РОСТ КРИСТАЛЛОВ

УДК 549.211:(548.07+548.58)

КРИСТАЛЛОМОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ АЛМАЗА

© 2021 г. Ю. Н. Пальянов^{1,2,*}, А. Ф. Хохряков^{1,2}, И. Н. Куприянов¹

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия ² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

> **E-mail: palyanov@igm.nsc.ru* Поступила в редакцию 02.07.2020 г. После доработки 06.08.2020 г. Принята к публикации 06.08.2020 г.

Представлен аналитический обзор результатов экспериментальных исследований по кристаллизации и растворению алмаза в системах разного состава при мантийных *P*–*T*-параметрах. Показано, что морфология алмаза и набор дефектно-примесных центров в значительной степени зависят от состава среды кристаллизации. Выявлены специфические кристалломорфологические и кристаллохимические особенности алмаза, типичные для определенных условий. На основе экспериментально установленных закономерностей в системе "условия–свойства" обоснованы генетическая информативность ряда характеристик алмаза и возможность их использования в качестве индикаторов состава сред кристаллизации и растворения, а также фугитивности кислорода в процессах генезиса алмаза.

DOI: 10.31857/S0023476121010136

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Кристалломорфология алмаза как индикатор условий кристаллизации

2. Индикаторное значение дефектно-примесных центров в алмазе

3. Кристалломорфология алмаза как индикатор условий растворения

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Анализ данных по минералогии природного алмаза показывает, что кристаллы из различных месторождений весьма разнообразны по комплексу характеристик, включая морфологию, состав минеральных и флюидных включений, а также набор дефектно-примесных центров, что предполагает значительный диапазон условий их образования в природе. Комплексные исследования алмазов из различных регионов мира позволили определить основные алмазосодержащие парагенезисы, диапазон Р-Т-условий образования, возраст, ключевые характеристики дефектно-примесного состава алмазов, закономерности изотопного состава углерода и сформировать представления о генезисе алмаза [1-20]. Принципиально важны данные по составу микровключений в алмазах, поскольку именно они формируют

коплотных флюидах, содержащих карбонаты, силикаты, хлориды, воду и СО₂, а также о флюидах системы С-О-Н-N. Другим важным результатом являются находки в алмазах включений – индикаторов окислительно-восстановительных условий. Здесь установлены очень широкие вариации составов от сильно восстановленных (железо, муассанит, карбиды железа) [17, 32-36] до предельно-окисленных (CO₂, карбонаты) [33, 37, 38]. Нет сомнения в том, что потенциальными источниками информации об условиях образования алмазов являются его кристалломорфологические и кристаллохимические особенности. Однако генетическая информативность этих особенностей обоснована к настоящему времени лишь в отдельных случаях. Основным методом установления индикаторных кристалломорфологических и кристаллохимических характеристик алмаза является экспериментальное моделирование природных процессов образования, растворения и термобарической обработки алмаза в максимально широком диапазоне составов и условий. Несмотря на активно развивающиеся в последние годы экспериментальные исследования кристаллизации алмаза в системах, воспроизводящих природные алмазообразующие среды, данные о реальной структуре и свойствах алма-

представления о составах алмазообразующих сред [12, 21–31]. Речь идет, прежде всего, о высо-

Таблица 1.	Формы	роста	алмаза	в	различных	средах
------------	-------	-------	--------	---	-----------	--------

Состав среды кристаллизации	Формы роста алмаза	Литература
Расплавы металлов (Fe, Ni, Co, Mn)	{111}, {100}, {110}, {311}, {511}, {711}	[44-46]
Расплавы сульфидов FeS, (Fe, Ni) $_9S_8$	{111}	[50, 51]
Система "сера-углерод"	$\{100\}, \{111\}, \{411\}, \{944\}$	[47-49]
Расплав СаСО3	{533}, {955}, {755}, {211}, {322}	[53, 54]
Карбонат-силикатные (включая кимберлитовые) расплавы	{111}	[60-65]
Ультракалиевые карбонатные, карбонат-силикатные	{111}, {100}	[55-59]
и карбонат-хлоридные расплавы		
Флюидные среды системы С-О-Н	{111}	[71-74]
Водосодержащие силикатные расплавы	{111}	[75, 76]
Водосодержащие карбонатные и карбонат-силикатные среды	{111}	[57, 59, 77, 78]
Система $Na_2CO_3-CO_2-C$	{111}, {100}, { <i>hkk</i> }, { <i>hhl</i> }	[84]
Система "фосфор-углерод"	{111}, {310}, {911}	[66–68]
Система Мд-С	{100}	[69]
Система Mg-C + Si (≥2 мас. %)	{111}	[70]

зов, полученных в таких системах, пока ограничены.

В данном обзоре приведены результаты анализа экспериментальных работ по кристаллизации и растворению алмаза в различных по составу системах, направленных на выявление закономерностей кристалломорфологических особенностей алмаза, специфичных для конкретных условий роста и растворения. Проведен анализ закономерностей изменения дефектно-примесной структуры алмаза в зависимости от состава среды и условий кристаллизации. Оценены возможности использования выявленных закономерностей и специфических характеристик алмаза в качестве кристалломорфологических и кристаллохимических индикаторов условий образования алмазов в природных процессах.

1. КРИСТАЛЛОМОРФОЛОГИЯ АЛМАЗА КАК ИНДИКАТОР УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Морфология природных алмазов чрезвычайно разнообразна и специфична не только для контрастных по геодинамическим условиям образования кимберлитовых и метаморфогенных алмазов, но и для различных кимберлитовых трубок, а также для разных фракций из одного месторождения. Например, микроалмазы имеют существенные отличия по морфологии от макроалмазов [20, 39, 40]. При реконструкции условий формирования морфологически различных природных алмазов чаще всего рассматривают два фактора, влияющие на их морфологию: температуру и степень пересыщения среды углеродом. Отчетливая температурная зависимость изменения морфологии алмаза в ряду куб-кубооктаэдроктаэдр была установлена в ранних работах по синтезу алмаза в металл-углеродных системах [41, 42] и неоднократно подтверждалась в более поздних публикациях. Подобная зависимость также предполагалась для природных алмазов [2]. Рост морфологически различных природных алмазов с разной степенью совершенства кристаллов в зависимости от степени пересыщения среды кристаллизации углеродом описан в [43].

За последние десятилетия выполнен весьма значительный объем экспериментальных исследований кристаллизации алмаза в различных системах, включая моделирующие природные алмазообразующие среды (табл. 1). Представляют интерес анализ этих экспериментальных данных и выявление основных закономерностей изменения морфологии алмаза в зависимости от условий кристаллизации.

В наиболее изученных в плане синтеза алмаза металл-углеродных системах основными формами роста являются куб и октаэдр, в качестве дополнительных установлены грани ромбододекаэдра и тетрагонтриоктаэдров {311}, {511} и {711} [44-46]. При повышении температуры габитус кристаллов алмаза постепенно изменяется от куба к октаэдру. При синтезе алмаза в системе S-C доминирующими являются грани куба, менее распространены грани {111}, незначительное развитие имеют тетрагонтриоктаэдры {411} и {944} (рис. 1а) [47–49]. В этой системе также установлено закономерное изменение морфологии алмаза в ряду куб-октаэдр с повышением температуры, но оно не так отчетливо, как в металл-углеродных системах. В расплавах сульфидов пирротинового и пентландитового составов алмаз кристаллизуется исключительно в форме октаэдра [50, 51]. Учитывая высокие Р-Т-параметры синтеза алма-



Рис. 1. Морфология кристаллов алмаза, полученных в различных системах: а – кристалл с доминирующими гранями {100}, система S–C; б – двойник кристаллов алмаза сложной комбинационной формы, система CaCO₃–C; в – кубо-октаэдр, система K₂CO₃–KCl–C; г – октаэдр, система Mg₂SiO₄–H₂O–C; д – ромбододекаэдрический кристалл алмаза, система Ni_{0.7}Fe_{0.3}–H₂O–C; е – антискелетный кристалл алмаза, система Ni_{0.7}Fe_{0.3}–H₂O–C.

