УДК 548.55.+ 548.54.+ 548.52

О РОСТОВОЙ ПРИРОДЕ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ФОРМ РЕЛЬЕФА НА КРИСТАЛЛАХ АЛМАЗА ИЗ РОССЫПЕЙ УРАЛА

© 2020 г. И. В. Клепиков^{1,*}, Е. А. Васильев², А. В. Антонов¹

¹ "ВСЕГЕИ", Санкт-Петербург, Россия ² Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

* E-mail: Klepikov_igor@mail.ru Поступила в редакцию 04.03.2019 г. После доработки 03.04.2019 г. Принята к публикации 03.04.2019 г.

Проведено исследование морфологии и анатомии кристаллов алмаза с четырехугольными углублениями на поверхности. На основании изучения взаимоотношений четырехугольных углублений с внутренним строением кристаллов алмаза сделаны выводы о приуроченности четырехугольных углублений к реликтам поверхностей полицентрического регенерационного роста в направлении (100). Во всех исследованных кристаллах кубического габитуса, в том числе растворенных, на последней стадии роста формируются поверхности граней {111} в виде комбинационной штриховки. Показано, что четырехугольные углубления в большинстве случаев имеют ростовую природу.

DOI: 10.31857/S0023476120020137

введение

Кристаллы алмаза Уральских месторождений характеризуются подавляющим преобладанием округлых додекаэдроидов [1]. Эту форму кристаллы приобретают в результате растворения или травления [2, 3]. При растворении (травлении) по мере округления вершин и ребер кристалла октаэдр начинает преобразовываться в октаэдроид и далее в додекаэдроид, а кристаллы кубического облика трансформируются в кубоид и далее в тетрагексаэдроид. Конечной формой растворения является додекаэдроид "уральского" типа с постоянными значениями параметров кривизны [4, 5]. В многочисленных экспериментах показано, что при травлении и растворении на поверхности кристаллов образуются треугольные и четырехугольные отрицательные скульптуры. Четырехугольные скульптуры образуются в направлении $\langle 100 \rangle$, а треугольные — $\langle 111 \rangle$ и развиваются они соответственно на гранях {100} и {111}. Количество, размер и морфология этих углублений зависят от $P-T-f(O_2)$ -режима и состава среды [3, 5–7]. Треугольные углубления часто связаны с зонами выходов дислокаций на поверхность кристалла [8]. Четырехугольные углубления реже встречаются на поверхности природных алмазов, их также относят к фигурам травления [9, 10] и они тоже могут быть связаны с выходом дислокаций [11, 12].

При изучении коллекции кристаллов алмаза из современных аллювиальных россыпей Крас-

новишерского района Урала [13] было отмечено 12% кристаллов (кубоидов, тетрагексаэдроидов и додекаэдроидов) с четырехугольными углублениями. Эти углубления локализуются на поверхностях, которые не затронуты растворением и являются реликтами ростовых форм. На кривогранных поверхностях додекаэдроидов и тетрагексаэдроидов такие углубления не встречаются. Задачей настоящего исследования являлось изучение взаимоотношений четырехугольных углублений на поверхности с внутренним строением кристаллов алмаза.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБРАЗЦЫ

После предварительного изучения коллекции из 155 кристаллов для исследования были отобраны 10 образцов с четырехугольными углублениями на поверхности. Кристаллы извлечены из современных аллювиальных отложений Красновишерского района Урала (коллекция ФГБУ "ВСЕГЕИ"). Фотографии получили на оптическом микроскопе (**OM**) Leica M205. Изображения катодолюминесценции (**K**Л) и рельефа поверхности во вторичных электронах (**SEI**) получали на сканирующем электронном микроскопе СатScan MX2500 S. Для визуализации анатомии из кристаллов были изготовлены плоскопараллельные {100} пластины, вырезанные лазером заготовки пришлифовывали на алмазных кругах.



