
**МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ
КРИСТАЛЛОГРАФИЯ**

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ И АГРЕГАТОВ АЛМАЗА© 2022 г. д. чл. Е. А. Васильев^{1, *}, А. А. Кудрявцев², д. чл. И. В. Клепиков³, А. В. Антонов⁴¹Санкт-Петербургский горный университет, 21-я линия, 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия²ООО “Тескан”, Гражданский пр., 11, Санкт-Петербург, 195220 Россия³Санкт-Петербургский университет, кафедра минералогии,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия⁴Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского,
Средний проспект В.О., 74, Санкт-Петербург, 199106 Россия*e-mail: vasilev_ea@pers.spmi.ru

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 25.02.2022 г.

Принята к публикации 25.02.2022 г.

Методом дифракции обратно-рассеянных электронов EBSD исследованы кристаллы алмаза различных морфологических типов, в том числе карбонадо. Выявлены случаи неоднородностей различной природы: ростового и механического двойникового, расщепленного роста. Показаны различия характера распределения граничных углов при разных типах неоднородностей: преимущественно дискретное в сростках, непрерывное распределение малоугловых границ в балласе, непрерывное случайное распределение в карбонадо. Показано, что каналы Розе в алмазе возникают в результате травления по пересечению механических двойников. Выявленные механические двойники имеют толщину от 60 до 600 нм.

Ключевые слова: алмаз, EBSD, рост кристаллов, двойникование, баллас, карбонадо

DOI: 10.31857/S0869605522020083

ВВЕДЕНИЕ

Форма кристаллов алмаза всегда искажена (Orlov, 1977; Rakin, 2016), и сами индивиды часто состоят из разориентированных блоков – субиндивидов (Ragozin et al., 2016; 2017; 2018; Shiryayev et al., 2019). Разориентация блоков выявляется рентгеновской дифрактометрией (Rylov et al., 2006; Moore, 2009; Agrosi et al., 2016; Shikata et al., 2021). Пространственное соотношение блоков этим методом выявляется только в простейших случаях – в двойниковых кристаллах или сростках. Использование синхротронного источника при исследовании алмаза позволяет визуализировать блочность, распределение плотности дислокаций (Fritsch et al., 2005; Dewael et al., 2006), проводить томографические исследования поликристаллических образцов (Shiryayev et al., 2019). Однако эта техника имеет пока ограниченное пространственное разрешение. Для решения некоторых задач необходимо выявлять границы между блоками, углы их разориентации, определять толщину субиндивидов с разной ориентацией с высокой локальностью. Выявление границ субиндивидов с разрешением до 10 нм и углов между ними проводится методом дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) (Schwartz et al., 2009).

При исследовании алмаза есть несколько задач, которые решаются только методом EBSD. Этот метод позволяет объяснить морфологические особенности кристаллов

(Ragozin et al., 2016; 2018; Vasilev et al., 2019; Pavlushin et al., 2021), изучать структурно-текстурные особенности агрегатов, выявлять двойникование, особенности образования дислокаций и механизмов деформации (Howell et al., 2012; Rubanova et al., 2012), выявлять особенности постростовых изменений и остаточные напряжения (Cauzer et al., 2008; Zedgenizov et al., 2015; Ragozin et al., 2020). На многих кристаллах регистрируется ступенчатый рельеф полос пластической деформации (ППД) (Orlov, 1977). Толщина ступеней на поверхности таких кристаллов лежит в широких пределах и достигает десятков мкм. Секущие весь объем ППД в кристаллах алмаза с этим рельефом отчетливо наблюдаются в катодо- (КЛ) и фотолюминесценции (ФЛ) (Gaillou et al., 2010; 2012). К зонам кристалла с ППД приурочена окраска наиболее ценных фиолетовых и розовых кристаллов (Gaillou et al., 2010). При пластической деформации возникают микродвойники (Howell et al., 2012; Titkov et al., 2012), они проявляются в рельефе кристаллов при растворении. Микродвойники не обнаруживаются в рельефе кристаллов без признаков растворения. Следовательно, их толщина меньше предела разрешения оптической микроскопии, но может быть определена методом EBSD.

Согласно последнему исследованию каналов Розе в алмазе (Schoor et al., 2016), они возникают в результате нарушения сплошности кристалла при пересечении микродвойников. На приведенной в статье (Schoor et al., 2016) схеме показано, что один из пересекающихся двойников прерывается на канале. Такая трактовка возникла из аналогии с двойникованием в металлах при растяжении (Seeger, 2007). По-видимому, эта аналогия не правомерна, так как кристаллы алмаза подвергались только сжатию. Поэтому необходимо выявить реальное соотношение и толщину микродвойников в кристалле алмаза с каналами Розе. Другая задача для метода EBSD – выявление внутреннего строения сферолитов (Pavlushin et al., 2021). Можно рассматривать рост сферолитов по аналогии с оболочкой, нарастающей в некоторых случаях на октаэдрические кристаллы (Kamiya et al., 1965; Boyd et al., 1987). Важно выявить реальное строение сферокристаллов: являются ли они продуктом расщепленного роста, либо имеют другую природу. Важны задачи выявления преимущественных значений граничных углов между субиндивидами, их соответствие модели решетки совпадающих узлов, определения возможного диапазона трансляционного и углового смещения частей монокристалла при механических воздействиях. Необходимо изучить влияние примесей – азота и водорода, на расщепленный рост кристаллов. Эти данные могут объяснить сложную морфологию некоторых образцов (Ragozin et al., 2016; 2018). Главной целью работы, как основы для решения перечисленных выше вопросов, было выявление возможных вариантов внутреннего строения кристаллов и агрегатов алмаза.

МЕТОДЫ И ОБРАЗЦЫ

Для изучения были отобраны кристаллы алмаза из россыпей Бразилии, Урала, россыпи Ичетью Среднего Тимана, из кимберлитовой трубки Ботуобинская (Россия). Критериями отбора были морфологические особенности, часть образцов отобрана так же на основании высокой концентрации в них азота, выявленной методом инфракрасной спектроскопии. Для исследования отобраны: 1) кристаллы с концентрацией азота более 1500 ppm из россыпей Урала, Тимана; 2) кристаллы в оболочке из кимберлитовой трубки Ботуобинская; 3) образцы с выраженными признаками пластической деформации из россыпей Красновишерского района Урала; 4) сферолиты (баллас) из басс. р. Шугор и из современных отложений р. Макаубас, Бразилия; образец карбонадо из Бразилии. Образцы были распилены лазером и приполированы. Из некоторых образцов изготовлены пластины толщиной от 1 до 0.4 мм. Толщина пластин зависела от размера образцов, количества в них трещин и включений. Поверхности лазерного реза отполированы механически стандартной ограночной техникой. В некоторых случаях поверхности подвергались дополнительной полировке пучком ионов аргона с

