

## ЗОНАЛЬНЫЕ КРИСТАЛЛЫ АЛМАЗА ИЗ ТРУБКИ АРХАНГЕЛЬСКАЯ (АРХАНГЕЛЬСКАЯ АЛМАЗОНОСНАЯ ПРОВИНЦИЯ, РОССИЯ)

В.О. Кязимов

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, msudiamond@gmail.com*

Г.Ю. Криулина

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет; Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана, РАН, Москва, galinadiamond@gmail.com*

В.К. Гаранин

*Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана, РАН, Москва, vgaranin@mail.ru*

Исследована представительная коллекция кристаллов алмаза кубического и близкого к нему габитуса с зональным строением из трубки Архангельская месторождения им. М.В. Ломоносова Архангельской алмазоносной провинции. Проведено минералогическое описание алмазов коллекции, а также изучение особенностей внутреннего строения на подшлифованных кристаллах методами цветной катодной люминесценции (ЦКЛ) и инфракрасной Фурье-спектроскопии (ИКСФ). Установлено несколько типов алмазов, интерпретация выявленной зональности которых дана с нескольких генетических позиций.

В статье 2 таблицы, 11 рисунков, список литературы из 13 названий.

Ключевые слова: алмаз, алмаз в оболочке, IV разновидность алмаза, зональный алмаз, волокнистый алмаз, тангенциальный рост алмаза, нормальный рост алмаза.

Зональные кристаллы алмаза — интересный объект для изучения с генетической и прикладной точек зрения. Они несут информацию о составе среды кристаллизации и термодинамических условиях в глубинных зонах континентальной литосферы (Deines, 1980; Galimov, 1991; Harris, 1992).

Методами цветной катодной люминесценции (ЦКЛ) и инфракрасной Фурье-спектроскопии (ИКСФ) изучена представительная коллекция кристаллов алмаза кубического и близкого к нему габитуса с зональным строением из трубки Архангельская месторождения им. М.В. Ломоносова Архангельской алмазоносной провинции.

Объектом исследования явились алмазы из Золотицкого поля трубки Архангельская. Изучались кристаллы из крупнообъемных проб. Были отобраны алмазы, имеющие оболочку, и кристаллы с прослеживающейся зональностью. Наибольшее количество алмазов в указанной коллекции представлено классическими алмазами в оболочке — IV разновидность по классификации Ю.Л. Орлова (1984). Более тщательное изучение этих кристаллов позволяет выделить несколько различающихся типов алмаза.

**Первый тип** — это обломки с сильно развитой сахаровидной поверхностью часто подверженной растворению. В их центральной части имеется прозрачное ядро с тангенциальным механизмом роста (рис. 1). Центральная часть может быть как ориентированной относительно оболочки, так и обломком без правильных геометрических форм.

Исследования фотолюминесценции подобного алмаза показали, что для тангенциальных зон характерно наличие N3 дефекта. Цвет ЦКЛ — голубой. ИК-спектроскопия показала присутствие умеренных и высоких содержаний азотно-примесных дефектов в A, B1 и B2 формах (концентрация суммарного азота ( $N_{\text{tot}} = N_A + N_{B1}$ ) 574–1212 at.ppm, со средним значением 770 at.ppm). Оболочки кристаллов в лучах ЦКЛ не проявляют люминесцентного свечения, либо имеют специфический красно-зеленый цвет.

Кристаллы **второго типа** имеют однородные оболочки с волокнистым строением, чаще всего обладающие зеленой люминесценцией (рис. 2). Характерной чертой является наличие полос, пересекающихся под прямым углом. Возможно, это является отражением процесса пластической деформации (Винс и др., 2008), что редко наблюдается у кристаллов кубического габитуса.

Исследования ИК-спектроскопии краевых частей алмаза показали две основные тенденции (рис. 3). Первая — это уменьшение содержания азотно-примесных дефектов от центральных к периферийным частям и, в то же время, уменьшение степени их агрегации в форму B1. Вторая (она проявлена в меньшей степени) — увеличение степени агрегации азота при уменьшении суммарной концентрации азотно-примесных дефектов.

