

Кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей стеклообразным As_2S_3 $I(s)$, где $s = 4psin\theta/\lambda$, были получены на дифрактометре ДРОН-3М на CuK_α - и MoK_α -излучении (LiF и графитовый монохроматор на вторичном пучке соответственно) в интервале по $\cos\theta$ от 0.7 до $13.5 E^{-1}$. Съемку проводили в режиме пошаговой регистрации интенсивности (шаг 0.2° по 2θ , время накопления импульсов 15 сек) по три раза на каждом излучении. Обработку кривых интенсивности проводили по методике, предложенной в [1]. Нормированные интерференционные функции “сшивали” в точке $s = 7.5 c^{-1}$. Расчет экспериментальной функции радиального распределения атомов (ФРРА) проводили в K -приближении [2]. Экспериментальная ФРРА имела 11 хорошо выраженных координационных сфер в области упорядочения до 1 нм. Интерпретировали экспериментальную ФРРА с помощью фрагментарной модели [3].

Модельная ФРРА, построенная по структурным данным аурипигмента, хорошо коррелировала с экспериментом, но имела заметные отличия в области 4.5–6 E. Два больших максимума модели при 5.4 и 5.8 E на экспериментальной ФРРА, сохранив форму, сместились в сторону меньших r , заняв положение при ~5.2 и 5.45 E. Исчезновение на экспериментальной ФРРА максимума модели при 5.8 E легко объяснить, зная особенности слоистой структуры аурипигмента. Этот максимум образован только межслоевыми межатомными расстояниями, которые либо разрушаются при стекловании, либо деформируются. Удлинившиеся межслоевые межатомные расстояния ~4.8 E могли внести существенный вклад в формирование максимума экспериментальной ФРРА при ~5.2 E, отсутствующего на модельной. Разделив вклады внутрислоевых и межслоевых межатомных расстояний в модельную ФРРА аурипигмента, убедились, что большинство максимумов эксперимента хорошо соответствуют по положению максимумам внутрислоевых межатомных расстояний, т. е. в стеклообразном As_2S_3 сохраняются слои, характерные для структуры аурипигмента, а также спиральные цепи As–S до трех, а возможно и более витков.

Предположив, что дополнительные максимумы экспериментальной ФРРА образованы включениями фрагментов другой фазы и рассчитав модельные ФРРА для всех известных соединений системы As–S, получили, что лучше всего все особенности экспериментальной ФРРА можно объяснить включением молекулярных кластеров As_2S_5 между слоями со структурой аурипигмента.

[1] И.В. Набитович, Я.И. Стецов, Я.И. Волощук. Определение когерентной интенсивности и интенсивности фона по экспериментальной кривой рассеяния

электронов // Кристаллография, Т. 12, № 4, 1967, стр. 584-590.

[2] Б.К. Вайнштейн. К теории метода радиального распределения // Кристаллография, Т. 2, № 1, 1957, стр. 29-35.

[3] К.Б. Алейникова, Е.Н. Зинченко, Н.И. Лихач. Дифракционные методы анализа нанодispersных материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, Т. 71, № 4, 2005, стр. 27-31.

RMS DPI 2007-1-166-0

НАНО- И СУБМИКРОННЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В АЛМАЗАХ NANO- AND SUBMICRON INCLUSIONS IN NATURAL DIAMONDS

В.П.Афанасьев, А.М.Агашев

V.P.Afanasyev, A.M.Agashev

*Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia,
morpho@list.ru*

Magnetic properties measurement and application of RFA SR and LAM ICP MS methods revealed the presence of wide spectrum of chemical elements in natural diamonds. The concentration of the elements is significantly variable from less than 0,1ppm up to 100 and even more. Those elements are resided in the nano- and submicron size inclusions in diamonds, which are not visible in the optical magnification resolution.

Алмаз считается очень чистым минералом в отношении примесей; основной структурной примесью является азот [1]. Однако проведенные нами исследования магнитных свойств природных алмазов разного качества показали наличие в них ферромагнитных примесей [2]. Исследования магнитных свойств алмазов были продолжены нами совместно с В.Н. Икорским (Томографический центр СО РАН). Получены следующие основные результаты.

В общем случае магнитная восприимчивость алмаза при наличии в нем парамагнитной и ферромагнитной примесей есть сумма нескольких слагаемых:

$$\chi = \chi_d + \chi_{VF} + \chi_p(T) + \chi_f(H, T),$$

где первые два, диамагнитный и ван-Флековский, в сумме отрицательны, не зависят от температуры и определяют магнитную восприимчивость чистого алмаза. Третий, зависящий от температуры, связан с наличием моноядерных парамагнитных примесей, четвертый – ферромагнитный член – относится к примеси ферромагнитных частиц (агрегатов) размером более 10 нм.

Из измерений магнитной восприимчивости образцов ювелирного качества получено значение диамагнитной восприимчивости (точнее суммы диамагнитной и ван-Флековской), равное $-0.44610^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$; это

первое и, видимо, более корректное измерение магнитной восприимчивости алмаза с 1910 г., где дано значение $-0.49 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ [3].

Из данных для температурно-зависимой парамагнитной части оценен мас. % примесных парамагнитных ионов (предположительно Fe(II)). Известно, что высокоспиновый ион Fe(II) с электронной конфигурацией $3d^6$ имеет магнитный момент около 5 магнетонов Бора, которому соответствует удельная константа Кюри $C_{\text{Fe}} = 0.056 \text{ см}^3/\text{K}(\text{Fe})$. Тогда мас.% Fe(II) = $C/C_{\text{Fe}} \cdot 100 \% = 0.7110^{-6}/0.056 \cdot 100 \% \sim 1.310^{-3} \%$.

