

УДК 549.211, 553.81

Дефекты кристаллической структуры в алмазе как индикатор кристаллогенеза

Е.А.ВАСИЛЬЕВ

Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

Как цитировать эту статью: Васильев Е.А. Дефекты кристаллической структуры в алмазе как индикатор кристаллогенеза // *Записки Горного института. 2021. Т. 250. С. 481-491. DOI: 10.31897/PMI.2021.4.1*

Аннотация. На основании изучения представительных коллекций алмаза из алмазоносных объектов Урала, месторождений Архангельской и Якутской алмазоносных провинций определены закономерности зонально-секториального распределения дефектов кристаллической структуры в кристаллах разных морфологических типов; выявлены особенности кристаллов, образовавшихся на разных этапах кристаллогенеза; проведен комплексный анализ конституционного и популяционного разнообразия алмаза в различных объектах. Выделены три этапа в цикле кристаллогенеза, соответствующие нормальному и тангенциальному механизмам роста и этапу смены габитусных форм. На этапе смены габитусных форм пересыщение по углероду недостаточно для реализации нормального механизма роста, и грани развиваются от существующих поверхностей. Благодаря отсутствию стадии зарождения ростового слоя формирование новых поверхностей {111} происходит намного быстрее, чем при тангенциальном механизме роста. Этот эффект позволяет объяснить отсутствие кубонидов с высокой степенью трансформации азотных дефектов на стадии *A-B1*: все они подверглись переограничению про регенерационному механизму. На основании выявленных закономерностей разработана модель кристаллогенеза алмаза, учитывающая закономерности ростовой эволюции, термической истории и морфологического разнообразия кристаллов. Модель предполагает возможность многократного повторения цикла кристаллизации и существования промежуточной камеры, позволяет объяснить последовательность изменения морфологии и дефектно-примесного состава кристаллов, а также совокупность конституционного и популяционного многообразия алмаза из различных геологических объектов.

Ключевые слова: алмаз; кристалл; кристаллогенез; месторождение; ИК-спектроскопия; фотолюминесценция

Введение. Алмаз уникален разнообразием стабильных дефектов кристаллической структуры (ДКС) [18, 6]. Неравномерности объемного распределения примесей и ДКС позволяют визуализировать внутреннее строение кристаллов и служат основанием для онтогенетического анализа [4, 21, 22], построения моделей кристаллогенеза [26-28] и генезиса месторождений [23, 35, 39]. Основы онтогенеза алмаза разработаны В.В.Бескровановым [2], он предложил схему эволюции (цикл кристаллизации) формы кристалла алмаза при снижении пересыщения среды по углероду, выделил три этапа роста, деструктивный этап растворения и регрессивный – образования кристаллов в оболочке. На первом этапе кристаллы растут по нормальному механизму, на втором – по тангенциальному, с контрастной зональностью, на третьем этапе продолжается рост по тангенциальному механизму, формируются плоскогранные октаэдры. Материалом этого исследования были октаэдрические кристаллы месторождений Якутской алмазоносной провинции (ЯАП). В месторождениях Архангельской алмазоносной провинции (ААП) и Урала морфологическое и конституционное разнообразие кристаллов шире, для объяснения этого многообразия необходимо дальнейшее развитие онтогенетического анализа. За прошедшие 20 лет накоплен большой фактический материал [1, 3, 8], достигнут существенный прогресс в изучении структурных особенностей [5, 10] и регионального типоморфизма алмаза [10, 12, 40], эволюции морфологии кристаллов при росте и растворении [25, 34], состава среды алмазообразования [7, 17, 38], природы различных ДКС [5, 13, 36] и закономерностей их трансформации [19]. Однако, многие аспекты анатомии, морфологического и конституционного разнообразия кристаллов алмаза [16, 23, 24] остаются необъясненными в рамках существующих моделей алмазообразования и формирования кимберлитовых тел [16, 31]. Поэтому актуальна задача выявления общих закономерностей распределения ДКС в объеме кристаллов алмаза и определения механизмов трансформации ДКС в природных процессах. Только с учетом этих закономерностей можно проводить генетическую интерпретацию результатов исследования алмаза. Полученные за 20 лет результаты требуют доработки ставших классическими представлений о росте кристаллов алмаза в природе.

Постановка проблемы. Для использования дефектов кристаллической структуры в алмазе в качестве индикатора кристаллогенеза и для разработки на их основе модели кристаллогенеза

алмаза, учитывающей закономерности ростовой эволюции, термической истории и морфологического разнообразия, необходимо решить ряд задач: проанализировать результаты изучения представительных коллекций алмаза из алмазоносных объектов Урала, месторождений ААП и ЯАП; определить закономерности зонально-секториального распределения ДКС в кристаллах разных морфологических типов; выявить особенности кристаллов, образовавшихся на разных этапах кристаллогенеза; провести комплексный анализ конституционного и популяционного разнообразия алмаза в различных объектах.

Методология. Базовые методы исследования – инфракрасная (ИК) абсорбционная спектроскопия (ИКС) и фотолюминесцентная (ФЛ) спектроскопия, оптическая и катодолюминесцентная (КЛ) микроскопия. Спектры ИК-поглощения регистрировались на Фурье-спектрометре VERTEX-70 (Bruker) с микроскопом Hyperion2000. Спектры ФЛ регистрировались на спектрометрах Horiba FL-3, InVia (Renishaw). Изображения КЛ и SEI получены на SEM CamScan MX2500 S в ИЦ ВСЕГЕИ.

В ходе работы проанализированы полученные автором и опубликованные в открытых источниках данные по более чем 15000 кристаллов алмаза из основных коренных и россыпных месторождений ЯАП, ААП и различных алмазоносных объектов Урала. Был исследован алмаз геологических коллекций и продукция текущей добычи АК «АЛРОСА», ООО «АЛРОСА-НЮРБА», ОАО «Севералмаз», ОАО «Алмазы Анабара» месторождений Удачная, Ахал, Интернациональная, Мир, Дачная, Ботуобинская, Нюрбинская, Комсомольская, Сытыканская, Краснопресненская, Заполярная, месторождения им. М.В.Ломоносова – трубок Карпинского-I, II, Архангельская, Снегурочка (коллекции ГФ МГУ); кристаллы аллювиальных россыпей Красновишерского (АР), Александровского и Горнозаводского района месторождения Рассольнинская депрессия (РД) (коллекции ВСЕГЕИ, музея Горного университета, ООО «Пермгеологодобыча»); кристаллы россыпи Ичетью и различных алмазоносных объектов Бразилии (коллекции ИГ Коми НЦ УрО РАН); пластины, выпиленные из кристаллов месторождений Мир, Удачная, Айхал, Ботуобинская, месторождения им. М.В.Ломоносова, россыпей Анабаро-Оленекского междуречья (АОМ), Тимана, Урала.