**Третий тип** кристаллов — сложнзональные алмазы. Зональные кристаллы представлены непрозрачными кубоидами, коричнево-

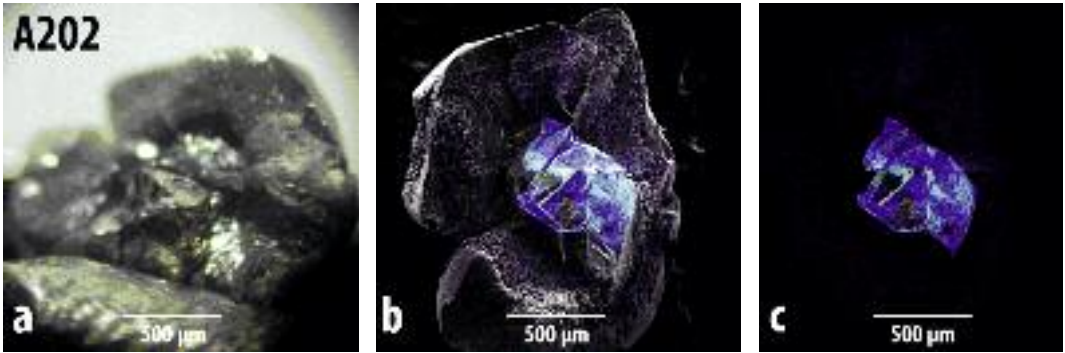


Рис. 1. Алмаз № A202 с сахарной оболочкой, которая слабо люминесцирует. Октаэдрическое ядро имеет насыщенный голубой цвет люминесценции: а – общий вид, изображение в отраженном свете; б – общий вид, SE + CCL (secondary electrons + color cathode luminescence); в – общий вид, CCL.

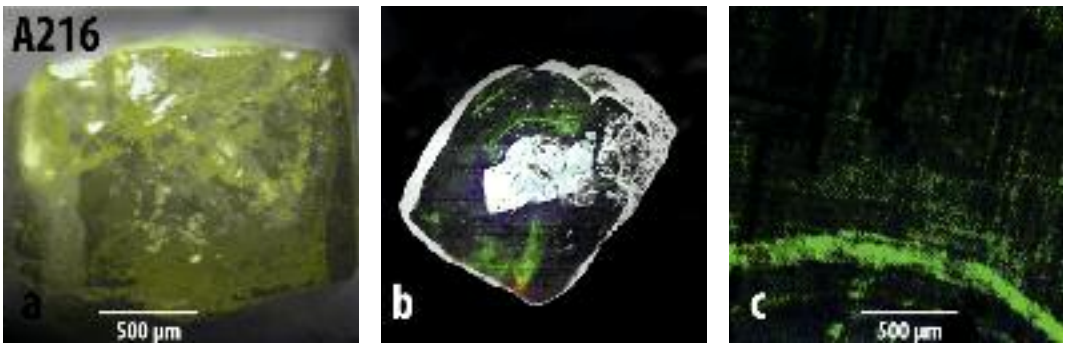


Рис. 2. Алмаз № A216 с люминесцирующей зеленым цветом оболочкой, имеющей волокнистое строение, и ядром, имеющим голубой цвет люминесценции с послойным ростом: а – общий вид, фотография в отраженном свете; б – общий вид, CCL + SE; в – фрагмент поверхности с полосами, пересекающимися под прямым углом, CCL.

