

УДК 549.211:548.4

Lin Fang (г. Пекин)

Морфология и спектральные характеристики октаэдрических кристаллов алмаза из трубки юбилейная (Якутия)

Предпринята попытка объяснить связь между характеристиками морфологии кристаллов алмаза и концентрацией азота в кристаллах, используя новый метод анализа спектров, согласно которому после спектрального разложения вычисляют с помощью компьютерных программ OMNIC Originalpro 7.0 концентрацию азота в A-, B1-, C-, B2-дефектах для изучения генетических причин образования кристаллов алмаза.

Ключевые слова: алмаз, морфология, азот, ИК-спектр, дефект, агрегация.

ВВЕДЕНИЕ

Перспективы эффективного использования морфологии и спектральных свойств алмаза как важных типоморфных признаков в практике прогнозирования и поисков коренных источников, а также при оценке алмазного сырья существенно расширились благодаря возросшим возможностям современной аналитической и спектроскопической аппаратуры нового поколения с использованием современных методов исследования и компьютерных программ обработки и представления экспериментальных данных. Однако, несмотря на уже достигнутые достижения в этой области [1–7], остаются нерешенными некоторые проблемы генетической интерпретации морфологических и ИК-спектроскопических данных. Нет полной ясности в вопросах происхождения округлых алмазов и наиболее распространенных плоскогранных с рельефными гранями кристаллов алмаза октаэдрического габитуса, для которых не вполне исследованной оказалась связь с содержанием азотных и других дефектов, а также не определены критерии формационной принадлежности [8, 9]. При оценке равновесной температуры по степени агрегации азота [3, 4, 10–15] не учитываются вариации содержания азота в разных типах дефектов в микро- и макрокристаллах в пределах отдельных зонально-секториальных кристаллов и в зависимости от размера. Остается проблема повышения чувствительности, точности и локальности ИК-спектроскопических исследований, совершенствования методов обработки ИК-спектров и расчета примеси азота и степени его агрегации в основных дефектах, способов представления экспериментальных и расчетных данных [14].

Автором предпринята попытка решения некоторых из этих проблем на основе комплексного морфологического и ИК-спектроскопического изучения специально отобранных плоскогранных и рельефных кристаллов алмаза, представленных морфологическими разновидностями только октаэдрического габитуса одного размерно-весового класса –2 +1 из кимберлитовых трубок Юбилейная, Удачная, Комсомольская и Мир (Якутия). В настоящей работе в

качестве примера приведены результаты исследований 50 кристаллов из одной трубки Юбилейная с достаточно полной минералогической изученностью [15].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе использованы методы морфологического визуально-микроскопического изучения, анализ объемных изображений кристаллов алмаза, полученных на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) в совмещенном режиме вторичных электронов (ВЭ) и цветной катодной люминесценции (ЦКЛ). Данные о содержании азота в структурных дефектах алмаза получены на инфракрасном Фурье-спектрометре Thermo Nicolet IR200. Традиционные методики обработки ИК-спектров [3, 10, 12–15] ограничиваются в большинстве случаев расчетом содержания азота только в форме А- и В(В1)-дефектов, поскольку они обычно перекрывают полосы С-дефектов, а для полосы планарного В2(Р)-дефекта не найдено связи содержания азота с пиковой интенсивностью и коэффициентом поглощения.

В данной работе были использованы новые, разработанные автором, приемы обработки ИК-спектров для расчета содержания азотных дефектов путем их разложения на составляющие компоненты с помощью компьютерных программ OMNIC и Originalpro7.0 с дальнейшим выделением и расчетом площади полос А-, В1-, С- и В2-дефектов и их последующей нормировкой относительно интегральной площади полос собственного поглощения [3].

