крукс авторитетно поддерживал утверждения Муассана и демонстрировал его метод в Королевском институте в 1897 г.

Опыты Муассана и Хэннея были повторены многими исследователями. В 1917 г. немец Отто Руфф сообщил об успешном применении им метода Муассана, но позднее он изменил свое мнение на этот счет и заявил, что принимал за алмазы другие кристаллы.

Наиболее глубокий анализ ранних методов дал сэр Чарлз Парсонс, кораблестроитель и изобретатель паровой турбины. С 1887 г. синтез алмаза становится хобби Парсонса, и на это он истратил сотни тысяч фунтов стерлингов. Присущее Парсонсу инженерное искусство давало ему определенное преимущество, да к тому же на принадлежащей ему судостроительной верфи были прессы, способные развивать гидростатические давления до 10 000 атм. В обзоре своих работ, представленных в Королевское общество в виде Бейкеровской лекции, Парсонс сообщал, что даже давление в 15 000 атм недостаточно высоко для кристаллизации алмаза. Несмотря на то, что он благожелательно относился к работам Муассана, Парсонс утверждал, что метод Муассана не позволяет получать очень высокие давления и что примеси, такие, как кремний, алюминий и хром, сильно увеличивают Кристаллический остаток, в то время как очень чистое железо практически не дает остатка. «Алмазы», полученные Муассаном, по мнению Парсонса, скорее всего представляют собой шпинели. Более поздними исследованиями М. Сила и А. Бобровского, повторившими опыты Муассана, доказано, что материал остатка представлен кристаллами карбида кремния и глинозема или неидентифицированным аморфным материалом.

Парсонс испробовал все известные методы синтеза и ввел в практику новые, а именно стрельбу высокоскоростной винтовочной пулей в полость, содержащую испытуемое вещество. В первом варианте использовалось «ружье для охоты на уток» калибра 0,9 дюйма, которое стреляло стальным поршнем в цилиндр, содержащий ацетилен и кислород. Ружье заряжалось «двумя драхмами черного охотничьего пороха, причем это количество было определено предварительными испытаниями». Компрессия составляла 288 к 1, и Парсонс рассчитал, что при взрыве достигаются давление 15 000 атм и температура 15

250° С, хотя последняя оценка весьма оптимистична. Еще более высокие давления ожидалось получить при стрельбе из ружья калибра 0,303 дюйма в небольшое количество графитовой шихты. По расчетам Парсонса, выполненным на основании изучения деформаций блока, в который выстреливалась пуля, при этом мгновенно возникало давление, достигающее 300 000 атм. В этих экспериментах получалось лишь «несколько очень мелких кристаллов, похожих на алмаз». Парсонс полагал, что только лишь приложение высоких давлений не может привести к образованию алмазов хотя бы потому, что они составляют «от четверти до половины давлений, существующих в центре Земли». Он пришел к выводу, что для успешного синтеза алмаза требуется присутствие железа, несмотря на то что получил отрицательные результаты, когда повторял опыты Муассана при давлениях по крайней мере в три раза больших, чем те, которых мог достичь Муассан.

Хотя Парсонс в Бейкеровской лекции говорил, что ему удалось синтезировать мелкие алмазы, позднее он отказался от этой мысли. В 1928 г. Парсонс и его ассистент Данкан передали все свои материалы Дешу, в статье которого в журнале «Нейче», суммировавшей все результаты, сообщалось, что «кажется обоснованным заключение, что алмазы в лаборатории все еще не получены и что исследователи заблуждаются, принимая за алмазы различные прозрачные, однопреломляющие минералы, которые не растворяются под действием химических реагентов».

В 1930 г. проф. колледжа Мак-Ферсон в Канзасе Дж. В. Херши предложил студентам своего химического класса в качестве дипломной работы провести эксперименты Муассана и поставил задачу получить рекордный по величине «алмаз» размером 2x1,5x1 мм.

Другой подход к проблеме синтеза алмаза основывается на идее о том, что расплавленный графит при охлаждении должен кристаллизоваться в виде алмаза. Логика рассуждений заключалась в том, что поскольку графит плавится с большим трудом, то решение проблемы каким-то образом может содействовать успеху в столь трудном вопросе, как получение алмаза. Опыты в этом направлении были выполнены Джеймсом Бассе во Франции и Джоном Морхедом из «Юнион карбайд» в США.