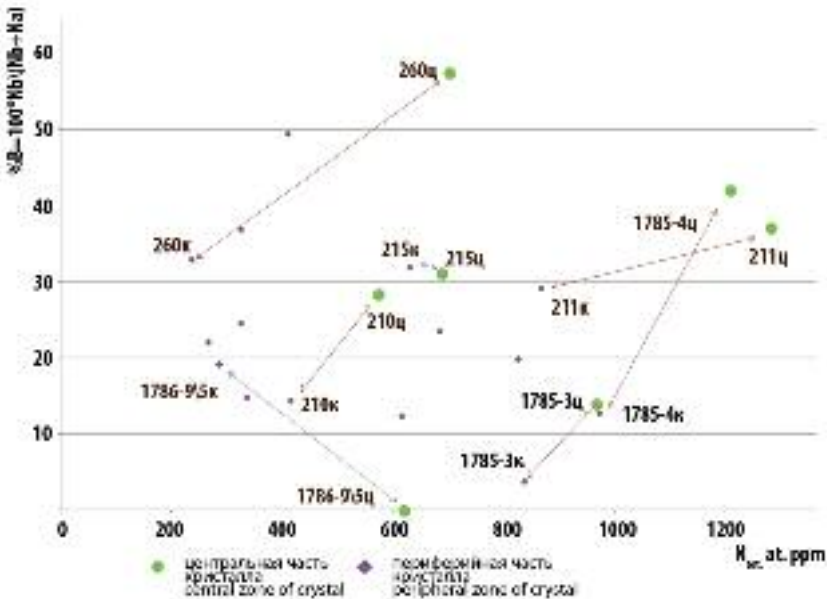


Рис. 3. Соотношение доли азота В1 и суммарной концентрации азота.

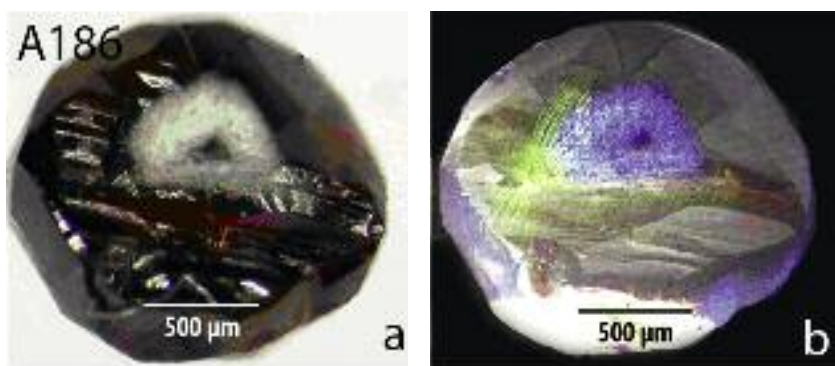


Рис. 4. Кристалл № А186 со сложным зональным строением. Ядро имеет тангенциальный механизм роста, промежуточная часть представлена поликристаллическим веществом, оболочка имеет нормальный механизм роста: а – общий вид; фотография в отраженном свете; б – общий вид, ЦКЛ.

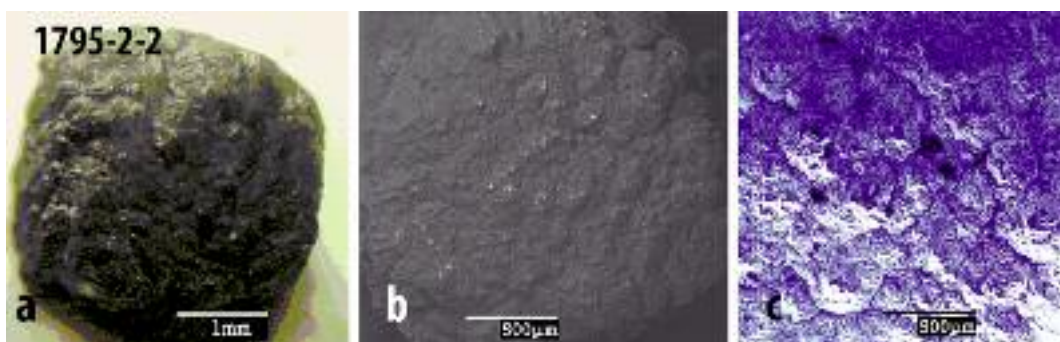


Рис. 5. Черный псевдокуб с матовым блеском, специфической люминесценцией граней: а – общий вид, фотография в отраженном свете; б – фрагмент поверхности, в отраженных электронах (BSE); с – фрагмент поверхности, ЦКЛ.

