

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

DOI: 10.30695/zrmo/2018.1474.9

© Д. члены *Е. А. ВАСИЛЬЕВ*,* *И. В. КЛЕПИКОВ*,** *А. В. АНТОНОВ*****ОКРУГЛЫЕ КРИСТАЛЛЫ АЛМАЗА
СО СМЕШАННЫМ МЕХАНИЗМОМ РОСТА ИЗ РОССЫПЕЙ
КРАСНОВИШЕРСКОГО РАЙОНА (ПРИУРАЛЬЕ)*** *Санкт-Петербургский горный университет, 199106, Санкт-Петербург, 21-я линия, 2;*
*e-mail: simphy12@mail.ru*** *ВСЕГЕИ, 199106, Санкт-Петербург, Средний пр., 74*

Проведено исследование внутреннего строения и спектроскопических характеристик двух округлых кристаллов алмаза с реликтами граней куба из современных аллювиальных отложений Красновишерского района Урала. Доля азота в форме *В1* дефектов в этих кристаллах достигает 70 %. Два исследованных индивида представляют два типа кристаллов алмаза: с совместным и с последовательно сменяющимся ростом граней куба и октаэдра. Показано, что у кристалла с последовательной сменой механизма роста температура образования кубической зоны была выше, чем температура роста октаэдрических зон. Наличие нескольких границ растворения с последующей регенерацией в кристалле показывает, что растворение происходило в условиях термодинамической устойчивости алмазов, а не было постгенетическим.

Ключевые слова: алмаз, Урал, морфология, внутреннее строение, ИК-спектроскопия, фотолюминесценция, смешанный механизм роста.

E. A. VASILIEV*,* *I. V. KLEPIKOV*,** *A. V. ANTONOV ROUNDED DIAMOND
CRYSTALS WITH MIXED GROWTH MECHANISM FROM ALLUVIAL PLACERS
OF THE KRASNOVISHERSKY DISTRICT, THE URALS*** *Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia*** *VSEGEI, Saint Petersburg, Russia*

Internal structure and spectroscopic characteristics were studied for two rounded diamond crystals with relicts of cube faces from contemporary alluvial placers of the Krasnovishersky district (the Urals). The share of nitrogen in form of *В1* defects in these crystals reaches 70 %. These two stones represent two types of diamond: one with a joint and another with successively changing growth of cube and octahedron faces. The relatively joint development of faces of a cube and an octahedron at different stages determined the change from a cube to a skeleton cube and a cuboctahedron. It is shown that in the crystal with a successive change of the growth mechanism, the growth temperature of the cubic zone was higher than temperature of the octahedral zones growth. The peripheral part of both crystals is composed of flat zones with a tangential growth along the common direction of the {100} faces. The growth temperature at this stage has decreased, as follows from the distribution of the «platelets» size. The presence of several dissolution boundaries with subsequent regeneration in the crystal shows that dissolution occurred at the threshold of the thermodynamic stability of a diamond.

Key words: diamond, the Urals, morphology, internal structure, FTIR, photoluminescence, mixed-habit growth.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее мы сообщали краткие результаты исследования кристаллов алмаза из современных аллювиальных россыпей Красновишерского района Урала (Васильев и др., 2017). В этой коллекции отмечено 12 % кристаллов с реликтами граней куба, а у части таких кристаллов доля азота в форме *VI* дефектов достигает 70 %. Кристаллы кубического габитуса при растворении приобретают кривогранные формы — кубоиды по А. А. Кухаренко (1955). При значительном растворении такие кристаллы переходят в округлые додекаэдры-тетрагексаэдры, но на поверхности часто остаются реликты исходных граней куба (Khokhryakov et al., 2007), по которым и можно судить об исходной форме этих кристаллов. Однако на основании только морфологии таких кристаллов нельзя определить, является ли данный кристалл истинным кубом, т. е. продуктом роста граней {100} или кристаллом с совместным ростом граней {100} и {111} (Howel et al., 2013). Замечательной особенностью части исследованных кристаллов является высокая концентрация азота в форме дефектов *VI*, что свидетельствует об их высокой модельной температуре (Taylor et al., 1990). Кристаллы такого типа не укладываются в классификацию Ю. Л. Орлова (1973) — по спектроскопическим характеристикам они относятся к первой разновидности, а по внутреннему строению и морфологическим особенностям — скорее, ко второй или третьей. Вторая разновидность Ю. Л. Орлова включает кристаллы кубического облика, чаще всего желтого цвета за счет дефектов *C* — одиночных атомов азота, самой низкотемпературной формой азотных дефектов, третья разновидность включает серые или бесцветные кубоиды. В целом кристаллы с реликтами граней куба с высокотемпературными *VI* дефектами (высокой степенью агрегации азота) — весьма редкие индивиды. Ниже мы приводим результаты исследования анатомии и спектроскопических особенностей двух кристаллов с реликтами граней куба, с максимальной степенью агрегации азота, раскрывающих два предельных случая возможного строения таких индивидов.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБРАЗЦЫ

Использованные методики регистрации и интерпретации спектров поглощения в ИК диапазоне, регистрации спектров фотолюминесценции (ФЛ) изложены ранее (Васильев и др., 2017). Спектры поглощения в видимом диапазоне регистрировали на спектрометре Shimadzu-UV2550. Анатомию кристаллов визуализировали черно-белой катодолюминесценцией на сканирующем электронном микроскопе CamScan MX2500 S. Фотографии ФЛ пластин при разных условиях УФ возбуждения получили на микроскопе Leica M205. Для детального исследования по результатам предварительного исследования и после распиловки 25 кристаллов с реликтами граней куба были выбраны два образца. Это, во-первых, кристаллы с максимальной степенью агрегации азота, во-вторых, с двумя предельными случаями возможного внутреннего строения. Через центр кристаллов по сечению (100), а для кристалла 123-76 и по сечению (110) были вырезаны и отполированы плоскопараллельные пластины толщиной 0.65 мм, которые и стали объектами детального изучения. Для

кристалла 123-76 по сечению (110) была выпиlena клиновидная пластина с утонением до 30 мкм для более детального выявления неоднородностей в распределении дефектов между синхронными секторами куба и октаэдра. Вследствие округлой формы позиционирование кристаллов было затруднено и ориентация изготовленных пластин несколько отличалась от выбранного сечения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ: МОРФОЛОГИЯ, ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ, ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

Обр. 123-76 — это желтовато-коричневый прозрачный кристалл массой 278 мг, изометричный равномерно растворенный тетрагексаэдр с шестью реликтами граней куба, покрытыми тетрагональными ямками, и двумя реликтами граней октаэдра с тригональными ямками травления (рис. 1, *a*). Как будет показано ниже, эти морфологические особенности кристалла объясняются его сложным зонально-секториальным внутренним строением.