Рис. 1. Общий вид кристаллов с четырехугольными углублениями. Верхний ряд – кристаллы I разновидности [8]: кубоид 29-76 (а), тетрагексаэдроид 123-76 (б), додекаэдроид 122-76 (в), додекаэдрид 615-66 (г), октаэдроид 612-66 (д). Нижний ряд – кристаллы II разновидности [8]: кубоид 600-66 (е), кубоид 601-66 (ж), додекаэдроид 610-66 (з), додекаэдроид 123-76 (и), додекаэдроид 158-76 (к).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Среди изученных кристаллов по морфологии три были кубоидами, один — тетрагексаэдроидом, один — октаэдроидом и пять — додекаэдроидами (рис. 1). По классификации Орлова [9] пять кристаллов относятся к I разновидности и пять ко II разновидности.

Четырехугольные углубления присутствуют на поверхности всех изученных кристаллов. На шести кристаллах отмечены и треугольные, и четырехугольные углубления. В некоторых кристаллах ступенчатые углубления имеют четкие ребра и плоские стенки. В некоторых кристаллах стенки имеют кривизну, выполаживаются при выходе на поверхность. В ряде случаев очевиден вторичный характер углублений — это каналы травления, глубоко проникающие в кристалл.

Во всех пластинах, вырезанных через центр кристаллов по {100}, обнаружены волнистые ростовые слои в общем направлении (100), или, как крайний случай таких слоев, концентрическая зональность (рис. 2). Далее для простоты изложения части алмаза с волнистой ростовой зональностью в направлении (100) называются "пирамидами (100)" [14].

Совместное нахождение пирамид граней {111} и пирамид $\langle 100 \rangle$ отмечено в трех кристаллах. В англоязычной литературе они обозначаются "*mixedhabit*" [15]. Во внутреннем строении четырех кристаллов преобладают пирамиды $\langle 100 \rangle$. Эти образцы имеют кубический габитус, их поверхность сформирована неровными поверхностями, близкими к плоскостям {100}. В кристалле 122-76 отмечена последовательная смена: слои {111} в центре сменяются концентрической зональностью пирамид $\langle 100 \rangle$, а во внешней части опять появляются плоскопараллельные слои {111}.

Во внешней части всех пластин отмечены плоскопараллельные слои {111} по направлению (100). На рис. За, 36 показаны торцевые фрагменты вырезанных пластин из кристаллов 123-76, 122-76 и фрагмент кристалла 612-66 при просмотре в направлении (100) (рис. 3в), на которых отчетливо видны четырехугольные углубления, и с ними сопоставлены изображения КЛ приповерхностных слоев. Как видно на рис. 3г, 3д, 3е, внешняя часть кристаллов состоит из слоев {111}. Отметим, что в частях кристалла, где отсутствует октаэдрическая зональность, нет четырехугольных углублений. Толщина зон и число слоев полицентрического роста граней {111} меняются в широких пределах.

Кристаллы І разновидности 29-76, 123-76, 122-76, 615-66, 612-66. Внутреннее строение кристаллов 123-76 и 122-76 детально описано в [16]. В этих кристаллах остались только реликты центральных частей поверхностей кристаллов кубического габитуса с четырехугольными углублениями. Сами углубления ступенчатые с округленными ребрами. В кристаллах 123-76, 615-66, 612-66 наблюдаются как треугольные углубления в направлении (111), так и четырехугольные в направлении (100).

В приповерхностной части кристалла 123-76 волнистая зональность пирамид (100) сменяется четкой многослойной зональностью по {111} (рис. 3а, 3г). Переход постепенный: в нескольких слоях плавная линия начинает прерываться треугольными уступами, а далее начинают формироваться полностью "зигзагообразные" слои по {111}. Эта зональность видна в КЛ поверхности



Рис. 2. Верхний ряд – изображения КЛ пластин: кубоид 29-76 (а), тетрагексаэдроид 123-76 (б), додекаэдроид 122-76 (в), додекаэдрид 615-66 (г), октаэдроид 612-66 (д). Нижний ряд – кристаллы II разновидности [8]: кубоид 600-66 (е), кубо-ид 601-66 (ж), додекаэдроид 610-66 (з), додекаэдроид 123-76 (и), додекаэдроид 158-76 (к).



Рис. 3. Фрагменты поверхности с четырехугольными углублениями и внутреннее строение внешних зон в сечении кристаллов 123-76 (а – ОМ, г – КЛ), 122-76 (б – ОМ, д – КЛ) и 612-66 (в – ОМ, е – КЛ). *1* – октаэдрическая зональность, *2* – промежуточная стадия, *3* – криволинейная зональность.