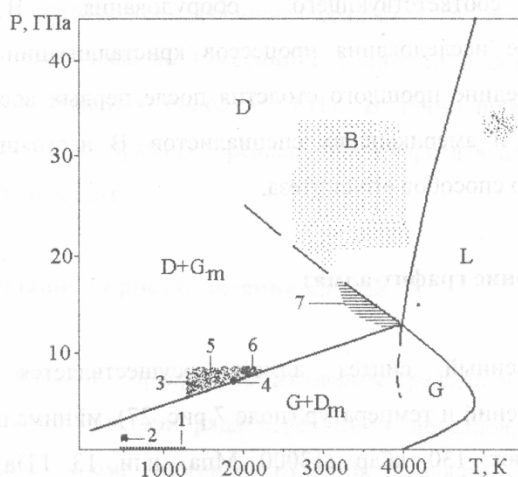
В 1933 г. Ганс Карабачек получил германский патент на сложный процесс синтеза алмаза, включающий циклы нагревания и охлаждения окиси или двуокиси углерода под давлением. Он также собрал большую коллекцию минералов,



которую впоследствии купил Гарвардский университет. Коллекция демонстрировалась в Гарвардском музее и включала витрину с названием «Синтетические алмазы Карабачека», по-видимому полученные с использованием его патента. Когда эти алмазы в конце концов были проанализированы, оказалось, что обнаруженные в них примеси точно такие же, как в алмазах, добываемых в Южной Африке. [Элуэлл Д., 1986]

## Прямое превращение графит-алмаз

В настоящее время непосредственный синтез алмаза осуществляется в условиях сверхвысоких давлений и температур (поле 7 рис. 2), минимальные значения которых составляют 130 кбар и 3000°С соответственно. Такие экстремальные параметры достигаются как при статическом режиме, так и с использованием взрывных методов, включая новые детонационные смеси.



**Рис.2.** Схема фазовых соотношений для углерода (по Bundy, 1989):

**D** - стабильный алмаз, **D<sub>M</sub>** - метастабильный алмаз, **G** - стабильный графит, **G<sub>M</sub>** - метастабильный графит, **L** - расплав; 1 - область синтеза алмаза с использованием взрывных методов, 2 - "прямой" синтез алмаза при статическом давлении, 3 - термобарические параметры получения алмаза в присутствии металлов, карбонатов, оксидов, сульфатов, углеводородов, 4 - область кристаллизации алмаза из газовой (паровой) фазы

Ударная волна способна создавать и поддерживать на протяжении нескольких микросекунд давление порядка 30 ГПа и более при температуре 1200°С. Этого достаточно, чтобы несколько процентов поликристаллического графита в заданной зоне преобразовалось в мельчайшие кристаллики алмаза размером обычно не более 100 Å. Для ограниченного круга производственных задач в условиях ударного сжатия до сотни тысяч мегапаскалей получают абразивный мелкокристаллический алмаз, используя в качестве исходного материала металлические, в частности, чугунные заготовки с включениями графита.

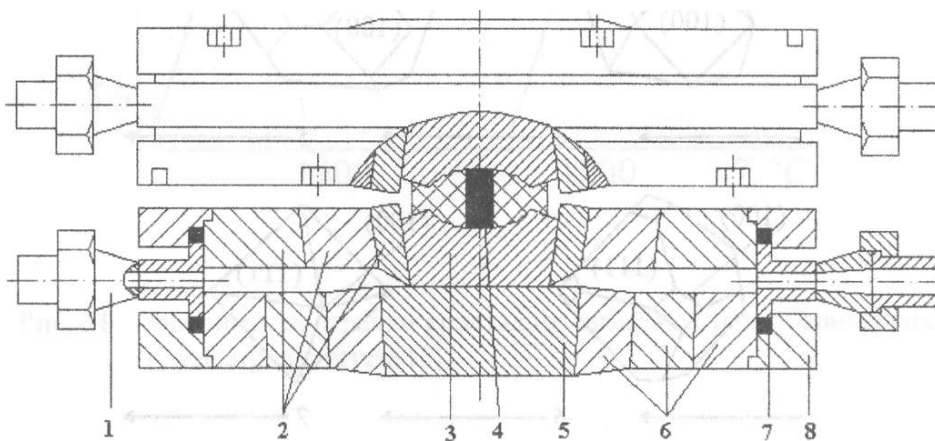
При статическом сжатии порошкообразного графита до 13 ГПа и выдержке в течение нескольких миллисекунд при температуре 3000°С (за счет искрового нагрева) могут быть получены более крупные (в 3-5 раз) кристаллики алмаза. В этом случае он кристаллизуется с участием промежуточной жидкой фазы в области фазовой диаграммы, контактирующей с кривой плавления метастабильного графита (область 7 на рисунке 2). Необходимое статическое давление создается в специальных камерах мощными гидравлическими прессами с усилиями в сотни и тысячи тонн, развивающими давление более 15 Гпа. В промышленном производстве «статический» метод прямого превращения графита в алмаз пока широкого применения не находит. (Н.И. Леонюк, В.И. Лютин, В.В. Мальцев, 2005)

