

Изменчивость условий природного алмазообразования по данным о распределении структурных примесей в объёме кристаллов алмаза

Аннотация. На основе массового изучения распределения структурных примесей в объёме кристаллов алмаза из трубок и россыпей разных регионов мира показана взаимосвязь форм роста кристаллов и температуры их формирования. Октаэдрические алмазы образовались в наиболее высокотемпературных и глубинных условиях, а кубические – в относительно низкотемпературных и наименее глубинных, вблизи равновесия «алмаз–графит». В ряду куб–октаэдр алмазы со сменой механизма роста занимают промежуточное положение. Кристаллы со сменой форм роста октаэдр → куб, распространённые среди архангельских алмазов (месторождение им. М. В. Ломоносова), сформировались преимущественно в результате снижения температуры и при избытке углеводородного источника вещества алмаза на всём протяжении его роста. Кристаллы со сменой форм роста куб, кубооктаэдр → октаэдр, характерные для месторождений Якутии, сформировались в относительно узком диапазоне температур, но при значительном уменьшении концентрации углеводородов в среде на заключительном этапе роста.

Ключевые слова: алмаз, кристалл, габитус, внутреннее строение, послойный и нормальный механизм роста, зональность, структурные примеси, азот, водород, условия алмазообразования.

ХАЧАТРЯН ГАЛИНА КАРЛЕНОВНА, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, khachatryan_g_k@mail.ru

АНАШКИНА НАТАЛИЯ ЕВГЕНЬЕВНА, кандидат технических наук, научный сотрудник, anashkina@tsnigri.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов» (ФГБУ «ЦНИГРИ»), г. Москва

Variability of conditions of natural diamond formation based on data on the distribution of structural impurities in the volume of diamond crystals

G. K. KHACHATRYAN, N. E. ANASHKINA

Federal State Budgetary Institution “Central Research Institute of Geological Prospecting for Base and Precious Metals” (FSBI “TSNIGRI”), Moscow

Annotation. Based on a large-scale study of the distribution of structural impurities in the volume of diamond crystals from pipes and placers in different regions of the world, the relationship between the crystal growth forms and the temperature of their formation is shown. Octahedral diamonds were formed in the highest-temperature and deepest conditions, and cubic diamonds – in relatively low-temperature and shallowest conditions, near the diamond-graphite equilibrium. In the cube-octahedron series, diamonds with a change in the growth mechanism are in an intermediate position. Crystals with a change in the octahedron → cube growth forms, common among Arkhangelsk diamonds (Lomonosov deposit), were formed mainly as a result of a decrease in temperature and with an excess of the hydrocarbon source of the diamond substance throughout its growth. Crystals with a change in the cube → cuboctahedron → octahedron growth forms, typical for Yakutia deposits, were formed in a relatively narrow temperature range, but with a significant decrease in the concentration of hydrocarbons in the medium at the final stage of growth.

Key words: diamond, crystal, habit, internal structure, layered and normal growth mechanism, zoning, structural impurities, nitrogen, hydrogen, conditions of diamond formation.

Введение. Глубинные условия кристаллизации алмазов кимберлитов и лампроитов являются предметом дискуссий. Прямые методы термобарометрии, основанные на свойствах самого алмаза, в настоящее время мало разработаны. Оценка термодинамических параметров алмазообразования проводится по минералам-узникам алмаза, без учёта того, что часть из них является протогенетическими. Кроме того, условия экспериментов по синтезу алмаза существенно отличаются от природных. Об этом свидетельствуют значительные различия свойств и внутреннего строения алмазов, синтезированных в системе металл–углерод и алмазов кимберлитового типа [3, 9, 15].