В центральной части кристалла наблюдаются секторы роста граней куба и октаэдра (рис. 1, *б, в*). Для секторов роста граней октаэдра характерна тонкая прямолинейная зональность, а для секторов роста куба — волнистые зоны. В средней части кристалла пирамиды роста граней куба начинают преобладать — доминируют слоистые волнистые зоны с общей кубической ориентацией.

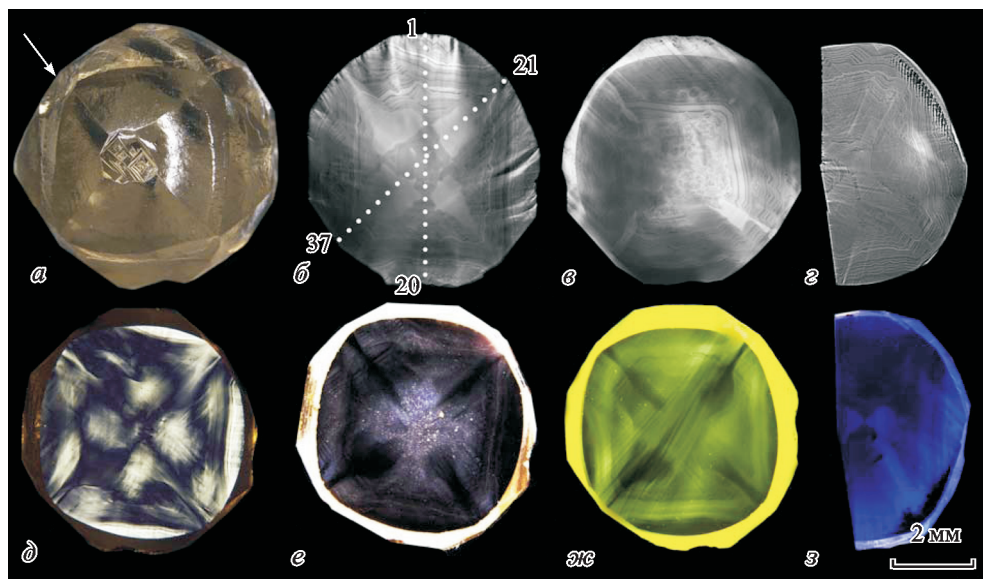


Рис. 1. Кристалл 123-76 с реликтами граней куба и октаэдра.

a — общий вид, реликт грани октаэдра показан *стрелкой*; *б, в* — КЛ изображение пластины сечения (100) с двух сторон, вынесены профили измерения ИК-спектров; *г* — КЛ изображение пластины сечения (110); *д* — аномальное дву-преломление; *е* — темнопольное изображение; *жс* — распределение зеленой ФЛ систем *S1, S2, S3*; *з* — распределение ФЛ системы *N3*.

Fig. 1. Crystal 123-76 with relics of cubic and octahedron faces: *a* — general view, relic of the octahedron face marked by arrow; *б, в* — CL image of plate (100), with FTIR profiles; *г* — CL image of plate (110); *д* — anomalous birefringence; *е* — dark-field image; *жс* — distribution of green PL of *S1, S2, S3* systems; *з* — distribution of *N3* luminescence.

Результаты исследования ИК поглощения пластины 123-76 и 122-76

Data on the IR absorption on plates 123-76 and 122-76 along profiles <100> and <111>