за в сульфид-углеродных системах, можно было бы предположить, что октаэдрическая форма кристаллов алмаза контролируется температурным фактором. Однако добавление серы к металл-углеродному расплаву приводит к тому, что даже при относительно низких температурах (1400°С) формой роста алмаза из металл-сульфидного расплава является октаэдр [52]. При кристаллизации алмаза из раствора углерода в расплаве СаСО3 основными формами роста являются грани серии тетрагонтриоктаэдров с индексами {533}, {955}, {755}, {211} и {322} (рис. 16) [53, 54]. В ультракалиевых карбонатных, карбонатно-силикатных и карбонатно-хлоридных расплавах габитус алмаза определяется гранями {111} и {100} (рис. 1в) [55-59]. В карбонатно-силикатных расплавах, включая кимберлитовые, устойчивой формой роста алмаза является октаэдр (рис. 1г) [60-65].

Необычная для алмаза морфология установлена в системе фосфор—углерод: в качестве форм роста установлены грани октаэдра, тетрагонтриоктаэдра {911} и тетрагексаэдра {310} [66–68]. Отчетливое влияние примеси на морфологию алмаза можно проиллюстрировать на примере систе-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 1 2021

мы Mg-C, в которой алмаз кристаллизуется исключительно в форме кубов [69]. Однако даже при незначительной добавке кремния (Si ≥2 мас. %) единственной формой роста становится плоскогранный октаэдр [70]. Таким образом, данные по кристаллизации алмаза в различных по составу безфлюидных расплавах показывают, что морфология алмаза в значительной степени зависит от состава среды кристаллизации и только в единичных случаях (расплавы металлов и серы) проявляются закономерные изменения габитуса кристаллов от температуры. Данные по кристаллизации алмаза во флюидных средах системы С-О-Н свидетельствуют о стабильности в этих условиях только октаэдрической формы роста [71, 74]. Поскольку большинство современных моделей генезиса алмаза предполагает активную роль флюидов [2, 7–9, 16], представляется целесообразным оценить влияние флюидов системы С-О-Н на морфологию алмаза. По существующим экспериментальным данным в водосодержащих силикатных [59, 75, 76], карбонат-силикатных [57, 59, 77, 78], карбонатных [55–57] и карбонат-хлоридных системах [57], моделирующих состав природных

ПАЛЬЯНОВ и др.



Рис. 2. Ячеистая структура граней {100} кристаллов алмаза, полученных в щелочных карбонатных системах: а, б – система MgCO₃–Na₂CO₃–SiO₂–CO₂–H₂O; в – система Na₂CO₃–CO₂.

высокоплотных алмазообразующих флюидов, устойчивой формой роста является октаэдр.

В природных условиях единственной плоскогранной формой алмаза также является октаэдр. Природные алмазы образуют либо правильные октаэдры, либо кристаллы, имеющие в различной степени выраженное пластинчато-ступенчатое строение с образованием комбинационных форм вплоть до кристаллов ромбододекаэдрического габитуса. Для системы металл-углерод с добавками H₂O экспериментально показано, что такие кристаллы алмаза являются результатом антискелетного роста граней {111} в условиях адсорбции примесей [79, 80]. Морфология антискелетных многогранников алмаза определяется габитусом исходных кристаллов, строением боковых поверхностей пирамид роста граней {111} и симметрией их развития (рис. 1г, 1д) [79, 80].

Природные кристаллы алмаза кубического габитуса не образуют плоскогранных форм. Для них характерно ячеистое строение граней, а также криволинейная зональность или волокнистая структура [81, 82]. В настоящее время условия, приводящие к формированию ячеистого роста граней {100} природных алмазов кубического габитуса и образованию волокнистой структуры, остаются дискуссионными. Имеются единичные экспериментальные данные [83, 84] об их образовании в богатых СО₂-флюидом карбонатно-силикатных ростовых средах (рис. 2). Ячеистая структура поверхности на гранях {100} алмаза, сложенная округлыми бугорками, обнаружена на алмазах, выращенных в щелочной карбонатносиликатной среде с водно-углекислым флюидом [83]. Кроме того, в системе Na₂CO₃-CO₂-C были выращены кристаллы алмаза, у которых сектора роста граней {100} имеют структуру, подобную волокнистому (фибриллярному) строению природных кубоидов алмаза [84]. Проведены эксперименты по росту алмаза в системе Na₂CO₃-СО₂-С на природных додекаэдроидах, которые можно рассматривать как сферы. В результате регенерации додекаэдроидов установлено, что на начальных стадиях роста формируются грани куба, тетрагон-триоктаэдра, округлые грани октаэдра и шероховатые поверхности $\{110\}$. На финальной стадии образуются округлые многогранники октаэдрического габитуса с округлыми поверхностями, гранями тетрагонтриоктаэдров $\{hkk\}$, тригонтриоктаэдров $\{hhl\}$ и куба $\{100\}$ со специфическим вицинальным рельефом [84].

Анализ представленных данных показывает. что морфология алмаза определяется главным образом составом среды кристаллизации. На примере кристаллизации алмаза в металл-углеродной системе с добавками азотсодержащих соединений также установлены закономерные изменения морфологии и кристаллического совершенства алмаза [85]. Увеличение содержания азота в среде кристаллизации приводит к закономерным изменениям в огранке кристаллов: $\{111\} > \{100\}, \{311\}, \{110\} \rightarrow \{111\} > \{100\}, \{311\} \rightarrow \{111\} \rightarrow \{100\}, \{111\} \rightarrow \{111\}$ \rightarrow {111} \gg {100} при постоянных *P*-*T*-параметрах. Параллельно с изменениями в огранке кристаллов происходят существенные изменения в кристаллическом совершенстве алмазов в последовательности: монокристаллы — блочные кристаллы с микродвойниками — агрегаты блочных кристаллов и двойников. С увеличением содержания азота в среде кристаллизации в алмазах существенно увеличивается плотность дислокаций и двойниковых ламелей, усиливается аномальное двулучепреломление, обусловленное внутренними напряжениями и происходит интенсивный захват включений.

Многие работы, интерпретирующие условия образования морфологически различных природных алмазов, базируются на представлениях об определяющей роли пересыщения среды кристаллизации углеродом [43]. Экспериментальная реализация условий кристаллизации алмаза при различных контролируемых пересыщениях в условиях высоких Р-Т-параметров является весьма сложной задачей. Для выяснения влияния пересыщения на рост и морфологию алмаза использовали металл-углеродную систему, характеризующуюся максимальной растворимостью углерода [86]. Применение различных схем кристаллизации И методов роста позволило

реализовать кристаллизацию алмаза при различных пересыщениях с изменением линейной скорости роста алмаза в очень широком диапазоне от $\sim 10^{-1}$ до $\sim 10^4$ мкм/ч. Установлено, что при малых пересыщениях и низких скоростях роста морфология алмаза определяется гранями {110}, {111}, {100} и {*hkk*}. С увеличением пересыщения и скорости роста огранка кристаллов определяется только гранями куба и октаэдра, соотношение которых в данной системе зависит от температуры. Установлена последовательность изменения внешнего вида кристаллов, связанная с увеличением пересыщения и скорости роста: игольчатые кристаллы \rightarrow объемные плоскогранные кристаллы, скелетные кристаллы → дендриты → агрегативные кристаллы → поликристаллические агрегаты.