Обсуждение. Известна многолетняя дискуссия о природе додекаэдроидов уральского типа – возникают ли они при росте кристаллов или являются продуктом растворения. Парадокс этой дискуссии в том, что ростовые поверхности кристаллов алмаза часто криволинейные [30], но не они определяют форму образовавшихся индивидов. Наблюдаемые криволинейные поверхности есть результат растворения [25]. Идеальная форма кристалла природного алмаза – полиэдр, ограниченный плоскостями $\{111\}$. Однако, реальные кристаллы растут не только гранями $\{111\}$, но и субпараллельными $\{100\}$ поверхностями которые проявляются в КЛ-зональности (рис.1). Кристаллы кубического габитуса не имеют плоских граней, поэтому правильнее их называть кубоидами [17, 30]. Формирование кристаллов алмаза происходит по двум механизмам роста – нормальному поверхностям кубоида и тангенциальному граней октаэдра. Пирамиды роста $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ в алмазе четко разделяются и идентифицируются по форме зональности. В кристаллах, сложенных

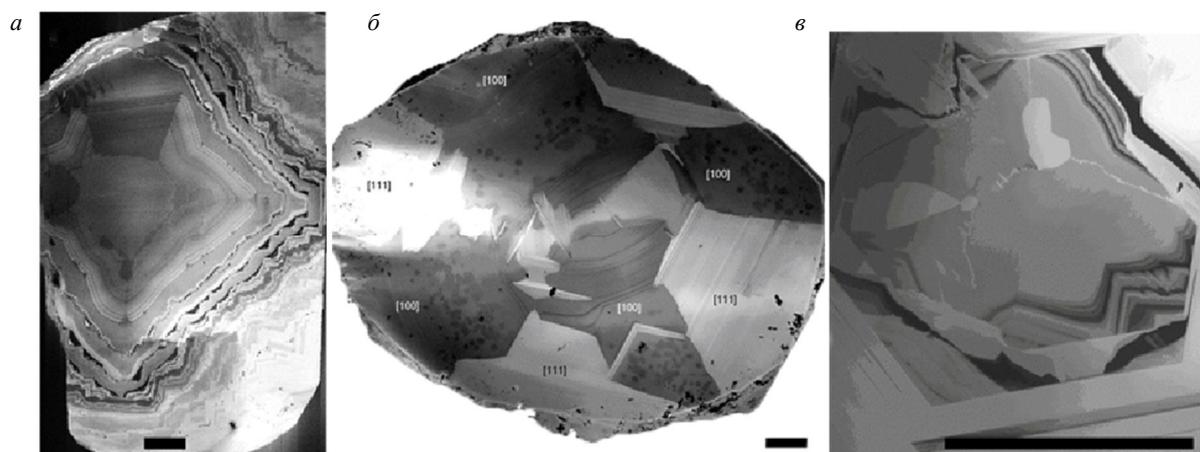


Рис.1. Проявление в катодолюминесценции зональных и секториальных неоднородностей в кристаллах с пирамидами $\langle 100 \rangle$ из аллювиальных россыпей Красновишерского района АР (а, б) и россыпи Ичетью (в). Ориентация пластин близка к $\{100\}$; размер масштабной линейки 0,3 мм

пирамидами $\langle 100 \rangle$, зональные неоднородности имеют волнистый (рис. 1, *a, в*), в пределе – концентрический вид (рис. 1, *б*). В объеме октаэдрических кристаллов зональные неоднородности имеют вид плоско-параллельных слоев. Зональные неоднородности чаще всего сопровождаются вариациями концентрации азота N_{tot} , которые определяют различие зон по концентрации азотно-вакансионных оптически активных центров (ОАЦ).

Для понимания морфологии кристаллов и объяснения их спектроскопических особенностей очень важен этап смены ростовых габитусных форм – переограничения кубоида в октаэдр [17, 31]. Анатомия кристаллов с зонами переограничения показана во многих работах [12, 17, 30]. Морфология кристаллов на этом этапе описывается обычно как «антискелетный октаэдр» [29]; относительная площадь грани при такой интерпретации определяется соотношением нормальной и тангенциальной компонент скорости роста. Детальное изучение таких кристаллов показывает, что их морфология обусловлена ростом по регенерационному механизму. Ключевой особенностью регенерационного механизма является отсутствие стадии зарождения слоя: грани растут от существующих поверхностей [15]. По диапазону пересыщения регенерационный рост занимает промежуточное положение между нормальным и тангенциальным. Регенерационный рост соответствует началу формирования плоскогранного полиэдра и прекращается после формирования выпуклого полиэдра. При начале регенерационного переограничения кубоида покрываются ступеньками $\{111\}$, формирующими квадратные углубления. На кубоидах и сильно растворенных кристаллах эти скульптуры обычно интерпретируются как фигуры травления [20]. На растворенных кристаллах участки регенерационного роста визуализируются КЛ как «редутовидные» неоднородности. Эффект переограничения резко снижает возможность выявления ростовых форм на кристалле с помощью гониометрии. Только на основании изучения конституционных особенностей кристаллов алмаза можно заключить, какие поверхности являются индивидуальными гранями, а какие – их микроступенчатыми комбинациями. Для объяснения ростовых неоднородностей, морфологии и спектроскопических особенностей нужно рассматривать независимый этап цикла кристаллизации с регенерационным механизмом роста.

На первом этапе роста кристаллов алмаза при высоком пересыщении происходит самый быстрый рост по нормальному механизму (компонента скорости по нормали V_{100}^\perp), образуются поверхности субпараллельные $\{100\}$ (рис. 2, *a, б*). Динамической формой роста на этом этапе яв-