| № | N _{tot} , ppm | N _{B1} , % | a_{B2} , см ⁻¹ | ν_{B2} , см ⁻¹ | a_{3107} , см ⁻¹ | № | N _{tot} , ppm | N _{B1} , % | a_{B2} , см ⁻¹ | ν_{B2} , см ⁻¹ | a_{3107} , см ⁻¹ |
|---|------------------------|---------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----|------------------------|---------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Пластина 123-76: точки 1—20 по профилю в направлении <100>, 21—38 в направлении <111> | | | | | | | | | | | |
| 1 | 860 | 67 | 20.4 | 1364.9 | 1.1 | 20 | 988 | 67 | 24.4 | 1365.2 | 0.4 |
| 2 | 1263 | 67 | 19.2 | 1373.7 | 8.4 | 21 | 1396 | 67 | 24.8 | 1372.7 | 22.5 |
| 3 | 1285 | 67 | 20.3 | 1374.1 | 24.0 | 22 | 1392 | 66 | 28.6 | 1371.4 | 11.3 |
| 4 | 1318 | 67 | 21.6 | 1373.1 | 25.3 | 23 | 1460 | 66 | 33.3 | 1370.8 | 4.5 |
| 5 | 1295 | 67 | 22.0 | 1373.0 | 26.5 | 24 | 1485 | 66 | 34.4 | 1371.0 | 5.4 |
| 6 | 1320 | 67 | 21.1 | 1373.8 | 28.7 | 25 | 1466 | 66 | 32.1 | 1371.3 | 13.7 |
| 7 | 1325 | 67 | 21.2 | 1373.6 | 27.9 | 26 | 1431 | 66 | 29.0 | 1371.8 | 19.9 |
| 8 | 1329 | 67 | 21.5 | 1374.0 | 37.9 | 27 | 1378 | 67 | 23.6 | 1373.2 | 30.8 |
| 9 | 1319 | 67 | 21.4 | 1373.7 | 37.2 | 28 | 1337 | 67 | 21.9 | 1373.8 | 35.3 |
| 10 | 1325 | 67 | 21.3 | 1374.0 | 34.3 | 29 | 1336 | 67 | 21.8 | 1373.8 | 0.0 |
| 11 | 1333 | 67 | 21.4 | 1373.7 | 35.0 | 30 | 1326 | 67 | 21.4 | 1374.0 | 34.7 |
| 12 | 1353 | 67 | 21.5 | 1373.7 | 34.6 | 31 | 1347 | 67 | 23.2 | 1373.4 | 30.0 |
| 13 | 1363 | 67 | 22.1 | 1373.9 | 34.5 | 32 | 1438 | 66 | 29.2 | 1371.8 | 17.2 |
| 14 | 1349 | 67 | 23.1 | 1373.2 | 30.2 | 33 | 1492 | 66 | 34.0 | 1370.7 | 9.8 |
| 15 | 1356 | 67 | 22.2 | 1373.6 | 30.0 | 34 | 1469 | 66 | 34.8 | 1370.7 | 7.0 |
| 16 | 1329 | 67 | 21.3 | 1373.8 | 30.0 | 35 | 1429 | 66 | 28.8 | 1371.6 | 11.0 |
| 17 | 1314 | 67 | 21.6 | 1373.6 | 26.1 | 36 | 1379 | 67 | 24.8 | 1372.4 | 18.6 |
| 18 | 1260 | 67 | 18.6 | 1374.5 | 30.0 | 37 | 1393 | 67 | 23.4 | 1373.6 | 18.0 |
| 19 | 1183 | 67 | 17.6 | 1372.3 | 18.6 | | | | | | |
| Пластина 122-76: точки 1—21 по профилю в направлении <111>, 22—40 в направлении <100> | | | | | | | | | | | |
| 1 | 868 | 48 | 8.6 | 1372.5 | 12.9 | 21 | 680 | 44 | 5.8 | 1376.2 | 12.2 |
| 2 | 962 | 48 | 13.0 | 1371.5 | 8.8 | 22 | 755 | 42 | 6.6 | 1374.3 | 11.3 |
| 3 | 990 | 51 | 18.3 | 1368.8 | 2.9 | 23 | 758 | 42 | 7.3 | 1374.1 | 10.6 |
| 4 | 901 | 48 | 14.4 | 1369.0 | 4.6 | 24 | 797 | 43 | 9.4 | 1372.0 | 7.8 |
| 5 | 866 | 47 | 13.0 | 1369.0 | 5.4 | 25 | 725 | 44 | 12.6 | 1368.0 | 2.1 |
| 6 | 854 | 48 | 16.3 | 1368.0 | 1.8 | 26 | 821 | 48 | 16.8 | 1367.3 | 0.8 |
| 7 | 849 | 48 | 17.1 | 1367.8 | 0.9 | 27 | 816 | 48 | 15.7 | 1367.1 | 1.5 |
| 8 | 804 | 48 | 16.5 | 1367.3 | 0.8 | 28 | 819 | 49 | 16.4 | 1366.3 | 1.6 |

| № | N_{tot} , ppm | N_{B1} , % | a_{B2} , см ⁻¹ | ν_{B2} , см ⁻¹ | a_{3107} , см ⁻¹ | № | N_{tot} , ppm | N_{B1} , % | a_{B2} , см ⁻¹ | ν_{B2} , см ⁻¹ | a_{3107} , см ⁻¹ |
|--|------------------------|--------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----|------------------------|--------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Пластина 123-76: точки 1—20 по профилю в направлении $\langle 100 \rangle$, 21—38 в направлении $\langle 111 \rangle$ | | | | | | | | | | | |
| 9 | 807 | 48 | 15.9 | 1367.1 | 1.3 | 29 | 854 | 50 | 17.7 | 1366.6 | 1.9 |
| 10 | 870 | 50 | 17.4 | 1367.0 | 1.5 | 30 | 848 | 50 | 17.6 | 1366.6 | 1.1 |
| 11 | 878 | 50 | 17.7 | 1367.0 | 1.4 | 31 | 825 | 49 | 16.5 | 1367.1 | 1.4 |
| 12 | 838 | 50 | 17.9 | 1366.0 | 0.9 | 32 | 814 | 48 | 17.4 | 1367.0 | 0.3 |
| 13 | 826 | 49 | 15.2 | 1366.7 | 2.3 | 33 | 805 | 47 | 16.0 | 1367.6 | 1.0 |
| 14 | 769 | 47 | 14.4 | 1367.0 | 1.7 | 34 | 831 | 46 | 13.8 | 1369.5 | 3.2 |
| 15 | 851 | 49 | 18.0 | 1367.2 | 0.5 | 35 | 885 | 46 | 12.6 | 1371.2 | 5.7 |
| 16 | 891 | 49 | 16.2 | 1368.5 | 2.7 | 36 | 881 | 43 | 9.1 | 1374.7 | 12.2 |
| 17 | 816 | 44 | 10.1 | 1372.0 | 7.3 | 37 | 827 | 42 | 6.3 | 1377.4 | 16.8 |
| 18 | 835 | 44 | 8.3 | 1373.5 | 10.5 | 38 | 809 | 41 | 6.1 | 1377.3 | 16.3 |
| 19 | 860 | 44 | 7.3 | 1373.7 | 12.9 | 39 | 756 | 41 | 5.8 | 1376.8 | 13.8 |
| 20 | 827 | 42 | 7.0 | 1375.7 | 13.4 | 40 | 594 | 43 | 6.4 | 1370.9 | 4.8 |

ровкой, пирамиды октаэдра сужаются или вовсе выклиниваются. Отмечается неравномерное развитие пирамид октаэдра — только две достигают поверхности кристалла. В секторах роста граней куба локализуется множество субмикронных включений, хорошо видимых в темнопольном изображении (рис. 1, е), что придает этим зонам более темную окраску и в целом влияет на цвет кристалла. Диагностировать включения методами КР- и ИК-спектроскопии не удалось.

На периферии кристалла доминирует зубчатая зональность — многочисленные треугольные выступы ориентации $\{111\}$ в направлении роста пирамиды куба сменяют криволинейную кубическую зональность. Во внешней части кристалла и секторах $\{111\}$ не наблюдается микровключений, зеленая люминесценция очень слабая (рис. 1, ж). Распределение ФЛ системы $N3$ по объему кристалла весьма равномерное, в октаэдрических секторах интенсивность несколько выше (рис. 1, з).