го и желто-серого цвета. Исследование методом ЦКЛ, выявило в них ядерную часть, развивающуюся по тангенциальному механизму роста. На одном из кристаллов методом ЭПР было установлено, что сахаровидная оболочка, нарастающая на прозрачное ядро имеет строение близкое к поликристаллическому (Макеев и др., 2011). На эту оболочку нарастает алмаз, развивающийся по нормальному механизму роста (рис. 4). Процесс развития поликристаллических оболочек может быть выражен сильнее, так как установлен алмаз с комплексным ядром, на которое нарастает поликристаллический агрегат, различимый визуалью под бинокулярной лупой. Эти алмазы наиболее сложны по строению. В них не установлены дефекты в А, В1 и В2 формах, в то время как содержание С-дефектов в очень высоко (270 at.ppm). Изотопный состав углерода этих алмазов  $\delta^{13}\text{C} = -4.9\text{‰}$ .

**Четвертый тип** – это алмазы с графитизированной поверхностью. К ним относятся кристаллы псевдокубического, псевдоромбододекаэдрического габитуса и обломки неопределенной формы. Характерные черты: черный цвет, матовый блеск поверхности, продольношестоватый рельеф (рис. 5). Оболочка таких алмазов, по-видимому, тонкая,

она создает характерный точечный сине-черный цвет люминесценции. Темноцветные включения, которые находятся на поверхности и в приповерхностной части алмазов, ориентированы параллельно ей.

Для одного кристалла (№ А183) изготовлена пластина по направлению (110) и получено распределение азотно-примесных дефектов (рис. 6, табл. 1). Для этого кристалла их содержание уменьшается от центра к периферии от примерно 1750 до 1200 at.ppm. В оболочке фиксируются низкие концентрации азотно-примесных дефектов, около 100 at.ppm. Степень агрегации азота в В1 форме убывает от центра к периферии с 65% до 18%. Рост таких индивидов (их оболочек), возможно, связан с максимальными пересыщением в алмазообразующей среде и динамическими процессами (Криулина, 2012). Ф.В. Каминский и соавторы (1985) предполагают ударно-метаморфический генезис подобных алмазов.

**Пятый тип** – алмазы с черными включениями по периферии – это кристаллы, которые наиболее похожи на V разновидности по классификации Ю.Л. Орлова (рис. 7). Они полупрозрачны и непрозрачны, серого цвета, имеют сильный алмазный блеск. Фотографии во вторично отраженных элект-

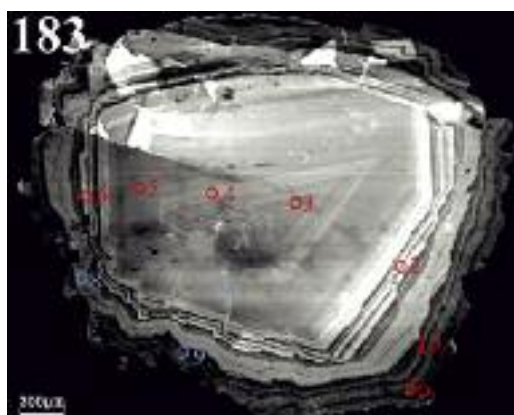


Рис. 6. Пластина «угольного» алмаза № 183. Точкам соответствуют анализы ИК-спектроскопии Фурье.