Установленная автором функциональная связь между общим содержанием азота в алмазе N_S , рассчитанным по традиционной методике [9], и коэффициентом нормировки K_S суммарной площади полос, связанных с А-, В1-, С- и В2-дефектами, $N_S = 911,11K_S$ с высоким коэффициентом корреляции ($R^2 = 0,9925$), явилась основой дальнейших расчетов содержания азота в каждом дефекте в следующей последовательности:

– определение по второй производной позиции максимумов полос поглощения в ИК-спектрах и их разложение на составляющие полосы;

– расчет индивидуальной площади для каждой полосы S_A , S_{B1} , S_C и S_{B2} и интегральной площади всех этих полос S_N и их нормировка относительно интегральной площади полос решеточного поглощения S_0 с расчетом коэффициентов нормировки интегральной площади $K_S = S_N/S_0$, а также индивидуальных полос $K_{S_A} = S_A/S_0$, $K_{S_{B1}} = S_{B1}/S_0$ и $K_{S_C} = S_C/S_0$;

– расчет с использованием упомянутой выше функции $N_S = 1818,3K_S$ сначала суммарного содержания азота N_S по коэффициентам нормировки K_S , а затем по аналогии индивидуальных полос $K_{S_A} = S_A/S_0$, $K_{S_{B1}} = S_{B1}/S_0$ и $K_{S_C} = S_C/S_0$; за счет сокращения статистической погрешности и ошибок, связанных с измерением пиковой интенсивности перекрывающихся полос поглощения, точность расчетов увеличивается;

– расчет содержания азота в А-, В1- и С-дефектах:

а) нормировка коэффициентов поглощения μ_{1282} , μ_{1175} и μ_{1135} головных полос каждого дефекта от соответствующих коэффициентов нормировки K_{S_A} , $K_{S_{B1}}$ и K_{S_C} с расчетом нормированных коэффициентов поглощения $\mu'_{1282} = f1(K_{S_A})$, $\mu'_{1175} = f3(K_{S_{B1}})$ и $\mu'_{1135} = f6(K_{S_C})$;

б) составление функциональных связей между коэффициентами нормировки интегральной площади $K_S = S_N/S_0$ и индивидуальных полос $K_{S_A} = S_A/S_0$, $K_{S_{B1}} = S_{B1}/S_0$ и $K_{S_C} = S_C/S_0$, т. е. $K_{S_A} = f2(K_S)$, $K_{S_{B1}} = f4(K_S)$ и $K_{S_C} = f5(K_S)$;

в) расчет концентрации азота в дефектах по эмпирическим уравнениям: $N_A = 16,05\mu'_{1282}$, $N_{B1} = 21,55\mu'_{1175}$ и $N_C = 25\mu'_{1135}$ [8];

г) расчет суммарного содержания азота в А-, В1- и С-дефектах $N_\Sigma = N_A + N_{B1} + N_C$;

д) расчет степени агрегации азота в В-форме выражается в % относительно суммарного содержания азота в А- и В-формах.

Для оценки равновесной температуры образования кристаллов алмаза по данным ИКС использована методика [13–15], опробованная также в [4, 9, 10, 12, 13]. В ее основу положена зависимость степени агрегации азота N_B/N_S от равновесной температуры T , константы Больцмана k , энергии активации E , коэффициентов диффузии D и длительности диффузионных процессов агрегации t , достаточной для достижения равновесия. При стандартных значениях k , E , D возможен расчет T при известном значении возраста t или для определения возраста t , если известна равновесная температура T . Для алмаза из кимберлитовых трубок Якутии в этих расчетах принимается возраст $t \approx 3$ млрд. лет, близкий к значению 2,9 млрд. лет, определенному по Re-Os датированию сульфидных включений в кристаллах алмаза из трубки Удачная [12]. Процедура упрощается, если использовать диаграмму Тейлора [13] с координатами суммарное содержание азота N_Σ –степень агрегации B (%) и изотермами через 50 °С в интервале 1100–1300 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Морфологические разновидности, серии и ряды кристаллов алмаза

Отобранные для исследований кристаллы алмаза представлены почти идеальными плоскогранными октаэдрическими кристаллами с острыми (иногда слегка закругленными) ребрами и вершинами и рельефными кристаллами с тригональными и дитригональными слоисто-ступенчатыми формами граней (рис. 1).

