ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИРОДНЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА ИЗ ТРУБКИ БОТУОБИНСКАЯ

В. А. Петровский¹, А. Е. Сухарев¹, Е. А. Васильев², А. В. Антонов³

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *petrovsky@geo.komisc.ru*

²Санкт-Петербургский горный университет,

³Всероссийский научно-исследовательский геологический институт
им. А. П. Карпинского, Санкт-Петербург

В статье приводятся результаты исследования четырех поликристаллов алмаза с зональным строением из трубки Ботубинская. Из кристаллов были выпилены пластины толщиной около 0.4 мм. Регистрацию спектров поглощения в ИК диапазоне проводили на Фурье спектрометре VERTEX-70 фирмы Bruker с микроскопом Hyperion1000. Помимо концентрации дефектов А и В1, определяли коэффициент поглощения в полосе В2, положение ее максимума, а также коэффициент поглощения в полосе 3107 см⁻¹. Выделены три типа низкотемпературной и поликристаллической оболочки в соответствии с ее структурными особенностями. Оболочка первого типа состоит из ориентированных микроблоков, содержит большое количество карбонатных и сульфидных включений. Оболочка второго типа имеет равномерное строение, в ней меньше включений. Прозрачная оболочка третьего типа состоит из ламелей с тангенциальным механизмом роста, пространство между которыми заполнено алмазом без четких структурных особенностей.

Ключевые слова: микрокристаллы алмаза, тр. Ботубинская, спектроскопия.

INTERNAL STRUCTURE OF SOME DIAMOND POLYCRYSTALS FROM THE BOTUOBINSKAYA TUBE

V. A. Petrovsky¹, A. E. Sukharev¹, E. A. Vasilev², A. V. Antonov³

¹ Institute of Geology Komi SC RAS, Syktyvkar

² Saint Petersburg Mining University,

³ A. P. Karpinsky Russian Geological Research Institute, Saint Petersburg

The article presents the results of study of four polycrystals of diamond with a zonal structure from the Botuobinskaya tube. Plates about 0.4 mm in thickness were cut out from the crystals. The registration of the absorption spectra in the IR range was carried out by a Bruker VERTEX-70 Fourier spectrometer with a Hyperion1000 microscope. In addition to the concentration of defects A and B1, the absorption coefficient in the B2 band, the position of its maximum, and the absorption coefficient in the 3107 cm⁻¹ band were determined. Three types of low-temperature and polycrystalline shells were distinguished in accordance with its structural features. The shell of the first type consisted of oriented microblocks, contained a large number of carbonate and sulfide inclusions. The shell of the second type had a uniform structure with less inclusions. The transparent shell of the third type consisted of lamellas with a tangential growth mechanism, the space between them was filled with a diamond without clear structural features.

Keywords: microcrystals of diamond, tube Botuobinskaya, spectroscopy.

Введение

Поликристаллы алмаза, алмазы с волокнистыми секторами роста, поликристаллический борт, алмазы в «рубашке» встречаются во многих месторождениях (но не во всех) и часто могут составлять несколько процентов алмазной продукции в кимберлитовой трубке [4, 5, 8]. Их генезис пока до конца не ясен, но считается, что они кристаллизывались в особых условиях, характеризовавшихся аномально высоким уровнем пересыщения флюидов углеродом [12]. Микрополикристаллические оболочки на таких алмазах содержат большое количество минеральных и флюидных микровключений [11], которые могут быть отнесены как к эклогитовому, так и перидотитовому парагенезису [8]. В работах [7, 9] время образования оболочек скоррелировано со временем кимберлитового магматизма, т. е. алмазная фаза в оболочках считается гораздо моложе подоболочечного алмаза. Изотопные исследования [10] показали, что некоторые фибриллярные алмазы образуются из смешанного флюидного источника как астеносферной, так и литосферной природы. Таким образом, поликристаллические образования являются уникальным источником информации о термодинамических параметрах среды, помогают оценить продуктивность различных этапов образования алма-

зов, содержат включения, раскрывающие особенности химического и фазового состава среды кристаллизации. Техника ИКС дает возможность количественно оценивать концентрацию структурных азотных дефектов в алмазе, степень и формы агрегирования дефектов, продолжительность роста, температурные условия посткристаллизационного отжига [6].