В алмазе, практически полностью состоящем из углеродных атомов, важную информацию об условиях его кристаллизации несут примеси, среди которых первостепенное значение имеют сингенетичные алмазу азот и водород, входящие в его кристаллическую решётку. Они захватываются в процессе роста кристаллов и закономерно распределены в их объёме. Для отдельно взятого кристалла вариации содержаний примесей по зонам роста от центральных областей к периферическим отражают эволюцию условий его формирования в глубинах земли. При этом массовое сравнительное изучение распределения азота и водорода в объёме кристаллов различного габитуса из разных месторождений позволяет выявить общие тенденции и закономерности природного алмазообразования, которые следует учитывать при разработке критериев прогноза и поисков месторождений алмаза [4]. Однако подобные исследования сравнительно немногочисленны [16–18, 25–27, 41 и др.], что отчасти обусловлено трудностями изготовления плоскопараллельных пластин, вырезанных из целого кристалла алмаза в определённых кристаллографических направлениях. Вместе с тем значительное число публикаций посвящено вопросам внутреннего строения и механизмам роста природных кристаллов алмаза [6, 9, 13 и др.]. Было показано [22], что основным механизмом роста природных алмазов является послойный (тангенциальный) рост октаэдрических граней. Во внутреннем строении алмазов это часто проявляется в виде концентрической зональности параллельно {111} с прямолинейными границами зон роста. Кубические кристаллы алмаза характеризуются иной – ветвящейся волокнистой или столбчатой – структурой, в которой направление осей волокон совпадает

с направлением роста кристалла [36]. Такое строение алмазов является проявлением нормального механизма роста, а его признаком на картинах внутреннего строения является извилистая граница фронта роста граней. Всё многообразие картин (типов) внутреннего строения природных алмазов преимущественно обусловлено разным сочетанием областей роста, образовавшихся за счёт послойного и нормального механизмов, включая их смену и неоднократное чередование, а также одновременное развитие в секториальных структурах при смешанном механизме роста [36].

Наблюдаемые с помощью разных физических методов картины внутреннего строения алмаза во многом обусловлены неравномерным распределением в объёме кристалла структурных примесей азота в виде пар (А-центры) и тетраэдрически сгруппированных вокруг вакансии замещающих углерод атомов (В-центры) [19, 30]. Соотношение концентраций азота в разных формах (NA, NB) в алмазе используется для геотермометрии, что основано на экспериментальных данных по синтезу и отжигу кристаллов алмаза [12, 29, 31], а также оценках температур природного алмазообразования по минералам-узникам. С учётом всего этого была предложена модель агрегации азота в алмазах в зависимости от температуры и длительности пребывания их в мантии [32, 38]. Несмотря на дискуссионность данной модели, построенная на её основе диаграмма [39] пользуется большой популярностью среди исследователей. Она удобна для сравнительной количественной характеристики отдельных кристаллов и сопоставления между собой групп алмазов по соотношению суммарного содержания в них азота ($N_{\text{tot}} = NA + NB$) и степени его агрегации ($\%NB = 100 \times NB/N_{\text{tot}}$).

Генетически информативной характеристикой помимо азота служит содержание в алмазе структурной примеси водорода, химически адсорбированного кристаллом в процессе его роста. Следует отметить, что в настоящее время рассматриваются несколько альтернативных моделей строения водородных центров в кристаллах алмаза [20, 33, 40]. Несмотря на это, относительное содержание водородных дефектов в алмазе может быть оценено по интенсивности поглощения их характеристических линий в инфракрасных спектрах. Как было показано нами ранее [2, 24], концентрация структурной примеси водорода в алмазах зависит от механизма их роста и отражает особенности химизма среды кристаллизации.

Впервые распределение азота и водорода в объеме кристаллов было рассмотрено нами на примере пяти алмазных пластин в работе [2]. Согласно полученным данным, в пирамидах роста граней октаэдра, имеющих послойное строение, содержание водородных центров оказалось существенно ниже, чем в пирамидах роста куба, обладающих волокнистым строением. Кроме того, центральные области всех изученных кристаллов были обогащены водородом по сравнению с периферическими. Позднее все эти закономерности были подтверждены в результате изучения

нескольких десятков специально подобранных кристаллов из месторождений разных регионов мира [25–27, 35].

Основная задача настоящей работы – на основе анализа представительных данных о распределении азота и водорода в объеме кристаллов алмаза оценить влияние температуры и особенностей химизма среды на формы их роста.