### **Раствор — расплавная кристаллизация алмаза**

Энергетический барьер преобразования графита в алмаз существенно уменьшается в присутствии ряда переходных металлов, таких как железо, кобальт, никель, хром, марганец, рутений, палладий, осмий и особенно сплавов на основе марганца и никеля. С ростом температуры растворимость алмаза в этих системах возрастает.

Эти металлы часто называют катализаторами алмаза, несмотря на то, что их концентрация достигает нескольких процентов, т. е. очень велика в сравнении с добавками традиционных катализаторов. Скорее всего в данном случае они играют роль своего рода растворителей, понижая давление и температуру кристаллизации алмаза в области его стабильности (поле 3 на рис. 2). Такой способ получил самое широкое распространение и в литературе встречается в последнее время чаще всего как металл — углеродный метод синтеза алмаза. Он осуществляется при температурах 1200-1600°С и давлениях 5-6 ГПа.

В России с момента успешного синтеза этого минерала в 1960 г. для обеспечения необходимых давлений широко используется камера, напоминающая «наковальню Бриджмена» с чечевицепоподобным реакционным контейнером достаточно большого объема и относительно простая в изготовлении и эксплуатации (рис. 3).

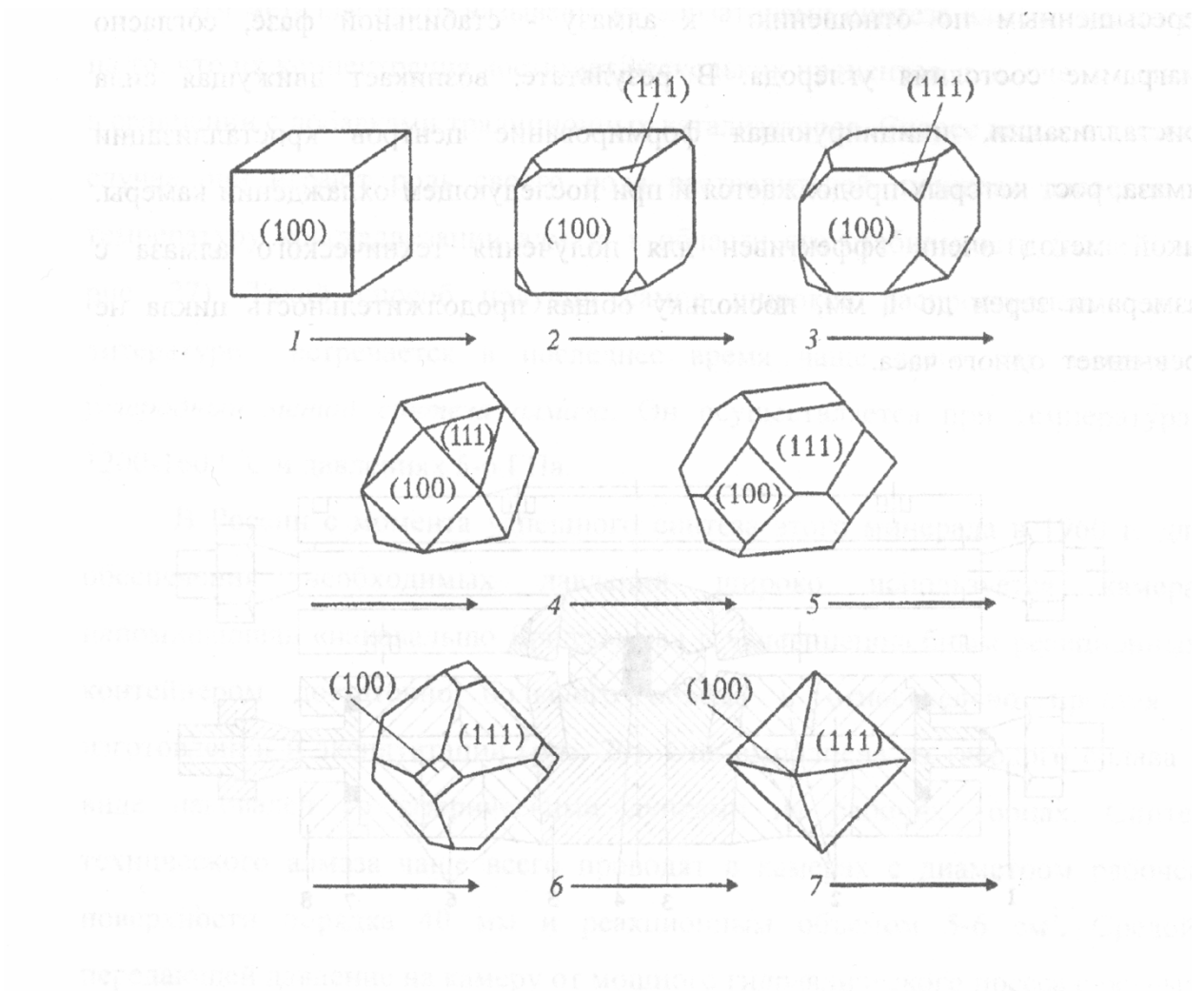