Алмазы с оболочками (IV разновидность по Ю. Л. Орлову) встречаются в большинстве кимберлитовых месторождений, но очень неравномерно — их доля в балансе алмазов колеблется от единичных кристаллов в трубках Мир и Интернациональная до 10 % в трубках Айхал и Нюрбинская. Такие алмазы весьма характерны и для трубки Ботубинской, в которой их доля достигает 7 % [2]. Условия образования таких кристаллов «в рубашке» до сих пор дискуссионны, однако, понятно, что оболочка нарастает на последнем этапе кристаллогенеза. Случаи нарастания монокристаллического алмаза на «рубашку» нам не известны. В центральной, затравочной области кристаллов, часто встречаются зоны роста без четкой кристаллографической ориентации, что является свидетельством высокого пересыщения на начальном этапе алмазообразования. Нормальный механизм роста обычно приписывается кубическим кристаллам, а тангенциальный — октаэдрическим.

Нормальный механизм роста может быть характерен как для начальных стадий роста кристаллов в условиях высокого пересыщения, так и для конечных стадий, когда формируется поликристаллическая «рубашка». Рост кристаллов по этому механизму (в зависимости от скорости роста) может приводить как к формированию неровных граней куба, так и к появлению концентрической зональности, которая не проявляется во внешней морфологии.

Объекты исследований

В статье приводятся результаты детальных исследований четырех алмазов с оболочками разного типа из трубки Ботуобинская — двух с поликристаллической оболочкой (Я4, Я5) и двух поликристаллических агрегатов (Я6, Я7). Из кристаллов были выпилены пластины толщиной около 0.4 мм. При изготовлении пластин на их поверхности проявился концентрический рельеф, иногда возникающий при распиливании кристаллов по направлениям, близким к плоскостям спайности и не имеющий отношения к природным неоднородностям кристаллов (рис. 1).

Методы исследований

Регистрацию спектров поглощения в ИК-диапазоне проводили на Фурье спектрометре VERTEX-70 фирмы Bruker с микроскопом Hyperion1000. Спектры регистрировали с участков размером 50×50 мкм с разрешением 4 см^{-1} (в отдельных случаях 1 см^{-1}) и при усреднении от 32 до 500 сканов в зависимости от формы и прозрачности образца. Полученные спектры оптической плотности нормировали по собственному двухфоновому поглощению. Концентрацию азота вычисляли с использованием программы визуального подбора по эталонным спектрам поглощения на центрах С, А и В1 с использованием коэффициентов пропорциональности. Относительная погрешность определения концентраций дефектов А и В1 не превышала 10 % и зависела от формы, толщины пластин, наличия включений

и качества поверхности. Помимо концентрации дефектов А и В1, определяли коэффициент поглощения в полосе В2, положение ее максимума, а также коэффициент поглощения в полосе 3107 см^{-1} .

Результаты исследования

Образец Я4. Алмазный индивид имеет монокристалльное ядро и поликристаллическую оболочку, насыщенную включениями. В катодных лучах (КЛ-изображение) выявляется блочное строение оболочки, подчиняющееся кристаллографическим направлениям (рис. 2). Такое строение оболочки мы обозначаем как тип I. В ней диагностируется структурный азот в форме С-дефектов с концентрацией до 120 г/т и в форме А-дефектов с концентрацией до 200 г/т . В соответствующих спектрах (рис. 3) присутствуют полосы ИК-поглощения карбонатов ($730, 868, 880, 1440 \text{ см}^{-1}$), силикатов ($920\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$), ОН группировок ($1650, 3450 \text{ см}^{-1}$), что является типичным для оболочек именно такого типа [1]. В центральной монокристалльной области рассматриваемого образца концентрация азота изменяется в пределах $430\text{--}510 \text{ г/т}$, степень его агрегации изменяется от 38 до 35 %. Коэффициент поглощения в полосе 3107 см^{-1} не превышает 0.6 см^{-1} .

Образец Я5. Этот кристалл был распилен так, что пластина (рис. 1, В) почти не включает оболочечной части. Поэтому исследование оболочки проводилось на оставшейся после распиловки «горбушке» (рис. 4). В монокристалльной части образца концентрация азота колеблется в пределах $500\text{--}800 \text{ г/т}$. Доля азота в форме В1-дефектов достигает 40 %, в приграничной области монокристалла эта доля снижается до 15 %. ИК-поглощение в полосе 3107 см^{-1} находится на уровне $0.2\text{--}0.4 \text{ см}^{-1}$ и не коррелируется с изменением общей концентрации азота и степенью его агрегации. В спектрах, полученных по оболочке с желтой окраской, регистрируются полосы ИК-поглощения на С- и А-центрах, концентрация которых составляет соответственно 545 и 50 г/т . Кроме того, в этих спектрах,

Рис. 1. Фотографии пластин, выпиленных из исследованных кристаллов. Показаны профили, по которым проводились измерения, положение первых и последних точек. Темные волнистые зоны обусловлены, по-видимому, текстурованием поверхности при вырезании пластин.