Анализ данных о морфологии алмазов, синтезированных в принципиально различных по составу системах в широком диапазоне условий кристаллизации, позволяет сформулировать следующие основные закономерности:

 основным фактором, влияющим на формы роста и кристаллическое совершенство алмаза, является состав среды кристаллизации;

 доминирующей формой роста алмаза в системах, моделирующих большинство природных алмазообразующих сред, является октаэдр;

– разнообразие морфологии алмаза октаэдрической формы роста обусловлено явлениями адсорбционного влияния примеси, приводящими к формированию антискелетных кристаллов;

– кристаллы, имеющие грани куба с ячеистыми или вицинальными поверхностями и волокнистой (фибриллярной) структурой секторов роста граней {100}, экспериментально получены только в специфических щелочных карбонатных и карбонат-силикатных системах, содержащих CO₂-флюид. Кристаллы этого типа могут являться индикаторами щелочных карбонатсодержащих сред с доминирующим углекислым флюидом.

2. ИНДИКАТОРНОЕ ЗНАЧЕНИЕ ДЕФЕКТНО-ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В АЛМАЗЕ

Одним из потенциальных источников информации о генетической истории алмаза является специфика его дефектно-примесной структуры. Как известно, природные алмазы характеризуются необычайно богатым спектром дефектно-примесных центров, что связано с широкими вариациями условий их образования и постростовой истории, включающей в себя мантийный отжиг и механические воздействия, приводящие к пластическим деформациям. К настоящему времени установлено достаточно большое количество примесей, способных изоморфно встраиваться в решетку алмаза. Как правило, в структуре алмаза даже на основе одного химического элемента может образовываться большое количество дефектно-примесных центров. Например, азот как самая распространенная примесь в алмазе образует десятки различных центров. Основными структурными примесями в природных алмазах являются азот, водород и бор. Идентифицированы дефекты, обусловленные примесями никеля и кремния. Результаты исследований, проведенных в последние годы, указывают на возможное присутствие в природных алмазах дефектов, связанных с примесями кислорода [87] и титана [88]. В синтетических алмазах, полученных в различных ростовых системах, в дополнение к указанным выше примесям установлены примесные центры на основе фосфора, кобальта, германия, олова и предположительно железа [89] и кислорода [84]. Несомненно, особенности внутреннего строения природных алмазов и их дефектно-примесного состава представляют собой огромный массив информации, имеющей принципиальную важность для реконструкции условий образования алмаза. Однако для адекватной интерпретации этих данных необходимо наличие надежно установленных связей в системе "условия-свойства". В этой связи особую актуальность представляют экспериментальные исследования по влиянию условий кристаллизации на образование дефектно-примесных центров в алмазе. Отметим, что работы в этом направлении имеют высокую значимость не только для наук о Земле, но и для междисциплинарных исследований в плане получения алмазов со специфическими свойствами для высокотехнологических применений.

Как отмечалось выше, основной структурной примесью как в природных, так и в синтетических алмазах является азот. Форма и концентрация азотных центров в значительной степени определяют многие физические свойства алмаза. Основными азотными центрами являются одиночные замещающие атомы азота (С-центры), пары атомов (А-центры) и более сложные агрегаты (В1- и В2-центры). Большинство синтетических алмазов, полученных с использованием традиционных металл-углеродных систем, содержат примесь азота преимущественно в форме С-центров (тип Ib). Подавляющее большинство природных алмазов (98-99%), напротив, содержат примесь азота в агрегированной форме (тип Ia). По общепринятой в настоящее время отжиговой модели образования сложных азотных центров в алмазе исходной формой вхождения примесного азота в решетку алмаза являются С-центры, из которых за счет термически активированной диффузии в процессе мантийного отжига формируются различные агрегатные формы дефектов, содержащие два (А-центры), три (N3-центры), четыре (В1-центры) и, возможно, более (В2-центры, voidites) атомов азота [90]. Процесс агрегирования примесного азота качественно разделяется

на два этапа. На первом этапе образуются А-центры, из которых на втором этапе формируются более сложные дефекты, основными из которых являются В1-центры [91–96]. Экспериментальные исследования процессов образования А-, В1-, B2- и N3-дефектов, являющихся основными индикаторами воздействия высокотемпературного отжига, связаны прежде всего с работами, выполненными группой Тревора Эванса (University of Reading, UK) [91–94]. Установленные закономерности трансформации примесных азотных центров в алмазе при высокотемпературном отжиге положены в основу широко используемых в настоящее время методов оценки временных (геохронометр) и/или температурных (геотермометр) условий нахождения природных алмазов в мантии.

Существенные различия алмазов определяются не только формой, но и концентрацией дефектно-примесных центров, прежде всего азота. Природные алмазы характеризуются чрезвычайно широким диапазоном концентраций примесного азота. Известны как безазотные кристаллы (≤*ca*. 1 ppm, тип IIa), так и алмазы с концентрацией азота на уровне 2000-3000 ррт [97, 98]. Рекордные значения концентрации примесного азота в природных алмазах до 5000 ppm установлены для Кокчетавских алмазов [99, 100]. Синтетические алмазы, полученные в металл-углеродных системах, обычно содержат примерно 100-300 ррт примесного азота [101]. Источником азота в этом случае являются примесь азота в исходных реагентах и атмосферный азот, содержащийся в порах материалов и деталей ячейки высокого давления. При добавлении азотсодержащих соединений (NaN₃, Fe₃N, CaCN₂ и др.) в металл-углеродных системах получены кристаллы с максимальными концентрациями азота в диапазоне 1000-2000 ppm [85, 102, 103]. В [85] установлено, что с увеличением концентрации азота в ростовой системе (C_N) от 0.005 до 0.6 ат. % рост монокристаллов алмаза сменяется образованием агрегата блочных сдвойникованных кристаллов, а затем кристаллизацией метастабильного графита. На стадии роста монокристалла увеличение $C_{\rm N}$ приводит к росту концентрации азота в алмазе от 200 до 1080 ppm. Дальнейшее увеличение C_N приводит к образованию агрегата блочных кристаллов с концентрацией азота на уровне 120-300 ppm.

Особый интерес представляют результаты исследований, посвященных синтезу и характеризации алмаза в неметаллических системах, включая модельные системы, близкие по составу к природным мантийным алмазообразующим средам. Специфика неметаллических систем заключается в том, что для получения кристаллов с размерами, достаточными для проведения спектроскопических исследований, температура и/или длительность ростовых экспериментов должны быть существенно выше, чем в случае металл-углеродных систем. Кроме того, в некоторых системах кристаллизация алмаза возможна только при относительно высоких температурах (~1700– 1800°С). Следовательно, при интерпретации результатов необходимо учитывать тот факт, что в этом случае дефектно-примесная структура кристаллов алмаза формировалась при совместном воздействии ростовых процессов и процесса отжига.

Далее рассмотрим результаты изучения дефектно-примесного состава алмазов, полученных в карбонатных, карбонат-силикатных, хлоридных и сульфидных расплавах, а также во флюидных и флюидсодержащих системах [50, 83, 104-106]. Особо отметим, что все эксперименты проведены без добавления в среду кристаллизации азотсодержащих соединений. Для алмазов, полученных в системе $CaCO_3$ -С (7 ГПа, 1750°С), установлено [105], что концентрация примесного азота в кристаллах варьируется в диапазоне от 600 до 1500 ррт, что значительно превышает величины, характерные для алмазов из металл-углеродных систем (рис. 3). Доминирующей формой примесного азота являются пары атомов азота в соседних позициях замещения (А-центры), что очевидно является следствием сравнительно высокой температуры кристаллизации. Наряду с примесными азотными центрами в изученных кристаллах обнаружены дефекты, обусловленные примесью водорода (центр 3107 см⁻¹). Как известно, водород является второй по распространенности примесью в алмазе, а центр 3107 см⁻¹ характерен для большинства природных алмазов типа Іа.

