© Лин Фанг, О.В. Кононов, 2012

УДК 549.211:548.4

Лин Фанг, О.В. Кононов

МОРФОЛОГИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА ИЗ ТРУБКИ ЮБИЛЕЙНАЯ (ЯКУТИЯ)[*]

Проведено комплексное морфологическое и ИК-спектроскопическое изучение специально отобранных плоскогранных и рельефных кристаллов алмаза представленных морфологическими разновидностями только октаэдрического габитуса одного размерно-весового класса из кимберлитовых трубок Юбилейная, Удачная, Комсомольская и Мир (Якутия).

Ключевые слова: алмаз, типоморфные признаки, зонально-секториальные кристаллы, октаэдрический габитус.

Перспективы эффективного использования морфологии и спектроскопических свойств алмаза как важных типоморфных признаков в практике прогнозирования и поисков коренных источников, а также при оценке алмазного сырья, существенно расширились благодаря возросшим возможностям современной аналитической и спектроскопической аппаратуры нового поколения с использованием современных методов исследовании и компьютерных программ обработки и представления экспериментальных данных. Однако, несмотря на уже достигнутые достижения в этой области [1—6 и др.], остаются нерешенными некоторые проблемы генетической интерпретации морфологических и ИК-спектроскопических данных. Нет полной ясности в вопросах происхождении округлых алмазов и наиболее распространенных плоскогранных с рельефными гранями кристаллов алмаза октаэдрического облика, для которых не вполне исследованной оказалась связь с содержанием азотных и других дефектов и не определены критерии формационной принадлежности [7, 8 и др.]. При оценке равновесной температуры по степени агрегации азота [3, 4, 8, 9, 11-14 и др.] не учитываются вариации содержания азота в разных типах дефектов в микро- и макрокристаллах, в пределах отдельных зонально-секториальных кристаллов и в зависимости от размера. Остается проблема повышения чувствительности, точности и локальности ИК спектроскопических исследовании, совершенствования методов обработки ИК спектров и расчета примеси азота и степени его агрегации в основных дефектах, способов представления экспериментальных и расчетных данных [13].

Нами предпринята попытка решения некоторых из этих проблем на основе комплексного морфологического и ИК-спектроскопического изучения специально отобранных плоскогранных и рельефных кристаллов алмаза представленных морфологи-

* Работа выполнена при финансовой поддержке государственного фонда постдокторантуры и специального фонда основных научно-исследовательских работ Китайского геологического университета (Пекин).

ческими разновидностями только октаэдрического габитуса одного размерно-весового класса –2 +1 из кимберлитовых трубок Юбилейная, Удачная, Комсомольская и Мир (Якутия). В настоящей работе в качестве примера приведены результаты исследований 50 кристаллов из одной трубки Юбилейная с достаточно полной минералогической изученностью [10].

Методы исследований

В работе использованы методы морфологического визуально-микроскопического изучения, анализ объемных изображений кристаллов алмаза, полученных на сканирующем электронном микроскопе в совмещенном режиме вторичных электронов (ВЭ) и цветной катодной люминесценции (ЦКЛ). Данные о содержании азота в структурных дефектах алмаза получены на инфракрасном Фурье-спектрометре «ТермоNickolet IR200». Традиционные методики обработки ИК-спектров [3, 9, 11-14] ограничиваются в большинстве случаев расчетом содержания азота только в форме А- и В(В1)-дефектов, поскольку они обычно перекрывают полосы С-дефектов, а для полосы планарного В2(Р)-дефекта не найдено связи содержания азота с пиковой интенсивностью и коэффициентом поглощения.

В нашей работе были использованы новые, разработанные нами приемы обработки ИК-спектров расчета содержания азотных дефектов с разложением по компьютерным программам OMNIC и Original7.0 на составляющие компоненты с выделением и расчетом площади полос А-, В1-, С- и В2-дефектов и их последующей нормировкой относительно интегральной площади полос собственного поглощения [3].