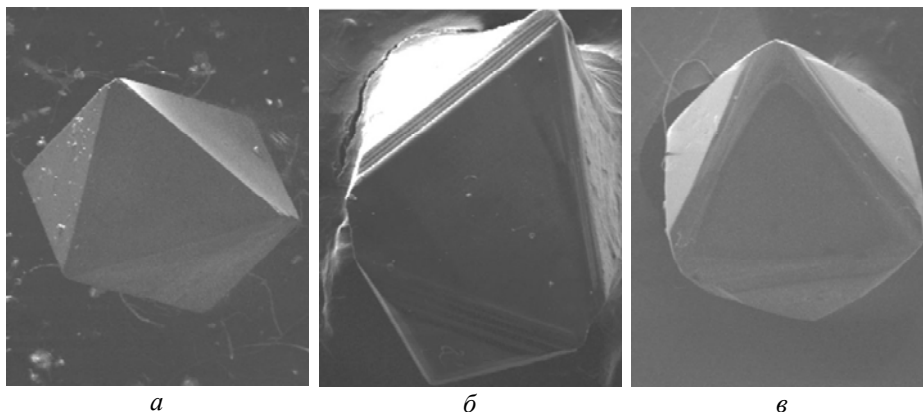


Рис. 1. Типичный плоскогранный октаэдр (а) и рельефные кристаллы с тригональной (б) и дитригональной (в) ступенчатой формой граней. ЦКЛ в СЭМ, $\times 80$.

Большинство плоскогранных октаэдрических кристаллов обнаруживает голубую ЦКЛ с равномерным, пятнистым или закономерным распределением по оттенкам и интенсивности на гранях, ребрах и вершинах. Более разнообразная по цвету и интенсивности ЦКЛ – у граней, ребер и вершин рельефных кристаллов, зон роста в ступенчатых слоях. На срезах кристаллов параллельно (001) по цвету и интенсивности КЛ в центральной части иногда обна-

руживаются небольшие зародыши с кубическими пирамидами роста, а в остальной части и на периферии – как ламинарная, так и ступенчато-слоистая зональность роста граней октаэдра.

Рельефные кристаллы выстраиваются в О-Т и О-ДТ морфологические серии с тригональными и дитригональными формами рельефа соответственно. В каждой серии выделяются ряды последовательного усложнения рельефа в зависимости от высоты и числа ступенек (рис. 2).

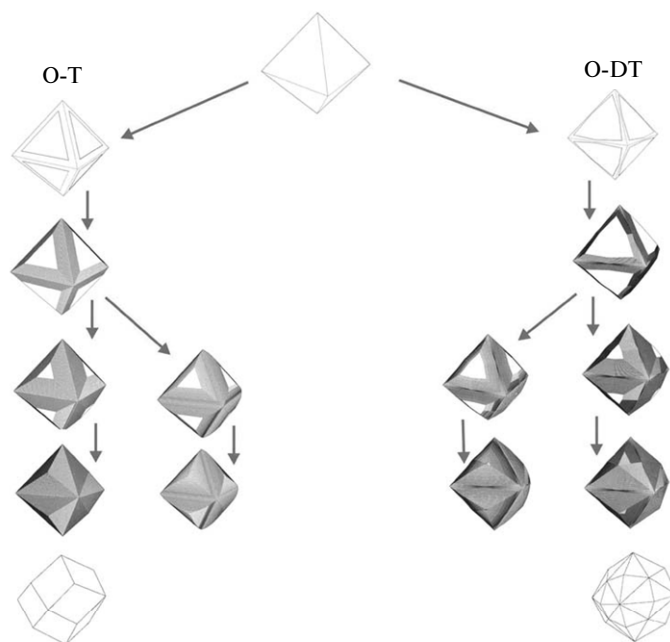


Рис. 2. Морфологические серии и ряды кристаллов октаэдрического габитуса с переходными формами граней комбинационного роста: О-Т тригонооктаэдрическая серия и ряды с комбинационными формами граней “псевдоромбододекаэдра” (а); О-ДТ дитригонооктаэдрическая серия и ряды с комбинационными формами граней “псевдотетрагексаэдра” (б).