Алмазы, полученные при относительно высоких температурах (≥1700°С), за счет кристаллизации из раствора углерода в расплавах карбонатов, хлоридов и сульфидов характеризуются в основном присутствием А-центров и водородсодержащих дефектов. Во всех случаях отмечена высокая концентрация азота в алмазах от 500 до 1500 ррт. При снижении температуры кристаллизации алмаза до 1400-1600°С в шелочных карбонатнофлюидных и карбонат-силикатных системах установлено образование А-и С-центров, а также выявлена тенденция существенного увеличения содержания примеси азота в алмазах при изменении состава среды кристаллизации от карбонатного до карбонат-силикатного. Добавление Н₂О в карбонатные и карбонат-силикатные системы приводит к существенному уменьшению концентрации азота в алмазе, а в системе Н₂О-С кристаллизуются алмазы с низким содержанием азота (<100 ррт) (рис. 3). Отметим, что добавление H₂O в металл-углеродные системы также приводит к понижению концентрации азота в алмазах и



Рис. 3. Спектры ИК-поглощения алмазов, полученных в системах $CaCO_3-C$ (а) и $K_2CO_3-Mg_2CO_3-C$ (б) [105]. Концентрация азота в форме *A*-центров (N_A), *C*-центров (N_C) и суммарное содержание азота (N_Σ) приведены в атомарных миллионных долях (ppm). ИК-спектры смещены вдоль вертикальной оси для ясности. Зависимости концентрации примесного азота (в) и интенсивности поглощения пика 3107 см⁻¹ (г) от содержания SiO₂ в системе SiO₂-H₂O-C [106].

появлению в ИК-спектрах полос поглощения, связанных с углеводородными включениями [79, 80].

Таким образом, результаты экспериментальных исследований показывают, что неметаллические алмазообразующие среды обеспечивают более благоприятные условия для вхождения примеси азота в структуру алмаза (~1000 ppm) по сравнению с металл-углеродными системами (~150 ppm). Кроме того, для широкого круга неметаллических растворителей, включая карбонаты, силикаты, хлориды и сульфиды, установлено вхождение в алмаз примеси водорода с образованием центров 3107 см⁻¹.

Большой интерес в плане возможных индикаторных свойств представляют структурные дефекты, связанные с примесью кремния. К настоящему времени надежно установлено, что оптически активный центр с бесфононной линией (**БФЛ**) 737 нм связан с примесью кремния, а его структура соответствует одиночному атому Si в позиции двойной полувакансии (SiV). Впервые этот центр был идентифицирован в алмазах, подвергнутых имплантации ионами кремния [107]. Впоследствии многочисленные исследования

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 1 2021

показали, что SiV-центры являются характеристической особенностью подавляющего большинства алмазных пленок, получаемых методом химического осаждения из газовой фазы (СVD) [108, 109]. Считается, что источником кремния в этом случае являются кремниевые подложки и/или кварцевые окна и другие кремнийсодержащие детали реакционных камер, которые в процессе синтеза алмаза подвергаются плазменному травлению. Возможность легирования алмаза примесью кремния при росте в металл-углеродных системах при высоких *P*-*T*-параметрах продемонстрирована в [110]: установлено, что кристаллы алмаза, содержащие SiV-центры, могут быть получены в системе Fe-Ni-C при добавлении геттера азота (1-2% Ti, Zr) и сравнительно высокой концентрации добавки Si (~10 мас. %). Результаты недавних исследований показали, что высокой эффективностью в плане легирования алмаза кремнием обладают системы на основе магния [69, 70]. Установлено, что кристаллы алмаза, синтезированные в системе Mg-C, характеризуются интенсивной фотолюминесценцией, обусловленной SiV-центрами. Оценки содержания SiV-центров в полученных алмазах дают максимальные концентрации на уровне 150-200 ppb, что примерно соответствует типичным концентрациям SiV-центров в CVD-алмазах, легированных кремнием [111, 112]. Отметим, что основным источником кремния в экспериментах по синтезу алмаза в системе Mg-C была примесь Si в исходных реагентах с общей концентрацией на уровне 0.01-0.02 мас. %. По-видимому, крайне высокая эффективность легирования алмаза кремнием и образования SiV-центров в случае систем на основе магния связана прежде всего с их ультравосстановительными условиями при фугитивности кислорода (fO_2) ниже буфера железо—вюстит (IW). Этим, возможно, объясняется тот факт, что по литературным данным, SiV-центры имеют весьма ограниченную распространенность в природных алмазах. К настоящему времени опубликовано лишь несколько работ, в которых SiVцентры зафиксированы в спектрах фотолюминесценции небольшого количества природных мантийных алмазов [113, 114] и наноалмазов из метеоритов [115].

Интересные результаты получены при исследовании алмазов, синтезированных в системе Na₂CO₃-CO₂-C, соответствующей окислительным условиям с фугитивностью кислорода в интервале между кислородным буфером "графит(алмаз)-СО" (ССО) и значением на 0.5 лог. ед. ниже этого буфера (ССО-0.5) [84]. Установлено, что алмазы, полученные при относительно низких температурах (1300-1400°С), характеризуются необычными спектрами ИК-поглощения в примесной однофононной области (рис. 4). В спектрах доминирует полоса с максимумом около 1065 см⁻¹, которая предположительно отнесена к кислородсодержащим дефектам. При изучении таких кристаллов методом электронного парамагнитного резонанса установлены новые центры, которые также могут быть отнесены к дефектам, в структуру которых входит атом кислорода [116, 117]. В природных алмазах дефекты, обусловленные примесью кислорода, однозначно пока не идентифицированы. Отметим, что обнаруженная полоса 1065 см⁻¹ находится в области частот, характерных для силикатных включений в алмазе, что может создавать определенные сложности в ее идентификации. Проблема кислородных дефектно-примесных центров в алмазе является в настоящее время предметом активных исследований [118-120].

Таким образом, можно сформулировать следующие основные выводы:

 высокие концентрации азота (≥1000 ppm) и водородсодержащие центры (3107 см⁻¹) являются индикаторами неметаллических алмазообразующих сред;

 низкие концентрации азота (50–200 ppm) и включения углеводородов характерны для алмазов, полученных в системах металл-углерод (+H₂O);

— SiV-центры в алмазах являются индикаторами восстановительных условий ($fO_2 \le IW$) и безазотных сред;

– кислородсодержащие центры (1065 см⁻¹) являются индикаторами окислительных условий при fO_2 между ССО и ССО–0.5 лог. ед.

3. КРИСТАЛЛОМОРФОЛОГИЯ АЛМАЗА КАК ИНДИКАТОР УСЛОВИЙ РАСТВОРЕНИЯ

Характерной особенностью кристаллов природного алмаза является их округлая форма. В настоящее время почти ни у кого не вызывает сомнения, что округлая форма природного алмаза является результатом растворения плоскогранных кристаллов алмаза в кимберлитовой магме на этапе ее подъема из мантии к поверхности Земли. Детальное кристаллографическое описание таких алмазов было дано в монографиях А.Е. Ферсмана [121], И.И. Шафрановского [122], А.А. Кухаренко [123] и Ю.Л. Орлова [124, 125]. Со строго кристаллографической точки зрения по наличию ребер и вершин эти алмазы являются округлыми тетрагексаэдрами или тетрагексаэдроидами [126, 127]. Многообразие тетрагексаэдроидов заключается в различной кривизне поверхностей и значений углов между соседними округлыми поверхностями. Количественная характеристика критетрагексаэдроидов визны проводится по методике, разработанной И.И. Шафрановским [122]. Им было предложено измерять угловые величины световых треугольников АВС, получаемых на фотогониометре от округлых поверхностей. Несомненно, особенности округлой формы кристаллов природного алмаза и детали микрорельефа их поверхностей отражают условия растворения алмаза и специфику реального строения кристаллов, что подтверждается экспериментальными исследованиями по моделированию процессов природного растворения алмаза.

