Природа удлиненной формы кристаллов алмаза из россыпей Урала

Е.А.ВАСИЛЬЕВ¹, И.В.КЛЕПИКОВ², А.В.КОЗЛОВ¹, А.В.АНТОНОВ²

¹ Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

² ФГУП ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург, Россия

Приводятся результаты исследования внутреннего строения сильно удлиненных кристаллов алмаза из россыпей Красновишерского района Урала. Очень удлиненные кристаллы встречаются в регионах с россыпной алмазноностью и невыявленными коренными источниками. Определение условий их образования может содействовать решению проблемы определения типа коренных месторождений. Есть три варианта возникновения исходной удлиненной формы таких кристаллов: 1) изначально удлиненные по направлению $\langle 100 \rangle$ индивиды – сильно искаженные октаэдры; 2) отдельные индивиды шестоватых агрегатов; 3) обломки или осколки удлиненной формы. Из 155 кристаллов для изучения внутреннего строения были отобраны три наиболее удлиненных индивида. Исследование анатомии кристаллов фотолюминесцентной томографией, катодолюминесценцией и оптической микроскопией показало, что по внутреннему строению эти кристаллы являются фрагментами более крупных монокристаллов. Методами катодолюминесцентной визуализации в объеме кристаллов определены линии скольжения, а по спектрам фотолюминесценции установлены полосы с максимумами 912, 946, 986 нм, характерные для кристаллов с признаками пластической деформации. Выявленные особенности являются индикаторами пластической деформации, сопровождавшей разрушение кристаллов. Последовавшее за разрушением кристаллов сильное растворение привело к округлению вершин и ребер получившихся осколков. По-видимому, большая часть сильно удлиненных кристаллов из россыпей с неизвестными коренными источниками также является сильно растворенными осколками кристаллов изометричной формы. Полученные результаты показывают, что деформация и растворение кристаллов алмаза имеют генетическую связь и характерны для алмаза из до сих пор не обнаруженных, но высокопродуктивных коренных источников.

Ключевые слова: алмаз; деформация; катодолюминесценция; фотолюминесценция; Урал; россыпь

Как цитировать эту статью: Природа удлиненной формы кристаллов алмаза из россыпей Урала / Е.А.Васильев, И.В.Клепиков, А.В.Козлов, А.В.Антонов // Записки Горного института. 2019. Т. 239. С. 492-496. DOI 10.31897/PMI.2019.5.492

Введение. Октаэдр Платона как форма природного кристалла алмаза не встречается в природе [9]. Все реальные кристаллы в различной степени асимметричны и изменены постростовым растворением, травлением и деформацией. Как показано в экспериментах по растворению [11] и следует из анализа морфологического разнообразия природных камней [8], предельной формой растворения кристаллов алмаза является кривогранный ромбододекаэдроид – тетрагексаэдроид (по [6]). Среди природных кристаллов иногда встречаются сильно удлиненные каплеобразные индивиды [1, 6, 10]. Такие индивиды несут следы сильного растворения и встречаются только в россыпных месторождениях с большой долей растворенных камней – кристаллов «уральского» типа. Такие удлиненные индивиды описаны в месторождениях Урала и Бразилии, Калимантана [6, 10, 16], коренные источники которых до сих пор не обнаружены. Следовательно, определение условий образования удлиненных кристаллов алмаза может содействовать определению типа коренных месторождений кристаллов «уральского» типа.

Можно представить три варианта возникновения исходной удлиненной формы таких кристаллов: 1) изначально удлиненные по направлению $\langle 100 \rangle$ индивиды – сильно искаженные октаэдры; 2) отдельные индивиды шестоватых агрегатов; 3) обломки или осколки удлиненной формы [4]. При разрушении по спайности осколки будут иметь удлинение по $\langle 110 \rangle$. Для определения природы удлиненной формы кристаллов необходимо исследовать их внутреннее строение. Анатомия кристаллов алмаза лучше всего визуализируется катодолюминесценцией (КЛ) [17]. При электронном возбуждении люминесценция возникает в приповерхностном слое толщиной несколько микрометров и поэтому КЛ является самым контрастным способом выявления внутренних неоднородностей кристаллов алмаза. При электронном возбуждении активны центры свечения различной природы – собственные и примесные дефекты, примесно-вакансионные комплексы [18]. Катодолюминесценция позволяет очень контрастно визуализировать как ростовые неоднородности, так и результаты наложенных процессов – облучения и пластической деформации. Внутреннее строение может также визуализироваться оптической микроскопией по аномальному

двупреломлению и фотолюминесценции (ФЛ) [14]. Наилучшие результаты можно получить, используя весь комплекс методов: оптическую микроскопию, КЛ, ФЛ.