Этот индивид обладает необычными для кристаллов смешанного роста и кубоидов значениями доли дефекта $B1$ — 66—67 % по всему объему кристалла, при общей концентрации азота N_{tot} от 860 ppm во внешней зигзагообразной октаэдрической зоне до 1490 ppm в пирамиде октаэдра (центральная часть кристалла). В секторах роста граней октаэдра концентрация азота систематически выше, чем в синхронных им секторах куба (см. таблицу). Коэффициент поглощения полосы 3107 см⁻¹ (a_{3107}) азотно-водородного дефекта (Goss et al., 2014) в этом кристалле достигает 38 см⁻¹ при спектральном разрешении 2 см⁻¹ (рис. 2). Известно, что в кристаллах смешанного габитуса в кубических секторах поглощение полосы 3107 см⁻¹ может быть намного выше, чем в октаэдри-

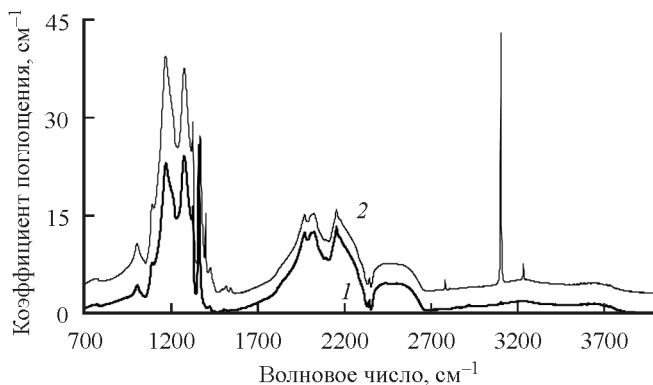


Рис. 2. Спектры ИК поглощения внешней октаэдрической зоны (1) и кубического сектора (2) кристалла 123-76.

Fig. 2. FTIR spectra of outer octahedral zone (1), and the cubic sector (2) of the crystal 123-76.

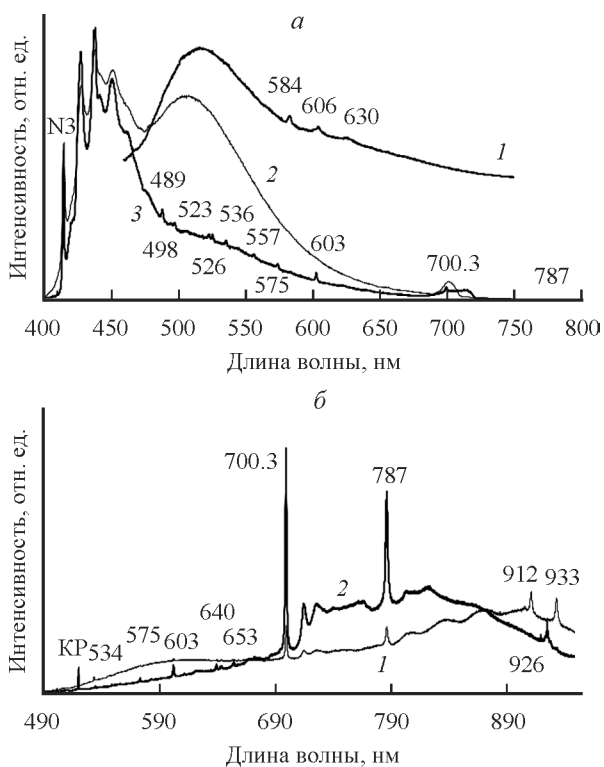


Рис. 3. Спектры ФЛ кристалла 123-76.

a — возбуждение 450 нм (1); возбуждение 350 нм (2); возбуждение 350 нм (3) ($T = -196$ °C); *б* — при возбуждении 488 нм ($T = -196$ °C): 1 — сектор октаэдра, 2 — сектор куба.

Fig. 3. PL spectra of the crystal 123-76: *a* — excitations: 450 nm (1); 350 nm (2); 350 nm (3) ($T = -196$ °C); *б* — under excitation 488 nm ($T = -196$ °C): 1 — octahedron sector, 2 — cubic sector.

ческих (Rondeau et al., 2004). В этом кристалле разительные отличия по a_{3107} имеют внешняя октаэдрическая зона и сектор куба. В секторах октаэдра a_{3107} систематически меньше, чем в синхронных им участках секторов куба (соответственно 5 и 20 см^{-1}). Исследование клиновидной пластины показало, что минимальное значение a_{3107} в октаэдрическом секторе составило 1.5 см^{-1} , максимальное значение a_{3107} в кубическом секторе достигает 61 см^{-1} . Значительное перекрытие пирамид роста граней куба и октаэдра в объеме плоскопараллельной пластины (рис. 1, б, в) приводит к тому, что коэффициент поглощения в секторах октаэдра завышен относительно истинного значения. Еще одной особенностью спектров этого кристалла является смещение пика *B2*-дефекта. Во внешней октаэдрической части кристалла максимум полосы *B2* находится около 1365 см^{-1} , в зонах куба в интервале 1373—1374 см^{-1} , а в секторе октаэдра в интервале 1370—1372 см^{-1} (рис. 2). Известно, что положение максимума полосы *B2* определяется линейными дефектами «platelets» — меньшим значениям волнового числа соответствуют более крупные дефекты (Speich et al., 2017).

Окраска этого кристалла обусловлена системой *N3*, коэффициент поглощения в максимуме бесфононной линии в объеме кристалла составляет 7.6 см^{-1} , одинаковый у пирамид роста граней октаэдра и куба, а в приповерхностной части снижается до 4.6 см^{-1} . На спектрах ФЛ при возбуждении источником с длиной волны 350 нм (при 23 °С) регистрируется система ФЛ *N3* и широкая полоса *S* дефектов; при –196 °С на спектрах появляются пики 489, 498, 523, 526, 536, 557, 575, 603, 700.3, 787 нм (рис. 3, а). При возбуждении источником с длиной волны 450 нм (при 23 °С) помимо широкой зеленой полосы появляется пик 584 нм с повторениями 606 и 630 нм.

При возбуждении источником с длиной волны 488 нм (при –196 °С) интенсивность полос 700.3 и 787 нм в секторе куба на 3 порядка сильнее, чем в секторе октаэдра (рис. 3, б). В секторах октаэдра регистрируются линии 912, 933 нм, в секторах куба — полоса с максимумом 926 нм.