Установленная нами функциональная связь между общим содержанием азота в алмазе N_S *(at ppm)*, рассчитанным по традиционной методике [8] и коэффициентом нормировки K_S суммарной площади полос, связанных с А-, В1-, С- и В2-дефектами, $N_S=911.11*Ks$ *(at ppm)* с высоким коэффициентом корреляции (R^2 = *0.9925*), явилась основой дальнейших расчетов содержания азота в каждом дефекте. в следующей последовательности:

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

2) расчет индивидуальной площади для каждой полосы S_A, S_{B1}, S_C и S_{B2} и интегральной площади всех этих полос S_N и их нормировка относительно интегральной площади полос собственного (решеточного) поглощения S_o с расчетом коэффициентов нормировки интегральной площади $K_S = S_N/S_o$, а также индивидуальных полос $K_{sA} = S_A / S_o$, $K_{sB1} = S_{B1}/ S_o$ и $K_{sC} = S_C / S_o$;

3) расчет с использованием упомянутой выше функции $N_S = 1818.3*K_S$ сначала суммарного содержания азота N_S (*at ppm)* по коэффициентам нормировки K_S , а затем по аналогии индивидуальных полос $K_{sA} = S_A/S_o$, $K_{sB1} = S_{B1}/S_o$ и $K_{sC} = S_C/S_o$; за счет сокращения статистической погрешности и ошибок, связанных с измерением пиковой интенсивности перекрывающихся полос поглощения, точность расчетов увеличивается;

4) расчет содержания азота в *А-, В1-,*и *С-* дефектах в последовательности: а) нормировка коэффициентов поглощения μ_{1282}, μ_{1175} и μ_{1135} головных полос каждого дефекта от соответствующих коэффициентов нормировки K_{sA}, K_{sB1} и K_{sC} с расчетом нормированных коэффициентов поглощения $\mu'_{1282} = f1(K_{sA})$, $\mu'_{1175} = f3(K_{sB1})$ и $\mu'_{1135} = f6(K_{sC})$; b) сотавить фукцианные

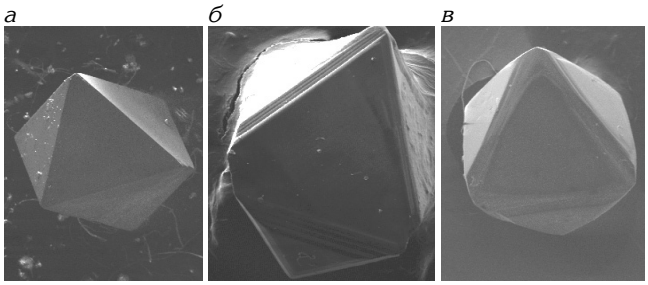


Рис. 1. Типичные плоскогранные октаэдры (а) и ре сталлы с тригональными (б) и дитригональными (в) формами граней. ЦКЛ в СЭМ, х 80

связи между коэффициентов нормировки интегральной площади $K_S = S_N/S_o$, и индивидуальных полос $K_{sA} = S_A / S_o$, $K_{sB1} = S_{B1}/ S_o$ и $K_{sC} = S_C / S_o$, т.е. $K_{sA} = f2(K_S)$, $K_{sB1} = f4(K_S)$ и $K_{sC} = f5(K_S)$; б) расчет концентрации азота в дефектах по эмпирическим уравнениям: $N_A = 16.05*\mu'_{1282}$, $N_{B1} = 21.55*\mu'_{1175}$ и $N_C = 25*\mu'_{1135}$ (at ppm)[8]; в) расчет суммарного содержания азота в А-, В1- и С-дефектах $N_\Sigma = N_A + N_{B1} + N_C$ (at ppm); Расчет степени агрегации азота в В-форме выражается в % относительно суммарного содержания азота в А- и В-формах.

