

СТРУКТУРА И ДЕФЕКТЫ В ПРИРОДНЫХ БАЛЛАСОПОДОБНЫХ АЛМАЗАХ

© 2020 г. А. А. Ширяев^{a, b, *}, А. Ф. Хохряков^c, В. Н. Реутский^c, Т. И. Голованова^b

^aИнститут физической химии и электрохимии им А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

^bИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

^cИнститут геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, ул. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: shiryayev@phycche.ac.ru

**e-mail: a_shiryayev@mail.ru

Поступила в редакцию 29.04.2020 г.

После доработки 29.06.2020 г.

Принята к публикации 29.06.2020 г.

Представлены результаты исследования структурных особенностей, дефектов и включений в природных поликристаллических балласоподобных алмазах комплексом аналитических методов, включающих сканирующую электронную микроскопию, катодо- и фотолюминесценцию, рентгеновскую дифракцию, радиографию и флюоресценцию, инфракрасную спектроскопию и анализ изотопного состава углерода. Особенности внутреннего строения некоторых образцов объясняются ростом алмазов как дендритов, заполняющих объем. Установлено сходство структуры образцов и минералогии захваченных включений между балласоподобными алмазами и алмазами с волокнистым строением и кубоидами. Значительные различия ростовых механизмов этих разновидностей может объясняться вариациями степени пересыщения углерода и смачиваемостью алмаза ростовой средой.

Ключевые слова: поликристаллический алмаз, баллас, включения, точечные дефекты

DOI: 10.31857/S0016752520120055

ВВЕДЕНИЕ

Поликристаллические алмазы и сростки достаточно часто встречаются среди природных кристаллов. Однако работы по изучению их внутреннего строения и дефектов сравнительно немногочисленны в сравнении с огромным количеством исследований монокристаллов. Разработанная Ю.Л. Орловым (Орлов, 1984) морфологическая классификация природных алмазов, возможно, недостаточно подробна для описания обычных монокристаллов, отнесенных к разновидности I, однако весьма детально описывает поликристаллические разновидности. Особенности процессов образования и структура поликристаллических алмазов остаются недостаточно изученными. В частности, такие разновидности как баллас, представляют значительный интерес из-за перспектив их использования в промышленности, однако до настоящего времени продолжается дискуссия о структурных особенностях этих алмазов (Lux et al., 1997). В данной работе представлены результаты изучения четырех природных алмазов разновидностей VI (баллас) и VII (сростки нескольких монокристаллических индивидов) по классификации

Орлова комплексом взаимодополняющих аналитических методов, дающих информацию об особенностях структуры, примесях и дефектах.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Источник изученных балласоподобных образцов неизвестен, однако вероятно они имеют браزيلское происхождение. Морфология и общие структурные характеристики изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновской дифракцией в геометрии Лауэ. СЭМ исследование проведено на микроскопе JSM-6510LV (JEOL Ltd). Лауэграммы получены на линии Fluor-Toro на синхротронном источнике ANKA (Карслруэ, Германия) с использованием “белого” излучения. Изображения регистрировались на рентгеновскую пленку Kodak, экспозиция 0.1 с. На последующих стадиях работы образцы были разрезаны лазером, отполированы и исследованы с помощью катодолюминесценции (КЛ), инфракрасной (ИК) и фотолюминесцентной (ФЛ) микроскопии и рентгеновской флюоресценции. Отметим, что объемы вещества, анали-

зируемые использованными методами, значительно различаются. ИК-спектроскопия, рентгеновская дифракция и флюоресценция дают информацию обо всем объеме образца; катодолюминесценция чувствительна только к приповерхностному слою толщиной в несколько микрон. Фотолуминесцентная спектроскопия с лазерным возбуждением в этом отношении ближе к катодолюминесценции.

Катодолюминесцентные изображения получены на микронном анализаторе Samesa MS-46, оборудованным камерой высокого разрешения Videoscanner-285 и спектрометром Ocean Optics USB2000 + VisNIR-ES, что позволяет получать цветные катодолюминесцентные изображения в реальных цветах (Новиков и др., 2017). Изображения получены при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе 20 нА при комнатной температуре. Спектры фотолуминесценции (ФЛ) получены при комнатной температуре, возбуждение 473 нм. Спектры ИК поглощения получены на Фурье-спектрометре SpectrumOne с ИК-микроскопом AutoImage (PerkinElmer). Использованы апертуры 50 или 100 μm ; спектральное разрешение 2–4 cm^{-1} , в каждой точке записано до 200 сканов. Существенная часть площади образцов полностью поглощала ИК излучение и спектры получены с прозрачных участков (“окон”).

Рентгенофлюоресцентное картирование проведено с использованием аналитического микроскопа XGT-7200V (Horiba). Трубка с Rh анодом, ток 1 мА и напряжение 50 кВ; диаметр пучка на образце 10 μm . Обнаруживаются только элементы тяжелее Na; при анализе не выведенных на поверхность включений несомненно усиливается относительный вклад тяжелых элементов с аналитическими линиями сравнительно высоких энергий. Помимо регистрации флюоресцентного сигнала, с помощью сцинтилляционного детектора были получены радиографические изображения образцов. При отсутствии фильтров спектр падающего на образец излучения состоит из характеристических линий родия и континуума. В такой схеме для некоторых кристаллографических плоскостей возможно выполнение условий для Брэгговской дифракции. Таким образом, в ряде случаев было возможным картирование ориентации слагающих блоков, однако индицирование этих блоков не представляется возможным.

Остатки материала после лазерной резки весом 0.5–1 мг были полностью окислены для анализа изотопного состава углерода. Детали подготовки приведены в (Reutsky et al., 2012). Измерения изотопного состава выполнены в Аналитическом центре многоэлементных и изотопных исследований ИГМ СО РАН на масс-спектрометре DELTA V Advantage. Воспроизводимость измерений изотопного состава углерода

с учетом пробоподготовки не хуже 0.1‰ (2 σ). Для контроля точности полученных значений использован графит USGS-24 ($\delta^{13}\text{C} = -16.049\text{‰}$) и внутрилабораторный графит GR-770 ($\delta^{13}\text{C} = -24.65\text{‰}$). Все значения $\delta^{13}\text{C}$ приведены относительно VPDB.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Алмазы разновидности VII (сростки нескольких индивидов) (BB2 и BB10)

Образец BB2 является сростком двух изометричных октаэдров общим размером 5 × 4 × 3.5 мм (рис. 1). Значение $\delta^{13}\text{C}$ равно -5.35‰ . Лауэграмма демонстрирует высокую степень деформации и мозаичность образца. На месте ребер октаэдра присутствуют небольшие ступенчатые поверхности, сложенные торцами тригональных слоев. В целом, может быть отнесен к кристаллам алмаза переходной формы от октаэдра к ламинарному ромбододекаэдру с преобладанием граней {111}. На всех поверхностях образца присутствуют многочисленные груборельефные неправильной формы выступы размером до 0.2 мм. Выступы сложены гранями {111} и пачками зазубренных слоев, состоящих из элементов тригональных слоев. Какие-либо элементы природной резорбции алмаза отсутствуют. Вершины и торцы тригональных слоев острые, тригонов (треугольных ямок травления) нет. Образец был разрезан через оба кристалла, слагающих сросток, по плоскости отклоненной на несколько градусов от (110).

Катодолюминесценция и лауэграмма подтверждают вывод о том, что образец является сростком двух индивидов с существенно различающейся плотностью трещин и других протяженных дефектов. На рис. 2б и 2в представлены карты распределения интенсивностей Брэгговских отражений; четко проявлена разориентировка двух частей образца. К трещинам приурочено незначительное количество примеси железа (рис. 2г). Катодолюминесцентная мозаика выявляет сложное строение образца (рис. 3). Вскрытая разрезом поверхность преимущественно занята одним из индивидов, второй (вросток) занимает только небольшую площадь сечения. Для относительно широких ростовых зон характерна голубая люминесценция дефектов N3 и H3; эти зоны разделяются узкими желтоватыми полосами, обогащенными дефектом H3. Внешняя часть образца практически не люминесцирует. Дефекты H3 также приурочены к дефектам деформационного происхождения, например, плоскостям скольжения.