Таблица 1. Данные ИК-спектроскопии Фурье. Распределение азотно-примесных дефектов по профилю кристалла № 183

Точка анализа	N <sub>tot</sub> , at.ppm	A, at.ppm	B1, at.ppm	B1, %	B2, см <sup>-1</sup>
0	144	100	44	30	0.79
1	96	78	17	18	0.53
2	200	115	84	42	4.05
3	1745	597	1148	65	37.81
4	1470	490	979	66	31.91
5	1259	443	815	64	32.64
6	155	95	60	38	1.66
7	1189	438	751	63	32
8	123	79	43	35	1.49
9	124	79	45	36	1.57

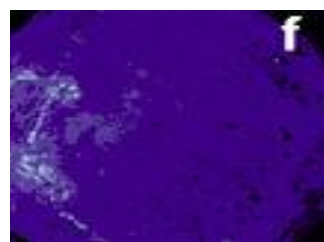
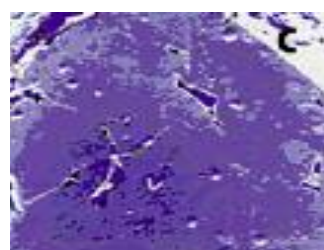


Рис. 7. Сильно дефектный кристалл алмаза № А195. В ЦКЛ хорошо видно сложное строение. Во вторично отраженных электронах видно пористую оболочку: а – общий вид, SE; б – общий вид, фотография в отраженном свете; с – фрагмент поверхности, CCL+SE; д – фрагмент поверхности, SE; е – фрагмент поверхности, SE; ф – фрагмент поверхности, CCL.



Рис. 8. Пластина алмаза с включениями по периферии № 1794.

Таблица 2. Данные ИК-спектроскопии Фурье. Распределение азотно-примесных дефектов по профилю кристалла № 1794

Точка анализа	N <sub>tot</sub> , at.ppm	A, at.ppm	B1, at.ppm	B1, %	B2, см <sup>-1</sup>
0	1187	835	351	29	7.91
1	1296	974	322	24	5.92
2	1310	1000	311	23	4.92
3	1147	833	314	27	5.49
4	1332	985	346	26	6.42
5	1144	912	231	20	3.66

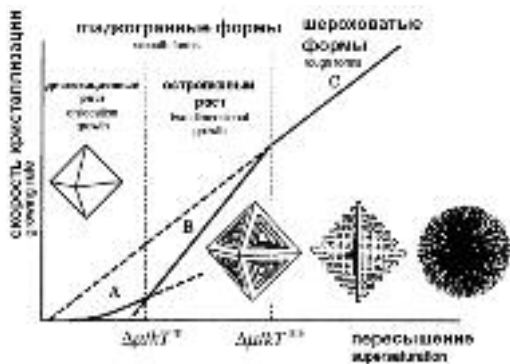


Рис. 9. Зависимость скорости роста алмаза от пересыщения, появление различных форм кристаллов в зависимости от механизма роста (Sunagawa, 2005).  $\Delta\mu/kT$  — разность химических потенциалов,  $k$  — коэффициент Больцмана,  $T$  — температура.

ронах показывают, что приповерхностная зона, которая напоминает оболочку, на самом деле таковой не является. Она имеет темный цвет из-за множества черных включений. ЦКЛ показывает блочное строение этих алмазов. С этим связана сильная дефектность алмазов и вхождение в них включений (Рагозин, 2002).

Из одного такого кристалла (№ 1794) изготовлена пластина, получен профиль концентрации азотно-примесных дефектов (рис. 8, табл. 2). Зафиксированы высокие содержания суммарного азота, концентрация центров увеличивается от центра к периферии от 110 до 1300 at.ppm. Степень агрегации азота убывает от центра к периферии с 30 до 20%. Значения изотопного состава углерода ( $\delta^{13}C$ ) составляет  $-22.21\%$ .

Все разнообразие кристаллов алмаза в оболочках связано с изменениями механизмов роста его различных зон. Показано (Sunagawa, 2005), что изменение механизма роста связано в свою очередь с изменением пересыщения среды алмазообразования (рис. 9).

Рассматривая исследованные зональные алмазы с позиции участков, имеющих различный механизм роста и физические свойства, о которых было написано выше, можно установить и предположить взаимосвязь между ними относительно различных условий насыщения среды кристаллизации.