Для оценки равновесной температуры образования кристаллов алмаза по данным ИКС использована методика [12-14], опробованная также в [4,8,9,11,12 и др.]. В ее основу положена зависимость степени агрегации азота N_B/N_s от равновесной температуры T, константы Больцмана k, энергии активации E, коэффициентов диффузии D и длительности диффузионных процессов агрегации t, достаточной для достижения равновесия. При стандартных значениях k, E, D возможен расчет T при известном значении возраста t или для определения возраста t, если известна равновесная температура T. Для алмаза из кимберлитовых трубок Якутии в этих расчетах принимается возраст t ~ 3 млрд. лет, близкий к значению 2.9 млрд. лет, определенному по Re–Os датированию сульфидных включений в кристаллах алмаза из трубки Удачная [11]. Процедура упрощается, если использовать диаграмму Тейлора [12] с координатами «суммарное содержание азота N_S ~ степень агрегации B%» и изотермами через 50°С в интервале 1100 — 1300°С.

3. Результаты исследований

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

Большинство плоскогранных октаэдрических кристаллов обнаруживает голубую ЦКЛ с равномерным, пятнистым или закономерным распределением по оттенкам и интенсивности на гранях, ребрах и вершинах. Более разнообразная по цвету и интенсивности люминесценция (ЦКЛ) приурочено к граням, ребрам и вершинам рельефных кристаллов, зонам роста в ступенчатых слоях. На срезах кристаллов параллельно (001) по цвету и интенсивности КЛ в центральной части иногда обнаруживаются небольшие зародыши с кубическими пирамидами роста, а в остальной части и на периферии как ламинарная, так и ступенчато-слоистая зональность роста граней октаэдра.

Рельефные кристаллы выстраиваются в О-Т и О-DT морфологические

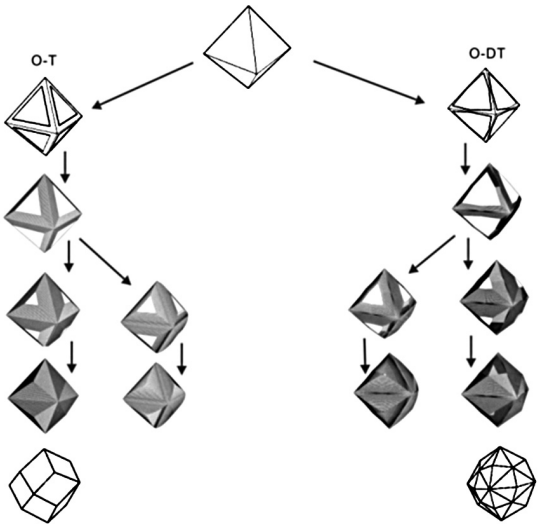


Рис. 2. Морфологические серии и ряды кристаллов октаэдрического габитуса с переходными формами граней комбинационного роста:O-T тригоноктаэдрическая серия кристаллов и ряды с комбинационными формами граней «псевдоромбододекаэдра»; O-DT дитригоноктаэдрическая серия и ряды с комбинационными формами граней «псевдотетрагексаэдра»

серии с тригональными и дитригональными формами рельефа, соответственно. В каждой серии выделяются ряды последовательного усложнения рельефа в зависимости от высоты и числа ступенек (рис. 2).

3.2. Содержание и распределение азота в дефектах.

Результаты ИК-спектроскопического определения содержания азота в кристаллах из трубки Юбилейная представлены в виде гистограммы (рис.3,а), которой отчетливо выражено бимодальное распределение коэффициента нормировки K_S, пропорционального суммарному содержания азота N_S и N_A. К популяции с низким содержанием азота (в интервале от 0 до 0.3 значений K_S) относится большинство плоскогранных и рельефных кристаллов с тригональными ступенчато-слоистыми формами. большая часть кристаллов с дитригональными ступенчато-слоистыми формами относится к популяции кристаллов с высоким содержанием азота. Еще более контрастно выражено бимодальное распределение азота, связанного с А-дефектами (рис. 3, *б*). Аналогичная бимодальная группировка обнаруживается и в отношении распределения В1-, С- и В2- дефектах в кристаллах как из трубки Юбилейной, так и из других трубок. Соотношение содержания азота в различных дефектах изменяется в изученных сериях кристаллов в достаточно широких пределах и для каждой серии независимо в соответствии с равновесной температурой кристаллизации или отжига.