Fig. 1. Photos of plates cut from the crystals studied. The profiles are shown, by which the measurements were made, the position of the first and last points. Dark wavy zones are due, apparently, to the texturing of the surface when cutting the plates. A — sample Ya4, B — sample Ya5, C — sample Ya6, D — sample Ya7

Рис. 2. КЛ изображение пластины Я4 и увеличенное изображение фрагмента оболочки с блочным строением (тип I)

Fig. 2. CL image of the plate Ya4 and an enlarged image of a shell fragment with a block structure (type I)

Рис. 3. Спектры поглощения центральной части кристалла Я4 и оболочки

Fig. 3. Absorption spectra of the central part of the crystal Ya4 and the shell

аналогично выше описанным спектрам от образца Я4, присутствуют полосы поглощения на карбонатах (730, 880, 1440 cm^{-1}), силикатах (1015, 1042, 1093 cm^{-1}) и ОН-группах (1650, 3450 cm^{-1}).

Образец Я7. В поликристалле удлиненной формы трудно выделить центральную часть, поэтому профиль исследования был проведен перпендикулярно к визуально диагностируемым зонам (рис. 5). Распределение концентрации азота по этому профилю неоднородно — вначале выявляется безазотная область, затем концентрация структурного азота резко повышается до 2000 г/т, а в приповерхностной части опять сокращается до нуля. Распределение степени агрегации азота контролируется изменением его концентрации. В этом образце при регистрации спектров поглощения с разрешением 1 cm^{-1} коэффициент поглощения в полосе 3107 превышает 80 cm^{-1} , а при спектральном разрешении 4 cm^{-1} снижается до 42 cm^{-1} . При этом интенсивность ИК-поглощения в рассматриваемой полосе симбатна валовой концентрации структурного азота. По характеру распределения концентрации азота и степени его агрегации рассматриваемый образец, как и образец Я5, обладает существенной ростовой асимметрией, но ростовой центр при этом не выявляется.

Образец Я6. В этом кристалле наблюдается равномерное снижение общей концентрации азота от 2000 до 1000 г/т в направлении от центра к периферии. В центральной части доля азота в форме В1-дефекта достигает 40 %, в периферийной части регистрируются только С-дефекты, концентрация которых достигает 200 г/т. Коэффициент поглощения в полосе 3107 cm^{-1} находится на уровне 2–5 cm^{-1} и не коррелируется с изменением валовой концентрации азота и степени его агрегации. В спектрах той части кристалла, где не проявляется поглощение на В1- и В2-дефектах, регистрируются полосы при 3211 и 3237 cm^{-1} .

Самым интересным из полученных результатов является выявление в образце Я6 текстурированной периферийной желтой области с С-дефектами (рис. 6, А, В). В ней наблюдаются участки роста по тангенциальному механизму, разделенные участками без четкой ростовой зональности (рис. 6, С). Область ростового центра насыщена микровключениями графита, азотные дефекты в ней не регистрируются. На границе центральной зоны выделяются новые разориентированные центры роста, контрастно визуализирующиеся в картинах катодоллюминесценции (рис. 6, С), а также участки с

Рис. 4. КЛ изображение всей пластины Я5 и увеличенное изображение фрагмента оболочки. Видно два сменяющихся типа оболочки — внутренняя с блочным строением (тип I) и внешняя без видимых ориентированных слоев и блоков (тип II)

Fig. 4. CL picture of the whole plate Ya5 and an enlarged image of the shell fragment. There are two alternating types of shell — the inner one with the block structure (type I) and the outer one without visible oriented layers and blocks (type II)

Рис. 5. КЛ изображение пластин образца Я7: А) через центр кристалла; В) сечение по приповерхностной части

Fig. 5. CL image of the plates of sample Ya7 A) through the center of crystal B) the cross-section along the near-surface part

концентрической зональностью. Центральная зона, насыщенная включениями, сменяется областью с осциллирующей октаэдрической зональностью (рис. 6, D). Периферийная часть этого образца пронизана секторами роста в направлении $\langle 111 \rangle$, однако его поверхность соответствует граням (100). Концентрация азота в рассматриваемом образце находится на уровне 1400 г/т, доля азота в форме В1-дефектов снижается от 26 % в средней части до нуля в желтой зоне. Коэффициент поглощения в полосе В2-центра в средней части кристалла составляет 8 см^{-1} , а при переходе к желтой зоне уменьшается. Коэффициент поглощения в полосе

3107 см^{-1} в этих зонах находится на уровне $3.5\text{--}4 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, по распределению активных в ИК-поглощении дефектов не обнаруживается значительных изменений при переходе от бесцветной части с октаэдрической зональностью к желтой текстурированной зоне. Распределение систем ФЛ при возбуждении лазером с $\lambda = 488 \text{ нм}$ показывает, что в центральной зоне доминирует широкая полоса с максимумом 700 нм, в бесцветной области ФЛ слабая, а в желтой зоне сильно проявляется система 638 нм (NV $^-$) и 3Н. По аналогии с композитными материалами можно предполагать, что алмаз Я6 обладает особыми физическими и механическими характеристиками.