За последние три десятилетия накоплен значительный объем экспериментальных данных по моделированию природного растворения алмаза. Однозначно доказано, что тетрагексаэдроиды алмаза образуются при растворении плоскогранных кристаллов алмаза в водосодержащих карбонатных, силикатных, карбонат-силикатных расплавах или флюидах в широком интервале температур и давлений (рис. 5а, 5б) [128-137]. Полное отсутствие волы в системе приводит к образованию или округлых специфических кристаллов в карбонатных расплавах (рис. 5в, 5г) [137], или тригон-триоктаэдроидов в силикатных расплавах [128]. Такие формы растворения крайне редко отмечаются среди природных алмазов. Экспериментально установлено, что растворение природного алмаза происходило в широком интервале



Рис. 4. Типичный спектр фотолюминесценции кристаллов алмаза, полученных в системе Mg–C(a) [69, 70]. *R* – пик комбинационного рассеяния света в алмазе. Типичные спектры ИК-поглощения алмазов, синтезированных в системе Na₂CO₃–CO₂–C при температурах 1300–1400°C (б) [84]. ИК-спектры смещены вдоль вертикальной оси для ясности.

фугитивности кислорода от восстановительных условий, соответствующих буферу железо-вюстит [138], до окислительных условий вблизи буфера гематит-магнетит [139]. Данный интервал соответствует существующим оценкам возможной фугитивности кимберлитов [140]. В более восстановительных условиях при fO_2 на уровне буфера Ti-TiO₂ образуются тригон-триоктаэдрические формы (рис. 5д) [131]. Растворение алмаза в карбонатитовом расплаве в присутствии Fe³⁺ приводит к образованию коррозионных скульптур [139], характерных для поздних стадий резорбции природного алмаза (рис. 5е).

Экспериментально показано, что кривизна округлых поверхностей тетрагексаэдроидов связана с габитусом исходных плоскогранных кристаллов и является индикатором степени их растворения (степени сохранности) [130, 133]. Эволюция форм растворения исследована для трех основных габитусных типов кристаллов природного алмаза-октаэдра, ромбододекаэдра и куба (рис. 6). Установлено, что в процессе растворения кристаллы алмаза проходят три этапа эволюции. На первом этапе образуются переходные плоскогранно-кривогранные формы и на кристаллах еще сохраняются реликтовые грани ростовых форм. На втором этапе в зависимости от габитуса исходных кристаллов алмаза образуются тетрагексаэдроиды с округлыми поверхностями раз-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 1 2021

личной кривизны. По внешнему сходству с плоскогранными кристаллами они получили в литературе по природному алмазу соответствующие названия – октаэдроиды, додекаэдроиды и тетрагексаэдроиды (или кубоиды) [124]. На заключительном этапе растворения образуются тетрагексаэдроиды с постоянными значениями кривизны, равными $AB = 36^{\circ}07'$, $CD = 13^{\circ}15'$, $DD' = 13^{\circ}15'$. На этом этапе кристаллы растворяются без существенных изменений морфологии, что свилетельствует о достижении ими стационарной формы растворения алмаза (рис. 6). В литературе по природным алмазам данный тип тетрагексаэдроидов получил название "додекаэдроид Уральского типа" или "додекаэдроид Бразильского типа" [123, 124]. Как следует из рис. 6, переход от первого ко второму этапу и формирование стационарной формы растворения происходят при разных степенях растворения для кристаллов разного исходного габитуса. Это различие связано со степенью отклонения исходной формы кристалла от стационарной формы растворения алмаза в исследуемых системах. Установленная зависимость морфологии кристаллов алмаза от потери их исходной массы (степени растворения) [130, 133] представляет интерес для решения практических задач, связанных с разработкой критериев алмазоносности коренных месторождений.



Рис. 5. Экспериментально полученные формы растворения октаэдрических кристаллов природного алмаза в различных средах: а, б – водосодержащие карбонатные и карбонатно-силикатные расплавы; в – расплав CaCO₃; г – карбонатные расплавы + CO₂; д – растворение во флюиде при *f*O₂ на уровне буфера Ti–TiO₂; е – карбонатитовый расплав + Fe₂O₃.

Природные округлые алмазы также демонстрируют широкий спектр поверхностных скульптур. Обычно на поверхностях округлых алмазов присутствуют различные элементы микрорельефа, в том числе тригональные или шестиугольные ямки, дитригональные и щитовидные слои, каплевидные бугорки, штриховка различной интенсивности и многие другие текстуры [123, 125, 127, 141, 142]. Некоторые кристаллы имеют макроскопически гладкие глянцевые поверхности. Вопрос о причинах многообразия скульптур на округлых природных алмазах остается недостаточно изученным. Так, в [143] показано, что сильные изменения поверхностного рельефа природных алмазов могут быть связаны с различной каталитической активностью ионов, участвующих в процессе природной резорбции. Исследования показали, что скульптуры на поверхности природного алмаза могут быть индикаторами как условий растворения, так и особенностей внутреннего строения кристаллов алмаза.

Одним из распространенных элементов рельефа плоскогранно-кривогранных форм природного алмаза являются дитригональные и щитовидные слои на реликтовых гранях {111}. Однозначно

установлено, что такие слои, как и тетрагексаэдроидная форма кристаллов в целом, являются надежным индикатором растворения алмаза в присутствии воды. Так, наличие в лампроитовом расплаве всего 0.38 мас. % воды приводит к растворению алмаза дитригональными слоями по граням {111} [129]. Другим широко распространенным элементом рельефа на гранях {111} являются треугольные ямки, обратно ориентированные относительно контура октаэдрической грани. В литературе по природным алмазам они получили название "отрицательные тригоны" [144]. Установлено, что треугольные ямки травления на гранях {111} расположены на выходах дислокаций [145]. Иногда на кристаллах природного алмаза встречаются также шестиугольные ямки травления и положительно ориентированные треугольные ямки. Экспериментально при высоком давлении в газовых средах показано, что ориентация тригонов контролируется температурой и фугитивностью кислорода [146]. При этом положительные тригоны становятся стабильными при низкой температуре и более окислительных условиях. Однако экспериментальные исследования растворения алмаза в модельных флюидсо-



Рис. 6. Схема кристалломорфологической эволюции кристаллов алмаза при растворении в водосодержащих карбонатных и силикатных расплавах по данным [130, 133].

держащих карбонатно-силикатных расплавах показали, что ориентация тригонов определяется содержанием CO_2 в составе летучих компонентов среды растворения и не зависит от температуры и fO_2 [131, 134, 138]. Изменение ориентации тригонов происходит в диапазоне соотношения $CO_2/(CO_2 + H_2O)$ от 0.87 (образование положительных тригонов) до 0.81 (образование отрицательных тригонов) [134].

Как было отмечено, округлые поверхности тетрагексаэдроидов природного алмаза характеризуются большим разнообразием особенностей микрорельефа. Одним из распространенных элементов рельефа тетрагексаэдроидов природного алмаза являются каплевидные холмики. В зависимости от размера, формы и степени удлинения бугорков их скопления образуют шагреневые, блочные или занозистые типы микрорельефа округлых поверхностей. Экспериментально установлено, что каплевидные холмики являются характерными формами микрорельефа поверхностей растворения мозаичных алмазов и связаны с областями сильных напряжений в кристаллах [135]. Таким образом, каплевидные холмики прежде всего отражают особенности реального строения кристаллов алмаза. К установленным индикаторам внутреннего строения кристаллов алмаза относятся также секущая штриховка на тетрагексаэдроидах, которая связана с выходами на поверхность кристалла полос пластических деформаций в алмазе [127]. Секториальное и зональное строение кристаллов алмаза также проявляется на округлых поверхностях растворения в виде специфических положительных и отрицательных форм рельефа [147].