Образцы и методы исследования. Алмазы для исследования отбирались из разных месторождений (таблица): Якутии (трубки Мир, им. XXIII съезда КПСС, Айхал, Юбилейная, Прогнозная, Удачная),

Таблица. Распределение структурных примесей в объеме кристаллов алмаза с различным внутренним строением

Номера образцов	Характеристика кристалла и его участков					T °C
	Внутреннее строение		Содержание примесей			
	Тип	Зона, пирамида роста	N _{tot} , at. ppm	%NB	H, см ⁻¹	
1	2	3	4	5	6	7
Октаэдры						
M1	O-1	Центр<111>	1008	39	0,6	1100
		Край<111>	1018	24	0	1085
M2	O-1	Центр<111>	555	18	0,6	1090
		Край<111>	528	20	0,2	1090
M3	O-2	Центр<111>	808	43	–	1110
		Край<111>	390	32	–	1110
M4	O-3	Центр<100> – зона 1	491	31	1,7	1110
		Край<111> – зона 2	827	20	0,1	1085
X1	O-1	Центр<111>	51	50	0	1175
		Край<111>	448	5	0,2	1060
U1	O-1	Центр<111>	285	67	0,2	1160
		Край<111>	64	33	0,3	1160
U2	O-4	Центр<111>	–	–	1	–
		Центр<100>	852	33	13,7	1100
		Край<111>	845	30	0,3	1060
U3	O-5	Центр<111> – зона 1	1257	39	1,1	1095
		Центр<100> – зона 2	29	7	–	1125
		Край<111> – зона 3	1141	24	0,3	1060
A1	O-1	Центр<111>	382	27	0,1	1110
		Край<111>	345	25	0	1110
K1	O-1	Центр<111>	499	96	–	1200
		Край<111>	131	82	4,7	1200
K2	O-1	Центр<111>	1711	20	0,8	1075
		Край<111>	1276	14	0,5	1070

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7
MM1	O-6	Центр<111>	444	18	0,2	1090
		Край<100>	440	0	0,8	1040
G1	O-0	Центр<111> – зона 1	413	34	0,6	1120
		Край<111> – зона 2	361	36	0,4	1125
G4	O-7	Центр<111> – зона 1	254	39	0,1	1130
		Край<111> – зона 2	79	14	0,2	1125
G5	O-1	Центр<111>	347	35	0,3	1125
		Край<111>	211	42	0,3	1140
G7	O-7	Центр<111>	799	57	–	1130
		Промежуточная	1 387	52	5,5	1105
		<100> + <111>				
		Край<111>	448	28	0,5	1105
G10	O-4	Центр<100> + <111>	606	34	1,2	1105
		Промежуточная <111>	207	18	0,3	1110
		Край<111>	147	10	0,3	1100
Додекаэдронды						
U4	Д-1	Центр<111>	482	72	0,4	1155
		Край<111>	238	67	1,5	1160
Yu1	Д-1	Центр<111>	710	13	0,2	1075
		Край<111>	853	8	0,8	1055
Pr1	Д-2	Центр<111>	343	88	0,3	1190
		Край<111>	57	61	0,4	1190
Pr2	Д-2	Центр<111>	576	77	0	1160
		Край<111>	135	44	0,8	1160
NU1	Д-1	Центр<111>	507	41	1,6	1125
		Край<111>	549	42	1,3	1125
NU2	Д-1	Центр<111>	903	16	0	1075
		Край<111>	390	3	0	1050
NU3	Д-1	Центр<111>	213	17	0,2	1110
		Край<111>	528	15	0	1090
NU4	Д-1	Центр<111>	396	27	0,7	1110
		Край<111>	958	13	0	1070
NU5	Д-1	Центр<111>	500	65	1,3	1145
		Край<111>	570	32	0,5	1105
NU6	Д-1	Центр<111>	421	18	0,5	1100
		Край<111>	431	14	0,3	1095
NU7	Д-2	Центр<111> – зона 1	368	38	0,6	1130
		Край<111> – зона 2	340	38	0,5	1125
NU9	Д-2	Центр<111>	332	49	0	1135
		Край<111>	476	29	0	1110
NU10	Д-2	Центр<111>	531	17	0,5	1090
		Край<111>	539	10	0	1075