Наиболее простыми по строению являются алмазы, не проявляющие зональность при исследовании (рис. 10). Это классические кубы (1) с волокнистым строением, в которых не обнаруживается ядро, а также наиболее широко распространенные алмазы октаэдри-

ческого габитуса (3) с тангенциальным механизмом роста, подробно описанные в работе Г.Ю. Криулиной (2012). Алмазы с черными включениями по периферии (5), у которых предполагалась оболочка, но при более тщательном изучении выяснилось, что это множество включений в периферийной зоне, создающих эффект оболочки, также относятся к незональным алмазам.

К алмазам в оболочке относятся полупрозрачные алмазы (2), которые представлены ядром с тангенциальным строением и волокнистой оболочкой, нарастающей на него. Необходимо иметь в виду возможность образования обратного варианта (4) — с нормальным ядром и тангенциальной оболочкой, что известно из литературы (Зедгенизов, 2012). Кроме того, алмазы с сахаровидными поверхностями (6) также явно относятся к оболочечным. Ядро у них представлено послонно растущим алмазом, а оболочка может представлять либо сильно растворенное волокнистое вещество, непрозрачное из-за множества микровключений, либо поликристаллический алмаз, что установлено на образцах № А186 и № 1787-3-17. Черные алмазы с матовым блеском, в виде псевдокубов и обломков, имеют специфический тип оболочки, нарастающей тонким слоем на алмаз с послонным ростом.

К сложнзональным алмазам (8) относятся все те кристаллы, у которых механизмы роста вещества меняются несколько раз. В таких алмазах можно наблюдать все возможные вариации зон. История эволюции таких алмазов была наиболее разнообразна. Кристалл № А186 — наиболее яркий пример сложного строения.

На рисунке 11 можно видеть взаимосвязь различных типов алмазов от наиболее простых до многозональных. Исследованные кристаллы с оболочками развиваются в условиях среды, которые на диаграмме соответствуют области левее линии  $\Delta\mu/kT^*$ , то есть для них характерны устойчивый дислокационный рост граней при малых прессыщениях среды, что соответствует условиям мантии. Заканчивают они свое развитие в условиях сильного пересыщения (зона правее линии  $\Delta\mu/kT^{**}$ ), что приводит к образованию шероховатых граней и при еще большем пересыщении — к поликристаллическому росту. Также периферическим зонам соответствует меньшая степень агрегации азота. Это указывает либо на то, что кристалл рос в условиях остывания мантии, либо на непродолжительность его отжига при более высокой темпера-