Экспериментально установлено, что рельефность округлых поверхностей тетрагексаэдроидов природного алмаза может являться также индикатором окислительно-восстановительных условий растворения природного алмаза в кимберлитовом расплаве. В экспериментах по растворению алмаза в модельных составах первичных кимберлитовых магм, которые находились в равновесии с литосферным перидотитом, показано, что в зависимости от фугитивности кислорода поверхности тетрагексаэдроидов существенно различаются [139, 148]. В умеренно окислительных условиях при fO₂, соответствующих значениям буфера Re-ReO₂, поверхности покрыты тонкой регулярной штриховкой. При более высоком fO2, вблизи буфера магнетит-гематит, поверхности тетрагексаэдроидов более грубо скульптированы и сформированы за счет чередования относительно гладких округлых поверхностей участков рельефа с неровными ступенями и очень удлиненных бугорков. Оба типа структур округлых поверхностей являются характерными для природных округлых алмазов и могут быть показателями fO₂ в кимберлитовой магме.

Подводя итог обзору экспериментальных исследований по моделированию природного растворения алмаза, можно сформулировать следующие основные выводы:

формы растворения большинства природных алмазов (октаэдроиды, додекаэдроиды) являются индикаторами водосодержащих силикатных и карбонат-силикатных сред в процессах растворения;

 – растворение природного алмаза происходит в широком интервале фугитивности кислорода от восстановительных условий, соответствующих

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 1 2021

буферу железо-вюстит, до окислительных условий вблизи буфера гематит-магнетит;

 кривизна поверхностей округлых природных алмазов является индикатором степени их растворения и может быть использована для оценки сохранности алмаза и продуктивности коренных источников;

 особенности микрорельефа округлых поверхностей природного алмаза отражают условия растворения и специфику реального строения кристаллов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ результатов экспериментальных исследований показал, что ряд спенифических кристалломорфологических и кристаллохимических характеристик алмазов типичен для определенных условий кристаллизации и растворения алмаза. Экспериментально установленные закономерности в системе "условиясвойства" позволяют с разной долей вероятности обосновать ряд характеристик алмаза в качестве индикаторов состава сред кристаллизации и растворения, а также фугитивности кислорода в процессах генезиса алмаза. Вполне вероятно, что некоторые качественные закономерности могут иметь исключения. Основные выводы, сформулированные после каждого раздела, базируются на существующих экспериментальных данных, надеемся, что они будут полезны специалистам, занимающимся минералогией алмаза и расшифровкой сложнейших вопросов природного алмазообразования. Систематические и целенаправленные исследования в области экспериментальной минералогии алмаза несомненно актуальны и в будущем позволят перейти к решению более широкого круга обратных задач – реконструкции условий образования различных природных алмазов на основании их индикаторных свойств.

Разделы 1 и 2 подготовлены при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-17-00075), раздел 3 выполнен по государственному заданию ИГМ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Соболев Н.В.* Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1974. 264 с.
- 2. Haggerty S.E. // Nature. 1986. V. 320. P. 34.
- 3. *Meyer H.O.A.* // Mantlexenoliths / Ed. Nixon P.H. Wiley: Chichester, 1987. P. 501.
- Galimov E.M. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1991. V. 55. № 6. P. 1697.
- Harris J.W. // The properties of natural and synthetic diamond / Ed. Field J.E. London: Academic Press, 1992. P. 345.
- 6. *Bulanova G.P.* // J. Geochem. Exploration. 1995. V. 53. № 1–3. P. 1.

- 7. Sobolev N.V., Shatsky V.S. // Nature. 1990. V. 343. P. 742.
- 8. *Navon O. //* Proceed. of the 7th Inter. Kimberlite Confer. Red Roof Designs, Cape Town, 1999. P. 584.
- 9. *Stachel T., Harris J.W.* // Ore Geology Reviews. 2008. V. 34. № 1–2. P. 5.
- Sobolev N.V., Kaminsky F.V., Griffin W.L. et al. // Lithos. 1997. V. 39. P. 135.
- 11. Sobolev N.V., Logvinova A.M., Zedgenizov D.A. et al. // Lithos. 2004. V. 77. № 1–4. P. 225.
- Sobolev N.V., Logvinova A.M., Tomilenko A.A. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2019. V. 266. P. 197.
- 13. Pokhilenko N.P., Sobolev N.V., Reutsky V.N. et al. // Lithos. 2004. V. 77. № 1–4. P. 57.
- 14. Shatsky V., Ragozin A., Zedgenizov D., Mityukhin S. // Lithos. 2008. V. 105. № 3–4. P. 289.
- 15. Когарко Л.Н., Рябчиков И.Д. // Петрология. 2013. Т. 21. № 4. Р. 350.
- 16. *Shirey S.B., Cartigny P., Frost D.J. et al.* // Rev. Mineral. Geochem. 2013. V. 5. № 1. P. 355.
- 17. *Kaminsky F.V.* The Earth's lower mantle: composition and structure. Switzerland: Springer Geology, 2017. 331 p.
- 18. *Kaminsky F.V.* // Earth-Science Rev. 2012. V. 110. P. 127. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2011.10.005
- Гаранин В.К., Криулина Г.Ю., Гаранин К.В. и др. Архангельские алмазы. Новые данные. М.: ИП Скороходов В.А., 2018. 232 с.
- 20. *Квасница В.Н.* Мелкие алмазы. Киев: Наук. думка, 1985. 216 с.
- 21. Schrauder M., Navon O. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1994. V. 58. № 2. P. 761.
- 22. Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O. // Earth Planet. Sci. Lett. 2001. V. 5807. P. 1.
- 23. Klein-BenDavid O., Izraeli E.S., Hauri E. et al. // Lithos. 2004. V. 77. № 1–4. P. 243.
- Klein-BenDavid O., Izraeli E.S., Hauri E. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2007. V. 71. P. 723. https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.10.008
- 25. *Klein-BenDavid O., Pearson D.G., Nowell G.M. et al.* // Earth Planet. Sci. Lett. 2010. V. 289. № 1–2. P. 123.
- 26. Zedgenizov D.A., Kagi H., Shatsky V.S. et al. // Mineral. Mag. 2004. V. 68. № 1. P. 61.
- 27. Ширяев А.А., Израэли Е.С., Хаури Э.Г. и др. // Геология и геофизика. 2005. Т. 46. № 12. С. 1207.
- 28. Weiss Y., Kessel R., Griffin W.L. et al. // Lithos. 2009. V. 112. P. 660.
- 29. Томиленко А.А., Рагозин А.Л., Шацкий В.С. и др. // Докл. РАН. 2001. Т. 378. № 6. С. 802.
- 30. Логвинова А.М., Вирт Р., Томиленко А.А. и др. // Геология и геофизика. 2011. Т. 52. № 11. С. 1634.
- Скузоватов С.Ю., Зедгенизов Д.А., Ракевич А.Л. и др. // Геология и геофизика. 2015. № 1–2. С. 426. https://doi.org/10.15372/GiG20150124
- 32. Соболев Н.В., Галимов Э.М., Смит К.Б. и др. // Геология и геофизика. 1989. Т. 12. С. 3.
- 33. *Stachel T., Harris J.W., Brey G.P.* // Contrib. Mineral. Petrol. 1998. V. 132. № 1. P. 34.
- 34. Титков С.В., Горшков А.И., Солодова Ю.П. и др. // Докл. РАН. 2006. Т. 410. № 2. С. 255.
- 35. Smith E.M., Shirey S.B., Nestola F. et al. // Science. 2016. V. 354. P. 1403. https://doi.org/10.1126/science.aal1303