энергией 6 кэВ на установке SEMPrep2 SC-2100 (Technoorg Linda Ltd.). Ионная полировка позволяет очистить изучаемую поверхность от различных дефектов, снизить процент неиндексируемых точек и ошибку определения ориентации зерна. Исследование EBSD проводилось на SEM TESCAN MIRA3 LMN с детектором EBSD Symmetry (Oxford Instruments Nanoanalysis). Измерения проводились при токе 10 нА и ускоряющем напряжении 20 кВ. Средне угловое отклонение решения EBSD для заданной ориентации лежит в пределах до 0.5° , но может увеличиваться (до 1.8°) в случае большой площади сканирования или структурных дефектов поверхности. Результаты исследования методом EBSD приводятся в разных вариантах, в зависимости от решаемых задач (Schwartz et al., 2009). Для выявления пространственного распределения разориентированных областей строятся карты с кодировкой цвета в соответствии с обратной полярной диаграммой (Inverse Polar Figure, IPF). Эти карты показывают угол отклонения субиндивидов относительно одной из осей координат. Цветовая кодировка выбирается в соответствии с углом отклонения ориентации фрагментов относительно заданного оператором начала координат. Статистические распределения отклонения ориентации от заданного приводятся на двумерных диаграммах в координатах “частота–угол отклонения”. Для демонстрации кристаллографической ориентации субиндивидов и преимущественных ориентаций наглядно представление выбранных направлений структуры на стереографической проекции – на прямых полярных диаграммах. В этом случае цвет определяется долей фрагментов с одинаковым отклонением от заданного направления. Результаты приводятся, соответственно, на картах IPF, и либо на стереографической проекции, либо на частотных распределениях. Границы с углом 60° на картах IPF маркируются красным цветом. Выбор координат при построении карт IPF EBSD позволяет либо максимизировать цветовой контраст между субиндивидами, либо продемонстрировать преимущественную ориентацию.

Во всех образцах по ранее описанной методике (Vasilev et al., 2019) измерялась концентрация азота (N_{tot}), доля азота в форме VI (N_{BS}), коэффициент поглощения азотно-водородного дефекта $N_3/ИН$ (a_{3107}). Панхроматические изображения катодолюминесценции (КЛ) получены на SEM CamScan MX2500S с детектором CLI/QUA 2 при ускоряющем напряжении 12 кВ в ЦИИ ВСЕГЕИ, образцы напылялись золотом.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Кристаллы с аномально высокой концентрацией азота. Все отобранные кристаллы со сложной морфологией, концентрацией азота более 1200 ppm и высокой долей высокотемпературных азотных дефектов VI имеют блочное строение. На рис. 1 представлен кристалл В16531 (р. Вижай) с очень высокой концентрацией азота ($N_{\text{tot}} = 2450$ ppm, $N_{\text{BS}} = 84\%$). В нем по данным SEM EDS обнаружено включение рутила с включением циркона. Включения эклогитового парагенезиса типичны в аналогичных, специфических для севера Якутии алмазах V–VII разновидности (Ragozin et al., 2016).

Разброс точек на полярной диаграмме (рис. 1, в) показывает точность определения угла ориентировки монокристаллического индивида при выбранном режиме измерения. На карте IPF EBSD видно, что образец состоит из двух субиндивидов, развернутых на 60° по оси $[-1-11]$. Этот тип двойникования, по шпинелевому закону, является наиболее частым в алмазе.

В образце В16489 (р. Вижай) пять двойниковых субиндивидов развернуты по осям $\langle 111 \rangle 60^\circ$ (рис. 2, а–в). Четыре из пяти двойниковых субиндивидов занимают подчиненное положение в объеме кристалла. Концентрация азота в этом кристалле 840 ppm, $N_{\text{BS}} = 93\%$, $a_{3107} = 60$ см $^{-1}$.

Додекаэдрон Ич44 (рис. 3) из россыпи Ичетью является двойником прорастания, но во внешней морфологии эта особенность почти не проявлена. На поверхности

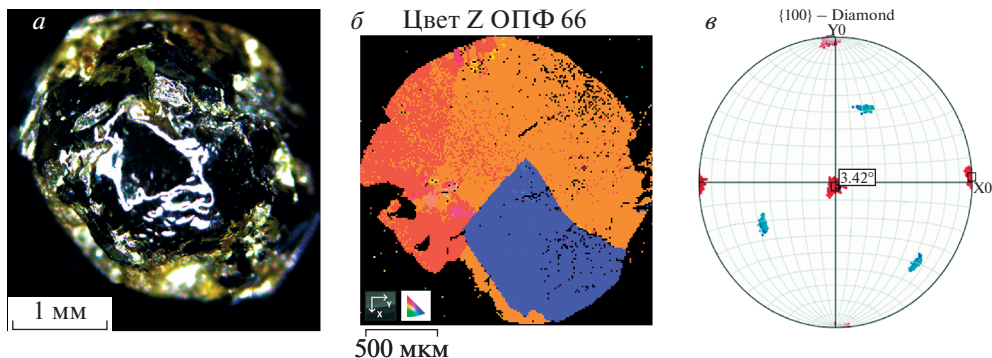


Рис. 1. Кристалл B16531 (р. Вижай): общий вид (а); карта IPF EBSD среза через центр кристалла (б), шаг карты 12 мкм; полярная диаграмма {100} (в), цвет на диаграмме соответствует кодировке (б).

Fig. 1. Crystal B16531 (Vizhay river): general view (а); IPF EBSD map of the plate cut through the center of the crystal (б), map step is 12 μm; pole figure {100} (в), the color on the diagram corresponds to the coding (б).

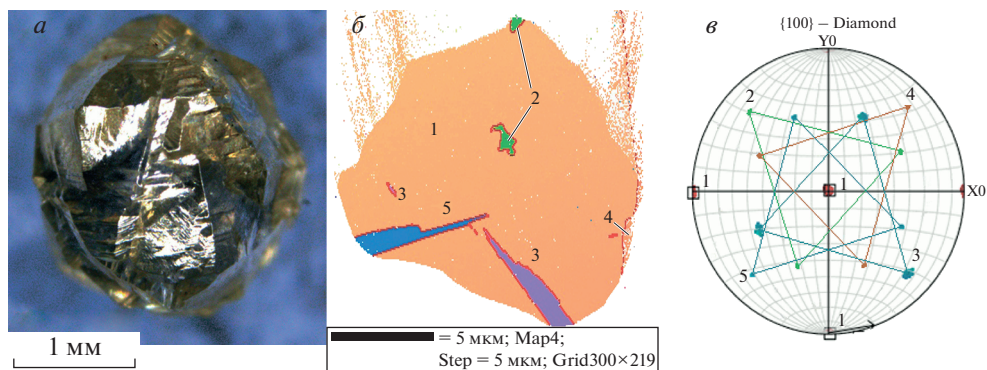


Рис. 2. Двойник прорастания B16489 (р. Вижай): общий вид (а); карта IPF EBSD среза через центр (б), шаг карты 5 мкм; полярная диаграмма {100} (в), обозначения полярной диаграмме соответствуют схеме (б).

Fig. 2. Crystal B16489: interpenetrant twins (Vizhay river): general view (а); IPF EBSD map of the plate cut through the center (б), map step is 5 μm; pole figure {100} (в), marks correspond to the scheme (б).

кристалла граница между субиндивидами маркируется небольшой ступенькой. В объеме кристалла N_{tot} меняется от 1500 до 2000 ppm, N_{BS} близка к 100%. Основной объем кристалла сформирован двумя субиндивидами, но в центре выявляются еще три, все имеют границы 60° (рис. 3, д). Субиндивиды 2 и 5 сдвойникованы по шпинелевому закону относительно 1, а субиндивиды 3 и 4 – относительно 2.