Инфракрасные спектры выявляют присутствие азотных A и B дефектов; концентрация азота в A-форме достигает 200 ат. ppm. Наблюдается слабый пик поглощения плейтелетс около 1360–1362 cm^{-1} и водородным центром 3107 cm^{-1} . Приведенные на рис. 4в типичные ИК спектры содер-

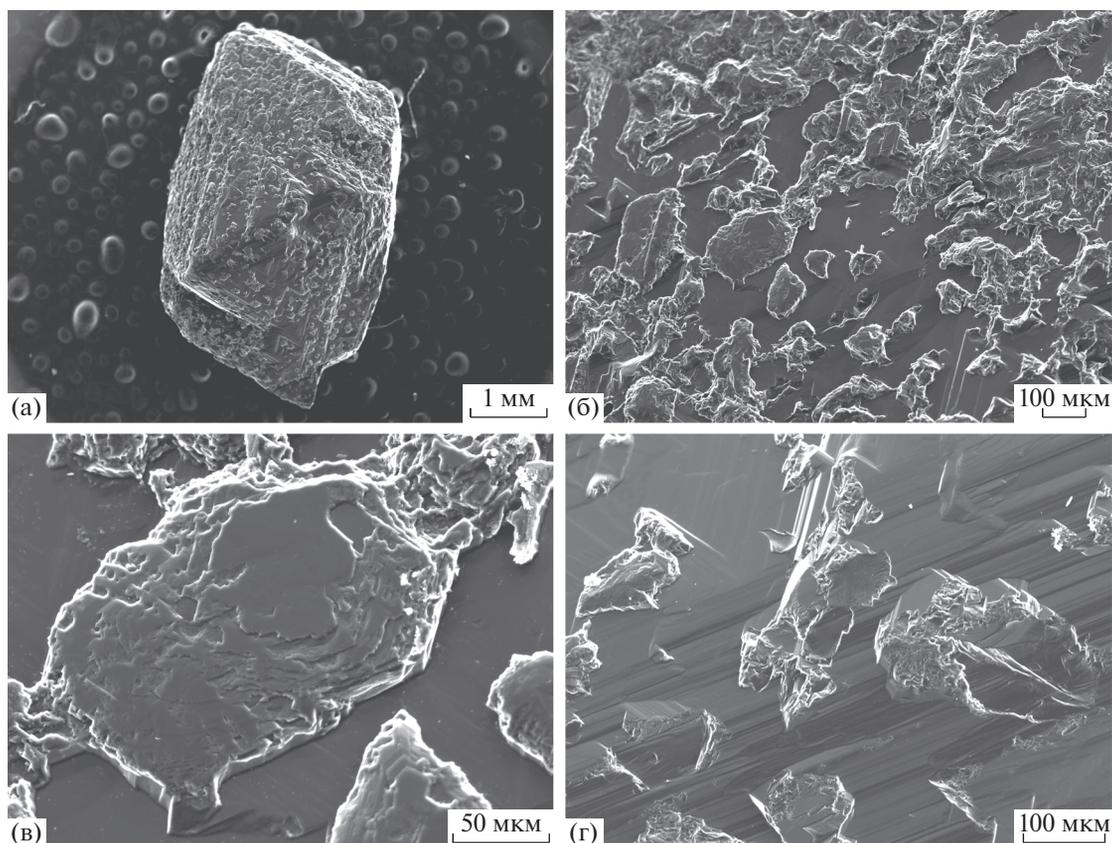


Рис. 1. СЭМ изображения образца BB2.

жат полосы поглощения как азотных дефектов, так и включений. Концентрация включений в образце весьма высока (см. обзор в Weiss et al., 2010). Положение самой сильной полосы поглощения, представленной Si-O колебаниями в силикатах, систематически изменяется по сечению образца между $1012\text{--}1015\text{ см}^{-1}$. Явный пик 3677 см^{-1} и ряд более слабых полос можно отнести к филлосиликатам, например, тальку (наилучшее соответствие) или флогопиту. Систематический сдвиг положения полос поглощения можно объяснить плавным изменением катионного состава (например, отношения Fe/Mg в тальке). Также наблюдаются пики с максимумами 1050 и 1095 см^{-1} (апатит) и небольшое количество карбонатов (1430 см^{-1} , кальцит). Отметим, что, хотя заполняющая трещины не идентифицированная Fe-содержащая фаза (рис. 2г) вероятно имеет вторичное происхождение, ИК-активные включения вряд ли являются вторичными, так как соответствующие полосы поглощения систематически смещаются. Наиболее вероятно эти фазы находятся в субмикронных включениях, так как соответствующие линии поглощения присутствуют даже в прозрачных областях образца.

Помимо описанных выше дефектов в образце отмечаются янтарные дефекты типа I (Massi et al. 2005). На рис. 4а, 4б представлены карты пространственного распределения янтарных дефектов типа I и A-центров (см. также Ширяев и Титков, 2018). Концентрация янтарных дефектов выше в удлиненной зоне, для которой характерны низкое общее содержание азота и A-дефектов. Эта зона непосредственно прилегает к области с высоким количеством микровключений, находящейся ближе к ростовому центру образца. Можно предположить, что янтарные дефекты находятся в отдельной ростовой зоне. Ранее мы показывали, что распределение янтарных дефектов типа III тоже может следовать ростовой зональности (Титков и др., 2015). Эти факты указывают на то, что, хотя деформационные процессы действительно могут играть большую роль в формировании янтарных центров, скорее всего их появление также требует довольно редкой комбинации примесных или собственных дефектов.

Образец BB10. Кристалл серого цвета, скругленной клиновидной формы размером $5.4 \times 4.5 \times 3.5$ мм. Значение $\delta^{13}\text{C}$ равно -11.20‰ . На округлых поверхностях имеется серия ребер и вершин, позволяющие отнести кристалл к искаженному тетрагексаэдрю. Поверхность образца неров-

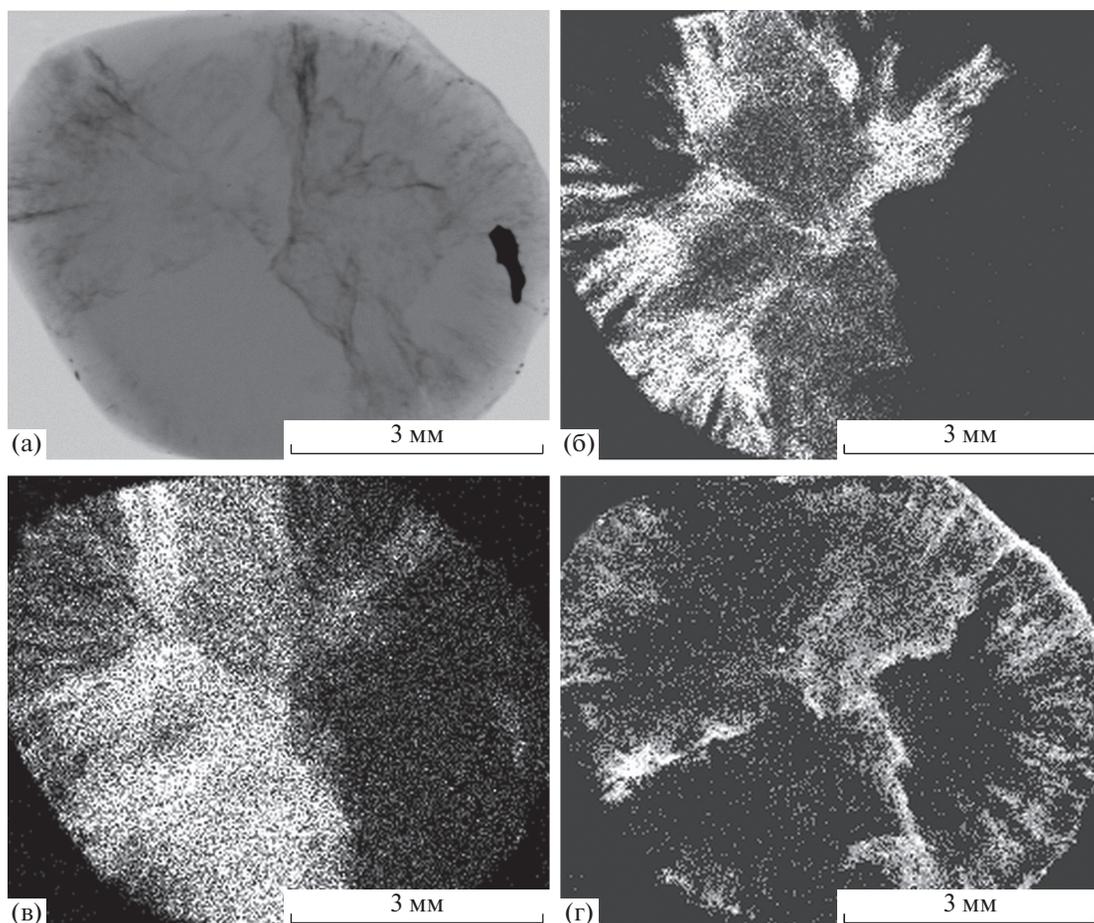


Рис. 2. Рентгеновская флюоресценция образца ВВ2. а – рентгеновская радиография образца. б, в – распределение интенсивности (неизвестных) Брэгговских отражений; г – распределение примеси Fe.