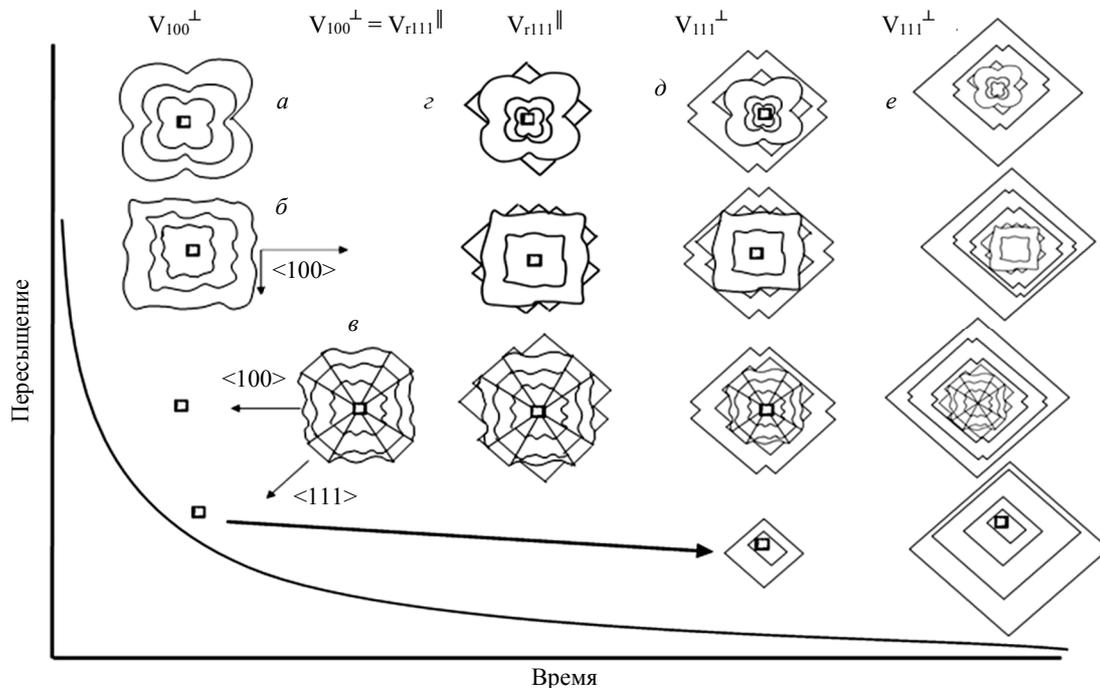


Рис. 2. Изменение зональности кристалла алмаза в цикле кристаллизации в зависимости от доминирующего механизма роста (компоненты скорости роста, определяющие форму кристалла): *a* – нормальный механизм, концентрическая зональность; *б* – нормальный механизм, волнистая зональность; *в* – совместный рост по нормальному и регенерационному механизму; *z* – регенерационное переограничение; *д*, *е* – тангенциальный рост

ляется скелетный кубоид. Самая ранняя динамическая форма роста никогда не соответствует поверхности реальных кристаллов. Кривизна ростовой поверхности зависит от нескольких факторов (температуры, давления, состава среды) и определяет облик кристалла в диапазоне от близкого к гексаэдру до сферокристалла. На фоне сильной дефектности структуры и захвата множества включений может происходить расщепление кристалла и формирование балласоподобных кристаллов. Первый этап ростового цикла самый короткий, только в течение этого этапа могут зарождаться кристаллы алмаза [2]. Центральные, очень напряженные, области выявляются при детальном исследовании во всех кристаллах, но они могут быть не различимы визуально при минералогическом изучении.

На следующем этапе начинается регенерационный рост – тангенциальное нарастание граней со скоростью V_{111}^{\parallel} от существующих поверхностей (рис.2, з, д). Скорость такого роста ниже нормального ($V_{111}^{\parallel} \ll V_{100}^{\perp}$), однако при снижении пересыщения скорости могут быть близки ($V_{111}^{\parallel} = V_{100}^{\perp}$), в этом случае вырастают кристаллы смешанного габитуса (рис.3, в). Поэтому совместный рост пирамид $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ следует рассматривать не как одновременную реализацию нормального и тангенциального, но как реализацию нормального и регенерационного механизма. При продолжении тангенциального регенерационного роста кристалл переогранивается в октаэдр (рис.2, е).

При дальнейшем снижении пересыщения нормальный рост прекращается ($V_{100}^{\perp} = 0$), начинается регенерационное переограничение за счет тангенциального роста граней $\{111\}$. Лимитирующей стадией тангенциального механизма роста является двумерное зародышеобразование [15]. Исходя из анализа внутреннего строения кристаллов и общих моделей кинетики кристаллизации, можно утверждать, что при условиях, соответствующих реализации каждого механизма, компоненты скорости $V_{100}^{\perp} \gg V_{111}^{\parallel} \gg V_{111}^{\perp}$ отличаются на порядки. Нормальный механизм роста обуславливает захват растущей поверхностью субмикронных включений, синхронные зоны тангенциального роста таких включений не содержат. Поэтому наличие субмикронных включений является не только основанием для изучения среды кристаллизации [17, 38], но и индикатором ростового механизма.

При тангенциальном росте в той же среде кристаллы захватывают крупные мономинеральные включения, но остаются свободными от субмикронных включений. Известна закономерность трансформации азотных ДКС в последовательности: одиночный замещающий атом $C \rightarrow$ пара

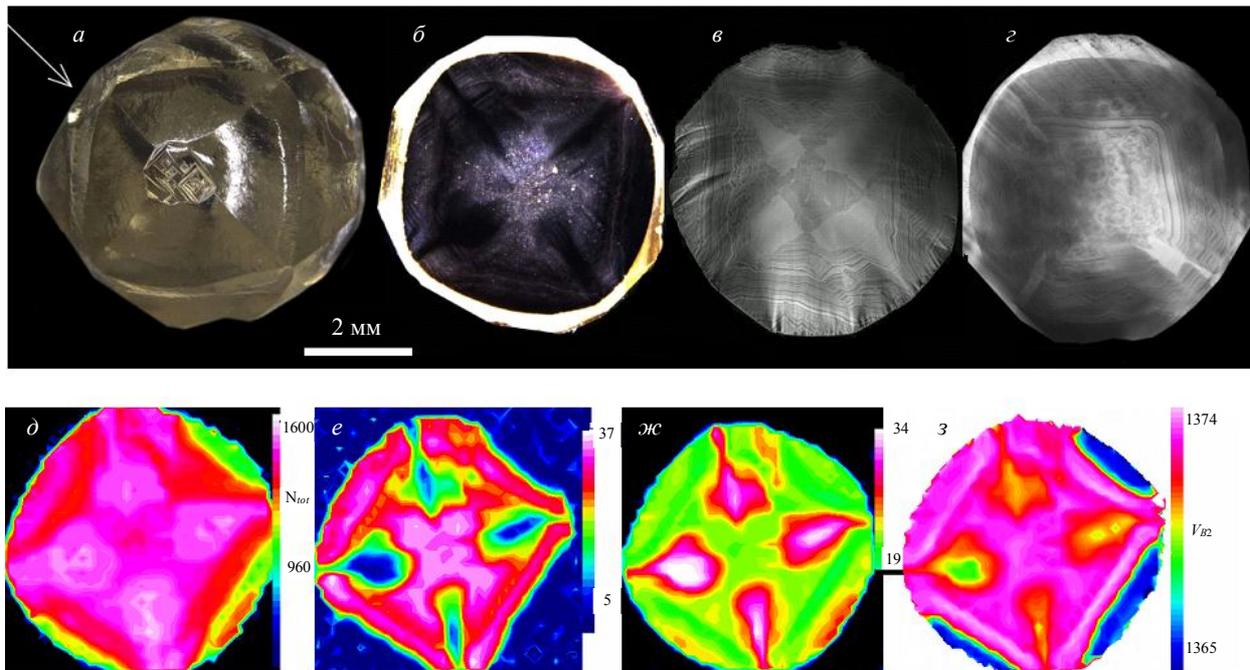


Рис.3. Кристалл 123-76 смешанного габитуса: а – общий вид, стрелкой показан реликт грани октаэдра; б – темнопольное изображение пластины сечения $\{100\}$ толщины 0,71 мм, светлые участки насыщены микровключениями; в-г – КЛ-изображение пластины с двух сторон; д-з – максимальные и минимальные значения параметров: д – карты распределения N_{tot} ; е – a_{3107} ; жс – a_{B2} ; з – V_{B2}

замещающих атомов $A \rightarrow$ четыре замещающих атома и вакансии $B1$ [19]. Длительность этапов отражается на степени трансформации $A \rightarrow B$ в соответствующих зонах. В зонах кристаллов, выросших на этапах нормального и регенерационного роста, зональность по степени трансформации $A \rightarrow B$ не выявляется, они имеют общую термическую историю. На первом и втором этапах скорость роста большая, но длительность этапов недостаточна для трансформации на стадии $A \rightarrow B1$. На длительном этапе медленного тангенциального роста успевает протекать трансформация $A \rightarrow B1$, и выявляется зональность по доле азота в форме ДКС $B1$ (N_{BS}). Поэтому даже в одном кристалле степень агрегации азота может быть постоянной в зонах нормального механизма роста и уменьшаться к периферии в зонах тангенциального роста.