многих растворенных кристаллов (рис. 4a, 4б). Углубления имеют четкую форму и ступенчатость только на гипсометрическом уровне развития октаэдрической зональности, а ниже, где располагается криволинейная кубическая зональность, переходят в сильно изъеденную и шероховатую поверхность.

На изображении КЛ поверхности кристалла 29-76 по направлению (100) видна очень контрастная зональность. Она соответствует сечению поверхностью растворения ростового рельефа. На этой поверхности четырехугольные углубления только частично соответствуют поверхностной КЛ зональности (рис. 4ж, 4з). В этом кристалле вторичные четырехугольные углубления травления наложены на первичный ростовой рельеф.

В сечении кристалла 122-76 видны две черные зоны КЛ. Тонкие слои по {111} отмечены только в некоторых приповерхностных участках. Четырехугольные углубления отмечаются только в области с зональностью по {111} (рис. 36, 3д).

В кристалле 615-66 есть и пирамиды роста граней {111}, и пирамиды (100). На поверхности кристалла участки треугольными углублениями почти стыкуются с участками с четырехугольными углублениями (рис. 1г).



Рис. 4. Фрагменты рельефа и изображений КЛ естественной поверхности кристаллов с четырехугольными углублениями 123-76 (а – SEI, б – КЛ), 126-76 (в – SEI, г – КЛ), 610-66 (д – SEI, е – КЛ) и 29-76 (ж – ОМ, з – КЛ).

Кристалл 612-66 — бесцветный октаэдроид с одинаковым по площади развитием треугольных и четырехугольных углублений (рис. 1д). В сечении кристалла видно преимущественное развитие пирамид (100). На этом этапе кристалл имел вид скелетного куба. Затем началось чередование слоев с концентрической зональностью пирамид (100) и плоскопараллельной зональностью слоев {111}. Затем видны слои с признаками многократного растворения и регенерации. Внешние зоны сложены мелкоступенчатыми плоскопараллельными слоями {111} (рис. 3в, 3е). В результате чередования этапов роста и последующего растворения сформировался кристалл, который при просмотре в направлении (111) соответствует октаэдроиду, а в направлении (100) – кубоиду.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 65 № 2 2020

Кристаллы II разновидности 600-66, 601-66, 610-66, 126-76. Образцы 601-66 и 600-66 являются целыми кубоидами, растворение затронуло только ребра, поверхность кристаллов покрыта четырехугольными углублениями. Образцы 126-76 и 610-66 — это растворенные обломки. Во внешней части пластин 601-66 и 600-66 наблюдается тонкая зональность, слабоконтрастная в КЛ. На поверхности образца 126-76 обнаружена только пара четырехугольных углублений (рис. 1и). Однородное внутреннее строение основного объема, желтая окраска за счет С-центров и наличие мелкоступенчатой зональности {111} позволяют сделать вывод, что этот кристалл является фрагментом крупного кубоида. Только в области с четырехугольными углублениями обнаружена контрастная линейная зональность {111} (рис. 4в, 4г).

Образец 610-66 (рис. 13) имеет неправильную форму, на его поверхности находятся единичные четырехугольные и треугольные углубления. В КЛ пластины выявляются пирамиды (100) и во внешней части линейная зональность (111). Четырехугольные углубления на поверхности соответствуют области пластины с зональностью (111) (рис. 23). На изображении КЛ поверхности видны вицинальные слои с октаэдрической зональностью (рис. 4д, 4е). Гладкая поверхность кристалла в КЛ имеет очень контрастную зональность, образованную сечением ростового рельефа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Существуют два основных механизма роста кристаллов, в частности алмаза, – нормальный и тангенциальный [17]. Кристаллы алмаза кубического габитуса растут по нормальному механизму с характерной неровной бугорчатой поверхностью, близкой к плоскостям {100}. Октаэдрические кристаллы растут по тангенциальному механизму с атомно-гладкой поверхностью и преимущественно без дефектов или ступеней. Лимитирующей стадией тангенциального механизма в общем случае является двумерное зародышеобразование [17]. В случае регенерационного роста скорость лимитируется не двумерным зародышеобразованием, а диффузией. Поэтому скорость роста регенерационных поверхностей намного выше, чем скорость роста сингулярных граней {111}. Области кристалла, которые росли по тангенциальному механизму, имеют четкую плоскопараллельную зональность в направлении (111). Области кристаллов, которые росли по нормальному механизму, в общем направлении (100)в сечениях имеют волнистую зональность, в пределе – концентрическую. Доминирование того или иного механизма определяется в основном степенью пересыщения ростовой среды. Соответственно кубические алмазы росли при высоких пересыщениях, а октаэдрические – при низких [18]. На промежуточной по пересыщению стадии между плоскогранным окатэдрическим и шероховатым кубическим ростом формируются скелетные кристаллы [19, 20].