**Рис. 3** Схема камеры "наковальня с лункой" [3]: 1, 2- наковальни-пуансоны, 3 - муфта, 4 - пирофиллитовый наполнитель, 5 - реакционная смесь

Она выполнена из твердого сплава в виде наковален со сферическими лунками на рабочих торцах. Средой, передающей давление на камеру от мощного гидравлического пресса с осевым усилием от 300 до 16000 т, обычно служат хлористое серебро, тальк, литографический камень, и пирофиллит. Нагрев осуществляется пропусканием электрического тока через реакционный объем.

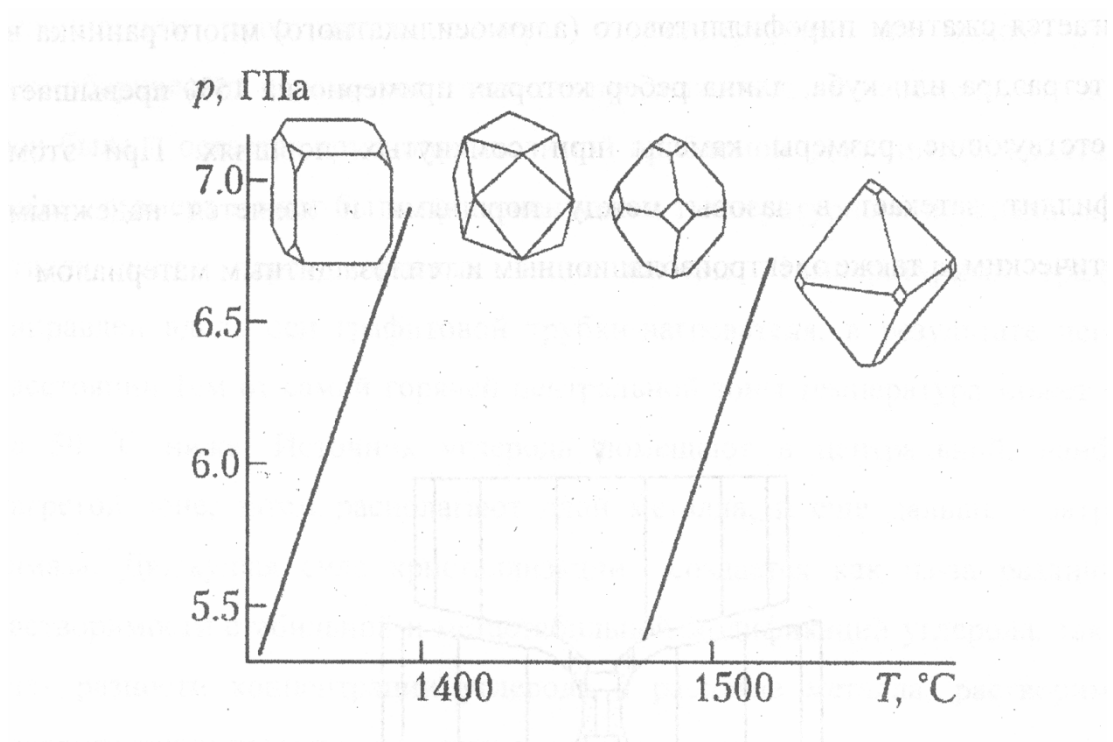
В этом метод синтеза в качестве исходной шихты используют графит (реже – другие углеродосодержащие вещества) и металлы. Концентрация металла, как уже отмечалось, составляет несколько процентов. После достижения необходимого давления, смесь нагревают для плавления металла, расплав которого достаточно быстро насыщается метастабильным в этой РТ-области графитом. Поскольку растворимость стабильных фаз ниже растворимости метастабильных, то раствор-расплав быстро становится пересыщенным по отношению к алмазу — стабильной фазе, согласно диаграмме состояния углерода. В результате, возникает движущая сила кристаллизации, инициирующая формирование центров кристаллизации алмаза, рост которых продолжается и при последующем охлаждении камеры. Такой метод очень эффективен для получения технического алмаза с размерами зерен до 1 мм, поскольку общая продолжительность цикла не превышает одного часа.