Содержание и распределение азота в дефектах

Результаты ИК-спектроскопического определения содержания азота в кристаллах из трубки Юбилейная представлены в виде гистограммы (рис. 3, а), на которой отчетливо выражено бимодальное распределение коэффициента нормировки K_S , пропорционального суммарному содержанию азота N_S и N_A . К популяции с низким содержанием азота (в интервале от нуля до 0,3 значений K_S) относится большинство плоскогранных и рельефных кристаллов с тригональными ступенчато-слоистыми формами.

Большая часть кристаллов с дитригональными ступенчато-слоистыми формами относится к популяции кристаллов с высоким содержанием азота. Еще более контрастно выражено бимодальное распределение азота, связанного с А-дефектами (рис. 3, б). Аналогичная бимодальная группировка обнаруживается и в отношении распределения В1-, С- и В2-дефектов в кристаллах как из трубки Юбилейной, так и из других трубок. Соотношение содержания азота в различных дефектах изменяется в изученных сериях кристаллов в достаточно широких пределах и для каждой серии независимо в соответствии с равновесной температурой кристаллизации или отжига.

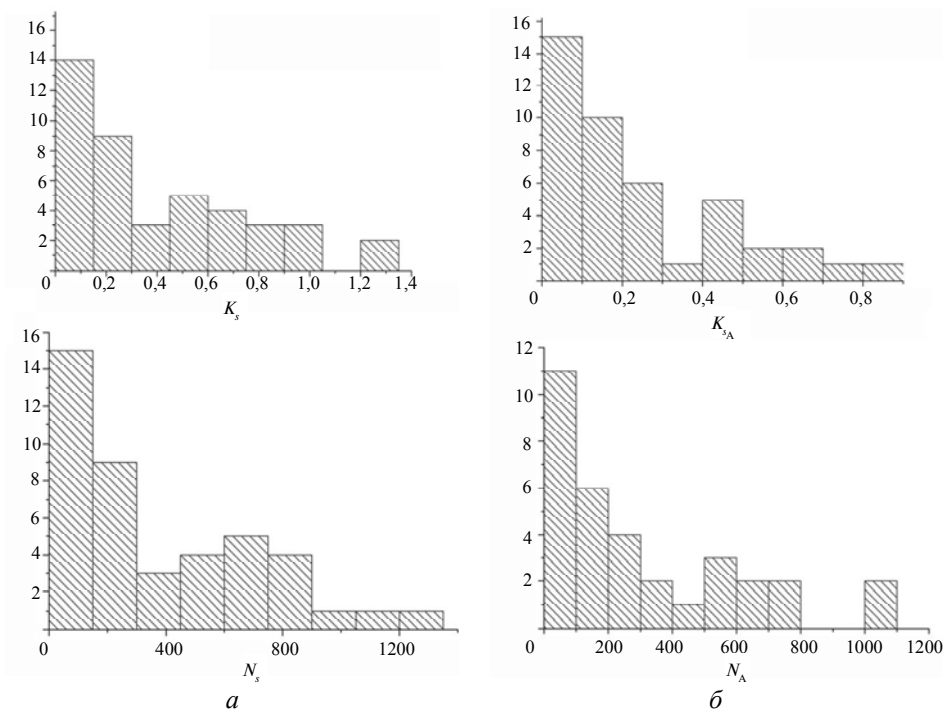


Рис. 3. Бимодальное распределение коэффициента нормировки $K_S \sim N_S$ (а) и $K_{SA} \sim N_{SA}$ (б) в октаэдрических кристаллах алмаза из трубки Юбилейная.