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7
NU11	Д-0	Центр<111>	89	70	0	1190
		Край<111>	46	54	0	1185
NU12	Д-4	Центр<111> зона 1	1069	30	3,6	1090
		Центр<100>	–	–	–	–
		Край<111> зона 2	182	34	0,8	1115
NU13	Д-3	Центр<100>	509	28	1,5	1105
		Край<100>	633	30	1,6	1105
NU14	Д-5	Центр<111>	1040	18	4,7	1075
		Центр<100>	658	20	9,4	1090
		Край<111>	260	25	0,9	1115
NU15	Д-5	Центр<111>	1581	21	0,9	1070
		Центр<100>	–	–	–	–
		Край<111>	886	42	0,2	1110
NU19	Д-3	Центр<100> – зона 1	160	44	0	1150
		Край<100> – зона 2	125	23	0	1140
L1	Д-2	Центр<111>	878	22	7,6	1085
		Край<111>	721	22	6,5	1090
K6	Д-7	Центр<111> – зона 1	2217	24	1,3	1070
		Край<111> – зона 2	2221	18	1	1060
P1	Д-1	Центр<111>	1 491	46	1	1100
		Край<111>	916	36	6,7	1100
MM2	Д-6	Центр<111>	390	32	0,5	1120
		Край<100>	861	11	≤ 0,5	1060
MM3	Д-6	Центр<111>	2000	0	1,2	~ 1000
		Край<100>	1200	0	0,7	~ 1000
MM4	Д-6	Центр<111>	2300	0	0,8	~ 1000
		Край<100>	728	2	0,6	1025
K7	Д-6	Центр<111>	1604	38	–	1095
		Край<100>	1253	0	0,7	1025
K8	Д-5	Центр<hhl>, <100>?	1111	11	0	1060
		Край <hhl>, <100>?	971	10	0,1	1060
K9	Д-2	Центр<111>	1446	23	1,2	1075
		Край<111>	675	0	0	1025
K11	Д-0	Центр<111>	265	10	0,1	1095
		Край<111>	251	12	0	1100
K12	Д-1	Центр<111>	1264	23	0,6	1075
		Край<111>	1153	17	0,3	1075
K13	Д-0	Центр<111>	268	13	0	1100
		Край<111>	234	13	0	1105
K15	Д-3	Центр<100>	1137	0	0,5	~ 1000
		Край<100>	987	0	0,3	~ 1000
K16	Д-3	Центр<100>	1411	0	5,4	~ 1000
		Край<100>	1599	20	4,4	1075

Окончание таблицы

1	2	3	4	5	6	7
G12	Д-1	Центр<111>	458	47	0,1	1130
		Край<111>	425	47	0	1130
Кубы, кубоиды, тетрагексаэдровиды						
U5	К-1	Центр<100>	439	5	2,3	1060
		Край<100>	142	12	1,0	1110
U6	К-1	Центр<100> – зона 1	1033	30	2,2	1085
		Край<100> – зона 2	692	27	4,6	1110
U8	К-4	Центр<100> – зона 1	566	0	2	1020
		Край<111> – зона 2	741	42	0	1100
L3	К-2	Центр<100>	1 090	9	5,6	1055
		Край<100>	757	12	0	1070
K18	К-6	Центр<111> – зона 1	1 439	5	0	1035
		Край<100> – зона 2	540	6	0	1060
K19	К-5	Центр<hhl>	1 046	11	2,4	1060
		Край<hhl>	596	11	3	1075
MM5	К-3	Центр<100>	563	6	1,6	1060
		Край<100>	474	18	≤ 0,5	1095
MM6	К-8	Центр<111>	449	55	1,3	1135
		Край<100>	415	13	0,5	1085
MM7	К-8	Центр<111>	969	23	0,6	1080
		Край<100>	374	14	0	1095
MM9	К-8	Центр<111>	1 647	30	1,3	1080
		Край<100>	2 579	32	1,9	1075
MM10	К-3	Центр<100>	1 069	0	0,9	~ 1000
		Край<100>	1 009	0	0,5	~ 1000
MM11	К-8	Центр<111>	635	22	0	1095
		Край<100>	890	0	0,9	~ 1000
MM12	К-3	Центр<100>	560	9	0,7	1075
		Край<100>	819	0	0	~ 1000
MM13	К-8	Центр<111>	565	28	0,5	1105
		Край<100>	768	3	0,5	1025
K20	К-7	Центр<111> – зона 1	2605	20	2,1	1060
		Край<100> – зона 2	2193	18	1,3	1055
K21	К-5	Центр<hhl>?<100>	1208	0	4	~ 1000
		Центр<hhl>?<100>	1469	20	4,2	1070
K22	К-9	Центр 1 <100>	1460	0	3,9	~ 1000
		Центр 1 <111>	1122	20	2	1075
		Центр 2 <111>	1543	19	1,4	1095
		Край<100>	1438	0	1,5	~ 1000