Огранка кристаллов алмаза, синтезированных из растворов в эвтектических расплавах никеля и марганца, практически всегда представлена двумя простыми формами куба и октаэдра (рис. 4). При этом прослеживается тенденция преобладания второго над первым по мере приближения значений давления и температуры к линии равновесия графит-алмаз.



**Рис. 4** Увеличение значимости простой формы  $\{111\}$  (показано стрелками и цифрами) огранке кристаллов алмаза, полученных из растворов в эвтектических расплавах Ni-Mn по мере приближения к линии равновесия графит-алмаз [3]

Октаэдрическая форма также преобладает у кристаллов алмаза, синтезированных при более высоких температурах (рис. 5).



**Рис. 5** Зависимость огранки кристаллов алмаза от термобарических параметров синтеза [3]

Для создания высоких температур за рубежом широко распространены камеры «белт» (от англ. belt — пояс) на базе мощных гидравлических прессов.

Аппараты типа «белт» в начале 70-х годов XX века были использованы фирмой «Дженерал Электрик» для выращивания кристаллов алмаза ювелирного качества весом до 1 карата, т. е. до 0,2 г, с линейными размерами 5-6 мм, а в середине 80-х — фирмами «Сумито Электрик Индастриз» (до 2 карат или около 8 мм) и «Де Брис» (более 11 карат, до 17 мм). Это стало возможным при создании контролируемого распределения температур в реакционном пространстве камеры и поддержании на одном уровне термобарических параметров в течение продолжительного времени, что до сих пор было и остается труднопреодолимой проблемой. Для синтеза кристаллов такого размера может быть применен метод температурного перепада за счет отвода тепла через торцевые части камеры. Температурный градиент направлен вдоль оси графитовой трубки-нагревателя, в результате чего на расстоянии 1 см от самой горячей центральной зоны температура может быть на 50°C ниже. Источник углерода помещают в центральной, наиболее нагретой зоне, затем располагают слой металла, и еще дальше — затравку алмаза. Движущая сила кристаллизации создается как из-за

различий в растворимости стабильной и метастабильной модификаций углерода, так и за счет разности концентрации углерода в расплаве металла, растворимость которого также различна при различных температурах.

Растворенный в расплаве металла углерод транспортируется в нижнюю и верхнюю части реакционной зоны. Вверх он переносится преимущественно конвекционными потоками, а вниз углерод поступает за счет диффузии. Варьируя исходный состав, давление, температурный режим процесса, можно воздействовать на скорость зарождения и роста кристаллов алмаза из раствора в расплаве металлов. Достаточно крупные кристаллы ювелирного качества размером до 5-6 мм получают на затравках в условиях температурного градиента в течение нескольких суток.