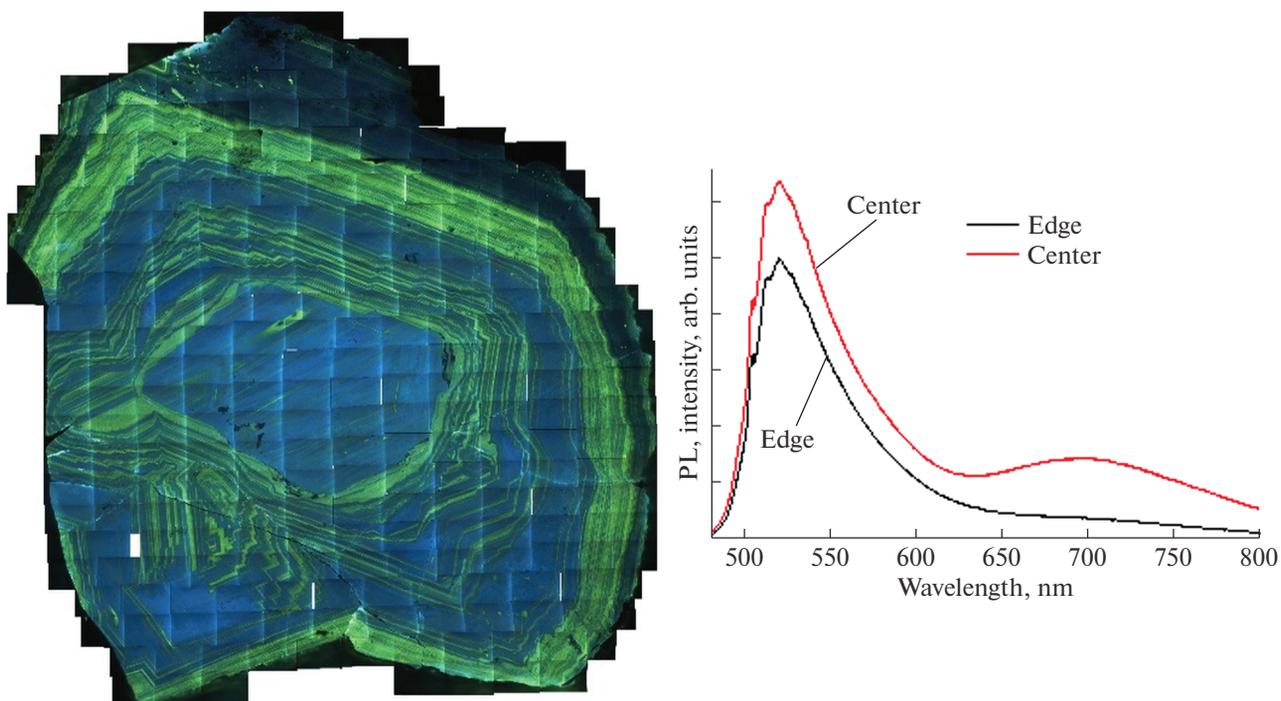


Рис. 3. Образец ВВ2. Катодолуминесцентное изображение (слева) и спектры фотолуминесценции. Цветные изображения частей некоторых рисунков опубликованы в электронной версии журнала.

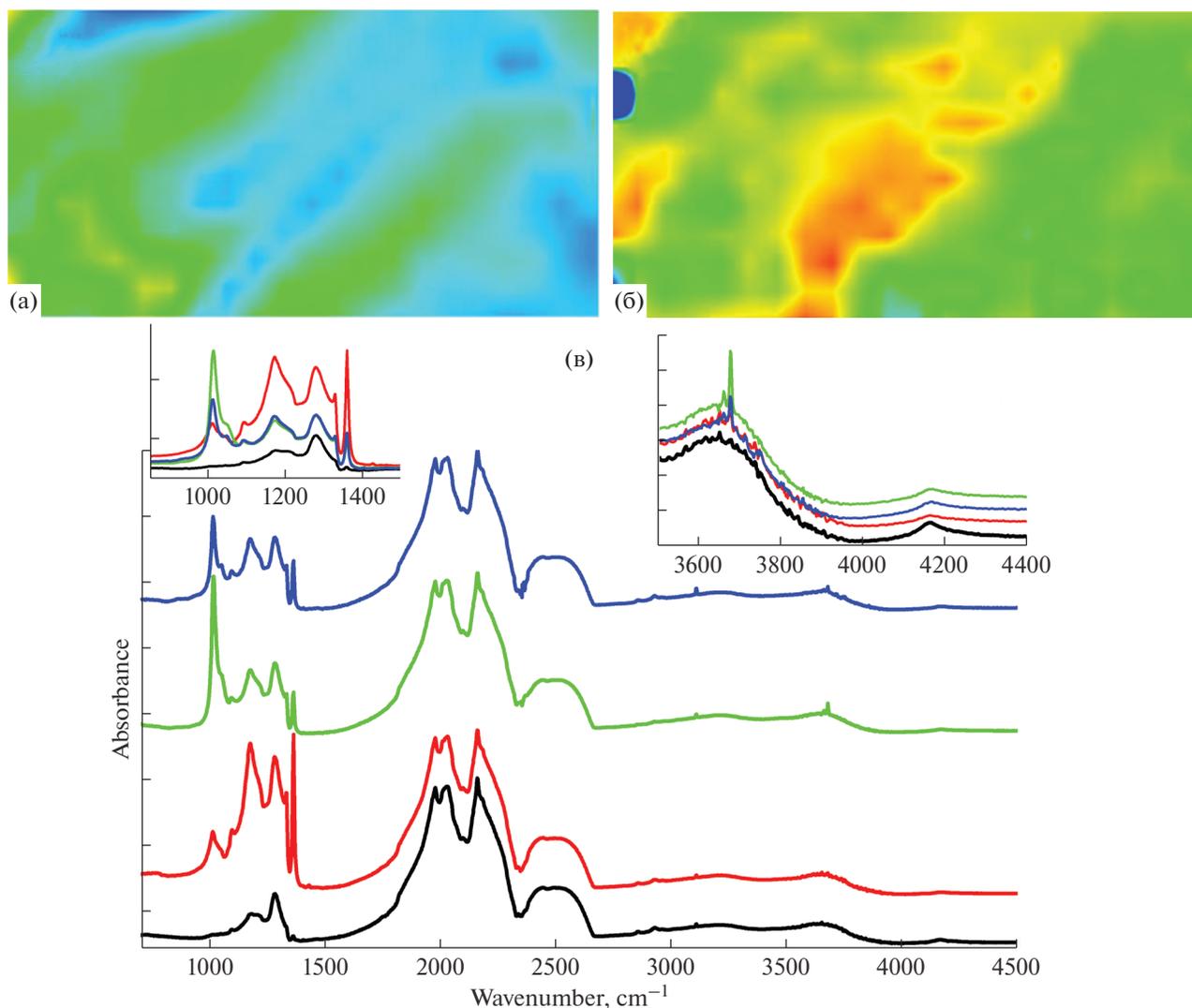


Рис. 4. Данные ИК спектроскопии для BV2. Карты распределения А-дефекта (а) и янтарного центра типа I (б). Горизонтальный размер поля зрения 1.2 мм. Произвольная цветовая шкала, красный цвет соответствует сильному, а синий – слабому поглощению. в – представительные ИК спектры нескольких участков; спектры отнормированы на поглощение алмазной решеткой и раздвинуты по вертикали. На вставке показаны области двух- и трехфонного поглощения с полосами азотных дефектов, включений и янтарного дефекта. Спектры на вставке не раздвинуты.

ная, шагреновая, вследствие наличия микроскопических удлиненных бугорков. На поверхности также присутствуют многочисленные полиэдрические ямки, которые, по-видимому, образовались на месте вытравленных минеральных микровключений (рис. 5). Классифицирование образца неоднозначно: по внешней морфологии он ближе к грубозернистому борту (разновидность VII), однако внутреннее строение (см. ниже) сходно с некоторыми типами балласов. Образец был разрезан по плоскости близкой к (110).

Внутренняя структура образца необычна. Большая плотность дефектов делает невозможным анализ сильных Лауэ пятен из-за насыщения, однако детальное рассмотрение слабых и средних по интенсивности отражений выявляет

веерообразный контраст (рис. 6а), который четко проявляется на КЛ изображении (рис. 6б). На более крупном масштабе проявляется необычное распределение интенсивности КЛ: на темно-голубом фоне выделяются более светлые области, по форме напоминающие птичьи следы (рис. 6в–6д). Относительная доля и форма этих областей зависит от положения в образце; в ряде мест отмечены небольшие хорошо сформированные ростовые сектора. Происхождение этих особенностей обсуждается в разделе “Обсуждение”.

Рентгеновская флуоресценция и радиография (рис. 7) показывает, что “лучи” “веера” окаймлены микровключениями, часть из которых содержит Fe. Обнаружены радиоактивные включения, преимущественно связанные с трещинами. Эти

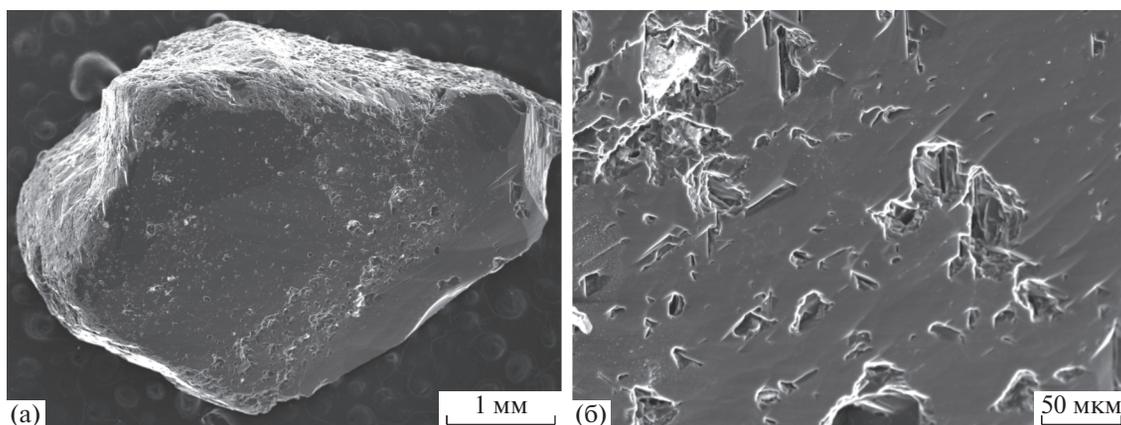


Рис. 5. СЭМ изображения образца BB10.