Ключевое отличие кристаллов природного алмаза от синтетического [34] и кристаллов многих других минералов [4] заключается в том, что тангенциальный рост происходит только гранями $\{111\}$. Поверхности кубоида в природном алмазе росли по нормальному механизму, скорость которого намного выше тангенциального [15]. В зависимости от продолжительности этапов роста по нормальному и тангенциальному механизмам, этапов растворения и последующей регенерации морфология и габитус кристалла меняются в широких пределах.

Ростовые неоднородности в кристаллах могут быть дефектно-примесными: зональными и секториальными, либо связанными с разориентировкой структуры (ориентационными). Исследованные кристаллы с ориентационными неоднородностями в большинстве случаев имеют высокую концентрацию азота (N_{tot}) и долю азота в форме ДКС $B1$ (N_{BS}), коэффициент поглощения N_3/VH (a_{3107}) и полосы $B2$ (a_{B2}). Эти данные подтверждают связь высокой дефектности структуры и ростового расщепления кристаллов [37]. Типичный пример секториальных неоднородностей – кристаллы смешанного габитуса (рис.3, а). В центральной части таких индивидов выявляются секторы $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ (рис.3, б-з).

Для секторов $\langle 111 \rangle$ характерна тонкая прямолинейная зональность, а для секторов $\langle 100 \rangle$ – волнистые зоны. В секторах зональность по N_{tot} , N_{BS} и a_{3107} не выявляется. В секторах $\langle 100 \rangle$ локализованы субмикронные включения. На периферии доминирует зональность ступенек $\{111\}$. Образец 123-76 (рис.3) позволяет продемонстрировать несколько общих для кристаллов смешанного габитуса закономерностей: обратную зависимость между распределением a_{3107} и a_{B2} (рис.3, е, ж), диспропорционирование a_{3107} и N_{tot} (рис.3, д), смену механизма роста на завершающей стадии формирования кристалла (рис.3, в, з), локализацию включений в пирамидах $\langle 100 \rangle$, однородность секторов по N_{tot} и V_{B2} (рис.3, з).

Площадки ориентации $\{111\}$ образовывались на последнем этапе роста кристалла и соответствуют быстрому регенерационному переограничению с образованием переходных форм кубоид-ромбодекаэдр-октаэдр. В некоторых кристаллах зональные неоднородности связаны с многократным чередованием зон с нормальным и регенерационным ростом. Для кристаллов октаэдрического габитуса характерна прямолинейная зональность $\{111\}$ по всем определяемым ИКС параметрам, незакономерное изменение N_{tot} , снижение N_{BS} к периферии кристаллов [1].

Последней, но редко реализуемой стадией роста кристаллов является образование внешней зоны с C -дефектами – оболочки. Оболочка обычно имеет желтый цвет за счет поглощения C -дефектов, но в некоторых случаях бесцветна, выделяется по характерному рельефу. Для этой зоны типичны включения карбонатов, нормальный механизм роста или совместный рост участков по нормальному и регенерационному механизму. В этом случае нормальный механизм обеспечивает появление разнонаправленных положительных форм рельефа, а отрицательные формы зарастают по регенерационному механизму. Оболочка может возникать на кристаллах всех морфологических типов и с разной термической историей. В ней выявляются только дефекты A и C , их ионизованные и вакансионные аналоги $H3$, NV (575 нм), NV^- (638 нм), $H2$. На границе между центральной зоной и оболочкой иногда выделяется узкая зона с повышенным значением a_{3107} .

В ходе постростовых процессов кристаллы подвергаются естественному отжигу, пластической деформации и облучению. При пластической деформации кристаллов в лабораторных условиях формируются двойниковые субиндивиды [36]. Их наличие в кристаллах алмаза с характерным рельефом (деформационной штриховкой) подтверждается рентгено-дифракционными исследованиями [41]. Отдельные, соответствующие деформационной штриховке, слои секут весь кристалл, они отчетливо наблюдаются в КЛ и ФЛ [14]. В исследованных кристаллах, как и в описанных в

литературе, плоскости пластической деформации пересекают весь кристалл, но никогда не ограничиваются внутренними зонами. Деформационная штриховка наблюдается только на растворенных кристаллах алмаза, а на плоских гранях октаэдров наблюдаются линии, декорированные отрицательными обратно-ориентированными тригональными скульптурами. При некотором растворении ребер октаэдров на кривогранных поверхностях начинают появляться ступеньки, являющиеся продолжением декорированных тригонами линий.

Естественный постростовой отжиг разной температуры и длительности усложняет первичные ростовые неоднородности. Самая простая термическая история соответствует последней ростовой стадии – возникновению оболочки. Оболочка содержит дефекты A , C и их вакансионные аналоги в заряженном и нейтральном состоянии [42]. С первичными азотно-водородными ДКС связаны полосы $1353, 1374 \text{ см}^{-1}$. Большинство кубоидов имеют более сложную ростовую и постростовую историю, так как в них появляются центры $N_3, N_3/H$. При дальнейшей отжиговой трансформации в этих кристаллах появляются дефект $B1$ и его вакансионный аналог $H4, B2$ и предшествующие ему многоатомные комплексы, водородсодержащий ДКС с линией 926 нм . Параллельно развивается многообразие Ni -содержащих ДКС, активных преимущественно в ФЛ. Ni -содержащие центры могут изменять кинетику трансформации азотных и собственных ДКС, дополнительно контрастируя с неоднородностью. При повышении доли центров $B1$ в результате естественного отжига происходит образование специфических ОАЦ, выявляемых в ФЛ как линии 537 и 575 нм , 660 и 700 нм . Дальнейшее взаимодействие указанных ДКС с дислокациями, двойникование приводит к возникновению ОАЦ, не образующихся иными путями. Последней стадией возникновения и преобразования ДКС является облучение в коренной породе или продуктах ее переработки.