Образец А-52 (верховья р. Анабар) является сложным незакономерным сростком (рис. 4, а, б), в нем отмечаются и двойники прорастания. Искажения во внутреннем строении субиндивида с двойником прорастания аналогичны визуализируемому в образце Ич44. На полярной диаграмме показаны рефлексы {100} для всех выявленных субиндивидов. Различия в контрасте между двойниковыми субиндивидами хорошо проявляются при сравнении карт IPF EBSD ортогональных направлений (рис. 4, в).

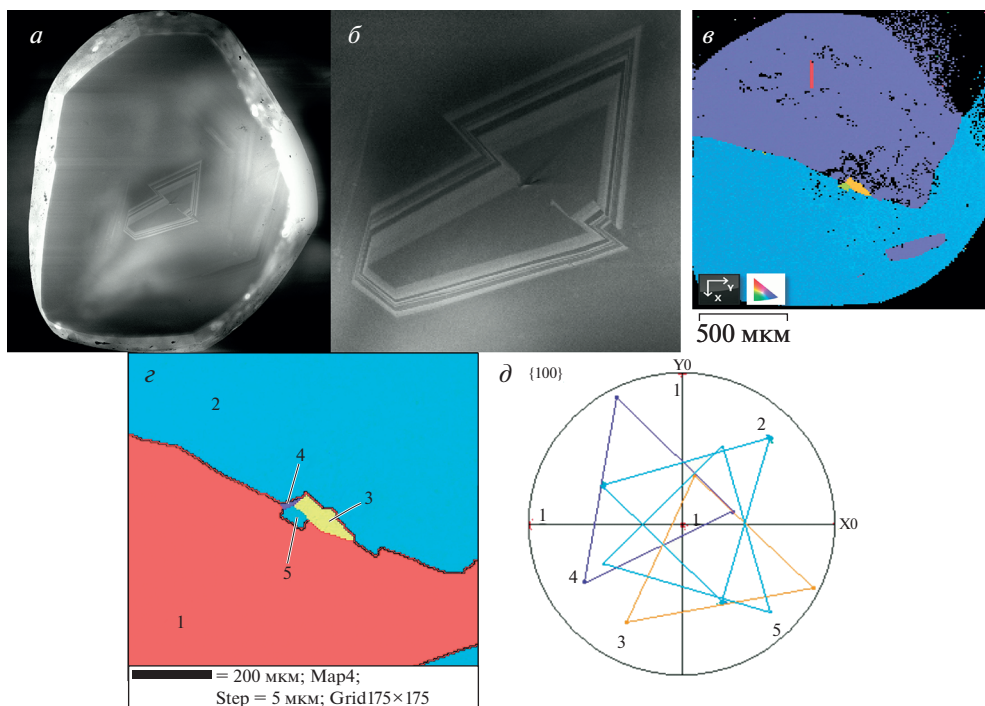


Рис. 3. Кристалл Ич44 (Ичетью): КЛ пластины (а, б) и карта IPF EBSD среза через центр (в), карта IPF EBSD фрагмента центральной части (з), шаг карты 5 мкм, полярная диаграмма {100} (д).

Fig. 3. Crystal Ich44 (Ichet'yu): CL of the plate cut through the center of the crystal (а, б); IPF EBSD map of the plate (в), IPF EBSD map of the fragment of the central part (з), map step is 5 μm ; polar figure {100} (д).

Кристалл Ичб1 представляет собой незакономерный сросток (рис. 5). В отличие от образца А-52, в Ичб1 ходе дальнейшего роста субиндивиды сформировали общую поверхность. В центральной области кристалла N_{tot} достигает 3100 ppm, N_{BS} близка к 95%, a_{3107} до 75 cm^{-1} . Этот образец обладает несколькими различными типами неоднородности, и имеет сложную ростовую историю. Основная особенность, которая обусловила детальное исследование этого кристалла (Vasilev et al., 2019), заключается в более темной КЛ его центральной области, имеющей очень контрастные границы без закономерной кристаллографической ориентации. В этом образце помимо малоугловых границ (диапазон до 10°), на диаграмме распределения граничных углов выделяются 40° , 50° , 60° .

Таким образом, все изученные кристаллы из россыпей Урала и Тимана с высокими значениями N_{tot} и N_{BS} имеют блочное строение. Особенности образования таких кристаллов можно проследить на примере незакономерного сростка из россыпи верховья р. Анабар. По-видимому, при росте субиндивиды в сростках образуют сложную поверхность с входящими углами, но при растворении положительные формы сглаживаются и сростки приобретают округлую форму.

Кристаллы алмаза в оболочке. На рис. 6 приведены изображения КЛ (рис. 6, а, б), BSE (рис. 6 в, з) и контраста полос EBSD (рис. 6, д) фрагментов поверхности двух кристал-

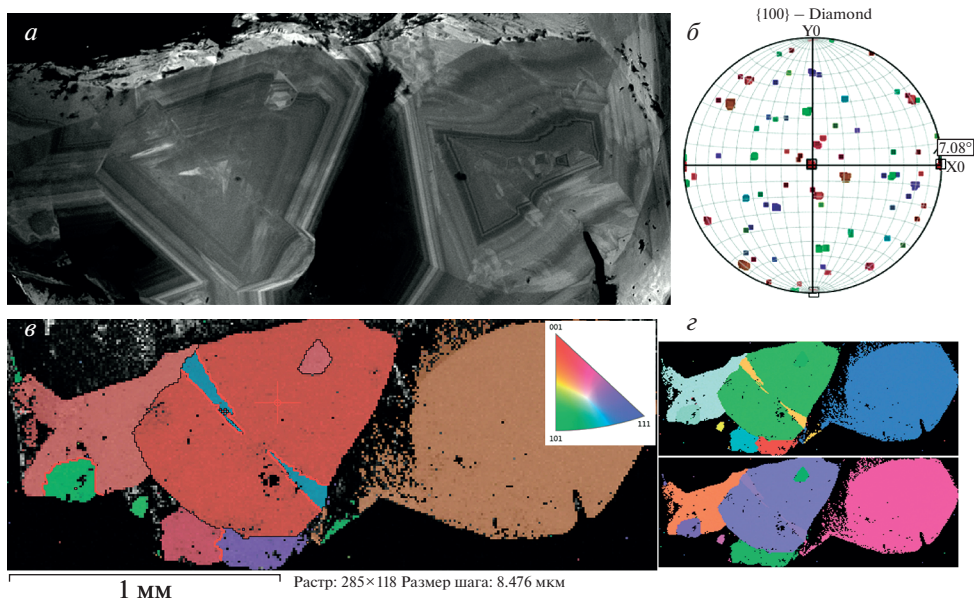


Рис. 4. Незакономерный сросток с двойниками прорастания А-52 (Анабар): КЛ после приполировки (а) и карта IPF EBSD (б), шаг карты 8.5 мкм, красным выделены границы 60°; полярная диаграмма {100} (в); карты IPF EBSD для двух ортогональных направлений (г), демонстрирует различия в контрасте между двойниковыми субиндивидами.