включения выделяются наличием концентрических желтых кругов из-за НЗ дефектов (плеохроичные ореолы, рис. 6д). Спектры люминесценции (рис. 8а) подтверждают присутствие дефектов НЗ интенсивность которых, возможно, частично тушится А-дефектами, а также дефекта 788 нм во всех частях образца. В ряде точек присутствуют рамановские пики графита.

Как и в других изученных образцах, экстинкция ИК излучения очень велика, что объясняется большим количеством включений. Спектры прозрачных участков указывают на присутствие А-дефектов в концентрациях до 300–350 ат. ppm и на сильное поглощение различными карбонатами: анкеритом (880 и 1422 см^{-1}), доломитом (880 и 1440 см^{-1}), магнезитом (894, 1450–1456 см^{-1}). Также наблюдаются пики неустановленных фаз при 1584 и иногда 1512 см^{-1} (рис. 8б). На конечных стадиях роста кристалла произошло изменение относительных концентраций карбонатных фаз: полосы доломита становятся сильнее полос анкерита; общее поглощение включениями тоже возрастает. Другие ИК-активные включения представлены полосами 1050 и 1044 + 1060 см^{-1} (апатит и силикаты) и, возможно, молекулярной водой.

Балласоподобные алмазы

Образец ВВ6. Образец серого цвета имеет округлую форму без четких кристаллографических очертаний, диаметром 5–5.5 мм. Значение $\delta^{13}\text{C}$ равно -6.20% . Результаты исследования данного образца методом рентгеновской томографии представлены в (Золотов и др., 2009). Поверхность образца неровная, в различной степени расчлененная (рис. 9). Преобладают груборельефные поверхности с многочисленными относительно крупными кавернами, каналами и многочисленными ямками. Форма ямок на одних

участках квадратная, а на других треугольная. По классификации Ю.Л. Орлова может быть отнесен к VI разновидности (баллас). Образец был разрезан по наибольшей плоскости.

Рентгеновская радиография выявила несколько плотных включений. Карты распределения интенсивностей Брэгговских отражений указывает на незначительность разориентировки блоков. В некоторых частях образца сравнительно многочисленны Fe-содержащие микровключения. Карты катодолюминесценции (рис. 10а, 10б) показывают, что образец состоит из крупных ($>100 \mu\text{m}$) зерен с зигзагообразными границами между ними. Межзеренные границы выделяются яркой желтой окраской из-за дефектов НЗ, по всей видимости, образованных при прохождении деформационных дислокаций, что свидетельствует о значительных механических напряжениях между зернами. Дефекты НЗ также приурочены к плоскостям скольжения и в ряде случаев образуют плотные скопления. Эти скопления вероятно проявления концентраторов напряжений, например, включениями или изгибами межзеренных границ, находящихся выше (ниже) плоскости разреза. Спектры фотолюминесценции содержат слабые полосы дефектов НЗ (рис. 10в), интенсивность возможно частично уменьшена из-за А-дефектов.

Инфракрасные спектры (рис. 11) позволяют отнести образец к типу Ia с преобладанием А-дефектов. Разложение однофононного участка спектра на составляющие неоднозначна из-за вклада включений и поэтому для концентрации азотных дефектов возможна только оценка сверху. Концентрация азота в А-форме достигает 425 ppm; ближе к центру образца увеличивается доля В-дефектов. Пик плейтлетс наблюдается на 1364 см^{-1} и асимметричен в сторону больших волновых чисел. Присутствуют водородные дефекты 3107 см^{-1} . Включения представлены силикатной фазой с полосой 1095 см^{-1} (возможно, кварц), филлосилика-

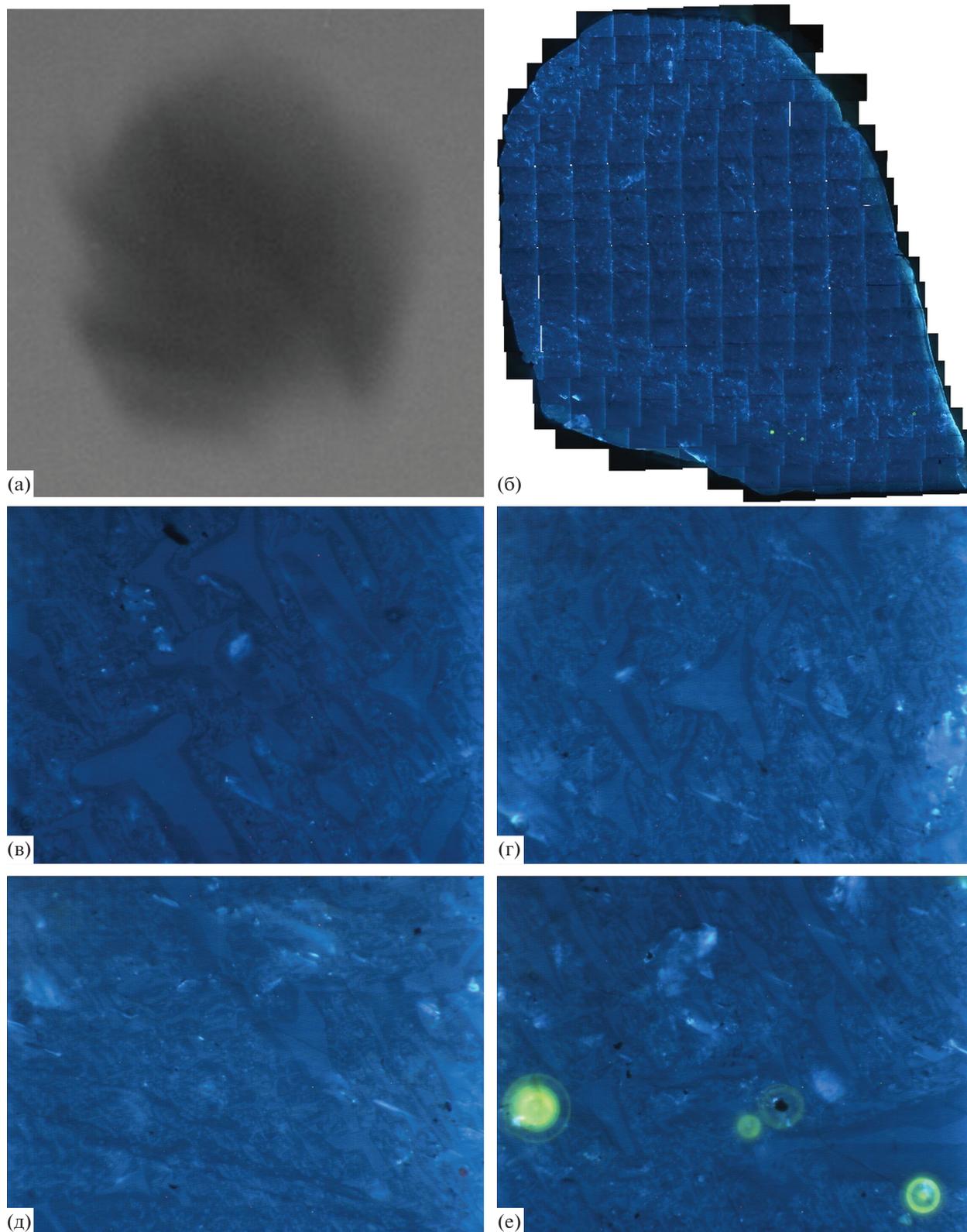


Рис. 6. Структурные особенности ВВ10. а – Лауэ пятно. б – КЛ мозаика образца ВВ10. в–д – КЛ изображения разных участков. На панели е видны плеохроичные ореолы вокруг радиоактивных включений.

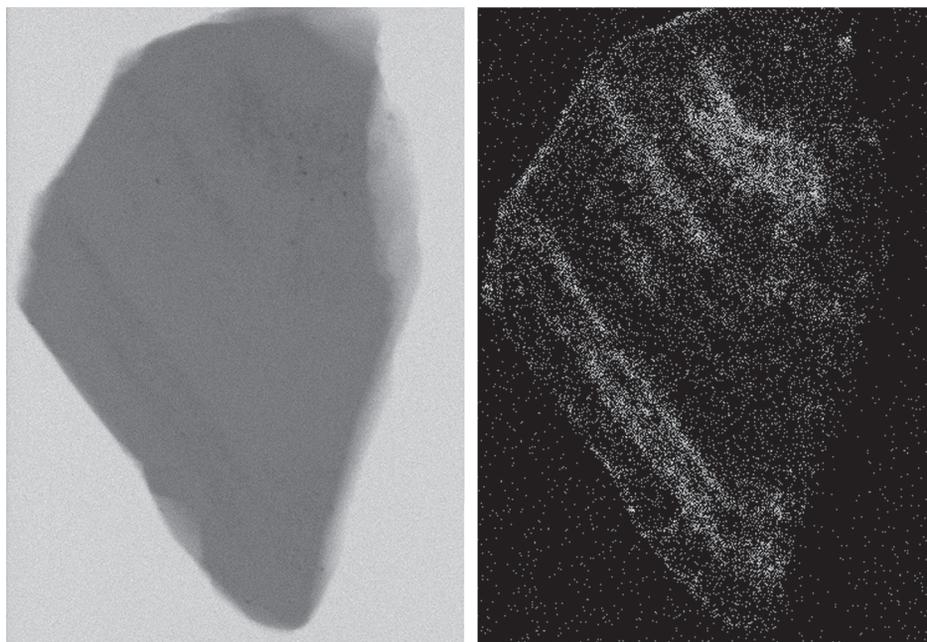


Рис. 7. Образец ВВ10. Радиография (слева) и карта распределения Fe (справа).