Обр. 122-76 — прозрачный кристалл массой 158 мг со сложной морфологией растворения. Это искаженный додекаэдроид с двумя реликтами граней куба, на его поверхности есть дисковидные фигуры травления (рис. 4, а).

Внутреннее строение этого кристалла раскрывает как смену механизмов, так и дискретность роста. В ядре кристалла присутствуют розетковидные включения. В центральной части кристалла видна прямолинейная зональность тангенциального роста граней октаэдра, которая затем сменяется криволинейными поверхностями пирамид роста граней куба (рис. 4, б). Во внешней части кристалла, как и в образце 123-76, появляется зубчатая зональность ориентации {111}.

Центральное октаэдрическое ядро имеет максимальные значения концентрации азота на уровне 800—890 ppm, доля азота в форме *B1* 47—50 %, a_{3107} на уровне 0.3—1.5 см^{-1} . Промежуточная кубическая зона с криволинейной зональностью не отличается по концентрации азота и доле азота в форме *B1* дефектов, но a_{3107} в ней возрастает до 16 см^{-1} . Внешняя зона характеризуется пониженной общей концентрацией азота и слегка пониженной долей азота в форме дефектов *B1* (300—500 ppm, 33—35 %), а также низким значением a_{3107} и смещением полосы *B2* в сторону уменьшения волновых чисел (1364—1366 см^{-1}). В приповерхностной части кристалла с зубчатой зональностью (точки 41 и 42 на рис. 4, б) резко снижается концентрация азота и a_{3107} . В этом кристалле октаэдрические и кубические секторы/зоны имеют явные отличия

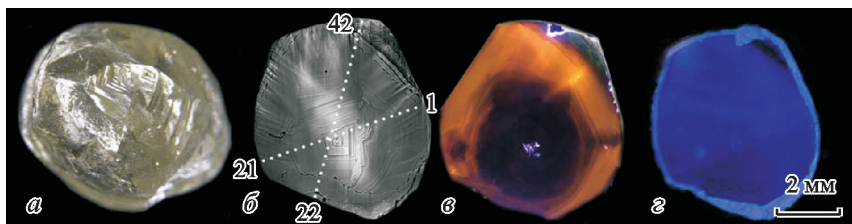


Рис. 4. Изображения кристалла 122-76 с реликтами граней куба.

a — общий вид; *б* — КЛ пластины сечения (100); *в* — распределение желтой и зеленой систем ФЛ; *г* — распределение ФЛ системы *N3*.

Fig. 4. Images of the crystal 122-76 with relics of cubic faces: *a* — general view; *б* — CL image of the section (100) plate; *в* — distribution of yellow and green luminescence; *г* — distribution of *N3* luminescence.

по концентрации активного в ИК поглощении водорода и положению максимума полосы *B2*. В промежуточной кубической части a_{3107} достигает значения 16 см^{-1} , а положение максимума *B2* доходит до 1377.5 см^{-1} , тогда как в центре кристалла эти параметры составляют $0\text{—}2$ и $1366\text{—}1368 \text{ см}^{-1}$ соответственно.

Спектры ФЛ этого кристалла похожи на спектры образца 123-76 (рис. 5). Внутренняя октаэдрическая часть имеет относительно слабую ФЛ, выделяются полосы 912, 933 нм. Полосы 700.3, 787 нм в октаэдрической части на три порядка слабее, чем в кубической, и, возможно, являются отблесками люминесценции кубической зоны. В кубической зоне регистрируются полосы 603, 640, 926 нм (рис. 5). Во внешней октаэдрической зоне — сильная ФЛ систем *H3* (приурочена к зеленым зубцам на рис. 4, *в*), *GRI*, отмечены пики 552, 587, 636, 662 нм (рис. 5). Коэффициент поглощения системы *N3* в этом кристалле около 2.5 см^{-1} . При возбуждении источником с длиной волны 405 нм видно, что распределение интенсивности системы *N3* по кристаллу равномерное, темнее внешняя октаэдрическая зона (рис. 4, *в*). Желтая ФЛ намного интенсивнее в кубической зоне (рис. 4, *г*).

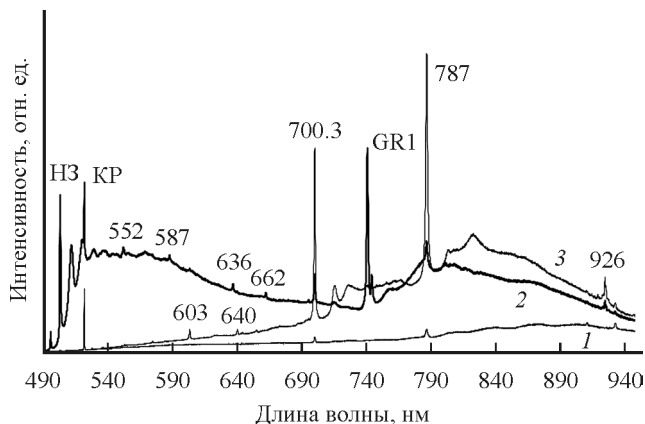


Рис. 5. Спектры ФЛ кристалла 123-76 при возбуждении источником с длиной волны 488 нм ($T = -196 \text{ }^\circ\text{C}$):

1 — центральная октаэдрическая зона; *2* — средняя криволинейная зона; *3* — внешняя октаэдрическая зона.

Fig. 5. PL spectra of the crystal 123-76 under 488 nm excitation ($T = -196 \text{ }^\circ\text{C}$): *1* — central octahedral zone; *2* — middle curvilinear zone; *3* — outer octahedral zone.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Среди работ, посвященных спектроскопии (Khachatryan et al., 2004) и морфологии алмазов Урала, мало информации о кубоидах. В монографии А. А. Кухаренко (1955) отмечено около 1 % кубических алмазов. В работе (Laginhas, 2008) при изучении коллекции около 300 кристаллов из промышленной добычи россыпей ЗАО «Уралалмаз» отмечено 4 % кристаллов с тетрагональными фигурами травления, но эти кристаллы отдельно не рассматривались. В работе (Zezin et al., 1992) показана зональность строения некоторых алмазов Урала, в том числе в статье отмечены кубоиды. Г. И. Шафрановский (2001), Н. Н. Зинчук и В. И. Коптиль (2003) при изучении коллекций Уральских алмазов также отмечали присутствие единичных кубических кристаллов. Исследование анатомии 22 уральских додекаэдроидов (Захарченко и др., 2006) показало их преимущественно октаэдрическую зональность. Описания алмазов со смешанным механизмом роста из Уральских месторождений нам неизвестны.