Fig. 4. Irregular intergrowth interpenetrant twins A-52 (Anabar river): CL after polishing (a) and IPF EBSD map (б), map step is 8.5 μm , boundaries of 60° are highlighted in red; polar figure {100} (в); IPF EBSD maps for two orthogonal directions (г) show differences in contrast between twins.

лов в оболочке из кимберлитовой трубки Ботуобинская. На КЛ и BSE изображениях видна четкая граница между центральной частью кристалла и оболочкой. Оболочка пористая, насыщена включениями. На изображении контраста полос EBSD видно, что оболочка сохраняет монокристалличность.

Оболочечная зона кубооктаэдрического кристалла из трубки Ботуобинская (Петровский и др., 2018) прозрачная, свободна от включений (рис. 7, а). В центре индивида обнаружено поликристаллическое непрозрачное темное ядро (рис. 7, б, д), оно состоит из хаотично ориентированных зерен размером 10–50 мкм (рис. 7, е, ж). Алмаз с такой степенью поликристалличности, аналогичной карбонадо, ранее не был описан в месторождениях ЯАП. Ядро сменяется зоной бесцветного блочного алмаза (рис. 7, б). В ней выделяются три однотипные яркие в КЛ зоны (рис. 7, в). Окраска оболочки обусловлена низкотемпературными С-дефектами, что свидетельствует о краткости ее отжига при ростовых температурах. На КЛ изображениях видно, что оболочка сложена ламелями с тонкой октаэдрической зональностью, перемежающихся алмазом без явных параллельных слоев. В этой области одновременно реализовывались тангенциальный и нормальный механизм роста. Такие неоднородности характерны для оболочечной части кристаллов IV разновидности Орлова. Положительные формы рельефа при комбинированном росте формируются по нормальному механизму, а отрицательные формы рельефа заполняются алмазом, образовавшимся по тангенциальному ме-

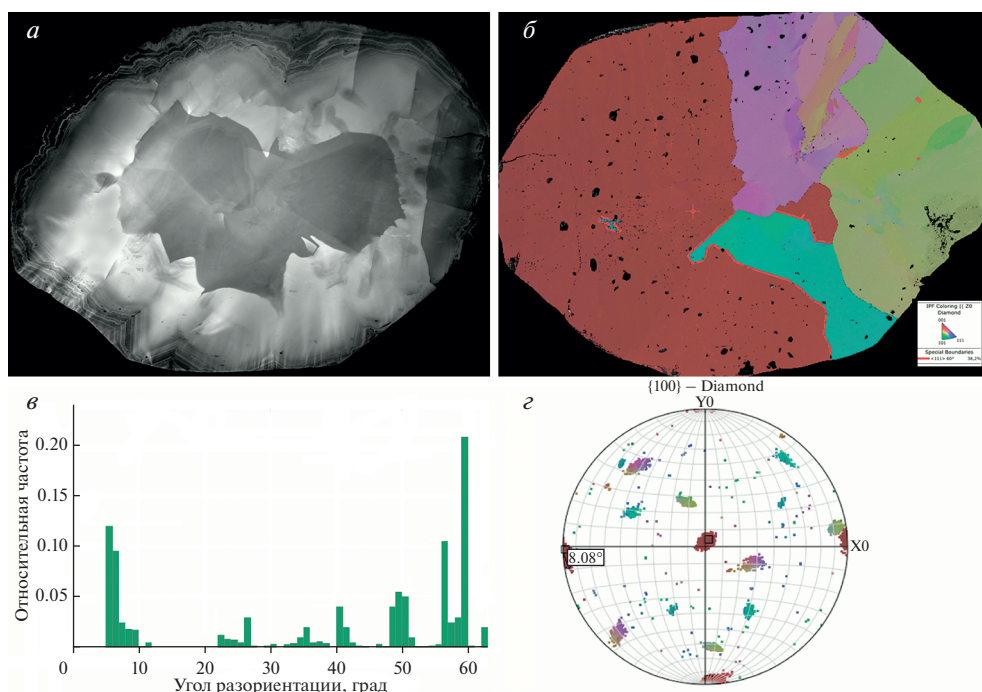


Рис. 5. КЛ пластины из кристалла Ich61 (а) и карта IPF EBSD (б), шаг карты 5 мкм, красным выделены границы 60°; диаграмма частотного распределения граничных углов (в); полярная диаграмма {100} (г), цвета рефлексов соответствуют схеме (б).

Fig. 5. Crystal Ich61: CL image of the plate (а); IPF EBSD map (б), map step 5 μm , 60° boundaries of 60° are highlighted in red; diagram of boundary angles (в); polar figure {100} (г), colors correspond to scheme (б).

ханизму роста от существующих поверхностей. Как видно из рис. 7, при нарастании оболочки на поликристаллический алмаз, она наследует ориентацию образовавшихся ранее монокристаллических субиндивидов. На диаграмме распределения граничных углов выделяются преимущественные значения 22°, 43°, 60°, но в целом распределение равномерное (углы менее 2° на диаграмме не показаны).

Сферолиты и карбонадо. Ю.Л. Орлов выделил несколько разновидностей поликристаллического алмаза (Orlov, 1977). К VI разновидности был отнесен баллас, к X – карбонадо. Баллас – это индивиды округлой формы с радиально-лучистым строением; карбонадо – поликристаллические агрегаты алмаза с заметной долей силикатных минералов (Kaminsky et al., 2013). На рис. 8 представлены карты IPF EBSD двух образцов балласа и фрагмента шлифованной поверхности карбонадо, и диаграммы распределения граничных углов (рис. 8, з–е). На вставках приведены углы разориентировки в полярных координатах.

Сферолит Вг1 из россыпи р. Макауба состоит из разориентированных блоков (рис. 8, а); выделяется центральная часть квадратного сечения и периферийная зона. Углы между границами субиндивидов не превышают 8° (рис. 8, з). Центральная область, квадратного очертания, состоит из последовательных субиндивидов, во внешней зоне есть только разнонаправленные субиндивиды. Образец 225-76 (Красновишерский район)