Значения равновесной температуры, оцененные на примере кристаллов из трубки Юбилейная по степени агрегации азота ($N \sim B\%$), рассчитаны по традиционной методике и нанесены на диаграмму Тейлора (рис. 4). Значения, соответствующие низкотемпературной популяции кристаллов О-ДТ серии (кружки) и высокотемпературной популяции О-Т серии (шестиугольники) (см. рис. 4, а), обнаруживают отчетливо выраженные тренды для каждой морфологической серии (см. рис. 4, б). Морфологическая специфика кристаллов О-ДТ серии определяется, с одной стороны, высоким содержанием азота, а с другой – относительно низкой степенью агрегации и низкой равновесной температурой.

Для части кристаллов О-Т серии из трубки Юбилейная характерны пологие ветви трендов вдоль изотермы $\sim 1155\text{ }^\circ\text{C}$. В пределах этой высокотемпературной части тренда кристаллы алмаза выстраиваются по степени агрегации азота в В1(В)-форме независимо от принадлежности к О-Т или О-ДТ серии и от содержания суммарного азота. Это предполагает существование на глубине ~ 190 км маломощного пояса стабильных условий образования алмаза с относительно низким содержанием азота. Возможно, он соответствует образованию кристаллов на стадии медленной кристаллизации расплавов. Значительный разброс значений степени агрегации азота в В1(В)-форме и содержания планарных В2(Р)-дефектов обусловлен, вероятно, кинетическими факторами. Тренды трубки Юбилейной явно отличаются отсутствием изотермической ветви. Кристаллы О-Т серии образуют тренд с самым значительным ($1110\text{--}1180\text{ }^\circ\text{C}$) по величине градиентом равновесной температуры и большей (50 % В1-дефектов) степенью агрегации азота по сравнению с О-ДТ серией, уменьшающейся с понижением температуры. Кристаллы О-ДТ серии отличаются от кристаллов О-Т серии меньшими ($1080\text{--}1150\text{ }^\circ\text{C}$) значениями

градиента равновесной температуры, степень агрегации азота (~ 35 %) почти не меняется. В низкотемпературной области тренды по степени агрегации азота в В-формах сближаются.

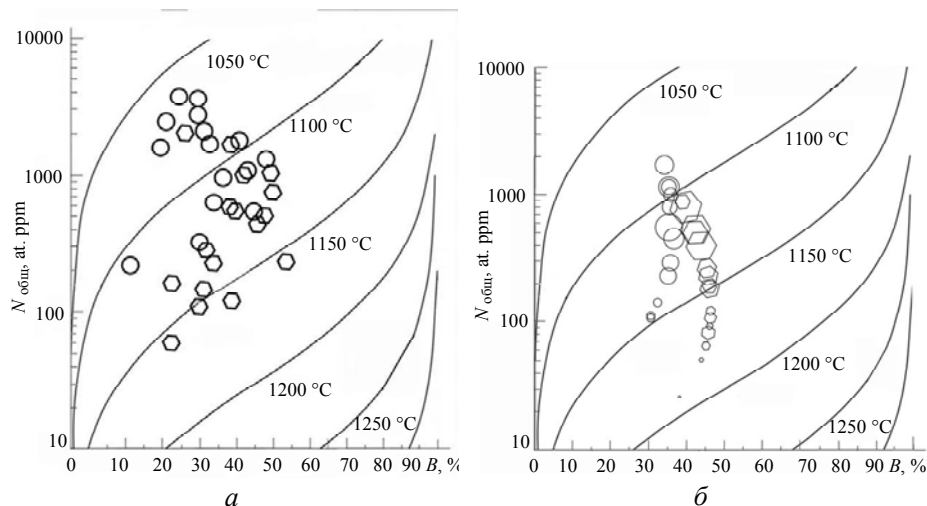


Рис. 4. Температурные градиенты рельефных октаэдрических кристаллов алмаза тригональной О-Т (○) и дитригональной (○) серий на диаграмме Тейлора, рассчитанные по традиционной методике (а); размер кружков и шестиугольников соответствует содержанию В2-дефекта (б).