Во внутреннем строении всех исследованных кристаллов присутствуют области как нормального, так и тангенциального роста. При начале тангенциального регенерационного роста образуется множество мелких ступеней роста слоев {111} по общему направлению (100). На этом этапе в огранении кристалла появляется комбинационная штриховка. Кристаллы на этом этапе имеют кубический габитус, но их поверхность сформирована рельефом слоев {111} – это пирамидки, углубления, мелкоступенчатые октаэдрические положительные формы. При дальнейшем росте слоев {111} формируется регенерационная поверхность полицентрического роста, далее происходит оформление кристалла гранями торможения {100}. Следовательно, четырехугольные углубления – это проявление в рельефе поверхности в направлении (100) полицентрического роста граней {111}. В многочисленных опытах по травлению и растворению показано формирование четырехугольных ямок в направлении (100). Поэтому при растворении кристаллов с рельефом полицентрического роста поверхность усложняется – ямки травления накладываются на ростовой рельеф.

Схема эволюции внутреннего строения округлых кристаллов с четырехугольными углублениями, составленная на основании изученных кристаллов, представлена на рис. 5. Первая группа кристаллов росла по нормальному механизму с переходом к короткому этапу тангенциального регенерационного роста. Кристаллы на этом этапе сохранили кубический габитус, их поверхность сформирована комбинационной штриховкой поверхностей {100}. Комбинация положительных форм рельефа визуально воспринимается как множество четырехугольных ямок. Далее при наложении процессов растворения и травления поверхность усложняется - могут появляться четырехугольные ямки травления, а сам кристалл округляется. Куб преобразуется в кубоид с четырехугольными углублениями и в конечном итоге преобразуется в додекаэдроид.

Кристаллы второй группы образовались в результате совместного роста пирамид граней {111} и пирамид (100). На последней стадии кристаллы росли по тангенциальному механизму. На первом этапе роста эти индивиды были скелетными кубами или кубооктаэдрами. После перехода к тангенциальному регенерационному росту появилась кобинационная штриховка поверхностей {100}, при дальнейшем развитии граней торможения кристаллы переходили к октаэдрическому габитусу. В итоге сформировалась сложная комби-



Рис. 5. Схема роста и растворения кристаллов алмаза с четырехугольными углублениями. Ряды 1, 2 – рост по нормальному механизму с переходом к тангенциальному на конечной стадии роста и последующим растворением. Ряды 3, 4 – совместный рост граней (100) и (111) с переходом к тангенциальному механизму на конечной стадии и последующим растворением. Ряды 5, 6 – рост по нормальному механизму с переходом к длительному этапу роста по тангенциальному механизму с последующим растворением.

национная поверхность с четырехугольными углублениями. При растворении такой кристалл имеет форму тетрагексаэдроида с треугольными углублениями на выходе на поверхность пирамид роста граней {111} и четырехугольными пирамид роста {100}. Третью группу отличает длительный регенерационный рост по тангенциальному механизму. В результате формируется октаэдр с углублениями вместо вершин. Завершающей стадией в ряду эволюции таких кристаллов должно являться образование полноценного октаэдра со ступенчатым рельефом и вершинами с четырехугольными углублениями. Такую же морфологию должны иметь кристаллы с регенерационным ростом после частичного растворения. В октаэдрических кристаллах алмаза с облачным кубическим ядром из кимберлитовой трубки Интернациональная (Якутии) описана такая ситуация [21, 22]. При растворении кристалл становится октаэдроидом и затем додекаэдроидом.