Примечание. Алмазы из трубок: Мир – M1-M4, им. XXIII съезда КПСС – XI, Удачная – U1-6, 8, Айхал – A1, Юбилейная – Yu1, Прогнозная- Pr1-2, им. В. П. Гриба – G1, G4-5, G7, G10, G12, им. А. П. Карпинского-1 – K1-2, K6-9, K11-13, K15-16, K18-22, им. М. В. Ломоносова – L1 и L3, Поморская – P1, Мбужи Майи – MM1-7, MM9-13; алмазы из россыпей Северного Урала – NU1-7, NU9-15, NU19; нумерация образцов, охарактеризованных в [35], сохранена. Температура определялась по [39] для условного «возраста» алмазов 3 млрд лет. Жирным шрифтом выделены температуры, характерные для внутренних зон каждого из кристаллов; зоны 1, 2 и 3 – те же, что и на рисунках 1–3; прочерк – данные отсутствуют.

Архангельской области (трубки им. В. П. Гриба, М. В. Ломоносова, А. П. Карпинского-1, Поморская), Северного Урала (россыпи Вишерского района), Конго (трубка Мбужи-Майи). Образцы, представляющие собой пластины, вырезанные перпендикулярно направлениям [110], [100] либо [111] из кристаллов октаэдрического, округло-ромбодекаэдрического и кубического, а также данные по их внутреннему строению, были предоставлены Г. А. Гуркиной, Ф. В. Каминским, О. Д. Захарченко, Г. П. Кудрявцевой, В. К. Гараниным и М. Г. Копыловой. Всего изучены 68 кристаллов, среди которых 17 октаэдров, 34 додекаэдроиды, 17 кубов и тетрагексаэдроидов.

Для исследования структурных примесей в кристаллах алмаза использовалась ИК-спектроскопия. ИК-спектры записывались на ИК-Фурье спектрометре марки Nicolet 380 с микроскопом Centaurus компании THERMO Electron Corporation. Для определения концентраций азота в алмазах использовалась методика, изложенная в работе [23], относительное содержание структурной примеси водорода (H) оценивалось по коэффициенту поглощения спектральной линии $\sim 3107 \text{ см}^{-1}$. Полученные результаты сопоставлялись с данными по кристалломорфологии и внутреннему строению изученных алмазов. Описание кристалломорфологии большинства проанализированных алмазов выполнено О. Д. Захарченко. Внутреннее строение кристаллов исследовалось с помощью катодной люминесценции на растровом электронном микроскопе «Стереоскан МК-ПА» на физическом факультете МГУ им. М. В. Ломоносова под руководством профессора Г. В. Сапарина.

Результаты исследования. Как видно на рис. 1, для части изученных октаэдрических алмазов с послойным внутренним строением (см. рис. 1, А, Б) механизм роста оставался неизменным на всём его протяжении. Это проявляется в виде квазиоднородности кристалла, в котором едва намечается граница между зонами 1 и 2 (см. рис. 1, А) и послойной октаэдрической зональности другого кристалла (см. рис. 1, Б). Последний в качестве центра кристаллизации содержит небольшой по размерам обломок октаэдрического алмаза более ранней генерации с полицентрическим внутренним строением. По сравнению с этим кристаллы (см. рис. 1, В, Г) сформировались в результате смены механизма роста. Алмаз (см. рис. 1, В) зародился как кубоид (зона 1), характеризующийся нормальным механизмом роста, который уже

на ранней стадии кристаллизации сменился на послойный. Рост алмаза (см. рис. 1, Г), внутренняя область которого представлена секториальной структурой (зоны 1 и 2), преимущественно осуществлялся по смешанному механизму и лишь на завершающей стадии сменился на послойный (узкая зона 3).