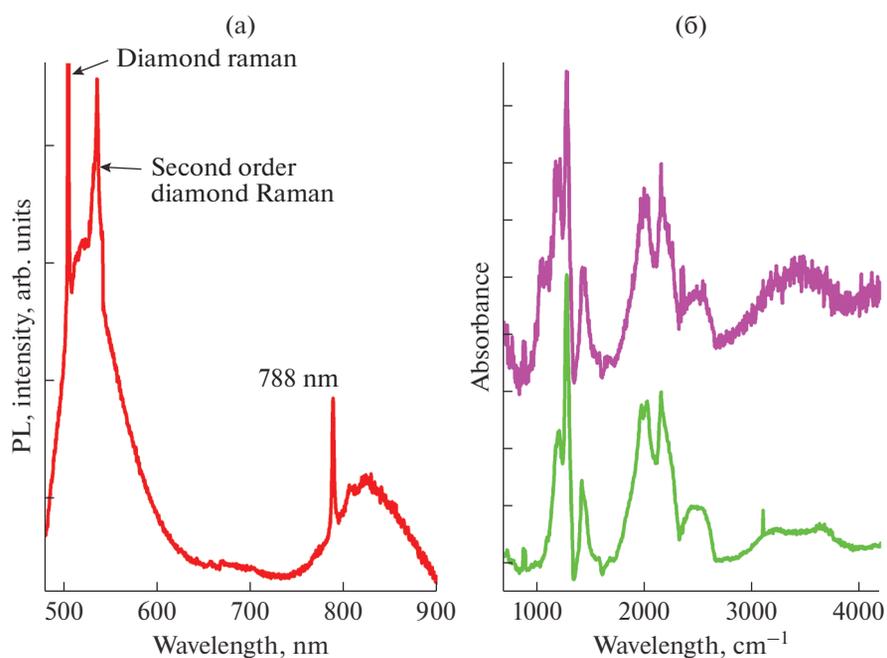


Рис. 8. Спектры люминесценции и ИК поглощения образца ВВ10. а – спектр фотолюминесценции; вертикальная ось обрезана для демонстрации слабых люминесцентных особенностей на фоне сильного рамановского пика алмаза; б – ИК спектры. Верхний спектр относится к богатой включениями области; высокий уровень шума связан с сильным поглощением.

тами (1015 , 3684 – 3688 cm^{-1}) и полосой 992 cm^{-1} . Не идентифицированные слабые широкие полосы поглощения наблюдаются на 1504 , 1518 – 1522 (возможно коррелирует с ОН) и узкий пик 1560 cm^{-1} .

Образец ВВ7. Образец серого цвета округлой формы размером $5 \times 5 \times 3.5$ мм. Значение $\delta^{13}\text{C}$ равно -6.33% . На округлой поверхности хорошо различима серия ребер и вершин, позволяющие

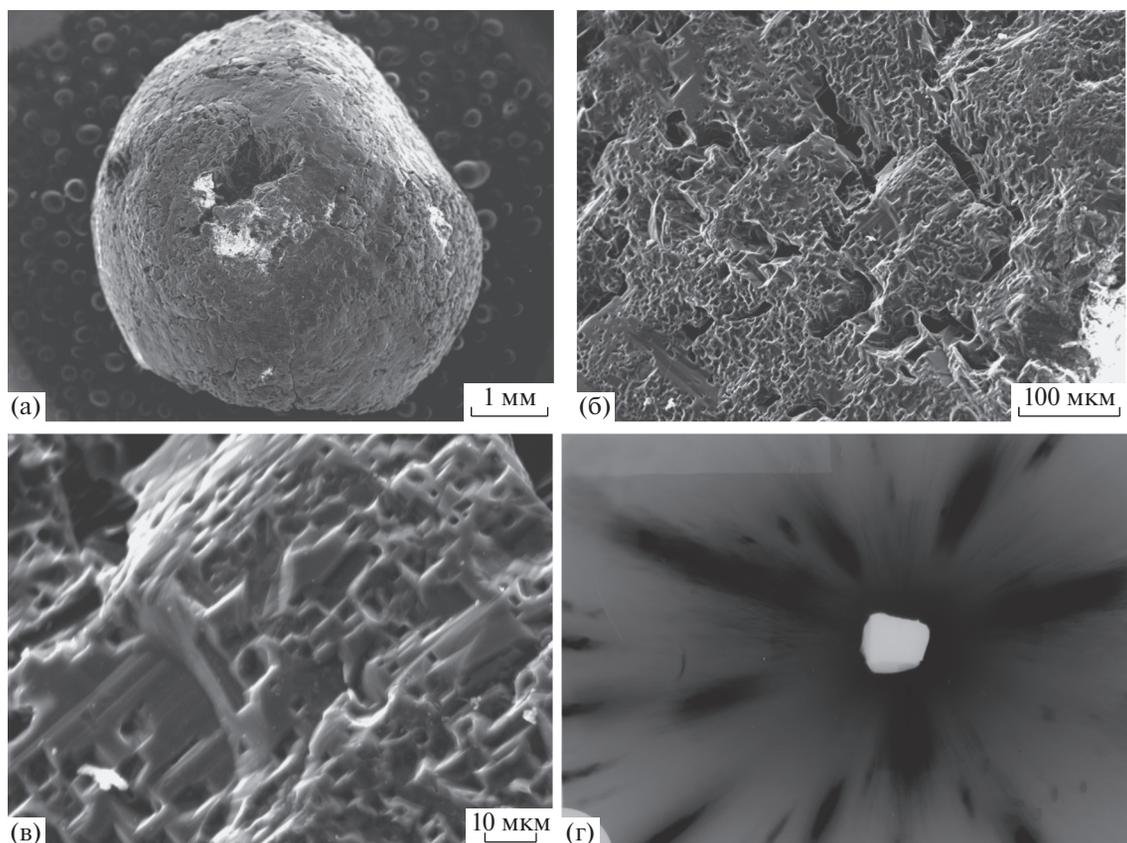


Рис. 9. Структурные особенности ВВ6. а–в – СЭМ изображения; г – Лауэграмма.

отнести кристалл к тетрагексаэдриду. Поверхность образца неровная шагреневая, вследствие наличия микроскопических удлиненных бугорков. На поверхности также присутствуют многочисленные полиэдрические ямки и отдельные крупные каналы (рис. 12). Полиэдрические ямки, по-видимому, образовались на месте вытравленных минеральных микровключений, а каналы травления в результате резорбции алмаза по границам блоков. Хотя внешняя морфология образца затрудняет его однозначную классификацию, Лауэграмма выявляет мозаичное балласоподобное внутреннее строение с явно выраженными радиальными секторами. Образец был разрезан по плоскости близкой к (110).

Рентгеновская радиография и карты распределения Fe показывают присутствие многочисленных мелких ($\leq 10 \mu\text{m}$) включений, образующих ветвящиеся структуры (рис. 13). Сектора слегка разориентированы. Картины и спектры катодо- и фотолюминесценция образца аналогичны описанному выше для образца ВВ6: присутствуют искривленные и напряженные (дефект Н3) межкристаллитные границы.

Для ИК спектров характерно сильное рассеяние (рис. 14). Образец близок к чистому типу IaA

с концентрацией А-дефектов до 320 ppm. В некоторых точках интенсивность поглощения дефектом 3107 cm^{-1} достигает $5\text{--}6 \text{ cm}^{-1}$. Очень слабые крупные плейтелетс с пиком около 1370 cm^{-1} присутствуют в некоторых областях. Включения представлены карбонатами (кальцит/анкерит, 1426 и 1585 cm^{-1}), апатитом, силикатами и филлосиликатами (сильные полосы 1100 , $1067\text{--}1073$, 1011 , 936 cm^{-1} и пики в области 3700 cm^{-1}).

ОБСУЖДЕНИЕ

Перед обсуждением образования балласоподобных алмазов подытожим полученные данные. Концентрация азота в изученных образцах умеренно высокая ($200\text{--}400 \text{ ppm}$) с преобладанием А-дефектов. Присутствие азота в В форме и плейтелетс различного размера (положение пика меняется в пределах от $1362\text{--}1363$ до 1370 cm^{-1}) указывают на отжиг образцов. Из литературы известны образцы балласов с доминирующими В-дефектами (Клюев и др., 1978), но в нашей коллекции такие кристаллы не встречены.