Необолочечные алмазы

Алмазы в оболочке

Сложнозональные алмазы

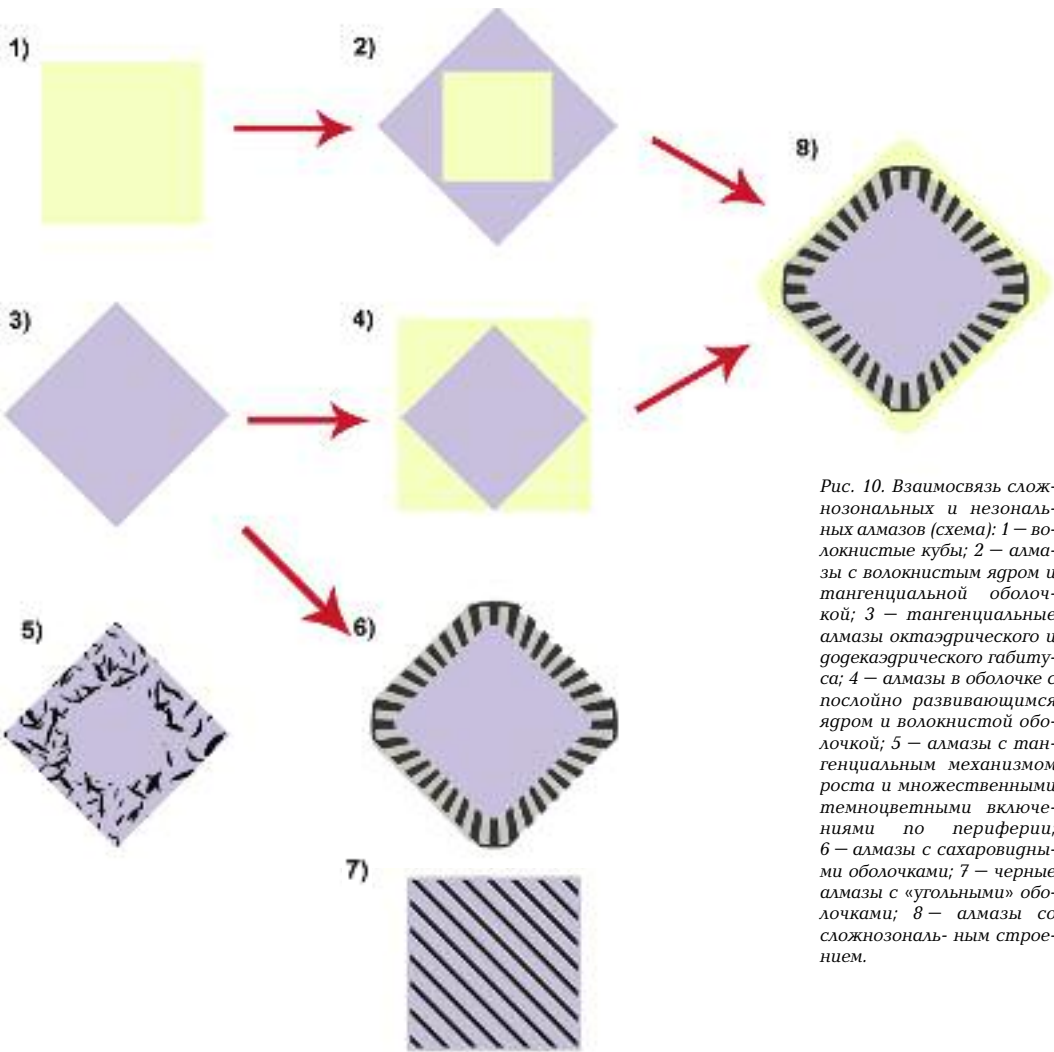


Рис. 10. Взаимосвязь сложнозональных и незональных алмазов (схема): 1 – волокнистые кубы; 2 – алмазы с волокнистым ядром и тангенциальной оболочкой; 3 – тангенциальные алмазы октаэдрического и додекаэдрического габитуса; 4 – алмазы в оболочке с послойно развивающимся ядром и волокнистой оболочкой; 5 – алмазы с тангенциальным механизмом роста и множественными темноцветными включениями по периферии; 6 – алмазы с сахаровидными оболочками; 7 – черные алмазы с «угольными» оболочками; 8 – алмазы со сложнозональным строением.

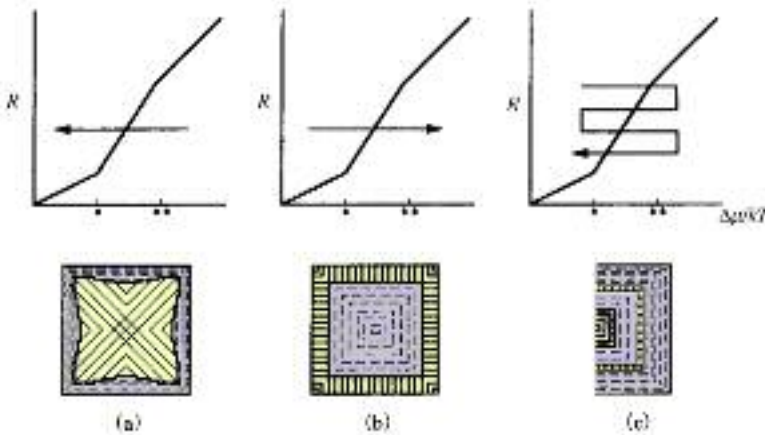


Рис. 11. Схема образования оболочек алмаза с различным механизмом роста в зависимости от пресыщения среды (Sunagawa, 2005).