Расчетные значения равновесной температуры, оцененные примере кристаллов из трубки Юбилейная по степени агрегации азота (N~B%), рассчитанные по традиционной методике, нанесенные на диаграмму Тейлора (рис. 4.), соответствующие низкотемпературной популяции кристаллов преимущественно O-DT серии, отмеченные синим шестиугольниками и высокотемпературной популяции O-T серии, показанные красными треугольниками обнаруживают отчетливо выражены тренды для каждой морфологической серии: популяция O-DT серии показана центрами кружков синего цвета, а популяции O-T серии – красного цвета; размером кружков показано относительно содержание В2-дефектов. Морфологическая специфика кристаллов O-DT серии определяется с одной стороны высоким содержанием азота, а с другой — относительно низкой степенью агрегации и равновесной температуры.

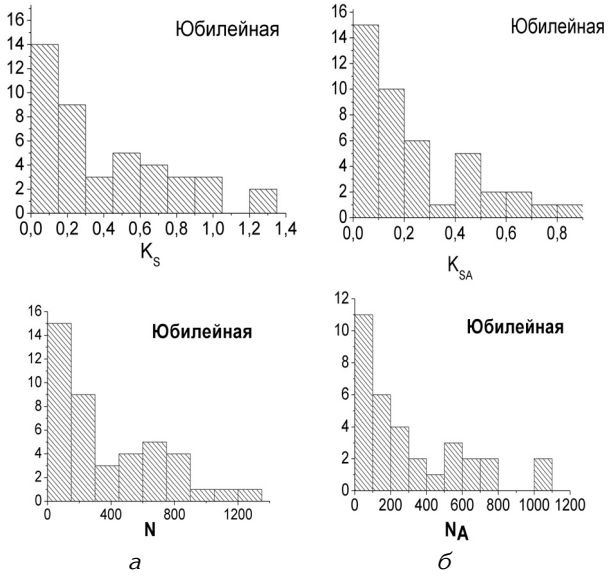


Рис. 3. Бимодальное распределение коэффициента нормировки K_S ~ N_S (а) и K_{sA} ~ N_A в октаэдрических кристаллах алмаза из трубки Юбилейная (а) (б)

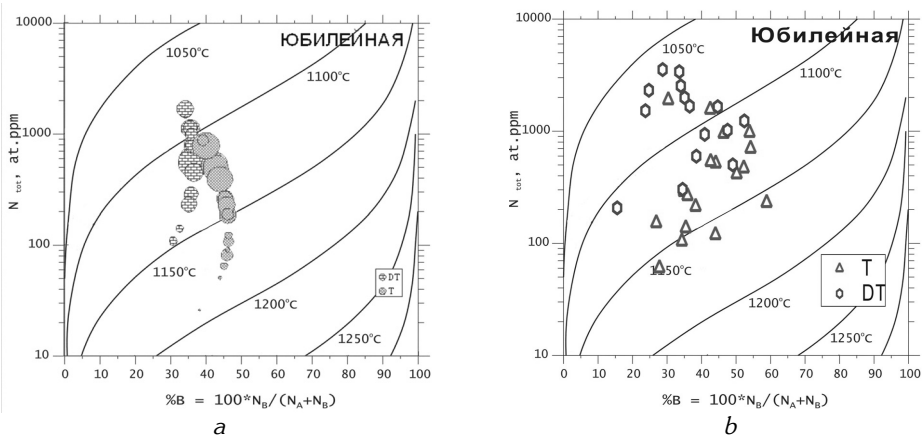
Для части кристаллов O-T серии из трубки Юбилейная характерны пологие ветви трендов вдоль изотермы около 1155 °C. В пределах этой высокотемпературной части тренда кристаллы алмаза выстраиваются по степени агрегации азота в B1(B)-форме независимо от принадлежности к O-T или O-DT серии и от содержания суммарного азота. Это предполагает существование на глубине около 190 км маломощного пояса стабильных условий образования алмаза с относительно низким содержанием азота. Возможно, он соответствует образованию кристаллов на стадии медленной кристаллизации расплавов. Значительный разброс значений степени агрегации азота в B1(B)-форме и содержания планарных B2(P)-дефектов обусловлен вероятно кинетическими факторами. Тренды трубки Юбилейной явно отличаются отсутствием изотермической ветви. Кристаллы O-T серии образуют тренд с самым значительным по величине градиентом равновесной температуры (1110-1180 °C) и большей степенью агрегации азота (50 %B1) по сравнению с O-DT серией, уменьшающейся с понижением температуры. Кристаллы O-DT серии отличаются от кристаллов O-T серии меньшими значениями градиента равновесной температуры (1080-1150 °C), степень агрегации азота около 35 % почти не меняется. В низкотемпературной области тренды по степени агрегации азота в B-формах сближаются.