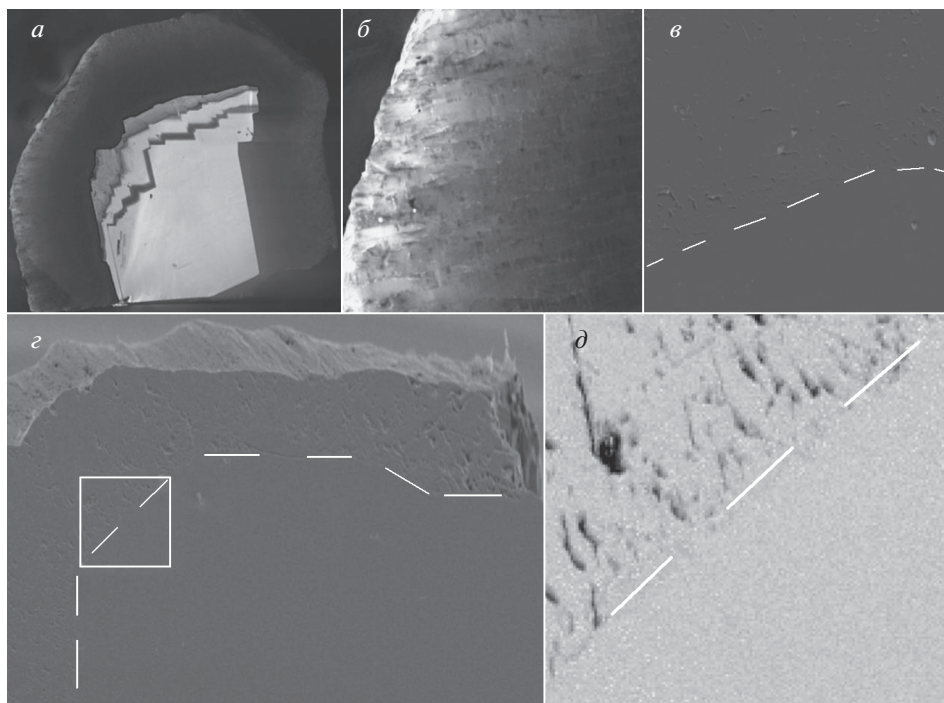


Рис. 6. Изображения фрагментов пластин, выпиленных из кристаллов с оболочкой Я1 (тр. Ботубинская): КЛ (*а, б*); BSE (*в, з*); контраст полос EBSD (*д*). Пунктиром обозначена граница между внутренней частью кристалла и оболочкой.

Fig. 6. Coated diamond J1 (Botuobinskaya pipe): CL image (*a, b*); BSE image (*в, з*); band contrast of EBSD (*д*). The dotted line marks the boundary between the inner part of the crystal and the coat.

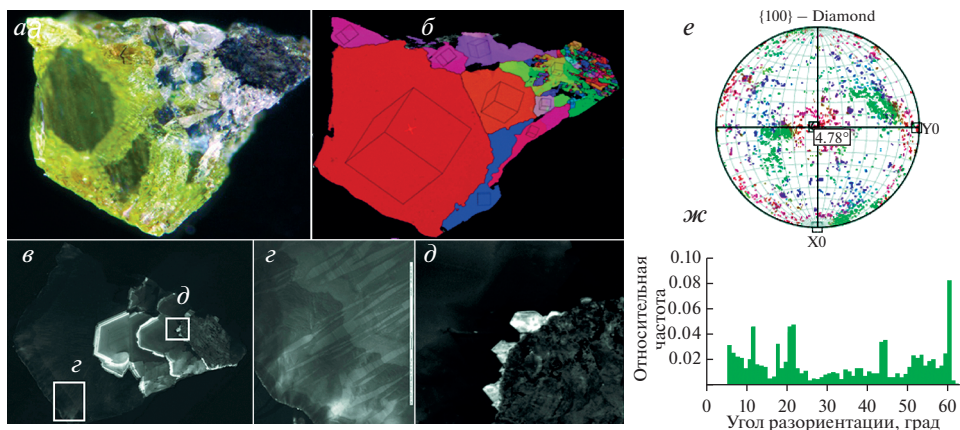


Рис. 7. Неоднородности алмаза в оболочке в кристалле с оболочкой Я7 (тр. Ботубинская): при косом освещении (*а*), ростовой центр выделен красным; карта IPF EBSD (*б*), шаг карты 4 мкм; КЛ (*в, з, д*); полярная диаграмма {100} (*е*), цвета соответствуют схеме (*б*); диаграмма частотного распределения граничных углов (*ж*). На изображении (*в*) рамкой выделены области, показанные на (*з, д*).

Fig. 7. Coated diamond J7 (Botuobinskaya pipe): dark field view (*a*), the growth center highlighted in red; IPF EBSD map (*б*), map step is 4 μm ; CL image (*в, з, д*); polar figure {100} (*е*), colors correspond to scheme (*б*); diagram of boundary angles (*ж*). In the (*в*), the areas are marked from (*з, д*)

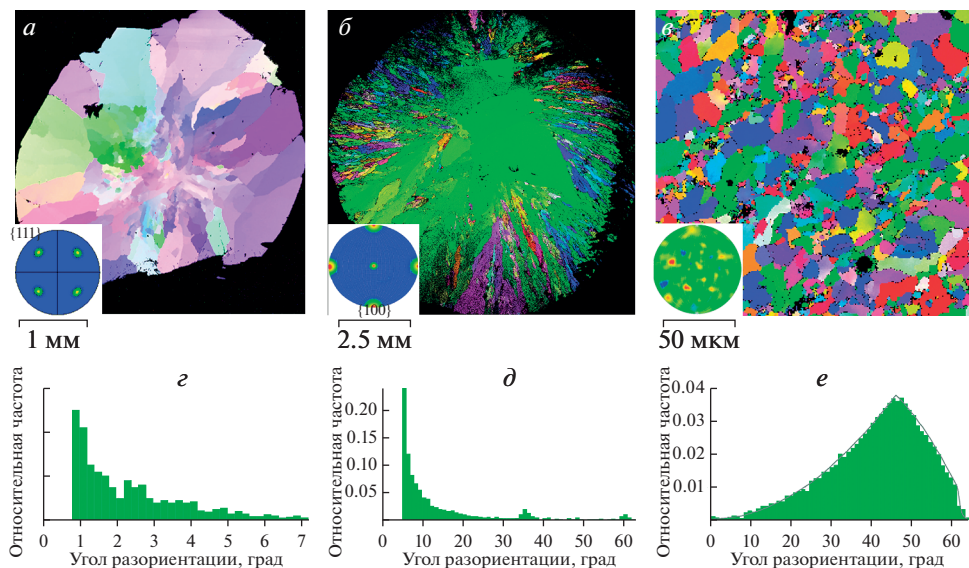


Рис. 8. Карты IPF EBSD (*a*, *b*, *c*) и диаграммы распределения граничных углов (*d*, *e*) сферолитов (*a*, *b*) и фрагмента карбонадо (*c*) из россыпи басс. р. Макаубас, Бразилия (*a*, *c*); из басс. р. Шугор Красновишерского района Урала (*b*); ориентация IPF подобрана для максимального контраста неоднородностей. На вставках приведены полярные диаграммы $\{111\}$ (*a*, *c*) и $\{100\}$ (*b*). На (*d*, *e*) серым показан контур теоретического случайного распределения граничных углов, диапазон менее 5° (*d*) не показан для повышения наглядности.

Fig. 8. IPF EBSD maps (*a*, *b*, *c*) and boundary angles diagrams (*d*, *e*) of ballas (*a*, *b*) from the placer of Macaubas river (Brazil); and carbonado fragment (*c*) from Shchugor river (the Urals); The orientation of the IPF is chosen for maximum contrast of inhomogeneities. The insets show $\{111\}$ (*a*, *c*) and (*b*) polar figures. The contour of the theoretical random distribution of boundary angles is shown in gray (*e*), the range less than 5° (*d*) is not shown for clarity.