Для определения природы удлиненной формы растворенных кристаллов необходимо исследовать их внутренние неоднородности, визуализировать внутреннее строение методами ФЛ и КЛ. Для проведения такого исследования кристаллы следует шлифовать, чтобы, во-первых, получить плоское сечение для КЛ-визуализации, а во-вторых, – оптическое окно, позволяющее исследовать неоднородности ФЛ и оптическую анизотропию.

Аппаратура и образцы. Исследованные кристаллы обнаружены в современных аллювиальных отложениях Красновишерского района Урала. После предварительного изучения 155 кристаллов для исследования были отобраны три наиболее удлиненных образца (рис.1). Для визуализации анатомии кристаллы были шлифованы с одной стороны. Фотографии в отраженном и проходящем свете, в том числе в скрещенных поляризаторах, и ФЛ получили на оптическом микроскопе Leica M205. Изображения катодолюминесценции и рельефа поверхности во вторичных электронах (SEI) определили на сканирующем электронном микроскопе CamScan MX2500 S. Спектры ФЛ регистрировали на спектрометре Renishaw inVia с возбуждением лазером 785 нм и при 77 К. Внутренние неоднородности также были визуализированы ФЛ при возбуждении лазерами 405 и 450 нм, с краевыми светофильтрами соответственно 450 и 500 нм.

Результаты и их обсуждение. На рис.1, *а* приведены фотографии исследованных кристаллов в отраженном свете. Все три кристалла являются сильно искаженными додекаэдроидными (по «уральскому» типу). На кристалле виден сильно сглаженный характер ребер, что является признаком естественной механической полировки [7]. На КЛ-изображениях (рис.1, *б*) кристаллов 1 и 2 видно, что зональность направлена по удлинению. Не выделяются замкнутые контуры, которые могли бы указывать на ростовую природу удлинения. Также не выделяется поперечная зональность, которая могла бы свидетельствовать об их принадлежности к индивидам шестоватых агрегатов. На КЛ-изображении кристалла 3 не удается выявить ростовую зональность. Все видимые в КЛ особенности образца 3 типичны для кристаллов алмаза с постростовой деформацией [12, 17]. В аномальном двулучепреломлении кристаллы 1 и 2 отличаются высоким уровнем остаточных напряжений, которые не позволяют визуализировать их внутреннее строение. В кристалле 3 сильная пластическая деформация привела к появлению очень контрастной зональной оптической анизотропии по плоскостям {111}. На КЛ-изображении этого кристалла выделяется пять систем параллельных линий – три светлые и две темные. При пластической деформации в алмазе можно выделить три системы плоскостей скольжения {111}, которые маркируются люминесценцией азотно-вакансионных центров НЗ [12, 13, 17]. Темные полосы могут быть дефектами полировки.

Рис.1. Изображения исследованных кристаллов: *а* – в отраженном свете; *б* – в катодолюминесценции; *в* – в проходящем свете в скрещенных поляризаторах

Рис.2. Спектры ФЛ исследованных кристаллов при возбуждении 787 нм (при 76 К)
КР – линия комбинационного рассеяния

Дополнительным индикатором высокого уровня внутренних напряжений является разрушение этого кристалла при шлифовке на три фрагмента.

Приповерхностный слой кристалла 3 имеет яркую люминесценцию, обусловленную азотно-вакансионными центрами радиационной природы [3]. На кристалле 2 эта люминесценция наблюдается на отдельных участках, а на поверхности кристалла 1 – только в одном месте.

Чувствительным индикатором пластической деформации алмазов является ФЛ в диапазоне 8000-1050 нм. При возбуждении 785 нм в спектрах кристаллов с признаками пластической деформации могут регистрироваться дублеты 890 и 900,3 нм; 918 и 930 нм; 946,5 и 961,5 нм; 981 и 994 нм или набор линий 921, 946, 961,5, 986, 1020 нм [2]. Относительные интенсивности линий в этих системах могут варьироваться в широких пределах [2].