Можно предполагать, что значительная, но различная для кристаллов алмаза O-T и O-DT серии величина градиента равновесной температуры определяется конкретным интервалам глубин образования алмаза, которые характеризуются менее стабильными условиями в неоднородном по составу мантийном субстрате, являющегося источником алмаза каждой кимберлитовой трубке.

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

4. Обсуждение результатов исследования

Полная морфологическая аналогия рельефных форм кристаллов O-T и O-DT серии свидетельствует о сходном механизме их образования в процессе кристаллизации. Плоскогранные формы октаэдрических кристаллов отражают равновесные условия равномерной и медленной кристаллизации по механизму послойного тангенциального роста октаэдрических граней. *Сме-*



a *b*

Рис. 4. Температурные градиенты рельефных октаэдрических кристаллов алмаза тригональной (красное) и дитригональной (синее) серий на диаграмме Тейлора; размер кружков – содержание B2-дефекта (a). Треугольники и шестиугольник – данные, рассчитанные по традиционной методике(b)

на плоскогранных форм кристаллов рельефными формами граней с их вырождением, сопровождающаяся ростом содержания азота в дефектах и прослеживающаяся в каждой серии, обусловлена возросшей (возрасший) прерывисто (нареч) изменяющейся скоростью(5) роста октаэдрических граней на заключительной стадии кристаллизации. Морфологические особенности кристаллов O-T и O-DT серий, функционально связанные с содержанием азота в дефектах, отражают различные условия их образования.

Можно полагать, учитывая известные данные о минеральных включениях и изотопном составе аналогичных кристаллов, отмеченные в литературном обзоре, что октаэдрические кристаллы алмаза O-DT серии с дитригональными формами роста октаэдрических граней генетически связаны с эклогитовым субстратом, а кристаллы O-T серии с тригональными формами роста октаэдрических граней – с перидотитовым субстратом. Значит, что установленные для кристаллов алмаза вариации значений равновесной температуры вдоль трендов отражают эволюцию геотермического градиента под влиянием восходящих преимущественно азот-углеводородных и равновесных с ними углекислых флюидов. В соответствии с данными [5] кристаллизация алмаза происходила многостадий но на фронте выплавки из мантийного субстрата и последующего развития расплава сначала эклогитового субстрата, а затем и перидотитового субстрата. Дальнейшие процессы дифференциации ультраосновной магмы сопровождались образованием кимберлитовых магматических масс с унаследованной алмазоносностью эклогитов и перидотитов. Очевидно, различные формы травления поверхности и их растворения кристаллов алмаза относятся к более поздним событиям, связанными с эксплозивным этапом магматизма и формированием кимберлитовых трубок. Для более уверенного решения этого вопроса требуется для кристаллов каждой морфологической серии изучение изотопного состава и минеральных включений.