Выявление следов пластической деформации важно для анализа генезиса кристаллов, поскольку деформация возможна только в твердой породе [36, 41]. Большинство кристаллов, подвергнутых пластической деформации, имеют признаки растворения и травления, в том числе в стационарной гетерофазной среде. Эти условия соответствуют параметрам промежуточной камеры в условиях метастабильности алмаза. В остывшем флюидонасыщенном субстрате промежуточной камеры кристаллы деформировались, растворялись, их рост далее не возобновлялся. Большинство исследованных кристаллов с признаками растворения имеют визуализируемые КЛ-линии деформационных плоскостей скольжения, секущие весь кристалл. Случаи плоскостей скольжения, ограниченных внутренними зонами в кристаллах, не выявлены. Полученные результаты свидетельствуют о генетической взаимосвязи пластической деформации и растворения. Пластическая деформация происходила на последней стадии кристаллогенеза, после которой рост кристаллов не возобновлялся, оболочка не образовывалась.

Таким образом, в кристаллах алмаза ростовые ориентационные, зональные и секториальные неоднородности сохраняются, признаки перекристаллизации и постростовой диффузионной гомогенизации не выявляются. Нормальный или тангенциальный механизм роста является базовым отличием кристаллов, обуславливающим особенности их морфологии, примесного и дефектного состава. Пирамиды $\langle 100 \rangle$ захватывают больше водорода и никеля, субмикронные включения, что определяет затем вид спектров ФЛ, характеристики спектров ИКС. При тангенциальном росте пирамид $\langle 111 \rangle$ захватываются преимущественно крупные мономинеральные включения. Ростовое диспропорционирование азотных ДКС и водородсодержащего центра N_3/H между пирамидами роста $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ отмечается как при их совместном росте, так и при последовательной смене.

В коренных месторождениях может присутствовать несколько однородных по комплексу признаков групп – популяций [12]. Популяции различаются по диапазону концентраций ДКС, доминирующим особенностям морфологии и термической истории кристаллов. Октаэдрические кристаллы находятся в подчиненном количестве в большинстве кимберлитовых трубок Якутской и Архангельской алмазодобывающих провинций [1, 9, 10] и месторождениях других регионов [8, 16, 28]. По сравнению с остальными месторождениями кимберлитовые трубки Мир, Интернациональная, Дачная уникальны преобладанием кристаллов октаэдрического габитуса и отсутствием кубоидов [1, 9]. Распределение N_{tot} в алмазе этих месторождений имеет близкий к нормальному (гауссовому) характер распределения, т.е. определяется в основном одним фактором (рис.4, *a*), что является признаком одной популяции. Распределение a_{3107} имеет логнормальный вид (рис.4, *b*), мультипликативная природа логнормального распределения соответствует сложному составу и многостадийности формирования центра N_3/H .

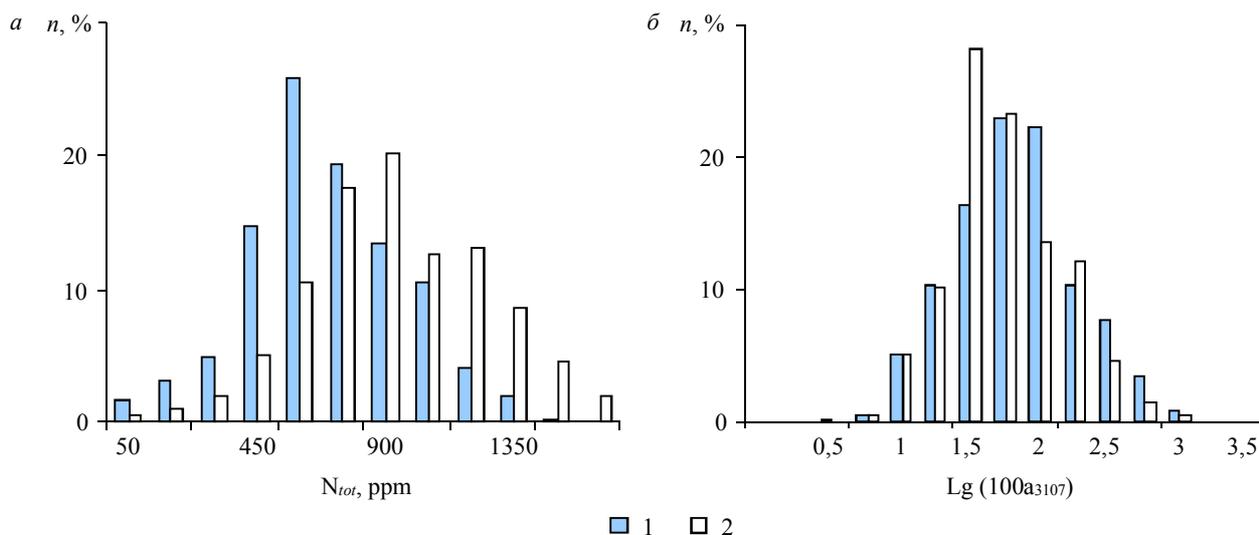


Рис.4. Распределение по N_{tot} (а) в линейных и a_{3107} (б) в полулогарифмических координатах кристаллов трубок Дачная (486 шт.) и Интернациональная (199 шт.)
 1 – Дачная; 2 – Интернациональная

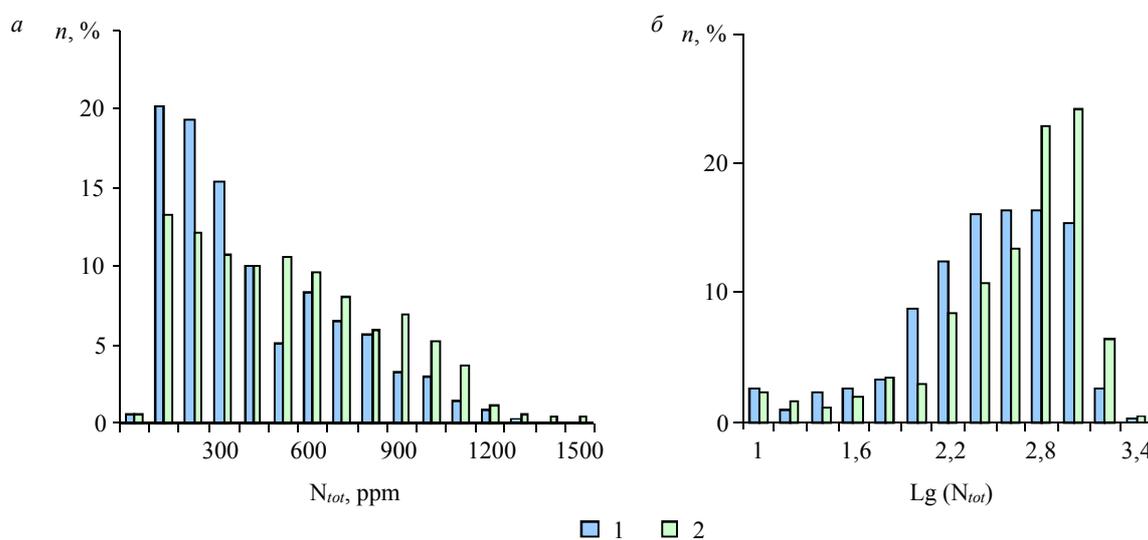


Рис.5. Распределение по N_{tot} в линейных (а) и полулогарифмических (б) координатах кристаллов трубок Удачная (337 шт.) и Заполярная (420 шт.)
 1 – Удачная; 2 – Заполярная