Анализ распределения общей концентрации азота и его доли в форме В1-дефектов показывает, что при кристаллизации образцов Я4, Я5, Я6 происходило снижение модельной температуры в направлении от центра к краям прозрачной части кристаллов (рис. 7). Это может указывать как на длительные множественные перерывы в истории образования кристаллов (следов которых, впрочем, не видно в картинах катодолуминесценции), так и на рост алмазов в условиях резкого снижения температуры. В образце Я7 с самой высокой долей азота в форме дефектов В1 и, соответственно, самой высокой модельной температурой все точки в объеме кристалла расположились вдоль одной изотермы.

Выводы

Выделены три типа поликристаллической оболочки у кристаллов алмаза IV разновидности по Ю. Л. Орлову. Тип I имеет мелкоблочное строение с ориентированными преимущественно по $\{111\}$ границами. Тип II в катодных лучах характеризуется неоднородностью без четких границ и направлений. Оболочки типа III прозрачны в видимом диапазоне, не содержат ксеноминеральных включений и отличаются наличием лагемелевидных участков с четкой октаэдрической зональностью, разделенных участками типа II. Возможно такие оболочки представляют собой своеобразный композит участков с разным механизмом роста алмаза.

Рис. 6. Изображение пластины из поликристалла Я6 (в правом нижнем углу расположен ростовой центр): А) темнопольное в проходящем свете; В—D) катодолуминесценция пластины и ее фрагментов; Е) катодолуминесценция другой пластины из этого кристалла

Fig. 6. Image of a plate made of polycrystalline Ya6, in the lower right corner there is a growth center: A) darkfield in transmitted light; B, C, D) cathodoluminescence of the plate and its fragments; E) cathodoluminescence of another plate from this crystal

Рис. 7. Распределение соотношения азотных дефектов в объеме исследованных образцов. На диаграмму вынесены модельные изотермы. 1 — обр. Я4, 2 — обр. Я5, 3 — обр. Я6, 4 — обр. Я7

Fig. 7. Distribution of ratio of nitrogen defects in the volume of the samples studied. On the diagram are model isotherms. 1 — sample Ya4, 2 — sample Ya5, 3 — sample Ya6, 4 — sample Ya7

Литература

1. Зедгенизов Д. А., Рогозин А. Л., Шацкий В. С. Особенности состава среды алмазообразования: по данным изучения микровключений в природных алмазах // ЗРМО, специальный выпуск. СПб: Наука, 2007. 304 с.
2. Зинчук Н. Н., Коптиль В. И. Типоморфизм алмазов Сибирской платформы. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2003. 603 с.
3. Макеев А. Б., Криулина Г. Ю., Лютеев В. П., Иванников П. В. Особенности кубоидов алмаза из трубки Архангельской // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2011. № 3. С. 2—6.
4. Петровский В. А., Васильев Е. А., Скворцова В. Л., Козлов А. В. Внутреннее строение природных поликристаллов алмаза // Материалы минералогического семинара с международным участием «Кристаллическое и твердое некристаллическое состояние минерального вещества: проблемы структурирования, упорядочения и эволюции структуры». Сыктывкар: Геопринт, 2012. С. 167—169.
5. Петровский В. А., Сухарев А. Е., Васильев Е. А., Антонов А. В. Особенности некоторых поликристаллов алмаза из трубки Ботуобинская // Материалы юбилейного съезда Российского минералогического общества «200 лет РМО». СПб, 2017. Т. 2. С. 297.
6. Хачатрян Г. К. Типизация алмазов из кимберлитов и лампроитов по распределению азотных центров в кристаллах // Руды и металлы, 2010. № 2. С. 46—60.
7. Araujo D. P., Griffin W. L., O'Reilly S. Y. et al. Microinclusions in monocrystalline octahedral diamonds and coated diamonds from Diavik, Slave Craton: Clues to diamond genesis // Lithos, 112 (supplement 2), 2009, 724—735.
8. Jacob D. E., Wirth R., Enzmann F., Schwarz J. O., Kronz A. Constraints on process of diamond formation from inclusions in polycrystalline diamond (framesite) // 9IKC, Extended Abstract No. 9IKCA-00159, 2008.
9. Janson G., Muehlenbachs K., Stachel T. and Eichenberg D. Carbon isotope variations across diamonds with clear and opaque growth zones measured by secondary ion mass spectrometry // 9IKC Extended Abstract No. 9IKC-A-00295, 2008.
10. Klein-BenDavid O., Pearson D. G., Nowell G. M. et al. Mixed fluid sources involved in diamond growth constrained by