массой более 10 карат состоит из разориентированных субиндивидов (рис. 8, *b*). На изображении в проходящем свете (Pavlushin et al., 2021) видно, что в прозрачном, свободном от включений центре образца есть несколько зональных субиндивидов с одинаковой ориентацией: на каком-то этапе этот образец представлял собой закономерный сросток. Центральная монокристаллическая область сменяется разориентированными сильно вытянутыми субиндивидами. В приповерхностной части границы между субиндивидами переходят в нарушение сплошности. Граничные углы в этом образце соответствуют малоугловому диапазону (рис. 8, *d*). Предельным случаем поликристаллическости среди разновидностей алмаза является карбонадо — мелкозернистый агрегат. Карбонадо состоит из монокристаллических областей размером 5–30 мкм (рис. 8, *c*), зональность или текстура не выявлены. График частоты встречаемости граничных углов (рис. 8, *e*) соответствует модели их случайного распределения.

Кристаллы с микродвойниками. На примере кристалла 16-658 изучено взаимоотношение каналов травления с микродвойниками. Выходы каналов на поверхность кристаллов имеют гексагональную форму. Область около одного из каналов исследована методом EBSD с максимальным пространственным разрешением. На изображениях поверхности (рис. 9) видно, что каналы располагаются на пересечении плоскостей деформационной штриховки разных направлений.

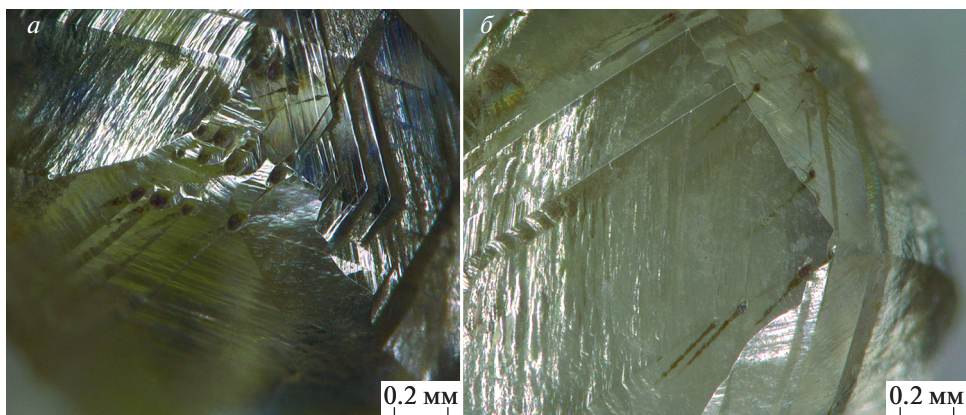


Рис. 9. Изображение поверхности кристалла 16-658 (р. Шугор) с каналами травления на пересечении плоскостей двух плоскостей пластической деформации. На поверхности различимы три системы плоскостей пластической деформации.

Fig. 9. Crystal 16-658 (Shchugor river) with etch channels at the intersection of the planes of two planes of plastic deformation. Three systems of plastic deformation planes are distinguishable on the surface.

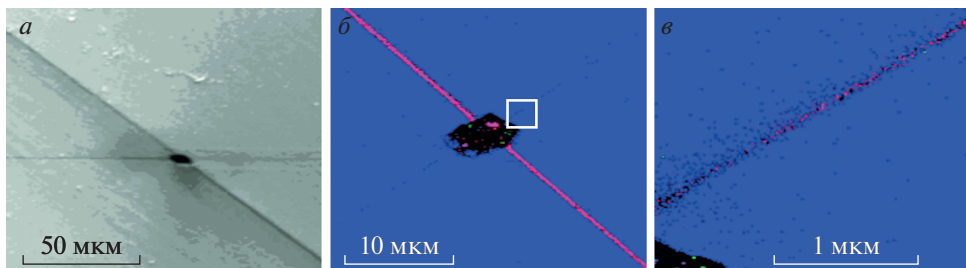


Рис. 10. Изображение пластины алмаза (рис. 9) с каналом травления на пересечении двух микродвойников: (а) КЛ, черный ромб – выход канала; (б) карта IPF EBSD с шагом 100 нм, красный цвет соответствует разориентировке 60°; (в) карта IPF EBSD области, выделенной на (б), с шагом 5 нм. Разная ориентация линий на (а, б, в) обусловлена наклоном в 70° при изучении EBSD.

Fig. 10. The diamond plate 16-658 (Fig. 9) with an etching channel at the intersection of two microtwins: (а) CL image, black rhombus – channel outlet; (б) IPF EBSD map with 100 nm step, red color corresponds to 60° misorientation; (в) IPF EBSD map of the area highlighted in (б) with a step of 5 nm. The different orientation of the lines in (а, б, в) is due to the 70° slope in EBSD technique.

На КЛ изображении участка с каналом (рис. 10, а) видно, что он располагается на пересечении двух четких линий. Эти линии соответствуют микродвойникам толщиной 600 и 60 нм. Субиндивид толщиной 600 нм уверенно регистрируется при шаге карты IPF EBSD 100–50 нм (рис. 10, б), при шаге 1 мкм не выделяется. Приемлемое качество расшифровки картин IPF EBSD для субиндивида толщиной 60 нм получилось при регистрации карты с шагом 5 нм (рис. 10, в). При меньшем разрешении этот субиндивид выделяется только несколькими точками нулевых решений (рис. 10, б).

Таким образом, толщина выявленных двойниковых субиндивидов существенно меньше размеров сечения канала Розе, и меньше обособленных в рельефе кристаллов ступенек ППД.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сложность морфологии многих кристаллов алмаза обусловлена их блочным строением. Блочность может заключаться в двойниковании, незакономерном срастании, наличии малоугловых границ, микродвойников. В большинстве случаев блочность проявляется в морфологии кристаллов как при их росте, так и на растворенных кристаллах. Ранее методом EBSD было проведено исследование блочно-мозаичных кристаллов из трубки Зарница (Ragozin et al., 2017; 2018) из россыпей севера Сибирской платформы (Ragozin et al., 2016). Кристаллы такого типа характеризуются большим количеством включений, относящихся к эклогитовому парагенезису. Описанные выше кристаллы россыпей Красновишерского района Урала имеют похожие морфологические особенности и внутреннее строение. Для них характерна высокая концентрация азота (1000–3000 ppm), центра $N_3/ИН$, высокая степень агрегации азота. Значения этих параметров выходят за пределы статистического распределения, характерного для выборки (Vasilev et al., 2019). Особенности блочности этих образцов состоят преимущественно в двойниковании, возможны и незакономерные срастания. Комплекс этих особенностей позволяет утверждать, что такие кристаллы образуются в специфических условиях. Также можно утверждать, что существует генетическая связь между высокой концентрацией азота, высокой степенью его агрегации и блочностью. Высокая степень агрегации достигается при длительном естественном отжиге, в случае повышенной температуры. Таким образом, а) исследованные кристаллы росли в специфических условиях; б) их постростовая среда существенно отличается от таковой типичных кимберлитовых алмазов. Выявленные особенности являются дополнительным подтверждением близости условий формирования алмаза Западного Приуралья и Анабаро-Оленекского междуречья. В этих регионах до сих пор не обнаружены коренные источники алмазов этого типа.