В нашей стране с начала 80-х годов прошлого столетия для исследования процессов кристаллизации и выращивания этим же методом кристаллов алмаза до 1 карата и более успешно используются беспрессовые аппараты типа «разрезная сфера», или сокращенно БАРС.

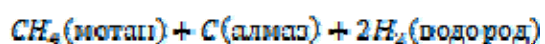
Успехи металл-углеродной раствор-расплавной кристаллизации алмаза трудно переоценить. Она сейчас является базой промышленного синтеза алмазов для производства абразивных материалов и инструментов на их основе. Кристаллический материал размером в несколько десятых долей миллиметра можно получать в течение краткосрочного цикла, как правило, не превышающего одного часа. Производство таких алмазов организовано во многих странах мира: США, России, ЮАР, Японии, Великобритании, Украине, Франции, Германии, КНР, Чешской Республике и др. и составляет сейчас несколько тонн в год. Крупные монокристаллические образцы перспективны для изготовления прецизионного алмазного инструмента, наковален, а также могут быть использованы в ювелирных целях. Благодаря уникальной теплопроводности (2 Квт/мград) и высокие диэлектрические характеристики, из него изготавливаются эффективные теплоотводы и рассеиватели тепла для мощных полупроводниковых приборов и интегральных схем.

Вместе с тем, имеются и определенные ограничения в использовании кристаллов, полученных этим методом. Прежде всего, они содержат в тех или иных количествах включения металла-растворителя. Металлический растворитель благоприятствует также захвату атомов азота (до 0,3 вес.%) из атмосферы. В зависимости от концентрации азота кристаллы алмаза приобретают желтый, зеленый или коричневый цвет и теряют ряд своих ценных качеств. Выращивание

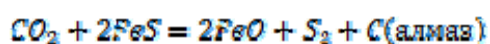
«безазотных» кристаллов алмаза из металл-углеродных растворов-расплавов остается технически сложной задачей.

### Кимберлитовая модель

В природе генезис алмазов тесно связан с кимберлитами - преимущественно щелочно-карбонатными породами глубинного магматического происхождения, которые формируют так называемые трубки, или геологические конусообразные тела, расширяющиеся снизу вверх и простирающиеся на глубину до двух и более километров. Многие геологи отдают предпочтение "углеводородной" гипотезе происхождения алмаза, согласно которой на больших глубинах при высоких температурах и давлениях из обогащенной водой, углекислотой и флюидами кимберлитовой магмы алмаз может кристаллизоваться по схеме:



Другие же полагают, что алмаз кристаллизовался из раствора "свободного" (химически не связанного) углерода в расплавах кимберлитов, но исключают в этом случае и возможности его образования в результате взаимодействия двуокиси углерода с сульфидами некоторых металлов, например, железа:



Есть также предположения о постмагматической кристаллизации этого минерала из гидротермально-газовых флюидов.

Полтора десятилетия тому назад была реализована идея *синтеза алмазов* в присутствии карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов, принимая во внимание тот факт, что в природных алмазах зачастую встречаются включения щелочных карбонатов и силикатов. Сперва установке типа БАРС при 9-10 ГПа и 1500-1800 °С в присутствии CaCO<sub>3</sub> был синтезирован алмаз с размером зерен 2-5 мкм, а затем и в камере ти "наковальня с лункой" (разновидность "наковальни Бриджмена") при 9-11 ГПа и 1700 °С в системе графит - K<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> получены кристаллы алмаза до 0,5 мм. Исследования в этом направлении набирают обороты.

Рекордные значения механических, теплофизических, электрически оптических и других свойств по сравнению с традиционными полупроводниками активно стимулируют все более широкое применение алмаза в микроэлектронике. Например, радиационная стойкость алмазного детектора ионизирующих излучений на два порядка выше, чем у кремниевого прибора, а алмазные терморезисторы для измерения низких температур в диапазоне 0,5-200 К по



точности и стабильности измерений превосходят термодатчики из любых других материалов. Так называемый биполярный транзистор из алмаза способен работать в условиях высокой радиации при температурах до 500 °С.