Можно предположить, что значительная, но различная для кристаллов алмаза О-Т и О-ДТ серии величина градиента равновесной температуры определяется конкретным интервалом глубины образования алмаза, которые характеризуются менее стабильными условиями в неоднородном по составу мантийном субстрате, являющимся источником алмаза в кимберлитовой трубке.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют об образовании всех изученных октаэдрических кристаллов алмаза в широком интервале равновесной температуры, ограниченной глубиной в пределах 180–200 км.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Полная морфологическая аналогия рельефных форм кристаллов О-Т и О-ДТ серии свидетельствует о сходном механизме их образования в процессе кристаллизации. Плоскогранные формы октаэдрических кристаллов отражают равновесные условия равномерной и медленной кристаллизации по механизму послонного тангенциального роста октаэдрических граней. Смена плоскогранных форм кристаллов рельефными формами граней с их вырождением, сопровождающаяся ростом содержания азота в дефектах и прослеживающаяся в каждой серии, обусловлена возросшей прерывисто изменяющейся скоростью роста октаэдрических граней на заключительной стадии кристаллизации. Морфологические особенности кристаллов О-Т и О-ДТ серий, функционально связанные с содержанием азота в дефектах, отражают различные условия их образования.

Можно полагать, учитывая известные данные о минеральных включениях и изотопном составе аналогичных кристаллов, отмеченные в литературном обзоре, что октаэдрические кристаллы алмаза О-ДТ серии с дитригональными формами роста октаэдрических граней генетически связаны с эклогито-

вым субстратом, а кристаллы О-Т серии с тригональными формами роста октаэдрических граней – с перидотитовым субстратом. Таким образом, установленные для кристаллов алмаза вариации значений равновесной температуры вдоль трендов отражают эволюцию геотермического градиента под влиянием восходящих преимущественно азот-углеводородных и равновесных с ними углекислых флюидов. В соответствии с данными [16] кристаллизация алмаза происходила многостадийно на фронте выплавки из мантийного субстрата и последующего развития расплава сначала эклогитового субстрата, а затем и перидотитового субстрата. Дальнейшие процессы дифференциации ультраосновной магмы сопровождались образованием кимберлитовых магматических масс с унаследованной алмазоносностью эклогитов и перидотитов. Очевидно, различные формы травления поверхности и их растворения кристаллов алмаза относятся к более поздним событиям, связанным с взрывным этапом магматизма и формированием кимберлитовых трубок. Для более уверенного решения этого вопроса требуется изучить изотопный состав и минеральные включения для кристаллов каждой морфологической серии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что кристаллы октаэдрического облика со ступенчато-слоистыми тригональными и дитригональными формами образуются по механизму тангенциального прерывистого ускоренного роста на поздней стадии формирования их внешнего облика, а различные формы травления и частичного растворения связаны с заключительной стадией, связанной непосредственно с кимберлитовым магматизмом.

Выявленные тренды изменения равновесной температуры отражают эволюцию геотермических градиентов в процессе роста и термического отжига кристаллов алмаза.

Принадлежность октаэдрических кристаллов алмаза О-Т и О-ДТ серии к определенному тренду равновесной температуры можно рассматривать в качестве обобщенного типоморфного признака, который может служить одним из критериев их генетической идентификации, формационной принадлежности, использоваться при паспортизации алмазоносных трубок и в качестве поискового признака при проведении геолого-разведочных работ.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении исследований и обсуждении результатов О. В. Кононову и Б. Н. Тарасевичу.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного фонда постдокторантуры Китая и Специального фонда фундаментальных научно-исследовательских работ Китайского геологического университета (Пекин).

Зроблено спробу пояснити зв'язок між характеристиками морфології кристалів алмазу і концентрацією азоту в кристалах із використанням нового методу аналізу спектрів, згідно з яким після спектрального розкладання за допомогою комп'ютерних програм OMNIC Originalpro7.0 обчислюють концентрацію азоту в А-, В1-, С-, В2-дефектах для вивчення генетичних причин утворення кристалів алмазу.

Ключові слова: алмаз, морфологія, азот, ІЧ-спектр, дефект, агрегація.