Образование ступеней {111} на завершающем этапе формирования всех кристаллов с нормальным механизмом роста может рассматриваться как особенность Уральских алмазов. Длительный этап формирования кристаллов пирамидами (100) может указывать на особые условия образования Уральских алмазов. Например, в Якутских коренных месторождениях переход от куба к октаэдру происходил быстрее и там кубы в основном составляют только малоразмерные ядра октаэдров, как показано в [8].

выводы

В объеме кристаллов алмаза часто обнаруживается концентрическая зональность, которая свидетельствует о нормальном механизме роста. При росте по нормальному механизму пирамид (100) кристалл приобретает кубический габитус. Однако концентрическая зональность не наблюдается в рельефе поверхности, в подавляющем большинстве случаев она сменяется линейной зональностью регенерационного тангенциального полицентрического роста граней {111}. При смене механизмов роста на поверхности кристаллов возникает рельеф с множеством площадок граней {111}. При дальнейшем росте кристаллы приобретают октаэдрическую огранку, но на вершинах могут оставаться участки с рельефом полицентрического роста. Таким образом, участки с рельефом полицентрического регенерационного роста в направлении (100) являются индикатором сложного внутреннего строения кристалла. При постростовых изменениях на ростовой рельеф накладываются скульптуры травления по дислокациям в направлениях (100), (111) и поверхностное растворение.

Во всех исследованных кристаллах кубического габитуса и производных от них форм растворения из россыпей Красновишерского района на последней стадии отмечен регенерационный рост граней {111}.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Кухаренко А.А*. Алмазы Урала. М.: Госгеолтехиздат, 1955. 510 с.
- 2. *Ферсман А.Е.* Кристаллография алмаза. Л.: Изд-во АН ССС, 1955. 566 с.
- 3. *Khokhryakov A.F., Pal'yanov Y.N. //* Am. Mineral. 2007. V. 92. P. 909.
- 4. *Ракин В.И*. Морфология алмазов уральского типа. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. 396 с.
- 5. Хохряков А.Е. Дис. "Растворение алмаза: экспериментальное исследование процессов и модель кристалломорфологической эволюции" ... д-ра геол.минерал. наук. Новосибирск, 2004. 343 с.
- Fedortchouk Y., Canil D., Semenets E. // Am. Mineral. 2007. V. 92. P. 1200.
- Fedortchouk Y., Canil D. // Eur. J. Mineral. 2009. V. 21. P. 623.
- 8. *Lang A.R.* // Proc. R. Soc. Lond. Ser. A. 1964. V. 278. P. 234.
- 9. *Орлов Ю.Л.* Минералогия алмаза. М.: Наука, 1973. 221 с.
- 10. Welbourn C.M., Rooney M.T., Evans D.J.F. // J Cryst. Growth. 1989. V. 94. P. 229.
- 11. *Khokhryakov A.F., Nechaeva D.V., Palyanov Y.N. et al. //* Diamond Relat. Mater. 2016. V. 70. P. 1.
- 12. *Moore M.* // Condens. Matter. Phys. 2009. V. 21. P. 364217.
- 13. *Васильев Е.А., Клепиков И.В., Лукьянова Л.И.* // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2018. № 1. С. 55.
- 14. *Миронов В.П.* // Алмазы. М.: ЭС-ТЭ пресс, 2001. С. 97.
- 15. Skuzovatov S.Y., Zedgenizov D.A., Rakevich A.L. // Contrib. Mineral. Petrol. 2017. V. 172. P. 46.
- 16. Васильев Е.А., Клепиков И.В., Антонов А.В. // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2018. № 4. С. 114.
- 17. Sunagawa I. // J. Cryst. Growth. 1990. V. 99. P. 1156.
- 18. Бескрованов В.В. Онтогения алмаза. М.: Наука, 1992. 165 с.
- Шафрановский И.И. Кристаллы минералов. Кривогранные, скелетные и зернистые формы. М.: Госгеолтехиздат, 1961. 332 с.
- 20. *Глазов А.И.* // Зап. Горного института. 2012. Т. 199. С. 206.
- Скузоватов С.Ю., Зедгенизов Д.А., Шацкий В.С. и др. // Геология и геофизика. 2011. Т. 52. № 1. С. 107.
- 22. Zedgenizov D.A., Harte B., Shatsky V. S. et al. // Contrib. Mineral. Petrol. 2006. V. 151. P. 45.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 65 № 2 2020

310