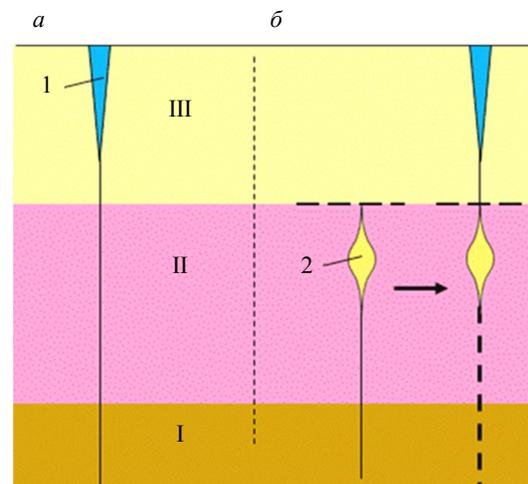
В месторождениях Алакит-Мархинского и Далдынского кимберлитовых полей, с разнообразием морфологических типов алмаза, распределение N_{tot} имеет логнормальный характер (рис.5, а), что соответствует совокупности популяций алмаза разных этапов кристаллизации. Поскольку разнообразие морфологических типов предполагает большую долю кристаллов с пирамидами $\langle 100 \rangle$, в этих выборках закономерно выше модальное значение a_{3107} [11] (рис.5, б).

Алмаз месторождения имени М.В.Ломоносова значительно отличается от кристаллов других коренных месторождений России и мира [10]: в нем около 15 % кубоидов и производных форм растворения. Большинство таких кристаллов имеет желтый цвет за счет низкотемпературных С-дефектов. Кристаллы по морфологическим особенностям разделяются на три группы, которые можно сопоставить популяциям: I – октаэдры и октаэдрюиды, уплощенные тригонтриоктаэдрюиды; II – додекаэдрюиды уральского типа; III – кубоиды и тетрагексаэдрюиды. Это разделение основано не только на морфологических отличиях, но в основном обусловлено особенностями механизма роста и термической истории. Кристаллы трех выделенных популяций, во-первых, росли в различных условиях, во-вторых, отличаются своей постростовой историей, степенью

пластической деформации и растворения. В Западном Приуралье геологические алмазоносные объекты разделяются на два типа – современные аллювиальные россыпи (АР) и палеодепрессии (туффизитовые объекты) [32, 33]. Для изучения объектов второго типа в работе исследован алмаз месторождения Рассольнинская депрессия (РД). Несмотря на доминирование сильно растворенных уральских кристаллов в объектах обоих типов, алмаз АР отличается высокой долей кубоидов, сильным механическим износом, набором основных ДКС. Среди образцов АР обнаружены кристаллы с высокой концентрацией азота, близкие по морфологии к V-VII разновидности Орлова. Распределение алмаза РД по N_{tot} и N_{BS} близко к нормальному, что является признаком одной популяции. Таким образом, по характеру распределения концентрации азотных дефектов, морфологической близости алмаз РД принадлежит к одной популяции и происходит из одного коренного источника.

Из проведенных исследований следуют положения, налагающие ограничения на модель кристаллогенеза и формирования коренных месторождений алмаза [16, 31]: для популяции кристаллов, образовавшихся в одних условиях, характерен нормальный характер распределения концентрации азота; кубоиды и кристаллы смешанного габитуса, образовавшиеся на первом этапе кристаллогенеза, всегда подвергаются переограниению; время и температура естественного отжига кристаллов кубического габитуса минимальны, кубоиды образуются на последней стадии кристаллогенеза; в анатомии кристаллов никогда не выявляются зоны, соответствующие форме додекаэдроидов уральского типа; возможна множественность циклов кристаллизации; растворение кристаллов часто происходит в стационарных условиях в гетерофазной системе; существует генетическая связь между пластической деформацией и растворением кристаллов, растворение происходит после пластической деформации кристаллов; после пластической деформации не происходит рост кристаллов; в кимберлитовой трубке вместе могут находиться растворенные кристаллы с простой термической историей и слабо растворенные кристаллы, подвергнутые длительному естественному отжигу.

Приведенные положения показывают, что в реальных системах общая схема кристаллогенеза осложняется следующими обстоятельствами: многократной сменой условий с повторением кристаллогенеза по общему циклу кристаллизации [2]; вытекающими из этого отличиями температуры и длительности постростового отжига; прерыванием кристаллогенеза и изменением рт-параметров с частичным затвердеванием среды.



Выделяя мантийный и кимберлитовый этап кристаллогенеза, можно утверждать, что рост кристаллов происходит на первом, а растворение – на втором: в анатомии кристаллов не обнаруживаются формы, соответствующие додекаэдроидам растворения, а оболочка нарастает только на ростовые поверхности, но не на поверхности растворения.

Все приведенные ограничения согласуются с формированием кимберлитовых тел в рамках модели движения замкнутой трещины [41] с возможностью ее остановки на реологических границах и формированием промежуточной камеры, общая схема, объединяющая эти аспекты, представлена на рис.6. В самом простом случае после активации кимберлитобразования часть расплава с алмазом, выросшем в одном цикле кристаллизации, начинает быстро подниматься к поверхности, формируя кимберлитовые тела. В этом случае в объекте доминирует одна популяция, а растворение и пластическая деформация кристаллов минимальны (рис.6, а).

Рис.6. Формирование кимберлитового тела с промежуточной камерой как основа морфологического разнообразия и особенностей термической истории кристаллов: а – быстрый подъем протокимберлитового расплава с формированием кимберлитовой трубки; б – задержка подъема протокимберлитового расплава с формированием промежуточной камеры, активация выноса кимберлита флюидом и следующей порцией расплава

1 – кимберлитовое тело; 2 – промежуточная камера

I – область стабильности алмаза; II – область метастабильности алмаза, в которой происходит пластическая деформация и растворение кристаллов; III – область формирования трубок взрыва

Примером объектов с одной доминирующей популяцией являются трубки Мир и Интернациональная. Эти тела уникальны сохранностью и качеством кристаллов, относительной простотой их анатомии, однородностью спектроскопических характеристик. В более сложном случае протокимберлитовый расплав содержит несколько популяций алмаза, разделенных по времени или глубине образования. Примерами могут служить тела Алакит-Мархинского и Далдынского полей, в которых морфологическое разнообразие кристаллов сопровождается широким диапазоном их модельной температуры [12].