На спектрах (рис.2) выделяются линии с максимумами 912, 946, 986 нм, которые характерны для кристаллов с признаками пластической деформации [2]. Эти линии являются дополнительным индикатором пластической деформации, сопровождавшей разрушение кристаллов. Также на спектрах выделяются несколько систем люминесценции с линиями 800, 812, 869 нм. Природа этих систем люминесценции еще не выяснена [13, 18]. Эти полосы люминесценции мы ранее наблюдали в спектрах кристаллов кубического габитуса с пирамидами роста <100>. По-видимому, образец 2 является осколком кристалла со сложным внутренним строением.

Рассмотрим три варианта исходной удлиненной формы применительно к полученным результатам. Первый вариант возникновения, который заключается в ростовом искажении октаэдров, не соответствует полученным результатам. Во внутреннем строении изученных кристаллов не выявлены типичные для монокристаллов ростовые зоны. Второй вариант предполагает, что удлиненные кристаллы – отдельные индивиды шестоватых агрегатов [4]. Случаи поликристаллического строения не редкость среди алмазов. Так, в россыпях севера Якутии распространены алмазы VII и VIII разновидностей по классификации Ю.Л.Орлова, которые как раз и представляют собой агрегаты разориентированных субиндивидов. Возникают такие кристаллы, по-видимому, вследствие расщепления из-за высокой концентрации изоморфной примеси азота или насыщенности включениями. При разрушении кристаллов с расщепленным ростом могут образоваться удлиненные индивиды. Также в некоторых месторождениях встречаются сростки со значительным удлинением субиндивидов. При их разрушении могут получаться удлиненные кристаллы. Третий возможный вариант – удлиненные кристаллы являются обломками или осколками. Исследованные нами образцы по всем параметрам соответствуют осколкам более крупных монокристаллов. По-видимому, протогенетическое разрушение монокристаллов, сопровождаемое пластической деформацией, и последующее растворение осколков является основным путем возникновения удлиненных кристаллов.

Среди алмазов из россыпей с невыясненным генезисом Урала, Анабаро-Оленекского междуречья, Калимантана [16] основная масса кристаллов имеет признаки сильного растворения, также много кристаллов с признаками пластической деформации. Такими признаками могут быть коричневая, розовая или фиолетовая окраска, особенности в спектрах ФЛ и КЛ, характерная деформационная штриховка на их поверхности, появляющаяся при растворении. По-видимому, деформация и растворение кристаллов имеют генетическую связь и свидетельствуют об особенностях формирования их коренных месторождений.

Эта связь проявляется и на алмазах из некоторых коренных месторождений. Так, в кимберлитах месторождения М.В.Ломоносова в Архангельской алмазодобывающей провинции выделяется три генетически различных группы кристаллов: 1) относительно высокотемпературные слабо-растворенные кристаллы; 2) кристаллы с сильным растворением и средним значением модельной температуры; 3) низкотемпературные кристаллы кубического габитуса, часто без следов растворения. Полигенность алмаза месторождения М.В.Ломоносова подтверждается результатами исследования ксенолитов [15]. В месторождениях Мирнинского кимберлитового поля очень мало как растворенных кристаллов, так и кристаллов с признаками пластической деформации [5]. В кимберлитовой трубке «Заполярная» высока доля камней с признаками как пластической деформации, так и растворения и коррозии [5]. По-видимому, нахождение кристаллов алмаза в деформируемых консолидированных породах перидотитового и эклогитового типа предвещает стадию их растворения. Можно предположить, что для месторождений Мирнинского кимберлитового поля характерен быстрый вынос кристаллов без существенной стадии деформации и плавления алмазодобывающих пород. Для коренных месторождений алмаза неустановленного генезиса, являющихся источником алмазов россыпей Урала, напротив, характерна длительная стадия деформации и флюидонасыщения алмазовмещающих пород.