Our work attempts to explain relationship between characteristics morphology of diamond crystal and nitrogen concentration in crystals by using a new analysis method of spectra, which calculates nitrogen concentration in the A, B1, C and B2 defects after spectral decomposing spectra by computer programs OMNIC Originalpro7.0, in order to learn the genetic reasons of the formation of diamond crystals.

Keywords: diamond, nitrogen, IR spectroscopy, aggregation, morphology, defect.

1. *Khachatryan G. K., Kaminsky F. V.* Characteristics of nitrogen and other impurities in diamond, as revealed by infrared absorption data // *Canadian Mineralogist*. – 2001. – **39**. – P. 1733–1745.
2. *Evans T., Harris J. W.* Nitrogen aggregation, inclusion equilibration temperatures and the age of diamonds // *Kimberlites and related rocks: Proc. Fourth Int. Kimberlite Conf., Perth, Australia, 1989*. – Melbourne, Australia: Blackwell Sci. Publ., Geological society of Australia (GSA), 1989. – Vol. 2. Their mantle/crust setting, diamonds and diamond exploration. – P. 1001–1006.
3. *Lin Fang, Kononov O. V., Marfunin A. S. et al.* Development of a technique for IR spectroscopic determination of nitrogen content and aggregation degree in diamond crystals // *Moscow University Geology Bulletin*. – 2008. – N 63. – P. 281–284.
4. *Taylor W. R., Jaques L. A., Ridd M.* Nitrogen-defect aggregation characteristics Australian diamonds: time-temperature constraints on the source regions of pipe and alluvial diamonds // *Am. Miner.* – 1990. – **75**. – P. 1290–1310.
5. *Mendelsohn M. J., Milledge H. J.* Geologically significant information from routine analysis on mid-infrared spectra of diamonds // *Int. Geol. Rev.* – 1995. – **37**. – P. 95–110.
6. *Бартошинский З. В.* Минералогическая классификация природных алмазов // *Минер. журн.* – 1983. – **5**, № 5. – С. 84–93.
7. *Соколов А. Н., Шульженко А. А., Гаргин В. Г. и др.* Структура и твердость монокристаллов природного алмаза октаэдрического габитуса в зависимости от условий баротермической обработки // *Сверхтв. материалы*. – 2012. – № 3. – С. 26–33.
8. *Бокий Г. Б., Безруков Г. Н., Клюев Ю. А. и др.* Природные и синтетические алмазы / Под ред. И. И. Шафрановского; АН СССР. Ин-т геологии рудн. месторожд., петрографии, минералогии и геохимии. – М.: Наука, 1986. – 222 с.
9. *Васильев Е. А., Софронеев С. В.* Зональность в алмазах кимберлитовой трубки Мир: данные ИК-Фурье спектроскопии // *Зап. Российского минерал. общ-ва*. – 2007. – Часть СХХХVI, № 1. – С. 90–101.
10. *Зинчук Н. Н., Коптиль В. И.* Типоморфизм алмаза Сибирской платформы. – М.: ООО “Недра-Бизнесцентр”, 2003. – 603 с.
11. *Квасница В. Н., Зинчук Н. Н., Коптиль В. И.* Типоморфизм микрокристаллов алмаза. – М.: Недра, 1999. – 226 с.
12. *Орлов Ю. Л.* Морфология алмаза. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 235 с.
13. *Хачатрян Г. К.* Усовершенствованная методика оценки концентрации азота в алмазе и ее практическое применение // *Геолог. аспекты минерально-сырьевой базы АК “Алроса”*: современное состояние, перспективы, решения. – Мирный, 2003. – С. 319–322.
14. *Хачатрян Г. К.* Типоморфизм алмазов Якутии по данным ИК-спектроскопии // *Геолог. аспекты минерально-сырьевой базы АК “Алроса”*: современное состояние, перспективы, решения. – Мирный, 2003. – С. 322–325.
15. *Зинчук Н. Н., Коптиль В. И.* Минералогия алмазов трубки Юбилейная // *Геология рудных месторождений*. – 2004. – **46**, № 2. – С. 158–174.

University of Geosciences, China

Поступила 18.04.13