Разновидностью поликристаллического алмаза с более сложной анатомией является баллас. Классический баллас — это радиально-лучистый сферолит, зачастую бесцветный. Детальное изучение округлых кристаллов с округлыми формами роста показывает, что их анатомия может быть различной (Pavlushin et al., 2021). В двух исследованных случаях реализовывались разные сценарии кристаллогенеза. В одном случае центральная часть состоит из крупных монокристаллических блоков. При дальнейшем росте кристалла происходил захват включений и образование малоугловых границ, для которых углы разориентировки субиндивидов не превышают 8° . К периферии индивида эти границы переходят в нарушения сплошности. Во втором случае в ростовом центре фиксируется множество малоугловых границ, при росте они сохранялась, но новые блоки не образовывались, субиндивиды не расщеплялись. Таким образом, по степени разориентировки в пределах 8° исследованные образцы занимают промежуточную позицию между моно- и поликристаллами. Распределение граничных углов в этих образцах имеет непрерывный, резко спадающий вид. Карбонадо представляет собой предельный случай поликристалличности. Это агрегат из зерен размером 10–50 мкм с хаотической ориентировкой. Условия образования карбонадо остаются предметом дискуссии (Shiryaev et al., 2019). Распределение граничных углов в агрегате соответствует теоретической модели случайной ориентации зерен.

Последним этапом роста кристаллов может быть образование оболочки — внешней зоны, отличающейся от основного объема индивида механизмом роста и набором де-

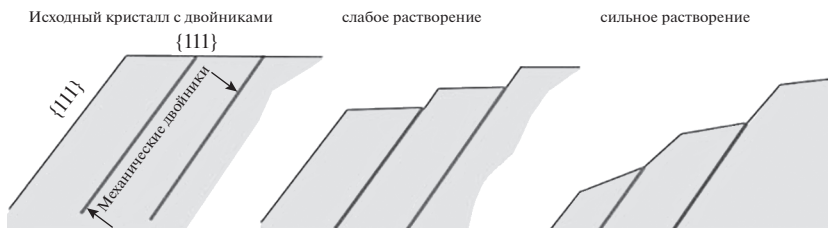


Рис. 11. Схема изменения рельефа при растворении алмаза с микродвойниками.

Fig. 11. Scheme of the relief change when diamond with micro-twins is dissolved.

фектов кристаллической структуры. Эта зона наследует блочность внутренних зон кристалла. Новые блоки на этом этапе не появляются. В одном из кристаллов в оболочке обнаружена мелкозернистая центральная зона. По минералогической классификации Ю.Л. Орлова ее можно отнести к IX разновидности. Однако, описанные при составлении индивиды имеют на два порядка больший размер кристаллитов. По характеру распределения граничных углов и размеру кристаллитов, эта зона соответствует карбонадо. Изучение условий образования таких агрегатов важно для понимания закономерностей и условий алмазообразования, и выявления их региональных особенностей.

После окончания роста кристаллов, оболочность возникает вследствие деформации. Изучение микродвойников показало, что их толщина в большинстве случаев менее 1 мкм, поэтому оптической микроскопией в рельефе они не выявляются. Следовательно, толщина ступенек штриховки ППД на поверхности растворенных кристаллов не соответствует толщине двойников. Но связь такой штриховки с двойникованием несомненна и доказана ранее (Titkov et al., 2012). Связь особенностей рельефа с микродвойниками можно объяснить, как следствие послойного растворения. Растворение начинается от ребер и вершин, и при переходе к сдвойникованному алмазу растворяемый слой заканчивается, так как направление слоев меняется (рис. 11).

Таким образом, микродвойники выступают стопорами растворения, и индуцируют возникновение ступенек штриховки ППД. При таком механизме образования штриховки ППД толщина микродвойников не сказывается на величине ступенек. По-видимому, толщина механических двойников зависит от уровня напряжений и в большинстве случаев менее 100 нм. С ростом толщины микродвойников резко падает вероятность их образования. Поэтому зарегистрировать такие структуры классическими дифракционными методами, и даже методом EBSD удастся не всегда. Дальнейшее исследование в этом направлении будут направлены на определение особенностей субмикронных ППД, их изучение необходимо проводить просвечивающей микроскопией.

Результаты исследования методом EBSD показали, что блочность в алмазах встречается чаще, чем это следует из морфологического изучения кристаллов. Выявление и определение параметров блочности необходимо для понимания причин разнообразия анатомии и морфологии кристаллов алмаза и условий их возникновения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, метод EBSD позволяет выявлять в алмазе без специальной пробоподготовки блочное строение с локальностью до 50 нм. Внешняя зона кристаллов в оболочке сохраняет монокристаллическое строение, может наследовать блочность

центральной части индивида. В исследованных индивидах балласа (VI разновидность классификации Ю.Л. Орлова), углы разориентировки субиндивидов менее 8°. Следовательно, балласы не являются настоящими поликристаллами, но кристаллами с расщепленным ростом, они занимают промежуточную позицию между моно- и поликристаллами. Установлено, что в алмазе каналы Розе возникают при травлении (растворении) по линиям пересечения механических двойников. Толщина механических двойников существенно меньше обособленных в рельефе кристаллов ступенек штриховки пластической деформации. Для определения условий возникновения блочности необходимо детальное изучение зародышевых областей кристаллов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 21-77-20026.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Петровский В.А., Сухарев А.Е., Васильев Е.А., Антонов А.В. Внутреннее строение и некоторые особенности природных поликристаллов алмаза из трубки Ботубинская // Вестник Института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. **2018**. № 6. С. 30–34.

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

Diversity of the Structure of Diamond Crystals and Aggregates: EBSD Data

E. A. Vasilev^{a,*}, A. A. Kudriavtsev^b, I. V. Klepikov^c, and A. V. Antonov^d

^a*Saint-Petersburg Mining University, Saint-Petersburg, Russia*

^b*TESKAN Ltd., Saint-Petersburg, Russia*

^c*Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia*

^d*Karpinsky Russian Geological Research Institute, Saint Petersburg, Russia*

**e-mail: vasilev_ea@pers.spmi.ru*

Diamond crystals of various morphological types, including carbonado, were studied by the EBSD method. Cases of inhomogeneities of different nature were revealed: interpenetrant and mechanical twins, incoherent intergrowth, split growth. Differences in the nature of the distribution of boundary angles for different types of inhomogeneities are shown: predominantly discrete in intergrowths, continuous distribution of low-angle boundaries in ballas, continuous random distribution in carbonado. It is shown that Rose channels in diamond arise as a result of etching at the intersection of mechanical twins. The revealed mechanical twins have a thickness of 60 to 600 nm.

Keywords: diamond, EBSD, crystal growth, twinning, ballas, carbonado

REFERENCES

Petrovsky V.A., Sukharev A.E., Vasilev E.A., Antonov A.V. Internal structure of some diamond polycrystals from the Botubinskaya pipe. *Vestnik IG Komi SC UB RAS*. **2018**. N 6. P. 30–34 (*in Russian*).

Agrosi G., Nestola F., Tempesta G., Bruno M., Scandale E., Harris J. X-ray topographic study of a diamond from Udachnaya: Implications for the genetic nature of inclusions. *Lithos*. **2016**. Vol. 248–251. P. 153–159.

Boyd S.R., Mathey D.P., Pillinger C.T., Milledge H.J., Mendelsohn M., Seat M. Multiple growth events during diamond genesis: an integrated study of carbon and nitrogen isotopes and nitrogen aggregation state in coated stones. *Earth. Planet. Sci. Lett*. **1987**. N 86. P. 341–357.