constrained by Sr—Nd—Pb—C—N isotopes and trace elements // Earth and Planetary Science Letters. 289, 2010, 123—133.

11. Logvinova A. M., Wirth R., Fedorova E. N., Sobolev N. V. Nanometre-sized mineral and fluid inclusions in cloudy Siberian diamonds: new insights on diamond formation // European Journal of Mineralogy 20 (3), 2008, 317—333.

12. Navon O., Klein-BenDavid O., Weiss Y. Diamond-forming Fluids: their origin and evolution // 9IKC, Extended Abstract No. 9IKC-A-00121, 2008.

References

1. Zedgenizov D. A., Rogozin A. L., Shackij V. S. *Osobennosti sostava sredy almazobrazovaniya: po dannym izucheniya mikrovklucheni v prirodnyh almazah* (Features of composition of diamond formation environment: according to the study of microinclusions in natural diamonds). Proceedings of RMS, special issue, St. Petersburg: Nauka, 2007, 304 pp.
2. Zinchuk N. N., Koptil V. I. *Tipomorfizm almazov Sibirskoy platformy* (Diamond typomorphism of Siberian Platform). Moscow: Nedra—Biznescentr, 2003, 603 pp.
3. Makeev A. B., Kriulina G. Ju., Ljutov V. P., Ivannikov P. V. *Osobennosti kuboidov almaza iz trubki Arhangel'skoy* (Features of diamond cuboids from the Arkhangelskaya tube). Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS, 2011, No.3, pp. 2—6.
4. Petrovsky V. A., Vasil'ev E. A., Skvorcova V. L., Kozlov A. V. *Vnutrennee stroenie prirodnyh polikristallov almaza* (The internal structure of natural polycrystals of diamond). Materials of the mineralogical seminar with international participation «Crystalline and solid non-crystalline state of mineral matter: problems of structuring, ordering and evolution of structure» (4—7 June 2012). Syktyvkar: Geoprint, 2012, pp. 167—169.
5. Petrovskij V. A., Suharev A. E., Vasilev E. A., Antonov A. V. *Osobennosti nekotoryh polikristallov almaza iz trubki Botuobinskaja* (Features of some polycrystals of diamond from the Botuobinskaya tube). Materials of the Jubilee Congress of the Russian Mineralogical Society «200 years of the RMS». St. Petersburg, 2017, V. 2, p. 297.
6. Hachatrian G. K. *Tipizacija almazov iz kimmerlitov i lamproitov po raspredeleniju azotnyh centrov v kristallah* (Typification of diamonds from kimberlites and lamproites in the distribution of nitrogen centers in crystals). Ores and metals, 2010, No. 2, pp. 46—60.
7. Araujo D. P., Griffin W. L., O'Reilly S. Y. et al. Microinclusions in monocrystalline octahedral diamonds and coated diamonds from Diavik, Slave Craton: Clues to diamond genesis. Lithos, 112 (supplement 2), 2009, 724—735.
8. Jacob D. E., Wirth R., Enzmann F., Schwarz J. O., Kronz A. Constraints on process of diamond formation from inclusions in polycrystalline diamond (framesite). 9IKC, Extended Abstract No. 9IKCA-00159, 2008.
9. Janson G., Muehlenbachs K., Stachel T. and Eichenberg D. Carbon isotope variations across diamonds with clear and opaque growth zones measured by secondary ion mass spectrometry. 9IKC Extended Abstract No. 9IKC-A-00295, 2008.
10. Klein-BenDavid O., Pearson D. G., Nowell G. M. et al. Mixed fluid sources involved in diamond growth constrained by
11. Logvinova A. M., Wirth R., Fedorova E. N., Sobolev N. V. Nanometre-sized mineral and fluid inclusions in cloudy Siberian diamonds: new insights on diamond formation. European Journal of Mineralogy 20 (3), 2008, 317—333.
12. Navon O., Klein-BenDavid O., Weiss Y. Diamond-forming Fluids: their origin and evolution. 9IKC, Extended Abstract No. 9IKC-A-00121, 2008.