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 1 2021

- 36. Shatsky V.S., Ragozin A.L., Logvinova A.M. et al. // Lithos. 2020. V. 364. P. 105514. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105514
- 37. Schrauder M., Navon O. // Nature. 1993. V. 365. № 6441. P. 42.
- 38. Wang A., Pasteris J.D., Meyer H.O.A. et al. // Earth Planet. Sci. Let. 1996. V. 141. P. 293.
- 39. Kvasnytsya V. // Diam. Relat. Mater. 2013. V. 39. P. 89. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2013.08.005
- 40. Haggerty S.E. // Geochem. Cosmochim. Acta. 2019. V. 266. P. 184.
- https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.03.036
- 41. Bovenkerk H., Bundy F., Hall H. et al. // Nature. 1959. V. 184. P. 1094. https://doi.org/10.1038/1841094a0
- 42. Giardini A.A., Tydings J.E. // Am. Mineral. 1962. V. 47. P. 1393.
- 43. Sunagawa I. // Materials Science of the Earth's Interior / Ed. Sunagawa I. Tokyo: Terra Scientific Publishing Company, 1984. P. 303.
- 44. Вишневский А.С., Суходольская О.В. // Минерал. сб. Львов. ун-та. 1966. № 20. Вып. 4. С. 327.
- 45. Strong H.M., Chrenko R.M. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 1838.
- 46. Burns R.C., Cvetkovic V., Dodge C.N. et al. // J. Cryst. Growth. 1990. V. 104. P. 257.
- 47. Sato K., Katsura T. // J. Cryst. Growth. 2001. V. 223. P. 189.
- https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)00610-8 48. Pal'yanov Yu., Borzdov Yu., Kupriyanov I. et al. // Diam. Relat. Mat. 2001. V. 10. P. 2145.
- 49. Palyanov Y.N., Kupriyanov I.N., Borzdov Y.M. et al. // Cryst. Growth Des. 2009. V. 9. P. 2922. https://doi.org/10.1021/cg900265c
- 50. Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F. et al. // EPSL. 2006. V. 250. P. 269. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.06.049
- 51. Shushkanova A.V., Litvin Yu.A. // Can. Mineral. 2008. V. 46. № 4. P. 991.
- https://doi.org/10.3749/canmin.46.4.991 52. Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F. et al. //
- CrystEngComm. 2020. в печати. https://doi.org/10.1039/d0ce00865f 53. Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Борздов Ю.М. и др. //
- Докл. РАН. 1998. Т. 363. № 8. С. 1156.
- 54. Хохряков А.Ф., Борздов Ю.М., Пальянов Ю.Н. и др. // Зап. Всерос. минерал. о-ва. 2003. № 2. С. 105.
- 55. Pal'yanov Y.N., Sokol A.G., Borzdov Y.M. et al. // Nature. 1999. V. 400. P. 417.
- 56. Pal'yanov Y.N., Sokol A.G., Borzdov Y.M. et al. // Lithos. 2002. V. 60. P. 145.
- 57. Palyanov Y.N., Shatsky V.S., Sobolev N.V. et al. // PNAS. 2007. V. 104. P. 9122.
- 58. Шацкий А.Ф., Борздов Ю.М., Сокол А.Г. и др. // Геология и геофизика. 2002. Т. 43. № 10. С. 940.
- 59. Palyanov Y.N., Sokol A.G. // Lithos. 2009. V. 112S. P. 690.
- 60. Arima M., Nakayama K., Akaishi M. et al. // Geology. 1993. V. 21. P. 968.
- 61. Борздов Ю.М., Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н. и др. // Докл. РАН. 1999. Т. 366. С. 530.
- 62. Пальянов Ю.Н., Шацкий В.С., Сокол А.Г. и др. // Докл. РАН. 2001. Т. 380. № 5. С. 671.
- 63. Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Хохряков А.Ф. и др. // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 1–2. С. 254. https://doi.org/10.15372/GiG20150113

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ 2021 том 66 № 1

- 64. Brey G.P., Girnis A.V., Bulatov V.K. et al. // Contrib. Mineral. Petrol. 2015. V. 170. P. 18. https://doi.org/10.1007/s00410-015-1166-z
- 65. Litvin Y.A. Genesis of diamonds and associated phase. Springer Mineralogy, 2017. 137 p. https://doi.org/10.1007/978-3-319-54543-1
- 66. Akaishi M., Kanda H., Yamaoka S. // Science. 1993. V. 259. P. 1592.
- 67. Pal'yanov Yu., Kupriyanov I., Khokhryakov A. et al. // Diam. Relat. Mater. 2003. V. 12. P. 1510.
- 68. Palyanov Y.N., Kupriyanov I.N., Sokol A.G. et al. // Cryst. Growth Des. 2011. V. 11. P. 2599. https://doi.org/10.1021/cg2003468
- 69. Palvanov Y.N., Borzdov Y.M., Kuprivanov I.N. et al. // CrystEngComm. 2015. V. 17. P. 4928. https://doi.org/10.1039/c5ce00897b
- 70. Palyanov Y.N., Kupriyanov I.N., Khokhryakov A.F. et al. // CrystEngComm. 2017. V. 19. P. 4459.
- Yamaoka S., Akaishi M., Kanda H. et al. // J. Cryst. Growth. 1992. V. 125. P. 375.
 Akaishi M., Kumar M.S.D., Kanda H. et al. // Diam.
- Relat. Mater. 2000. V. 9. P. 1945.
- 73. Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Хохряков А.Ф. и др. // Докл. РАН. 2000. Т. 375. № 3. С. 384.
- 74. Sokol A.G., Pal'yanov Yu.N., Pal'yanova G.A. et al. // Diam. Relat. Mater. 2001. V. 10. P. 2131.
- 75. Sokol A.G., Pal'vanov Y.N. // Lithos. 2004. V. 73. № 1-2. P. S104.
- 76. Fagan A.J., Luth R.W. // Contrib. Mineral. Petrol. 2011. V. 161. P. 229.

https://doi.org/10.1007/s00410-010-0528-9

- 77. Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Соболев Н.В. // Геология и геофизика. 2005. Т. 46. № 12. С. 1290.
- 78. Bureau H., Langenhorst F., Auzende A.L. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2012. V. 77. P. 202.
- 79. Palvanov Y.N., Borzdov Y.M., Kupriyanov I.N. et al. // Cryst. Growth Des. 2012. V. 12. P. 5571. https://doi.org/10.1021/cg301111g
- 80. Palyanov Y.N., Khokhryakov A.F., Borzdov Y.M. et al. // Cryst. Growth Des. 2013. V. 13. P. 5411. https://doi.org/10.1021/cg4013476
- 81. Moore M., Lang A.R. // Philos. Mag. 1972. V. 26. P. 1313.
- 82. Rondeau B., Fritsch E., Moore M. // J. Cryst. Growth. 2007. V. 304. P. 287. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.03.004
- 83. Pal'yanov Y.N., Sokol A.G., Borzdov Y.M. et al. // Am. Mineral. 2002. V. 87. P. 1009.
- 84. Palyanov Y.N., Kupriyanov I.N., Sokol A.G. et al. // Lithos. 2016. V. 265. P. 339. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2016.05.021
- 85. Palvanov Yu.N., Borzdov Yu.M., Khokhrvakov A.F. et al. // Cryst. Growth Des. 2010. V. 10. P. 3169.
- 86. Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф., Борздов Ю.М. и др. // Геология и геофизика. 1997. Т. 38. № 5. С. 882.
- 87. Shiryaev A.A., Wiedenbeck M., Hainschwang T. // J. Phys.: Cond. Matter. 2010. V. 22. P. 045801.
- 88. Nadolinny V.A., Yuryeva O.P., Rakhmanova M.I. et al. // Eur. J. Mineral. 2012. V. 24. P. 645.
- 89. Borzdov Y., Pal'yanov Y., Kupriyanov I., Gusev V. et al. // Diam. Relat. Mater. 2002. V. 11. P. 1863.
- Evans T. // The properties of natural and synthetic dia-90 mond / Ed. Fields J.E. London: Academic press, 1992. P. 259.
- 91. Chrenko R.M., Tuft R.E., Strong H.M. // Nature. 1977. V. 270. P. 141.