### **Алмазные пленки**

Для целей электроники весьма актуальной задачей является *получение монокристаллических пленок алмаза* на затравках-подложках и создание пленочных структур. Эти работы развиваются в двух направлениях: (а) *кристаллизация из газовой фазы* при низких давлениях и (б) *ионно-плазменное осаждение* (метастабильная область алмаза на рис. 2, поля 1 и 2). Оба подхода основаны на явлении эпитаксии - ориентированном наращивании кристаллических слоев на подложке из аналогичного (автоэпитаксия) или другого (гетероэпитаксия) материала.

В первом случае источником углерода служат углеродсодержащие газы: окись и двуокись углерода, углеводороды, и др. Например, для метана пиролиз проводят при 1700-2200 °С, а температура подложки составляет 700-1200 °С при давлении ниже атмосферного. В этих условиях скорость химической реакции образования метана из графита и водорода гораздо больше скорости синтеза метана из алмаза и водорода, что и благоприятствует кристаллизации алмаза на подложке. На алмазной подложке происходит монокристаллический рост, а на неалмазной - чаще всего формируется поликристаллическая пленка. Скорость роста пленок на подложке площадью 1 см<sup>2</sup> может превышать 40 мкм/час. Начиная с шестидесятых годов прошлого века, успешно получают монокристаллические слои алмаза, в том числе легированные бором, фосфором и другими примесями, в России, Японии, США, Австрии и некоторых других странах.

В отличие от газофазной кристаллизации, начатое в семидесятые годы в России, Украине, США ионно-плазменное осаждение пленок осуществляется на холодные подложки. Исходным материалом служит компактный источник твердого графита. Разогретый до высокой температуры в вакууме, он испускает атомы углерода, которые ионизируются, и распространяясь по законам геометрической оптики, достигают подложки и конденсируются. Наиболее совершенным в настоящее время считается электронно-лучевой нагрев, поскольку при соответствующей фокусировке электронного луча на небольшом участке источника можно получать высокую локальную температуру, вплоть до его плавления. Температура источника выбирается в зависимости от требуемой плотности пучка. Необходимая

энергия для активации роста пленки достигается предварительным ускорением ионов углерода в электрическом поле.

Алмазные пленки исключительно чувствительны в ультрафиолетовой и прозрачны в инфракрасной области спектра. Ими покрываются оптические элементы и окна, прозрачные в видимом и инфракрасном диапазонах, зеркала, отражатели, обтекатели, линзы и другие оптические элементы. На их основе создаются мощные полупроводниковые приборы и т. д. Это еще раз подтверждает существующее выражение: "Алмаз - полупроводниковый материал XXI века".

## **Заключение**

Алмаз обладает особыми ценными свойствами: высокая твердость и теплопроводность, устойчивость к химически агрессивным средам, прозрачность в широком диапазоне электромагнитных волн; алмаз является широкозонным полупроводником и др. Эти свойства позволяют использовать алмаз в качестве абразивного и режущего инструмента в современной материалообрабатывающей индустрии, в качестве ювелирного сырья, а также алмазные материалы перспективны и частично используются в электронной промышленности (оптоэлектроника, детекторы ионизирующих излучений, теплоотводы и т.п.). Широкое применение алмаза в промышленности стало возможным в результате искусственного получения алмаза.

В ходе работы проанализирована литература, рассмотрены интересные исторические факты, типы пород, в которых встречаются и образуются алмазы, описаны первые попытки синтеза алмазов, а так же приведены современные методы выращивания.

## Литература

- 1) Г. Смит. Драгоценные камни. Издание второе переработанное. Москва «Мир», 1984
- 2) Н.И. Леонюк, В.И. Лютин, В.В. Мальцев. Выращивание монокристаллов и моделирование процессов минералообразования. Пособие для учебной практики по росту кристаллов. Издательство Московского университета, 2005.
- 3) Сотировка и аттестация алмазного сырья. Учебное пособие. Геммологический центр МГУ, II-2011.
- 4) Элуэлл Д. Искусственные и драгоценные камни: Пер. с англ./Предисл. И.Я. Некрасова -2-е изд.-М.: Мир 1986
- 5) Ссылки на сайты из интернета:  
(<http://jeweller-info.ru/?action=diamond>),  
(<http://www.catalogmineralov.ru/article/10.html>)