Cayzer N.J., Odake S., Harte B., Kagi H. Plastic deformation of lower mantle diamonds by inclusion phase transformations. *Eur. J. Mineral*. **2008**. Vol. 20. P. 333–339.

Dewaele A., Loubeyre P., Andre R. An X-ray topographic study of diamond anvils: Correlation between defects and helium diffusion. *J. Appl. Phys*. **2006**. Vol. 99. 104906.

Gaillou E., Post J.E., Bassim N., Fries M., Rose T., Stroud R., Butler J.E. Spectroscopic and microscopic characterization of color lamellae in natural pink diamonds. *Diam. Relat. Mater.* **2010**. Vol. 19. P. 1207–1220.

Gaillou E., Post J.E., Rose T., Butler J.E. Cathodoluminescence of natural, plastically deformed pink diamonds. *Microsc. Microanal.* **2012**. Vol. 18. P. 1292–1302.

Jacob D.E., Wirth R., Enzmann F., Schwarz J.O., Kronz A. Constraints on process of diamond formation from inclusions in polycrystalline diamond (framesite). *9 IKC Extended Abstract*, **2008**. No. 9IKCA-00159.

Jacob D.E., Dobrzynetskaya L., Wirth R. New insight into polycrystalline diamond genesis from modern nanoanalytical techniques. *Earth-Science Reviews*. **2014**. Vol. 136. P. 21–35.

Howell D., Piazzolo S., Dobson D.P., Wood I.G., Jones A.P., Walte N., Frost D.J., Fisher D., Griffin W.L. Quantitative characterization of plastic deformation of single diamond crystals: A high pressure high temperature (HPHT) experimental deformation study combined with electron backscatter diffraction (EBSD). *Diam. Relat. Mater.* **2012**. Vol. 30. P. 20–30.

Hunt L., Stachel T., Pearson D.G., Stern R., Muehlenbachs, K. McLean H., Marcheggiani-Croden V. Polycrystalline fibrous diamonds from the Diavik diamond mine, Canada. *10 IKC Extended Abs.* **2012**. N 10IKC-150.

Klein-BenDavid O., Pearson D.G., Nowell G.M., Ottley C.J., McNeill J.C.R., Cartigny P. Mixed fluid sources involved in diamond growth constrained by Sr–Nd–Pb–C–N isotopes and trace elements. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2010**. Vol. 289. P. 123–33.

Fritsch E., Moore M., Rondeau B., Waggett R.G. X-ray topography of a natural twinned diamond of unusual pseudo-tetrahedral morphology. *J. Cryst. Growth*. **2005**. Vol. 280. N 1–2. P. 279–285.

Kaminsky F.V., Wirth R., Morales L. Internal texture and syngenetic inclusions in carbonado. *Canad. Miner.* **2013**. Vol. 51. No 1. P. 39–55.

Kamiya Y., Lang A.R. On the structure of coated diamonds. *Phil Mag.* **1965**. N 11. P. 347–356.

Moore M. Imaging diamond with x-rays. *J. Phys.: Condens. Matter*. **2009**. Vol. 21. N 36. 364217.

Orlov Yu. L. The Mineralogy of the Diamond. Wiley-Interscience, **1977**. 235 p.

Pavlushin A., Zedgenizov D., Vasilev E., Kuper K. Morphology and genesis of ballas and ballas-like diamonds. *Crystals*. **2021**. N 1. P. 1–23.

Ragozin A.L., Zedgenizov D.A., Kuper K.E., Shatsky V.S. Radial mosaic internal structure of rounded diamond crystals from alluvial placers of Siberian platform. *Contrib. Miner. Petrol.* **2016**. N 6. P. 861–875.

Ragozin A.L., Zedgenizov D.A., Kuper K.E., Palyanov Y.N. Specific internal structure of diamonds from Zarnitsa kimberlite pipe. *Crystals*. **2017**. No 7. 133.

Ragozin A.L., Zedgenizov D.A., Shatsky V.S., Kuper K.E. Formation of mosaic diamonds from the Zarnitsa kimberlite pipe. *Russ. Geol. Geophys.* **2018**. Vol. 59. P. 486–498.

Ragozin A., Zedgenizov D., Shatsky V., Kuper K., Kagi H. Deformation features of super-deep diamonds. *Minerals*. **2020**. No 10. 18.

Rakin V.I., Kovalchuk O.Y., Pomazansky B.S. Dissymmetrization of artificial and natural diamonds. *Dokl. Earth Sci.* **2016**. Vol. 471. N 2. P. 1303–1306.

Rubanova E.V., Piazzolo S., Griffin W.L., O'Reilly S.Y. Deformation microstructures reveal a complex mantle history for polycrystalline diamond. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **2012**. Vol. 13. Q10010.

Rylov G.M., Fedorova E.N., Sobolev N.V. Study of the internal structure of imperfect diamond crystals by the Laue-SR method. *Russ. Geol. Geophys.* **2006**. Vol. 47. P. 249–256.

Schwartz A.J., Brent M.K., Adams L., Field D.P. (eds) *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*. New York: Springer Science+Business Media, **2009**. 403 p.

Seeger A. Production of lattice vacancies in metals by deformation twinning. *Phil. Mag. Lett.* **2007**. Vol. 87. P. 95–102.

Shiryayev A., Kaminsky F., Ludwig W., Zolotov D., Buzmakov A., et al. Texture and genesis of polycrystalline varieties of diamond based on phase-contrast and diffraction contrast tomography. *Geochem. Int.* **2019**. Vol. 57. N 9. P. 1015–1023.

Shikata S., Miyajima K., Akashi N. Analysis method of diamond dislocation vectors using reflectance mode X-ray topography. *Diam. Relat. Mater.* **2021**. Vol. 118. 108502.

Schoor M., Boulliard J.C., Gaillou E., Duparc O.H., Estève I., Baptiste B., Rondeau B., Fritsch E. Plastic deformation in natural diamonds: Rose channels associated to mechanical twinning. *Diam. Relat. Mater.* **2016**. Vol. 66. P. 102–106.

Titkov S.V., Krivovichev S.V., Organova N.I. Plastic deformation of natural diamonds by twinning: evidence from X-ray diffract ion studies. *Miner. Mag.* **2012**. Vol. 76. P. 143–149.

Vasilev E., Petrovsky V., Kozlov A. Antonov A.V., Kudryavsev A.A., Orekhova K. The story of one diamond: the heterogeneous distribution of the optical centres within a diamond crystal from the Ichetju placer, northern Urals. *Miner. Mag.* **2019**. N 4. P. 515–522.

Vasilev E.A., Klepikov I.V., Lukianova L.I. Comparison of diamonds from the Rassolninskaya depression and modern alluvial placers of the Krasnovishersky district (Ural Region). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2018**. N 1. P. 55–68 (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposits*. **2019**. Vol. 61. N 7. P. 1–8).

Zedgenizov D.A., Shatsky V.S., Panin A.V., Evtushenko O.V., Ragozin A.L., Kagi H. Evidence for phase transitions in mineral inclusions in superdeep diamonds of the São Luiz deposit (Brazil). *Rus. Geol. Geophys.* **2015**. Vol. 56. N 1–2. P. 296–305.