- 92. Brozel M.R., Evans T., Stephenson R.F. // Proc. R. Soc. London. A. 1978. V. 361. P. 109.
- 93. Allen B.P., Evans T. // Proc. R. Soc. London. A. 1981. V. 375. P. 93.
- 94. Evans T., Qi Z., Maguire J.J. // Phys. C. 1981. V. 14. P. L379.
- 95. Evans T., Qi Z. // Proc. R. Soc. London. A. 1982. V. 381. P. 159.
- 96. Клюев Ю.А., Налетов А.М., Непша В.И. и др. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. С. 524.
- 97. Мейер Х.О.А., Милледж Х.Дж., Сазерлэнд Ф.Л. и др. // Геология и геофизика. 1997. Т. 38. № 2. С. 289.
- 98. *Kaminsky F.V., Khachatryan G.K.* // Can. Mineral. 2001. V. 39. P. 1733.
- De Corte K., Cartigny P., Shatsky V.S. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1998. V. 62. P. 3765. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00266-X
- 100. Cartigny P., De Corte K., Shatsky V.S. et al. // Chem. Geol. 2001. V. 176. P. 265.
- 101. Palyanov Y., Kupriyanov I., Khokhryakov A. et al. // Handbook of Crystal Growth / Ed. Rudolph P. Amsterdam: Elsevier, 2015. V. 2a. P. 671.
- 102. Liang Z.Z., Jai H., Kanda H. et al. // Carbon. 2006. V. 44. P. 913.
- 103. Zhang Y., Zang C., Ma H. et al. // Diam. Relat. Mater. 2008. V. 17. P. 211.
- 104. Palyanov Yu.N., Bataleva Yu.V., Sokol A.G. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2013. V. 110. P. 20408.
- 105. Пальянов Ю.Н., Куприянов И.Н. // Тр. II Междунар. конф. "Кристаллогенезис и минералогия", Санкт Петербург, 2007. С. 117.
- 106. Куприянов И.Н., Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г. и др. Тез. Междунар. симпоз. "Петрология литосферы и происхождение алмаза", Новосибирск, 5–7 июня 2008. С. 48.
- 107. Zaitsev A.M., Vavilov V.S., Gippius A.A. // Sov. Phys. Lebedev Inst. Rep. 1981. V. 10. P. 15.
- 108. Collins A.T. // Diam. Relat. Mater. 1992. V. 1. P. 457.
- 109. Tallaire A., Achard J., Silva F. et al. // Comptes Rendus Physique. 2013. V. 14. P. 169.
- 110. Sittas G., Kanda H., Kiflawi I. et al. // Diam. Relat. Mater. 1996. V. 5. P. 866.
- 111. Edmonds A.M., Newton M.E., Martineau P.M. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 245205.
- 112. D'Haenens-Johansson U.F.S., Edmonds A.M., Green B.L. et al. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 245208.
- Breeding C.M., Wang W. // Diam. Relat. Mater. 2008.
 V. 17. P. 1335.
- 114. Lai M.Y., Breeding C.M., Stachel T. et al. // Diam. Relat. Mater. 2020. V. 101. P. 107642.
- 115. Shiryaev A.A., Fisenko A.V., Vlasov I.I. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2011. V. 75. P. 3155.
- 116. Komarovskikh A., Nadolinny V., Palyanov Yu. et al. // Phys. Status Solidi A. 2013. V. 210. P. 2074.
- 117. Komarovskikh A., Nadolinny V., Palyanov Y. et al. // Phys. Status Solidi A. 2015. V. 211. P. 2274.
- 118. Hainschwang T., Notari F., Fritsch E. et al. // Diam. Relat. Mater. 2008. V. 17. P. 340.
- 119. *Thiering G., Gali A.* // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. P. 125202.
- 120. *Titkov S.V., Mineeva R.M., Zudina N.N. et al.* // Phys. Chem. Miner. 2014. V. 42. P. 131.
- 121. *Ферсман А.Е.* Кристаллография алмаза. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 565 с.

- 122. Шафрановский И.И. Кристаллография округлых алмазов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1948. 132 с.
- 123. *Кухаренко А.А.* Алмазы Урала. М.: Госгеолтехиздат, 1955. 515 с.
- 124. *Орлов Ю.Л*. Минералогия алмаза. М.: Наука, 1984. 264 с.
- 125. *Орлов Ю.Л.* Морфология алмаза. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 234 с.
- 126. *Moore M., Lang A.R.* // J. Cryst. Growth. 1974. V. 26. P. 133.
- 127. Robinson D.N. // Miner. Sci. Eng. 1978. V. 10. P. 55.
- 128. Чепуров А.И., Хохряков А.Ф., Сонин В.М. и др. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. С. 212.
- 129. Хохряков А.Ф., Пальянов Ю.Н. // Минерал. журн. 1990. Т. 12. Вып. 1. С. 14.
- 130. Хохряков А.Ф., Пальянов Ю.Н., Соболев Н.В. // Докл. РАН. 2001. Т. 380. С. 1.
- 131. Хохряков А.Ф., Пальянов Ю.Н., Соболев Н.В. // Докл. РАН. 2002. Т. 384. С. 670.
- 132. Kozai Y., Arima M. // Am. Mineral. 2005. V. 90. P. 1759. https://doi.org/10.2138/am.2005.1862
- 133. Khokhryakov A.F., Palyanov Yu.N. // Am. Mineral. 2007. V. 92. P. 909. https://doi.org/10.2138/am.2007.2342
- 134. *Khokhryakov A.F., Palyanov Yu.N. //* Am. Mineral. 2010. V. 95. P. 1508.
- https://doi.org/10.2138/am.2010.3451 135. *Khokhryakov A.F., Palyanov Y.N. //* Am. Mineral. 2015. V. 100. P. 1528. https://doi.org/10.2138/am-2015-5131
- 136. Fedortchouk Y., Canil D., Semenets E. // Am. Mineral. 2007. V. 92. P. 1200. https://doi.org/10.2138/am.2007.2416
- 137. *Fedortchouk Y.* // Earth-Science Rev. 2019. V. 193. P. 45. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.02.013
- 138. Arima M., Kozai Y. // Eur. J. Mineral. 2008. V. 20. P. 357. https://doi.org/10.1127/0935-1221/2008/0020-1820
- 139. Sokol A.G., Khokhryakov A.F., Palyanov Y.N. // Contrib. Mineral. Petrol. 2015. V. 170. P. 26. https://doi.org/10.1007/s00410-015-1182-z
- 140. Canil D., Bellis A.J. // J. Petrol. 2007. V. 48. P. 231. https://doi.org/10.1093/petrology/egl067
- 141. Бартошинский З.В., Квасница В.Н. Кристалломорфология алмаза из кимберлитов. Киев: Наук. думка, 1991. 172 с.
- 142. Афанасьев В.П., Ефимова Э.С., Зинчук Н.Н. и др. Атлас морфологии алмазов России. Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 2000. 298 с.
- 143. Skvortsova V.L., Shiryaev A.A., Fedortchouk Y. // Diam. Relat. Mater. 2020. V. 104. P. 107764. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107764
- 144. Frank F.C., Puttic K.E., Wilks E.M. // Philos. Mag. 1958. V. 3. P. 1262. https://doi.org/10.1080/14786435808233308
- 145. Lang A.R. // Proc. Roy. Soc. A. 1964. V. 278. P. 234.
- 146. Yamaoka S., Kanda H., Setaka N. // J. Mater. Sci. 1980. V. 15. P. 332.
- 147. Khokhryakov A.F., Palyanov Y.N. // J. Cryst. Growth. 2018. V. 502. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.09.008
- 148. Khokhryakov A.F., Nechaev D.V., Sokol A.G. // Crystals. 2020. V. 10. P. 233. https://doi.org/10.3390/cryst10030233

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 1 2021