5. Заключение и выводы

В результате проведенных исследований установлено, что кристаллы октаэдрического облика со ступенчатослоистыми тригональными и дитриго-

нальными формами образуются по механизму тангенциального прерывисто-ускоренного роста на поздней стадии формирования их внешнего облика, а различные формы травления и частичного растворения связаны с заключительной стадией, связанной непосредственно с кимберлитовым магматизмом.

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

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

Авторы выражают благодарность всем упомянутым лицам за помощь в проведении исследований и сотрудничество к.х.н. Б.Н..Тарасевичу и к.г-мин. н. Р.С. Серову.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chachatryan G.K., Kaminsky F.V.* Characteristics of nitrogen and other impurities in diamond, as revealed by infrared absorbtion data[J]. The Canadien Mineralogist. 2001. Vol.39. 1733-1745.

2. *Evans, T., Harris J.W.* Nitrogen aggregation, inclusion equilibration temperatures and the age of diamonds[J]. // In: Perth, 1986 (Blackwell Scientific Publication, Carlton, Victoria, Australia 1989). – Vol.2. 1001-1006

3. *Lin Fang, O.V. Kononov*, et al. Development of a Technique for IR Spectroscopic Determination of Nitrogen Content and Aggregation Degree in Diamond Crystals[J] Moscow University Geology Bulletin, 2008, No. 63, 281–284.

4. *Taylor W.R., Jaques L.A., Ridd M.* Nitrogen-defect aggregation characteristics Australian diamonds: Time-temperature constraints on the source regions of pipe and alluvial diamonds[J]. Amer. Miner. -1990. — Vol.75. 1290-1310

5. *Mendelssohn M.J., Milledge H.J.* Geologically significant information from ruthine analysis on mid-infrared spectra of diamonds[J] Intern. Geol. Rev. 1995. Vol. 37. 95–110.

6. *Бартошинский З.В.* Минералогическая классификация природных алмазов[M]. Минер. журн. 1983, т.5, №5, 84-93.

7. *Бескрованов В.В.* Онтогения алмаза[M]. Новосибирск. 2000.

8. *Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Клюев Ю.А., Налетов А.М.* Природные и синтетические алмазы[M]. М.: Наука, 1986.

9. *Васильев Е.А., Софронеев С.В.* Зональность в алмазах кимберлитовой трубки Мир: данные ИК-Фурье спектроскопии[J]. Зап. Российского минерал. общ-ва. 2007.Часть CXXXVI.№ 1. 90 -101.

10. *Зинчук Н.Н., Коптиль В.И.* Типоморфизм алмаза Сибирской платформы[M]. М: Изд. Недра, 1999

11. *Квасница В.Н., Зинчук Н.Н., Коптиль В.И.* Типоморфизм микрокристаллов алмаза[M]. М.: Изд. Недра 1999.

12. *Орлов Ю.Л.* Морфология алмаза[M]. М.: Изд. АН СССР, 1963.

13. *Хачатрян Г.К.* Усовершенствованная методика оценки концентрации азота в алмазе и нн практическое применение[J]. Геолог. аспекты минерально-сырьевой базы АК «Алроса»: современное состояние, перспективы, решения: Мирный. 2003. 319 – 322.

14. *Хачатрян Г.К.* Типоморфизм алмазов Якутии по данным ИК-спектроскопии[J]. Геолог. аспекты минерально-сырьевой базы АК «Алроса»: современное состояние, перспективы, решения: Мирный. 2003. .322- .

15. *Зинчук Н.Н., Коптиль В.И.* Минералогия алмазов трубки Юбилейная[J] Геология рудных месторождений, 2004, том.46, №2, 158-174. ГИАБ

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Лин Фанг — Китайского геологического университета (Пекин), e-mail: linfang@cugb.edu.cn,
Кононов О.В. — Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.