Заключение. В исследованных кристаллах удлинённой формы выявлены признаки высоких механических напряжений, не обнаружены признаки ростовой природы удлинения. Признаками высоких напряжений являются: 1) оптическая анизотропия; 2) яркие линии плоскостей скольжения, выявляемые в КЛ и секущие весь кристалл; 3) полосы ФЛ в диапазоне 900-1020 нм, характерные для пластически деформированных алмазов. Таким образом, по результатам исследования внутреннего строения можно утверждать, что изученные кристаллы являются осколками деформированных кристаллов, а их окончательная форма обусловлена сильным растворением. По-видимому, большая часть сильно удлинённых кристаллов из россыпей с неизвестными коренными источниками также является сильно растворёнными осколками кристаллов изометричной формы. Полученные результаты показывают, что деформация и растворение кристаллов алмаза имеют генетическую связь и указывают на особенности формирования их до сих пор не обнаруженных коренных источников.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бескровнов В.В. Онтогенез алмаза. М.: Наука, 1992. 165 с.
2. Васильев Е.А. Люминесценция пластически деформированного алмаза в диапазоне 800-1050 нм // Журнал прикладной спектроскопии. 2019. Т. 86. № 3. С. 472-475.
3. Васильев Е.А. Объёмное и поверхностное распределение радиационных дефектов в природных алмазах / Е.А.Васильев, А.В.Козлов, В.А.Петровский // Записки Горного института. 2018. Т. 230. С. 107-115. DOI: 10.25515/PMI.2018.2.107
4. Жабин А.Г. Онтогенез минералов (агрегаты). М.: Наука, 1979. 275 с.
5. Зинчук Н.Н. Типоморфизм алмазов Сибирской платформы / Н.Н.Зинчук, В.И.Коптиль. М.: Недра, 2003. 603 с.
6. Кухаренко А.А. Алмазы Урала. М.: Госгеолтехиздат, 1955. 510 с.
7. Механический износ индикаторных минералов кимберлитов: экспериментальные исследования / В.П.Афанасьев, Е.И.Николенко, Н.С.Тычков, А.Т.Титов, А.В.Толстов, В.П.Корнилова, Н.В.Соболев // Геология и геофизика. 2008. Т. 49. № 2. С. 120-127.
8. Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. М.: Наука, 1973. 221 с.
9. Ракин В.И. Реальные октаэдры алмаза // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2013. № 6. С. 6-9.
10. Ферсман А.Е. Кристаллография алмаза. Л.: Изд-во АН СССР, 1955. 566 с.
11. Хохряков А.Ф. Кристалломорфология как индикатор окислительно-восстановительных условий растворения природного алмаза при мантийных РТ-параметрах / А.Ф.Хохряков, Ю.Н.Пальянов, Н.В.Соболев // Доклады РАН. 2002. Т. 384. № 5. С. 1-4.
12. Cathodoluminescence of Natural, Plastically Deformed Pink Diamonds / E.Gaillou, J.E.Post, T.Rose, J.E.Butler // Microscopy and Microanalysis. 2012. Vol. 18. P. 1292-1302.

13. Dishler B. Handbook of spectral lines in diamond. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2012. 467 p.
14. Mironov V.P. Regularities in the internal structure of diamonds of the Malaya Botuobia kimberlite field // Journal of Mining Science. 1993. Vol. 29. N 3. P. 294-300.
15. Metasomatic processes in the lithospheric mantle beneath the V.Grib kimberlite pipe (Arkhangelsk diamondiferous province, Russia) / E.V.Shchukina, A.M.Agashev, S.I.Kostrovitsky, N.P.Pokhilenko // Russian Geology and Geophysics. 2015. Vol. 56. P. 1701-1716.
16. Nature and genesis of Kalimantan diamonds / C.B.Smith, G.P.Bulanova, S.C.Kohn, H.J.Milledge, A.E.Hall, B.J.Griffin, G.D.Pearson // Lithos. 2009. Vol. 112S. P. 822-832.
17. Spectroscopic and microscopic characterization of color lamellae in natural pink diamonds / E.Gaillou, J.E.Post, N.Bassim, M.Fries, T.Rose, R.Stroud, J.E.Butler // Diamond and Related Materials. 2010. Vol. 19. P. 1207-1220.
18. Zaitsev A.M. Optical Properties of Diamond: Data Handbook. Berlin: Springer, 2001. 502 p.

Авторы: **Е.А.Васильев**, канд. геол.-минерал. наук, ведущий инженер, Vasilev_EA@pers.spmi.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия), **И.В.Клепиков**, аспирант, Klepikov_igor@mail.ru (ФГУП ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург, Россия), **А.В.Козлов**, д-р геол.-минерал. наук, заведующий кафедрой, akozlov@spmi.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия), **А.В.Антонов**, научный сотрудник, Anton_Antonov@vsegei.ru (ФГУП ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург, Россия).

Статья поступила в редакцию 06.05.2019.

Статья принята к публикации 13.06.2019.