При подъеме порции протокимберлитового расплава возможна временная остановка с формированием промежуточной камеры, в которой расплав остывает и застывает (рис.6, б), при этом часть кристаллов деформируется и растворяется. Примером таких объектов является алмаз трубки Заполярная, месторождения им. М.В.Ломоносова. При последующей активации следующая порция флюида или несущего неизмененный алмаз протокимберлитового расплава приводит к дополнительному деформированию и растворению кристаллов перед выносом на поверхность. Давление и температура на этом этапе недостаточны для роста кристаллов. Усложнение схемы с введением нескольких популяций, образованных на разных циклах кристаллизации, и существование промежуточной камеры позволяет объяснить морфологическое разнообразие кристаллов и широкий диапазон концентраций ДКС и термической истории. В более сложных случаях диапазоны параметров и морфологического разнообразия отдельных популяций перекрываются. По-видимому, таким источникам соответствуют кристаллы россыпей Анабаро-Оленекского междуречья и Западного Приуралья.

Таким образом, предлагаемая модель на основе возможности многократного повторения цикла кристаллизации и существования промежуточной камеры, позволяет объяснить последовательность изменения морфологии и дефектно-примесного состава кристаллов и совокупность конституционного и популяционного многообразия алмаза из различных геологических объектов.

Заключение. Установлено, что базовым отличием кристаллов алмаза является преобладание в них пирамид, выросших по нормальному либо тангенциальному механизму: доминирующий механизм определяет особенности морфологии, примесного и дефектного составов кристаллов. Пирамиды <100> захватывают больше водорода и никеля, субмикронные включения, что определяет затем вид спектров ФЛ, характеристики спектров ИКС. При тангенциальном росте пирамид <111> захватываются преимущественно крупные мономинеральные включения. На стадии смены габитусных форм происходит быстрое переограничение кристаллов с ростом по регенерационному механизму: это явление объясняет отсутствие кубоидов со сложной термической историей. На основании изучения и систематизации конституционного и популяционного разнообразия алмаза разработана модель кристаллогенеза алмаза. Эта модель учитывает совокупность наблюдаемых особенностей анатомии, термической истории, морфологии кристаллов алмаза из различных геологических объектов. Перспективным направлением дальнейших исследований является выявление условий реализации нормального механизма роста алмаза как соответствующего первому ключевому этапу алмазообразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Атлас коренных месторождений алмаза Якутской алмазоносной провинции / С.И.Костровицкий, З.В.Специус, Д.А.Яковлев и др. Мирный: АПРОСА, 2015. 480 с.
2. Бескрованов В.В. Онтогенез алмаза. Новосибирск: Наука, 2000. 264 с.
3. Богуш И.Н. Опико-спектроскопические свойства алмазов как критерии прогнозирования их коренных месторождений: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Якутск: Институт геологии алмаза и благородных металлов Сибирского отделения Российской академии наук, 2004. 20 с.
4. Бродская Р.Л. Онтогенический анализ на микро- и наноуровне минеральных индивидов и агрегатов для реставрации условий рудобразования и оценки технологических свойств минерального сырья / Р.Л.Бродская, Ю.Б.Марин // Записки Горного института. 2016. Т. 219. С. 369-376. DOI: 10.18454/PMI.2016.3.369
5. Елисеев А.П. Оптически активные никелевые центры в алмазах: спектроскопия, строение, взаимная трансформация, пространственное распределение: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Новосибирск: Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, 2009. 41 с.
6. Жатнуев Н.С. Трансмантийные (интрателлурические) флюиды: новая модель плюмов и плюмового магматизма // Геология и геофизика. 2016. Т. 57. №. 8. С. 1445-1454. DOI: 10.15372/GiG20160802