Большинство изученных додекаэдроидов представляют собой формы растворения октаэдрических кристаллов. Об этом свидетельствуют сходство внутреннего строения октаэдров и додекаэдроидов (см. рисунки 1, А, Б, Г и 2, А, В, Г), а также сечение октаэдрических граней округлой поверхностью на заключительном этапе формирования кристаллов (см. рис. 2, А, В, Г). Вместе с тем некоторые додекаэдроиды (см. рис. 2, Б) имеют концентрически зональное внутреннее строение с волнистой формой фронта роста, которая указывает на то, что его механизм был нормальным.

Внутреннее строение алмазов кубического габитуса (куб, кубоид, тетрагексаэдроид) довольно разнообразно. Часть из них подобно кристаллу (рис. 3, А) сформировались исключительно в результате нормального механизма роста. При этом весьма типична смена механизма роста с послойного (зона 1) на нормальный (зона 2), показанная на рис. 3, Б, а также нормального (зона 1) на смешанный (зоны 2 и 3 на рис. 3, В). В некоторых кристаллах (см. рис. 3, Г) обнаружено неоднократное изменение механизма роста послойного (зона 1) на нормальный, затем вновь послойный, сменяющийся нормальным на заключительном этапе роста (зона 2).

Детальное описание внутреннего строения изученных алмазов имеет большое значение для правильной интерпретации данных по распределению структурных примесей в объёме отдельных кристаллов. Важно при этом учитывать, что геометрический центр сильно деформированных кристаллов, довольно распространённых в некоторых месторождениях, например, среди алмазов районов Гуаниамо (Венесуэла) и Жуина (Бразилия) [37, 41], часто не соответствует началу кристаллизации. В настоящей работе подобные алмазы не рассматривались. В каждом изученном кристалле (см. таблицу) измерялись концентрации структурных примесей, соответствующие раннему этапу его роста (центр) и завершающему (край).

Для удобства сопоставления большого объёма данных по распределению азота и водорода

по зонам роста кристаллов нами проведена типизация изученных алмазов по характеру их внутреннего строения, фиксируемого с помощью картин катодolumинесценции.

Выделенные типы (рис. 4), многие из которых соответствуют уже известным ранее [6, 9], не охватывают всего многообразия внутреннего строения природных алмазов, а характеризуют лишь изученные нами образцы. Предлагаемые схемы внутреннего строения кристаллов составлены для трёх их морфологических групп: октаэдров (О),

додекаэдроидов (Д), а также кубов, кубоидов и тетрагексаэдроидов (К). Для октаэдров выделены 7 типов (схем) внутреннего строения. Первые три – О-0, О-1 и О-2 – соответствуют кристаллам с квазиоднородным, послойно-замкнутым и послойно-незамкнутым внутренним строением, которые являются результатом роста исключительно по послойному механизму. Кристаллы О-3–О-6 образовались в результате смены механизма роста. О-3 – нормального на послойный, О-4 и О-5 – смешанного на послойный, О-6 – послойного