Спектры фотолюминесценции сходны для всех образцов, преобладает уширенная при комнатной температуре полоса дефектов Н3. По се-

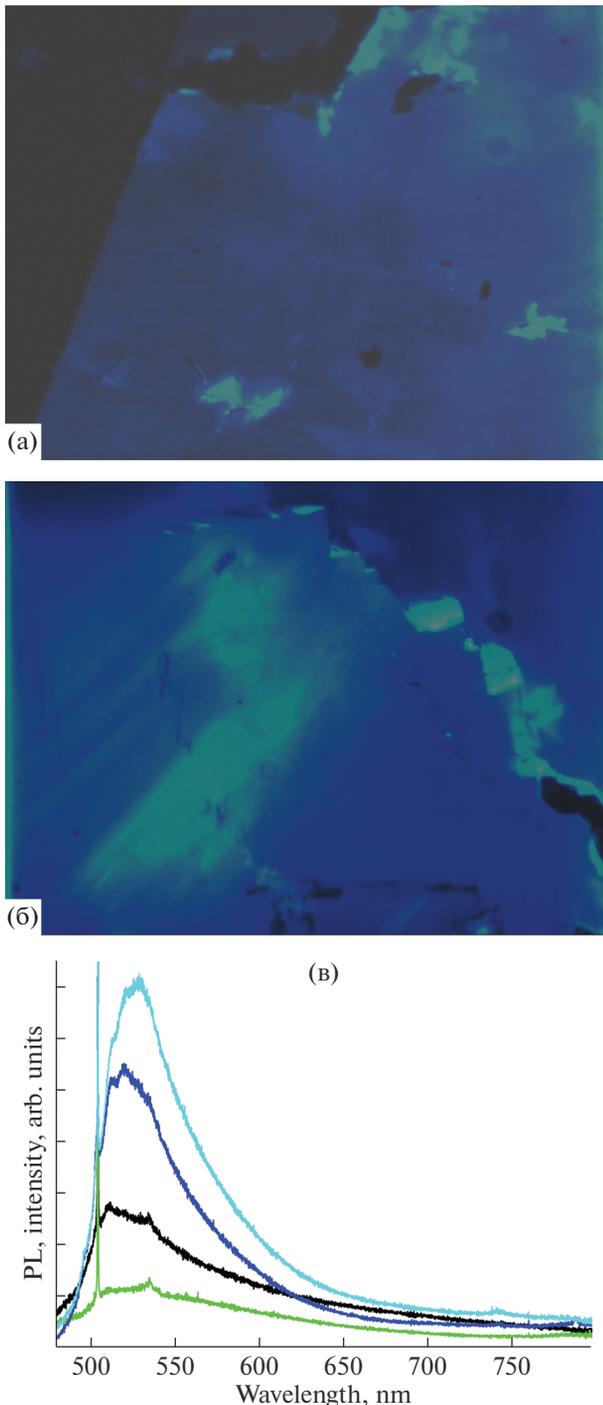


Рис. 10. Катодо- и фотолюминесценция образца ВВ6. а, б – КЛ изображения (горизонтальный размер 300 μm); в – представительные ФЛ спектры. Рамановский пик алмаза выходит за пределы оси.

чению кристаллов наблюдаются значительные вариации интенсивности люминесценции. Эти наблюдения согласуются с литературными данными по спектроскопии балласов (Каминский и др., 1982; Клюев и др., 1978; Бокий и др., 1986). Спектры образца ВВ10 содержат узкий пик 788 нм. Этот дефект

ранее наблюдался в природных кубоидах (Плотникова и др., 1980; Скузоватов и др. 2015). При 77 К эта полоса обычно слабее сильных линий 600 и 798 нм, которые, однако, становятся очень слабыми при комнатной температуре (Плотникова и др. 1980). Модель этого дефекта не установлена, возможными кандидатами являются азот-содержащие комплексы.

Изотопный состав углерода поликристаллических алмазов из кимберлитовых трубок и россыпей мира находится в широком диапазоне $\delta^{13}\text{C}$ от -1 до -34.4% (обзоры в Cartigny, 2011; Галимов, 1984, и ссылки в них). Набор данных для балласоподобных алмазов очень ограничен и литературные значения находятся в пределах $\delta^{13}\text{C}$ от -14 до -22% (Галимов и Каминский, 1982). За исключением образца ВВ10 все изученные нами кристаллы имеют изотопный состав близкий к принятому значению для мантийного углерода $\delta^{13}\text{C} = 5 \pm 2\%$ (Галимов, 1984); только ВВ10 несколько обогащен ^{12}C ($\delta^{13}\text{C} = -11.2\%$). Можно утверждать, что с изотопной точки зрения изученные алмазы имеют мантийное происхождение.

Несмотря на различия в морфологии и структуре, микровключения во всех образцах сходны и преимущественно представлены филлосиликатами, апатитом и карбонатами, в ряде случаев также присутствуют другие силикаты (например, кварц) и, возможно, водосодержащие включения. Число работ по изучению включений в балласах мало и исследование Trueb and Barrett (1972) несомненно является наиболее детальным. Эти авторы идентифицировали множество минеральных фаз, однако они исследовали или остаток после сжигания кристаллов на воздухе, что могло привести к частичному окислению и термальному метаморфизму фаз, или включения в трещинах, которые, в свою очередь, могли быть представлены вторичными минералами. Было предположено, что основные минералы включений представлены кварцем, филлосиликатами (биотит и флогопит), диопсидом, гематитом, хромитом, геленитом и пироксеном, ряд других минералов присутствует в подчиненных количествах. Пространственное распределение включений в некоторых образцах из нашей коллекции (например, ВВ7) очень близки к “пушистым ветвящимся структурам”, полученным Труебом и Барреттом при сжигании кристаллов и результатам рентгенотомографического изучения волокнистых алмазов (Kovalenko et al., 2012). Наши данные по ИК спектроскопии, в целом, согласуются с данными Trueb and Barrett (1972) и Клюева с соавторами (1978). Хотя часть из обсуждаемых фаз вероятно являются вторичной минерализацией, приуроченной к трещинам, систематические спектроскопические различия и вариации минерального состава между областями изученных кристаллов указывают на то, что за-

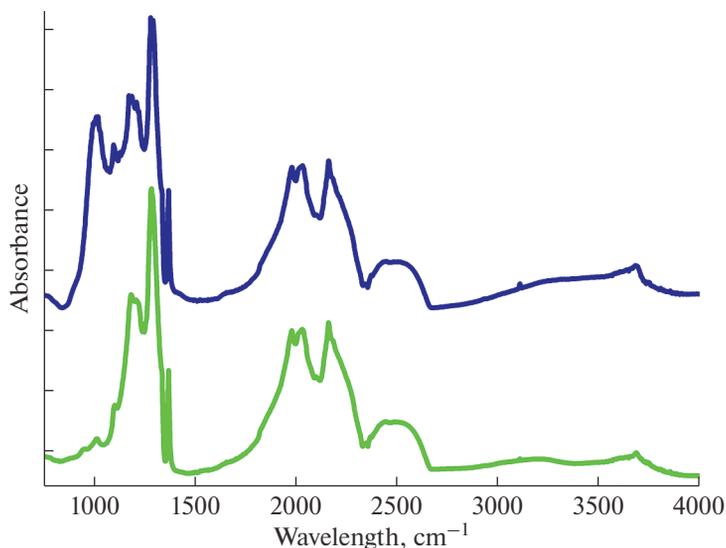


Рис. 11. Инфракрасные спектры разных участков образца ВВ6 с существенно различными концентрациями включений.

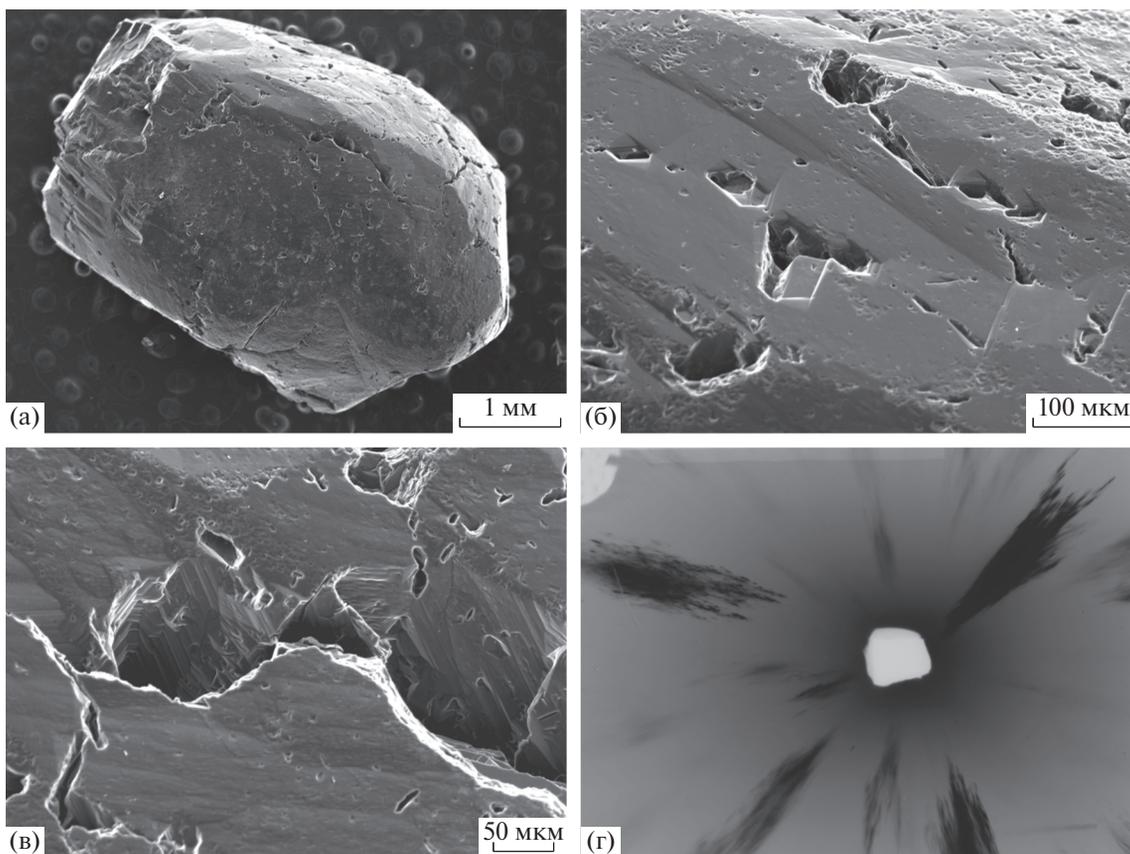


Рис. 12. Структурный особенности образца ВВ7. а–в – СЭМ изображения; г – Лауэграмма.