7. Зедгенизов Д.А. Состав и эволюция среды кристаллизации волокнистых алмазов литосферной мантии Сибирской платформы: Автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. Новосибирск: Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, 2011. 35 с.
8. Зинченко В.Н. Морфология алмазов кимберлитовых трубок поля Катока (Ангола) // Записки Российского минералогического общества. 2007. Т. 136. № 6. С. 91-102.
9. Зинчук Н.Н. Типоморфизм алмазов Сибирской платформы / Н.Н.Зинчук, В.И.Коптиль. М.: Недра, 2003. 603 с.
10. Криулина Г.Ю. Конституционные характеристики алмаза из месторождений Архангельской и Якутской алмазонасных провинций: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М.: Московский государственный университет, 2012. 24 с.
11. Морфология и дефектно-примесный состав алмазов трубки «Заполярная» / С.В.Вяткин, Г.Ю.Криулина, В.К.Гаранин и др. // Вестник Московского государственного университета. Серия 4. Геология. 2021. № 1. С. 99-109.
12. Хачатрян Г.К. Азот и водород в алмазах мира как индикаторы их генезиса и критерии прогноза и поисков коренных алмазных месторождений: Автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. М.: Центральный научно-исследовательский геолого-разведочный институт цветных и благородных металлов, 2016. 48 с.
13. Ширяев А.А. Дефекты и микровключения в алмазах как индикаторы условий кристаллообразования и постростовых изменений: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М.: Московский государственный университет, 2013. 41 с.
14. Cathodoluminescence of Natural, Plastically Deformed Pink Diamonds / E.Gaillou, J.E.Post, T.Rose, J.E.Butler // *Microscopy and Microanalysis*. 2012. Vol. 18. Iss. 6. P. 1292-1302. DOI: 10.1017/S1431927612013542
15. Chernov A.A. Crystal growth science between the centuries // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2001. Vol. 12. P. 437-449. DOI: 10.1023/A:1011839431276
16. Diamonds: crustal distribution and formation processes in time and space and an integrated deposit model / J.J.Gurney, H.H.Helmstaedt, A.P.Le Roex et al. // *Economic Geology*. 2005. Vol. 100. P. 143-177. DOI:10.5382/AV100.07
17. Directional chemical variations in diamonds showing octahedral following cuboid growth / D.A.Zedgenizov, B.Harte, V.S.Shatsky et al. // *Contributions Mineralogy Petrology*. 2006. Vol. 151. P. 45-57. DOI: 10.1007/s00410-005-0044-5
18. Dishler B. Handbook of spectral lines in diamond. Springer, 2012. Vol. 1. 467 p. DOI: 10.1007/978-3-642-22215-3
19. Dobrinets I.A. HPHT – Treated Diamonds : Diamonds Forever / I.A.Dobrinets, V.G.Vins, A.M.Zaitsev. Springer, 2013. Vol. 181. 257 p. DOI: 10.1007/978-3-642-37490-6
20. Fedortchouk Y. Diamond resorption: link to metasomatic events in the mantle or record of magmatic fluid in kimberlitic magma? / Y.Fedortchouk, Zhihai Zhang // *The Canadian Mineralogist*. 2011. Vol. 49. Iss. 3. P. 707-719. DOI: 10.3749/canmin.49.3.707
21. Garnet and zircon geochronology of the Paleoproterozoic Kuru-Vaara eclogites, northern Belomorian Province, Fennoscandian Shield / A.E.Melnik, S.G.Skublov, D.Rubatto et al. // *Precambrian Research*. 2021. Vol. 353. № 106014. DOI: 10.1016/j.precamres.2020.106014
22. Gulbin Y.L. Modeling of mineral parageneses and thermobarometry of metavolcanic rocks of the Ruker Group in the Southern Prince Charles Mountains, East Antarctica / Y.L.Gulbin, E.V.Mikhalsky // *Geology of Ore Deposits*. 2020. Vol. 62. P. 584-598. DOI: 10.1134/S1075701520070053
23. Kaminsky F.V. Characteristics of nitrogen and other impurities in diamond, as revealed by infrared absorption data / F.V.Kaminsky, G.K.Khachatryan // *Canadian Mineralogist*. 2001. Vol. 39. № 6. P. 1733-1745. DOI: 10.2113/gscanmin.39.6.1733
24. Kaminsky F.V. The relationship between the distribution of nitrogen impurity centres in diamond crystals and their internal structure and mechanism of growth / F.V.Kaminsky, G.K.Khachatryan // *Lithos*. 2004. Vol. 77. Iss. 1-4. P. 255-271. DOI: 10.1016/j.lithos.2004.04.035
25. Khokhryakov F. The evolution of diamond morphology in the process of dissolution: Experimental data / A.F.Khokhryakov, Y.N.Palyanov // *American Mineralogist*. 2007. Vol. 92. № 5-6. P. 909-917. DOI: 10.2138/am.2007.2342
26. Levashova E.V. Distribution of Trace Elements Controlled by Sector and Growth Zonings in Zircon from Feldspathic Pegmatites (Ilmen Mountains, the Southern Urals) / E.V.Levashova, S.G.Skublov, V.A.Popov // *Geosciences*. 2021. Vol. 11. Iss. 1. № 7. DOI: 10.3390/geosciences11010007
27. Machevariani M.M. Complex characteristic of Zircon from Granitoids of the Verkhneurmisky Massif (Amur region) / M.M.Machevariani, A.V.Alekseenko, J.Bech // *Minerals*. 2021. Vol. 11. Iss. 11. № 86. DOI: 10.3390/min11010086
28. Mendelssohn M.J. Morphological Characteristics of Diamond Populations in Relation to Temperature-Dependent Growth and Dissolution Rates / M.J.Mendelssohn, H.J.Milledge // *International Geology Review*. 1995. Vol. 37. Iss. 4. P. 285-312. DOI: 10.1080/00206819509465405
29. Mironov V.P. Pyramids <001> and <011> in natural diamond // XVI International conference on luminescence and laser physics devoted to the 100th anniversary of Irkutsk State University, 2-7 July, 2018, Arshan, Russia. AIP Conference Proceedings. 2019. Vol. 2069. Iss. 1. № 040006. DOI: 10.1063/1.5089849
30. μ -FTIR mapping: Distribution of impurities in different types of diamond growth / D.Howell, C.J.O'Neill, K.J.Grant et al. // *Diamond and Related Materials*. 2012. Vol. 29. P. 29-36. DOI: 10.1016/j.diamond.2012.06.003
31. Navon O. Diamond formation in the Earth's mantle // *Proceedings of the 7th International Kimberlite Conference*, 11-17 April, 1998, Cape Town, South Africa. Red Roof Design, 1999. P. 584-604.
32. Nefedov Y.V. Occurrence Regularities of Nitrogen Defects in the Ural Type Crystal Diamonds from Different Regions / Y.V.Nefedov, Y.V.Klepikov // *Key Engineering Materials*. 2018. Vol. 769. P. 201-206. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.769.201
33. Nefedov Y.V. The study of the ontogenesis of crystals of the Ural type diamonds by the method of IR-spectrometry / Y.V.Nefedov, O.E.Kochneva, G.Heide // *International Scientific and Technical Youth Conference «Perspective Materials of Construction and Medical Purpose»* 26-30 November, 2018, Tomsk, Russian Federation. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. Vol. 511. № 012041. DOI: 10.1088/1757-899X/511/1/012041
34. Palyanov Yu.N. Experimental modeling of mantle diamond-forming processes / Yu.N.Palyanov, A.G.Sokol, N.V.Sobolev // *Russian Geology and Geophysics*. 2005. Vol. 46. № 12. P. 1271-1284.
35. Pashkevich M.A. Reutilization prospects of diamond clay tailings at the Lomonosov mine, Northwestern Russia / M.A.Pashkevich, A.V.Alekseenko // *Minerals*. 2020. Vol. 10. Iss. 6. № 517. DOI: 10.3390/min10060517
36. Quantitative characterization of plastic deformation of single diamond crystals: A high pressure high temperature (HPHT) experimental deformation study combined with electron backscatter diffraction (EBSD) / D.Howell, S.Piazolo, D.P.Dobson et al. // *Diamond Related Materials*. 2012. Vol. 30. P. 20-30. DOI: 10.1016/j.diamond.2012.09.003

37. Radial mosaic internal structure of rounded diamond crystals from alluvial placers of Siberian platform / A.L.Ragozin, D.A.Zedgenizov, K.E.Kuper, V.S.Shatsky // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2016. Vol. 110. P. 861-875. DOI: [10.1007/s00710-016-0456-0](https://doi.org/10.1007/s00710-016-0456-0)
38. The Compositional Peculiarities of Microinclusions in Diamonds from the Lomonosov Deposit (Arkhangelsk Province) / G.Y.Kriulina, A.V.Iskrina, D.A.Zedgenizov et al. // Geochemistry International. 2019. Vol. 57. P. 973-980. DOI: [10.1134/S0016702919090052](https://doi.org/10.1134/S0016702919090052)
39. The morphological characteristics of diamonds from the Ekati property, Northwest Territories, Canada / J.J.Gurney, P.R.Hildebrand, J.A.Carlson et al. // Lithos. 2004. Vol. 77. Iss. 1-4. P. 21-38. DOI: [10.1016/j.lithos.2004.04.033](https://doi.org/10.1016/j.lithos.2004.04.033)
40. Типоморфические характеристики уральских алмазов (по данным ИК-спектроскопии) / Е.Н.Федорова, А.М.Логвинова, Л.И.Лукьянова, Н.В.Соболев // Russian Geology and Geophysics. 2013. Vol. 54. Iss. 12. P. 1458-1470. DOI: [10.1016/j.rgg.2013.10.013](https://doi.org/10.1016/j.rgg.2013.10.013)
41. Titkov S. Plastic deformation of natural diamonds by twinning: the evidence from X-ray diffraction studies / S.Titkov, S.Krivovichev, N.Organova // Mineralogical Magazine. 2012. Vol. 76. Iss. 1. P. 143-149. DOI: [10.1180/minmag.2012.076.1.143](https://doi.org/10.1180/minmag.2012.076.1.143)
42. Zaitsev A.M. Optical Properties of Diamond: Data Handbook. Springer, 2001. 502 p. DOI: [10.1007/978-3-662-04548-0](https://doi.org/10.1007/978-3-662-04548-0)

Автор **Е.А.Васильев**, канд. геол.-минерал. наук, ведущий инженер, Vasilev_EA@pers.spmi.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2216-0956> (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия).

Статья поступила в редакцию 10.06.2021.

Статья принята к публикации 27.07.2021.