Распределение центров ФЛ по кубическим и октаэдрическим пирамидам роста в исследованных кристаллах имеет общие особенности: ФЛ системы $N3$ распределена почти однородно; полосы 912, 933 нм наблюдаются в пирамидах роста граней октаэдра; полосы 787, 926, 700.3 нм локализуются в пирамидах с нормальным механизмом роста. Центр $N3$ является, по-видимому, промежуточным дефектом при образовании центров $B1$. Так как образование дефектов $B1$ является постростовым процессом, то и распределение центров $N3$ не связано с механизмом роста. Полосы 912, 933 нм соответствуют, по-видимому, дефекту ростовой природы, но их свойства слабо изучены (Dishler, 2012; Zaitsev, 2001). Полосы 700.3, 787, 926 нм имеют высокую интенсивность в одних и тех же пирамидах роста граней куба, с повышенным содержанием водорода. Связь между их интенсивностью не линейная, их природа пока не известна (Dishler, 2012). Вследствие приуроченности к областям с разным механизмом роста эти полосы в спектрах люминесценции могут быть индикатором анатомических особенностей кристаллов алмаза.

Два изученных индивида раскрывают два крайних случая стадийности роста кристалла алмаза. В обр. 123-76 виден продолжительный совместный рост граней куба и октаэдра — это представитель группы кристаллов смешанного роста — «mixed-habit growth» в англоязычной литературе (Skuzovatov et al., 2017). Второй кристалл интересен последовательной сменой механизмов роста: тангенциальный (октаэдр)-нормальный (кубоид)-тангенциальный. Кристалл с последовательной сменой механизмов роста тоже можно отнести к группе «со смешанным механизмом». Только «смешанность» в данном случае обозначает не параллельность, но последовательность механизмов роста. Кристалл с последовательной сменой от кубической зональности к октаэдрической описан в коллекции Ичетью (Васильев и др., 2017). Вторая примечательная особенность этих кристаллов заключается в высокой степени агрегации азота, что не характерно для кубоидов. Присутствие в затравочной области кристаллов «кубического» алмаза есть одно из положений онтогенической концепции В. В. Бескрованова (2000), и особенность, показанная во многих работах, посвященных алмазообразованию (Haggerty, 1986; Sunagawa, 1990). Условием зародышеобразования является высокое пересыщение по углероду и соответственно высокая скорость роста, образование алмаза с большим количеством структурных нарушений, включений и напряжений. Этот этап не

может длиться долго, поэтому кристаллы на этой стадии не вырастают большими. Исследованные индивиды отличает сильное развитие первой зоны, выросшей при высоком пересыщении. Вторая и третья онтогенетические зоны (по В. В. Бескрованову) в этих кристаллах развиты слабо. Примечательно, что после октаэдрического роста при близких к равновесным условиям может опять наступать этап роста по нормальному механизму с криволинейной зональностью, что указывает на увеличение пересыщения.

Обр. 123-76 примечателен совместным ростом граней куба и октаэдра, а также переходом от кубической зональности к октаэдрической на завершающей стадии роста граней куба. Рост кристалла по смешанному механизму может происходить только в очень стабильных условиях, в узком диапазоне давления, температуры и пересыщения, при одинаковой скорости роста граней октаэдра и граней куба (Sunagawa, 1990). На протяжении периода роста по смешанному механизму в ростовой среде было высокое пересыщение и только в конце произошло его значительное снижение, в результате чего появились и стали увеличиваться грани октаэдра. Распределение «platelets» по кристаллу неравномерно и также имеет отличия между секторами при синхронном росте, но эти различия коррелируют с разницей в концентрации азота в синхронных зонах пирамид роста граней куба и октаэдра, как это показано, например, в работах (Howell et al., 2012a, 2012b). Систематически пониженная концентрация азота в кубических секторах роста относительно синхронных им зон в октаэдрических пирамидах отмечалась в работах (Howell et al., 2012b; Zedgenizov, Harte, 2004).

Обр. 122-76 примечателен переходом от плоскогранного октаэдрического ядра к криволинейному кубическому росту и на завершающей стадии — к зубчатой октаэдрической зональности. Степень агрегации азота в октаэдрическом ядре выше, чем в остальных зонах кристалла. Кубическая часть кристалла, так же как и в обр. 123-76, характеризуется высокой концентрацией активного в ИК поглощении водорода и смещением пика $B2$ в сторону увеличения волновых чисел. Смещение максимума полосы $B2$ в сторону больших волновых чисел показывает на уменьшение размера дефектов. В свою очередь уменьшение размера дефектов является индикатором более высокой температуры — при высокой температуре больше скорость агрегации азота, больше начальное пересыщение по межузельным углеродным атомам и выше концентрация образующихся дефектов $B2$ — «platelets» (Васильев, Софронев, 2007). В этом кристалле выделяются две узкие, темные в КЛ зоны, опоясывающие весь кристалл (рис. 4, б). Видно, что эти зоны секут ростовые поверхности, т.е. маркируют границы растворения. Темная КЛ этих зон связана, по-видимому, с низкой концентрацией в них азота. Поверхность кристалла также есть поверхность растворения, так как сечет ростовые зоны регенерации. Наличие нескольких границ растворения с последующей регенерацией в этом кристалле показывает, что его растворение происходило при условиях термодинамической устойчивости алмазов, но не в результате действия неких постгенетических процессов на глубинах менее 150 км. Постмагматическое растворение кристаллов отмечено в трубке Краснопресненская, 70 % алмазов которой в зоне внедрения долеритового силла имеют признаки растворения (Костровицкий и др., 2016).

Оба описываемых кристалла обладают похожей внешней октаэдрической зоной, в которой по общему направлению пирамид роста граней куба начинается формирование ступенек граней октаэдра. Появление этих ступенек слу-

жит индикатором снижения пресыщения и низкой скорости роста и отвечает переходу к формированию плоскогранных октаэдров (Sunagawa, 1990). Показателем снижения температуры роста кристаллов на этом этапе служит смещение максимума полосы B_2 во внешних зонах, т. е. увеличение среднего размера «platelets» (Васильев, Софронеев, 2007), в них же резко падает концентрация водородно-азотного дефекта с поглощением на 3107 см^{-1} .