метная часть захваченных фаз в большой степени отражает ростовую среду алмаза, а не вторичные процессы.

Необычная внутренняя структура, наблюдаемая на катодолуминесцентных изображениях об-

раза ВВ10, очень хорошо объясняется дендритной моделью, предложенной Аполлоновым и др. (1976) для синтетических балласов. Образец ВВ10 является агрегатом, состоящим из суб-параллельных скелетных кубических кристаллов. Он был разре-

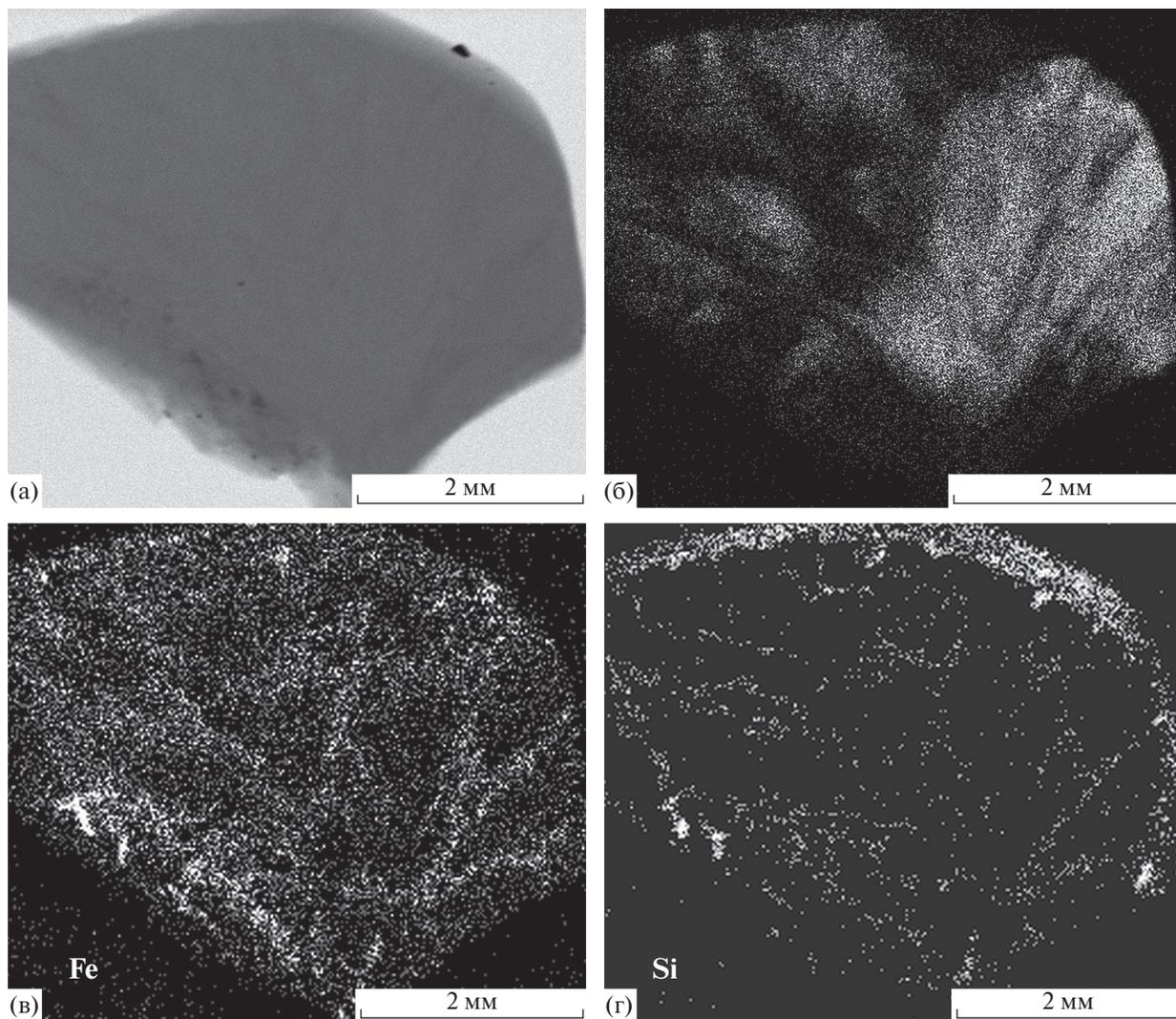


Рис. 13. Образец ВВ7. а – радиография; б – распределение интенсивности Брэгговского отражения; распределение примесей: в – Fe, г – Si.

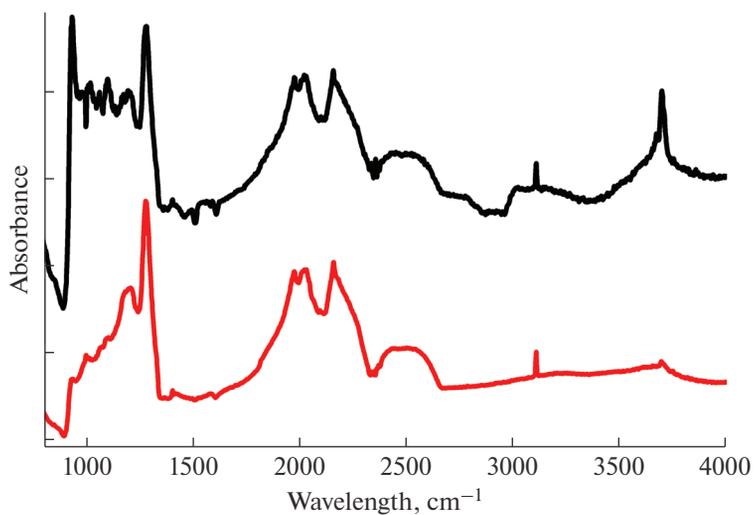


Рис. 14. ИК спектры образца ВВ7. Спектры двух участков с существенно различными концентрациями включений.

зан под небольшим углом к плоскости (110) и, таким образом, ориентированные “птичьи следы” представляют собой сечения скелетных кристаллов, см. схему на рис. 15. Присутствие индивидов с различной кристаллографической ориентацией объясняет (квази)прямоугольные области. Таким образом, образец ВВ10 может рассматриваться как редкий пример заполняющего объем дендрита. Модель балласа как объемного дендрита находит подтверждение в литературе. Согласно Мартовицкому с соавторами (1985), балласоподобные алмазы включают по крайней мере две разновидности, различающиеся структурными особенностями. Расщепление изначально параллельных алмазных волокон ведет к постепенному сужению хорошо сформированных ростовых секторов, примеры такого поведения видны на рис. 6. В результате такого процесса объем балласоподобного алмаза будет заполнен расщепленными волокнами (подобие дендрита), имеющими направления [111] или [100]. Быстрый рост соприкасающихся и конкурирующих между собой алмазных дендритов ведет к значительной автодеформации, возникновению полей напряжений и образованию многочисленных дислокаций (e.g. Moriyoshi et al., 1983; Trueb, Barrett, 1972).

В работе (Мартовицкий и др. 1985) было сделано предположение о том, что при больших степенях растворения балласоподобные алмазы могут быть ошибочно приняты за монокристаллы. Образцы из данного исследования сходны с некоторыми округлыми алмазами из трубки Зарница (например, образец ВВ2 этой работы и Zn-1 из статьи Ragozin et al., 2017). По крайней мере часть алмазов разновидностей III и V из россыпей Севера Якутии тоже могут быть описаны этой моделью и обладают определенным сходством с кристаллами настоящего исследования, например выраженным астеризмом Лауэ пятен (сравним рис. 9г и 12г с рис. 7 из статьи Ragozin et al., 2016) или дендритоподобным заполнением ростовых секторов кубоида (Orlov et al., 1982, Zedgenizov et al., 2016).

Условия, приводящие к ячеистому росту граней {100} природных кубоидов и образованию волокнистой структуры алмазов остаются дискуссионными. Хотя до настоящего времени волокнистые алмазы идентичные природным не были получены в эксперименте, есть указания на их образование в экспериментах по росту алмаза в богатых флюидной фазой карбонатно-силикатных системах. Ячеистые поверхностные структуры на гранях {100}, напоминающие наблюдаемые на природных кубоидах, получены на алмазах, выращенных в карбонатно-силикатной среде с СОН-флюидом (Palyanov et al., 2002). Структура ростовых секторов {100} алмазов выращенных в среде $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CO}_2\text{--C}$ весьма сходна с природными кубоидами (Palyanov et al., 2016).