Из данных полученных для образца высокодефектного алмаза V разновидности по классификации Ю.Л.Орлова следует, что в образце примесь содержится в двух формах: монокристаллической (парамагнитная часть) и агрегированной с размерами частиц более 10 нм (ферромагнитная часть). Не исключено, что нет такого резкого разделения, а существует непрерывное распределение по размерам примесных частиц. Спонтанная намагниченность при 300 К составляет $0.0048 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ (образца). Если принять, что удельная намагниченность железа при комнатной температуре равна $218 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$, то можно оценить массовый % примеси ферромагнитного железа в одном грамме образца из соотношения: $0.0048/218 \cdot 100\% = 2.210^{-3}\%$. Мас.% парамагнитной примеси Fe(II) для данного образца равен $C/C_{\text{Fe}} \cdot 100 \% = 2.310^{-6}/0.056 \cdot 100 \% \sim 4.110^{-3} \%$. Общее содержание железа в ферро- и парамагнитной форме составляет 6.310^{-3} мас. % или 63 ppm. Однако не исключено, что природа парамагнитной примеси может быть и другой, или не только связанной с железом. Поэтому данная оценка весового количества железа в алмазе является ориентировочной.

Бесспорный факт существования у некоторых природных алмазов ферромагнитных свойств и косвенные определения железа как ферромагнитной примеси побудили к поискам иных способов определения примесей. Для серии природных алмазов проведен РФА анализ на синхротронном излучении (аналитик Ю.П.Колмогоров). Результаты показаны в таблице (содержание в ppm). Как видим, основной примесью является железо.

Далее были исследованы более 40 алмазов разного качества из

№	Fe	Ni	Cu	Zn	Sr	Zr	Nb
22	11.2±0.19	1.06±0.08	0.76±0.04	1.11±0.05	0.22±0.015	0.52±0.02	0.29±0.02
4	6.57±0.26	0.9±0.13	0.52±0.1	0.99±0.1	0.19±0.02	0.5±0.04	0.08±0.03
888	9.42±0.33	2.48±0.19	0.75±0.11	0.58±0.09	0.16±0.02	0.15±0.03	0.08±0.026
904	6.73±0.19	1.01±0.1	1.06±0.09	0.42±0.06	0.05±0.015	0.07±0.017	0.08±0.02

разных месторождений Мира методом LAM ICP MS (аналитик С.В.Палесский). Для всех образцов устойчиво зафиксирован широкий спектр петрогенных и редкоземельных элементов, в целом характерный для глубинных минералов. При этом алмазы разных типов и из разных месторождений показывают индивидуальный характер распределения

и концентраций элементов. Максимальные концентрации в алмазах разного типа зафиксированы для кремния от 200 до 5000 ppm (последние в алмазах V разновидности по классификации Ю.Л.Орлова). Содержания до нескольких сотен (10–300) ppm зафиксированы для Fe, Mg и Ca. Количество Ti, K и Al доходит до первых десятков (5–50) ppm; содержания Hf до 2.2, Cr до 2.8, Ni до 7.0, Sr до 3.0, Zr до 57.0, Ba до 8.7, La до 1.61, Ce до 2.1 ppm. Остальные элементы имеют концентрации менее 1.0 ppm.

Как видим, ряд элементов одновременно фиксируется РФА СИ и LAM ICP MS, а железо еще и магнитными измерениями, причем все они дают сопоставимые содержания элементов. Использование независимых методов означает, что наличие данных элементов в природных алмазах является объективной реальностью, а не связано с ошибками измерений. Однако для большинства элементов с их концентрациями нет места в кристаллической решетке, тем более для ферромагнитных частиц, которые должны иметь размер более 10 нм. Единственной формой вхождения этих элементов в алмаз является их присутствие в составе нано- и субмикронных минеральных и флюидных включений. Их размеры на уровне и менее длины волны света делают данные включения невидимыми при оптических наблюдениях, из-за чего они так долго ускользали от внимания исследователей. Иногда характер и содержания элементов позволяют предположить природу некоторых минеральных фаз. Так, значительный избыток кремнезема (некомпенсированного содержаниями Mg + Fe) в алмазах V разновидности по классификации Ю.Л.Орлова свидетельствует о наличии в алмазах невидимых при оптических увеличениях включений коэсита.

Таким образом, совместно магнитные свойства алмаза, РФА СИ и LAM ICP MS анализы свидетельствуют о присутствии в природных алмазах нано- и субмикронных включений – носителей широкого спектра элементов и указывают на мезоуровень организации его кристаллического вещества, практически не изученный, находящийся между значительно лучше изученными микроуровнем (уровень атомарной организации алмаза) и макроуровнем (морфология кристаллов алмаза, макровключения). Исследования на этом уровне позволят вскрыть новый пласт информации в отношении генезиса природных алмазов.

[1] Природные алмазы России (ред. В.Б.Квасков). М.: Полярон, 1997, 304с.

[2] Афанасьев В.П., Воблый П.Д., Колмогоров Ю.П., Уткин А.В., Хавин Н.Г. Магнитные свойства алмазов природного происхождения // Поверхность: рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, №9, 2005, с. 60–63.

[3] Honda K, Ann. Phys., v.32, 1910, p. 1003–1063.