ВЫВОДЫ

Полоса 933 нм наблюдается в пирамидах роста граней октаэдра и соответствует, по-видимому, дефекту ростовой природы. Полосы $787, 926, 700.3 \text{ нм}$ локализируются в пирамидах с нормальным механизмом роста. В областях кристалла с тангенциальным ростом систематически ниже концентрация азотно-водородного дефекта. Два исследованных индивида представляют два типа кристаллов: с совместным и с последовательно сменяющимся ростом граней куба и октаэдра. У кристалла $123-76$ с совместным ростом граней куба и октаэдра их относительное развитие на разных стадиях определяло смену облика от куба к скелетному кубу и кубооктаэдру. В кристалле $122-76$ наблюдается смена механизмов роста от тангенциального к нормальному, затем опять к тангенциальному. Эта зональность прослеживается в ИК поглощении, визуализируется КЛ, ФЛ и оптической микроскопией. Распределение размеров «platelets» показывает, что температура роста зоны с нормальным механизмом роста была выше, чем температура роста зон с тангенциальным механизмом роста. Визуализация внутреннего строения исследованных кристаллов показывает отличия пирамид граней куба в них от кубических кристаллов с волокнистым строением.

Периферийная часть обоих кристаллов имеет в сечении «зубчатое» строение, обусловленное развитием плоских поверхностей с тангенциальным механизмом роста по общему направлению граней $\{100\}$. Температура ростовой среды на этом этапе понизилась, что следует из распределения размеров «platelets». Развитие октаэдрических граней соответствует минимальному пресыщению и скорости роста, отвечает переходу к формированию плоскогранных октаэдров. Поверхность такого роста в морфологическом отношении должна быть близка к поверхности с тетрагональными ямками травления. По внешним признакам, по-видимому, сложно отличить тетрагональные ямки, являющиеся продуктом травления от ростовых скульптур, возникающих при смене механизма роста с нормального на тангенциальный ступенчатый.

Наличие нескольких границ растворения с последующей регенерацией в кристалле показывает, что растворение происходило в диапазоне термодинамической устойчивости алмазов, а не было постгенетическим. Высокая степень агрегации азота и соответственно высокая модельная температура являются коренным отличием исследованных кристаллов от близких по морфологии индивидов из россыпей севера Якутской алмазоносной провинции и Архангельской области.

Список литературы

Бескрованов В. В. Онтогенез алмаза. М.: Наука, 1992. 165 с.

Васильев Е. А., Клепиков И. В., Лукьянова Л. И. Сравнение кристаллов алмаза Рассольнинской депрессии и современных аллювиальных россыпей Красновишерского района // ЗРМО. **2018**. № 1. С. 55—68.

Васильев Е. А., Петровский В. А., Козлов А. В., Антонов А. В. Инфракрасная спектроскопия и внутреннее строение алмазов россыпи Ичетью (Средний Тиман, Россия) // ЗРМО. **2017**. № 2. С. 58—72.

Васильев Е. А., Софронеев С. В. Зональность в алмазах кимберлитовой трубки «Мир»: данные ИК-Фурье спектроскопии // ЗРМО. **2007**. № 1. С. 90—101.

Захарченко О. Д., Хачатрян Г. К., Гречишников Д. Н. Алмазы Тимано-Уральского региона. М.: ЦНИГРИ, **2006**. 209 с.

Зинчук Н. Н., Коптиль В. И. Типоморфизм алмазов Сибирской платформы. М.: Недра, **2003**. 603 с.

Костровицкий С. И., Спеццус З. В., Яковлев Д. В., Фон-дер-Флаас Г. С., Суворова Л. Ф., Богущ И. Н. Атлас коренных месторождений алмаза Якутской алмазоносной провинции. Мирный, **2015**. 480 с.

Кухаренко А. А. Алмазы Урала. М.: Госгеолтехиздат, **1955**. 510 с.

Орлов Ю. Л. Минералогия алмаза. М.: Наука, **1973**. 221 с.

Шафрановский Г. И. Новые данные по морфологии алмазов из Красновишерского района // Алмазы и алмазоносность Тимано-Уральского региона. Материалы Всероссийского совещания. Сыктывкар: Геопринт, **2001**. С. 148—149.

References

Beskrovanov V. V. The diamond ontogeny. Novosibirsk: Nauka, **2000**. 165 p. (in Russian).

Dishler B. Handbook of spectral lines in diamond. Springer, **2012**. 467 p.

Goss J. P., Briddon P. R., Hill V., Jones R., Rayson M. J. Identification of the structure of the 3107 cm⁻¹ H-related defect in diamond. *J. Phys.: Condens. Matter*. **2014**. Vol. 26. P. 1—6.

Haggerty S. Diamond genesis in a multiply-constrained model. *Nature*. **1986**. Vol. 320. P. 34—38.

Howell D., O'Neill C. J., Grant K. J., Griffin W. L., Pearson N. J., O'Reilly S. Y. μ -FTIR mapping: Distribution of impurities in different types of diamond growth. *Diam. Relat. Mater*. **2012**. Vol. 29. P. 29—36.

Howell D., O'Neill C. J., Grant K. J., Griffin W. L., O'Reilly S. Y., Pearson N. J., Stern R. A., Stachel T. Platelet development in cuboid diamonds: insights from micro-FTIR mapping. *Contrib. Miner. Petrol*. **2012**. Vol. 164. P. 1011—1025.

Howell D., Griffin W. L., Piazzolo S., Say J. M., Stern R. A., Stachel T., Nasdala L., Rabeau J. R., Pearson N. J., O'Reilly S. Y. A spectroscopic and carbon-isotope study of mixed-habit diamonds: Impurity characteristics and growth environment. *Amer. Miner*. **2013**. Vol. 98. P. 66—77.

Khachatryan G. K., Zinchuk N. N., Koptil V. I., Gurkina G. A., Kharrasov M. K. Study of optically active centers in diamonds from Uralian placers; an attempt to locate their primary deposits. *Russian Geol. Geophys*. **2004**. Vol. 45. N 2. P. 226—234.