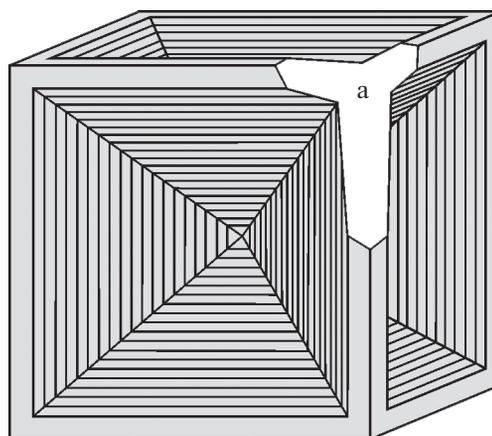


Рис. 15. Схема скелетного кубического кристалла с разрезом (отрезана вершина), слегка отклоняющимся от плоскости (110).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Минералогия фаз в изученных балласоподобных алмазах – фосфаты, карбонаты, (филло)силикаты – в целом, аналогична наблюдаемым в волокнистых алмазах (например, Клюев и др., 1978; Ширяев и др., 2005; Weiss et al., 2010) и кубоидах (например, Zedgenizov et al., 2009) из кимберлитовых трубок и для алмазов V разновидности из россыпей (Рагозин и др., 2009, Ragozin et al., 2016). Если опираться на минеральное разнообразие включений и структурное сходство, то можно предположить существование генетической связи между этими типами алмазов – балласами, волокнистыми, кубоидами и V разновидностью. Однако хотя рост этих алмазов в карбонатно-фосфатно-силикатной системе действительно представляется вероятным, такое обобщение скорее всего неправомерно. В самом деле, как указано в статье Ragozin et al. (2016), эти алмазы демонстрируют разные механизмы роста. Можно предположить, что различия объясняются степенью пересыщения углерода и смачиваемостью алмаза ростовой средой. Аналогичны выводы были сделаны для синтетических балласов, полученных осаждением из газовой фазы (Lux et al., 1997; Haubner, 2014).

Методы анализа стабильных изотопов и СЭМ исследования разработаны и выполнены при поддержке Госзадания ИГМ СО РАН. ИК и КЛ исследования выполнены в рамках темы 0136-2019-0012 Госзадания ИГЕМ РАН. ААШ выражает благодарность фонду им. Гумбольдта за поддержку работы на синхротроне АНКА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аполлонов В.Н., Боровиков Н.Ф., Верещагин Л.Ф., Калашников Я.А., Шалимов М.Д. (1976) Стрoение

- дендритов алмаза синтетических балласов. *ДАН СССР* **226**(3), 558-559.
- Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Ключев Ю.А., Налетов А.М., Непша В.И. (1986) *Природные и синтетические алмазы*. Наука, М., 222 с.
- Галимов Э.М. (1984). Вариации изотопного состава алмазов и связь их с условиями алмазообразования. *Геохимия* (8), 1091-1118.
- Галимов Э.М., Каминский Ф.В. (1982) Об изотопном составе углерода балласов. *ДАН СССР* **267**(3), 721-722.
- Золотов Д.А., Бузмаков А.В., Ширяев А.А., Асадчиков В.Е. (2009) Рентгеновская компьютерная томография природных волокнистых алмазов и балласа, *Поверхность* (9), 3-8.
- Каминский Ф.В., Кирикилица С.И., Полканов Ю.А., Малоголовец В.Г., Начальная Т.А., Подзярей Г.А. (1982) Балласы Присяня. *ДАН СССР* **267**(5), 1281-1221.
- Ключев Ю.А., Непша В.И., Епишина Н.И., Смирнов В.И., Плотникова С.П., Прокопчук Б.И., Каминский Ф.В. (1978) Особенности структуры природных поликристаллических алмазов. *ДАН СССР* **240**(5), 1104-1107.
- Марговицкий В.П., Бульенков Н.А., Солодова Ю.П. (1985) Особенности внутреннего строения кристаллоподобных балласов. *Известия АН СССР., Сер. Геол.* 6, 71-77.
- Новиков И., Грибоедова И., Голованова Т. (2017) Интерпретация патерна катодолюминесценции на примере фторапатита козьвитов массива Кондер (Алдан). *Аналитика* **32**(1), 88-97, <https://doi.org/10.22184/2227-572X.2017.32.1.88.106>
- Орлов Ю.Л. *Минералогия алмаза*. 2-е изд. М.: Наука, 1984, 264 с.
- Плотникова С.П., Ключев Ю.А., Парфианович Л.А. (1980) Длинноволновая фотолуминесценция природных алмазов. *Минералогический журн.* **2**(4), 75-80.
- Рагозин А.Л., Шатский В.С., Зедгенизов Д.А. (2009) Новые данные о составе среды кристаллизации алмазов V разновидности из россыпей Северо-Востока Сибирской платформы. *ДАН* **425**(4), 527-531.
- Скузоватов С.Ю., Зедгенизов Д.А., Ракевич А.Л., Шацкий В.С., Мартынович Е.Ф. (2015) Полистадийный рост алмазов с облакоподобными микровключениями из кимберлитовой трубки Мир: по данным изучения оптически-активных дефектов. *Геология и геофизика* **56**(1-2), 426-441.
- Титков С.В., Ширяев А.А., Зудина Н.Н., Зудин Н.Г., Солодова Ю.П. (2015) Дефекты в кубических кристаллах алмаза из россыпей северо-востока Сибирской платформы по данным ИК микроспектроскопии, *Геология и геофизика* **56**(1-2), 455-466.
- Ширяев А.А., Израэли Э., Хаури Э., Захарченко О.Д., Навон О. (2005) Химические, оптические и изотопные исследования волокнистых алмазов из Бразилии. *Геология и геофизика* **46**(12), 1207-1222.
- Ширяев А.А., Титков С.В. (2018) Пространственное распределение “янтарных” (amber) дефектов в алмазе: результаты ИК картирования. *Новые данные о минералах* **52**(4), 87-90.
- Cartigny P. (2010) Mantle-related carbonados? Geochemical insights from diamonds from the Dachine komatiite (French Guiana). *Earth Planet. Sci. Lett.* **296**(3-4), 329-339.
- Haubner R. (2014) The Microstructures of Polycrystalline Diamond, Ballas and Nanocrystalline Diamond. P. 253-267 in: *Nanodiamond* (O.A. Williams, Editor), The Royal Society of Chemistry.
- Kovalenko E.S., Shiryayev A.A., Kaloyan A.A., Podurets K.M. (2012) X-ray tomographic study of spatial distribution of microinclusions in natural fibrous diamonds, *Diam. Relat. Mater.* **30**, 37-41.
- Lux B., Haubner R., Holzer H., DeVries R.C. (1997) Natural and synthetic polycrystalline diamond, with emphasis on ballas. *Int. J. Refractory and Hard Mater.* **15**, 263-288.
- Massi L., Fritsch E., Collins A.T., Hainschwang T., Notari F. (2005) The “amber centres” and their relation to the brown colour in diamond. *Diamond Relat. Mater.* **14**, 1623-1629.
- Moriyoshi Y., Kamo M., Setaka N., Sato Y. (1983) The microstructure of natural polycrystal diamond, carbonado and ballas, *J. Mater. Sci.* **18**, 217-224.
- Orlov Yu.L., Bulienkov N.A., Martovitsky V.P. (1982) A study of the internal structure of variety III diamonds by X-ray section topography. *Phys Chem. Miner.* **8**, 105-111.
- Palyanov Y.N., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Khokhkhaykov A.F., Sobolev N.V. (2002) Diamond formation through carbonate-silicate interaction. *Amer. Miner.* **87**, 1009-1013.
- Palyanov Y.N., Kupriyanov I.N., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Khokhryakov A.F. (2016) Effect of CO₂ on crystallization and properties of diamond from ultra-alkaline carbonate melt. *Lithos.* **265**, 339-350.
- Ragozin A., Zedgenizov D., Kuper K., Shatsky V. (2016) Radial mosaic internal structure of rounded diamond crystals from alluvial placers of Siberian platform. *Mineral. Petrol.* **110**, 861-875.
- Ragozin A., Zedgenizov D., Kuper K. and Palyanov Y. (2017) Specific Internal Structure of Diamonds from Zarnitsa Kimberlite Pipe. *Crystals.* **7**(5), 133; <https://doi.org/10.3390/cryst7050133>
- Reutsky V.N., Borzdov Y.M., Palyanov Y.N. (2012). Effect of diamond growth rate on carbon isotope fractionation in Fe-Ni-C system. *Diam. Relat. Mater.* **21**, 7-10.
- Trueb L.F., Barrett C.S. (1972) Microstructural investigation of ballas diamond. *Amer. Miner.* **57**, 1664-1680.
- Weiss Y., Kiflawi I., Navon O. (2010) IR spectroscopy: Quantitative determination of the mineralogy and bulk composition of fluid microinclusions in diamonds. *Chem. Geol.* **275**, 26-34.
- Zedgenizov D.A., Ragozin A.L., Shatsky V.S., Araujo D., Griffin W.L., Kagi H. (2009) Mg and Fe-rich carbonate-silicate high-density fluids in cuboid diamonds from the International kimberlite pipe (Yakutia). *Lithos.* **112**, 638-647 <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2009.05.008>
- Zedgenizov D.A., Kalinina V.V., Reutsky V.N., Yuryeva O.P., Rakhmanova M.I. (2016) Regular cuboid diamonds from placers on the northeastern Siberian platform. *Lithos.* **265**, 125-137.