туре, либо на комбинацию этих факторов. Последнее более вероятно, учитывая работы (Burgess *et al.*, 2002; Boyd *et al.*, 1994), в которых прямо указывается на близость по времени образования оболочек у алмаза и внедрения кимберлитовых магм.

Для сложнозональных алмазов процесс образования новых зон обусловлен теми же факторами и механизмами, которые были описаны выше, с той лишь разницей, что пересыщение среды меняется несколько раз, что сопровождается сменой механизмов роста.

## Заключение

Таким образом, на основе проведенных исследований зональных кристаллов выделено несколько типов оболочек алмаза, отличающихся способами своего формирования, предложена схема эволюции и взаимосвязи между различными зонами кристаллов алмаза. На примере выделенных групп алмаза можно видеть разнообразие сочетания различных зон роста кристаллов, которые специфичны по своим свойствам и условиям образования. Наличие в одной трубке (Архангельская) зональных алмазов с различными характерными свойствами свидетельствует о разной истории их формирования. Зоны кристаллов образуются на разных стадиях роста алмаза. В условиях мантии формируются центральные зоны (ядра) алмазов, а при транспортировке их в более холодные слои литосферы начинает формироваться оболочка. Для некоторых из изученных кристаллов (пятая группа) графитизация поверхности связана, возможно, не только с максимальным пересыщением в алмазообразующей среде, но и динамическими процессами.

Работа выполнена в рамках Государственных контрактов № 2011/346 от 03.06.2011 г. и Минобрнауки № 14.518.11.7061, № 16.518.11.7101.

## Литература

Винс В.Г., Елисеев А.П., Сарин В.А. Физические основы современных методов обогащения природных алмазов и брилли-

- антов // Драгоценные камни, драгоценные металлы. **2009.** № 3. С. 127–148.
- Зегенезов Д.А. Состав и эволюция среды кристаллизации волокнистых алмазов литосферной мантии Сибирской платформы. Дисс. на соиск. уч. ст. док. геол.-мин. наук. Новосибирск, **2012.** 324 с.
- Криулина Г.Ю. Конституционные характеристики алмаза из месторождений Архангельской и Якутской алмазоносных провинций. Дисс. на соиск. уч. ст. канд. геол.-мин. наук. Москва, **2012.** 192 с.
- Макеев А.Б., Криулина Г.Ю., Лютое В.П., Иванников П.В. Особенности кубоидов алмаза из трубки Архангельской // Вестн. Инст. геологии Коми НЦ УрО РАН. **2011.** № 3. С. 2–6.
- Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. М.: Наука, **1984.** 263 с.
- Рагозин А.А. Минералогия и особенности генезиса округлых алмазов из россыпей северо-востока Сибирской платформы. Дисс. на соиск. уч. ст. док. геол.-мин. наук. Новосибирск, **2002.** 168 с.
- Deines P. The isotopic composition of reduced organic carbon // Handbook of Environmental Isotope Geochemistry / Eds.: P. Fritz and J.Ch. Fontes. New York: Elsevier, **1980.** Vol. 1. P. 329–406.
- Boyd S. R., Kiflawi I., Woods G. S. The relationship between infrared absorption and the A defect concentration in diamond. // *Philosoph. Mag.* Part B. **1994.** Vol. 69. P. 1149–1153.
- Burgess R., Layzelle E., Turner G., Harris J.W. Constraints on the age and halogen composition of mantle fluids in Siberian coated diamonds // *Earth and Planetary Science Letters.* **2002.** Vol. 197. № 3–4. P. 193–203.
- Galimov E.M. Isotope fractionation related to kimberlite magmatism and diamond formation // *Geoc. Cosmoc. Acta.* **1991.** Vol. 55. P. 1697–1708.
- Harris J.W. Diamond geology // *The properties of natural and synthetic diamond* / Ed.: J.E. Field. London: Academic, **1992.** Vol. 345–393. P. 345–393.
- Sunagawa I. *Crystals Growth, Morphology, and Perfection.* Cambridge: Cambridge University Press, **2005.** 309 p.