Khokhryakov A. F., Pal'yanov Yu. N. The evolution of diamond morphology in the process of dissolution: Experimental data. *Amer. Miner*. **2007**. Vol. 92. P. 909—917.

Kostrovitsky S. I., Spetsius Z. V., Yakovlev D. A., Fon-Der-Flaas G. S., Suvorova L. F., Bogush I. N. Atlas of primary diamond deposits of Yakutian kimberlite province. Мирный, **2015**. 480 p. (in Russian).

Kukharev A. A. The Ural diamonds. Moscow: Gosgeoltekhizdat, **1955**. 516 p. (in Russian).

Laiginhas F. Diamonds from the Ural Mountains: their characteristics and the mineralogy and geochemistry of their Inclusions. *Unpublished PhD Thesis*. Glasgow Univ, **2008**. 225 p.

Orlov Y. L. The mineralogy of diamond. New York: Wiley and Sons, **1977**. 235 p.

Rondeau B., Fritsch E., Guiraud M., Chalais J-P., Notari F. Three historical 'asteriated' hydrogen-rich diamonds: growth history and sector-dependent impurity incorporation. *Diam. Relat. Mater*. **2004**. Vol. 13. P. 1658—1673.

Shafranovsky G. I. New data on morphology of diamonds from Krasnovishersky district. In: *Diamonds and diamond content of the Timan-Ural region*. Conf. Proc. Syktyvkar: Geoprint, **2001**. P. 148—149 (in Russian).

Skuzovatov S. Y., Zedgenizov D. A., Rakevich A. L. Spectroscopic constraints on growth of Siberian mixed-habit diamonds. *Miner. Petrol*. **2017**. Vol. 172. P. 46

Speich L., Kohn S. C., Wirth R., Bulanova G. P., Smith C. B. The relationship between platelet size and the B' infrared peak of natural diamonds. *Lithos*. **2017**. Vol. 278. P. 419—426.

Sunagawa I. Growth and morphology of diamond crystals under stable and metastable conditions. *J. Cryst. Growth*. **1990**. Vol. 99. P. 1156—1161.

Taylor W. R., Jaques A. L., Ridd M. Nitrogen-defect aggregation characteristics of some Australian diamonds: Time-temperature constraints on the source regions of pipe and alluvial diamonds. *Amer. Miner.* **1990**. Vol. 75. P. 1290—1310.

Vasilev E. A., Petrovsky V. A., Kozlov A. V., Antonov A. V. Infrared spectroscopy and internal structure of diamonds from the Ichhetju placer (Middle Timan, Russia). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)* **2017**. N 2. P. 58—72 (in Russian).

Vasilev E. A., Klepikov I. V., Lukianova L. I. Comparison of diamonds from the Rassolninskaya depression and modern alluvial placers of the Krasnovishersky district. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)* **2018**. N 1. P. 55—68 (in Russian).

Vasilyev E. A., Sofroneev S. V. Zonality in diamonds from Mir kimberlite pipe: FTIR data. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2007**. N 1. P. 90—101 (in Russian).

Zaitsev A. M. Optical Properties of Diamond: Data Handbook. Berlin: Springer, **2001**. 502 p.

Zakharchenko O. D., Khatchatrian G. K., Gretchishnikov D. N. *Diamonds of Timano-Urals region*. Moscow. CNIGRY, **2006**. 209 p. (in Russian).

Zedgenizov D. A., Harte B. Microscale variations of $\delta^{13}\text{C}$ and N content within a natural diamond with mixed-habit growth. *Chem. Geol.* **2004**. Vol. 205. P. 169—175.

Zezin R. B., Smirnova E. P., Saparin G. V., Obyden S. K. New growth features of natural diamonds, revealed by color cathodoluminescence scanning electron microscope (CCL SEM) technique. **1992**. *Scanning*. Vol. 14. P. 3—10.

Zintchouk N. N., Koptil V. I. Typomorphism of the Siberian platform diamonds. Moscow: Nedra, **2003**. 603 p. (in Russian).

Поступила в редакцию
11 апреля 2018 г.

DOI: 10.30695/zrmo/2018.1474.10

ЗРМО, № 4, 2018
Zapiski RMO, N 4, 2018

© Д. чл. М. А. ИВАНОВ, * д. чл. А. Л. КУКУЙ, ** М. Н. ЛОГУНОВА*

КРИСТАЛЛООПТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АНОМАЛЬНОЙ ДВУОСНОСТИ В ОДНООСНЫХ КРИСТАЛЛАХ (НА ПРИМЕРЕ ИСЛАНДСКОГО ШПАТА)

* Санкт-Петербургский горный университет, кафедра минералогии,
кристаллографии и петрографии
199106, Санкт-Петербург, 21-я линия, д. 2; e-mail: ivan@spmi.ru

** Государственный университет морского и речного флота им. адмирала С. О. Макарова,
198035, Санкт-Петербург, ул. Двинская, 5/7; e-mail: kukujanat@yandex.ru

На примере кристаллов исландского шпата показано, что в качестве одной из причин аномальной двuosности кристаллов средних сингоний (наряду с механическими деформациями структуры) следует рассматривать явление поляризации света, обусловленное его отражением и преломлением на границах микрон роста с разным показателем преломления. В исследованных кристаллах исландского шпата из месторождения «Разлом» (Сибирская шпатоносная провинция) аномальное двупреломление установлено в пирамидах роста граней гексагональной призмы $\{11\bar{2}0\}$ на участках, где ширина микрон роста кристалла составляет 0.01—0.1 мм, а различие микрон по величине показателей преломления N_g и N_p (n_o , n_e), обусловленное изменениями содержания изоморфной примеси марганца, составляет порядка $\pm 1 \cdot 10^{-4}$. Аномальная двuosность устанавливается по коноскопическим фигурам, наблюдаемым визуально при просвечивании пластинок, вырезанных перпендикулярно $[0001]$ кристалла. При этом форма коноскопической фигуры изменяется так же, как и в двuosных кристаллах: при повороте пластинки кристалла, помещенной между поляризатором и анализатором, «крест» фигуры сменяется двумя разнонаправленными дугами (изогирами). Величина угла $2V$ в таких кристаллах составляет 1—2°, редко 5°. Плоскость аномально возникающих