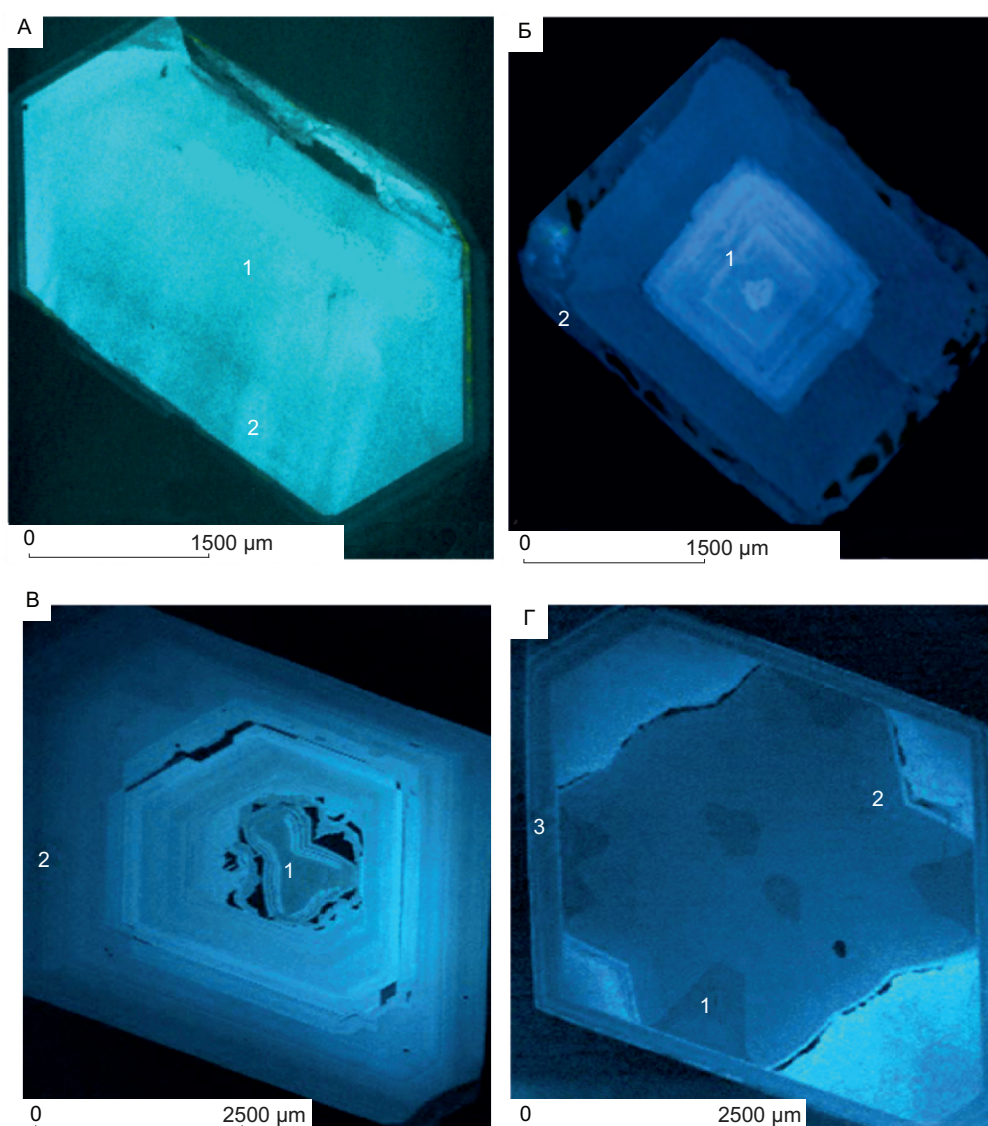


Рис. 1. Характерные картины внутреннего строения алмазов октаэдрического габитуса:

А – квазиоднородного (№ G1); Б – послойного (№ G4); В – с центральной кубоидной областью (№ M4); Г – с центральной кубооктаэдрической областью (№ U3); номера кристаллов те же, что и в таблице

на нормальный («алмаз в оболочке»). В качестве самостоятельного выделен тип О-7 с центральным включением алмаза ранней генерации «алмаз в алмазе». Подобные включения являются самыми распространёнными минеральными включениями в алмазах кимберлитового типа [5]. Как упоминалось выше, внутреннее строение большинства изученных додекаэдров сходно со строением октаэдров, причем типы Д-0–Д-2 соответствуют типам О-0–О-2, а типы Д-4–Д-7 – типам О-4–О-7. Исключение составляет тип Д-3,

который характеризуется волокнистым строением и не имеет аналогов среди октаэдрических кристаллов.

Алмазы кубического габитуса своеобразны по своему внутреннему строению.

Нормальный механизм роста алмазов типов К-1, К-2 и К-3 не менялся на всём его протяжении, в результате чего кристаллы демонстрируют своеобразную зональность, с границами зон, приблизительно параллельными граням куба. Алмазы типов К-6, К-7 и К-8 сопоставимы с алмазами

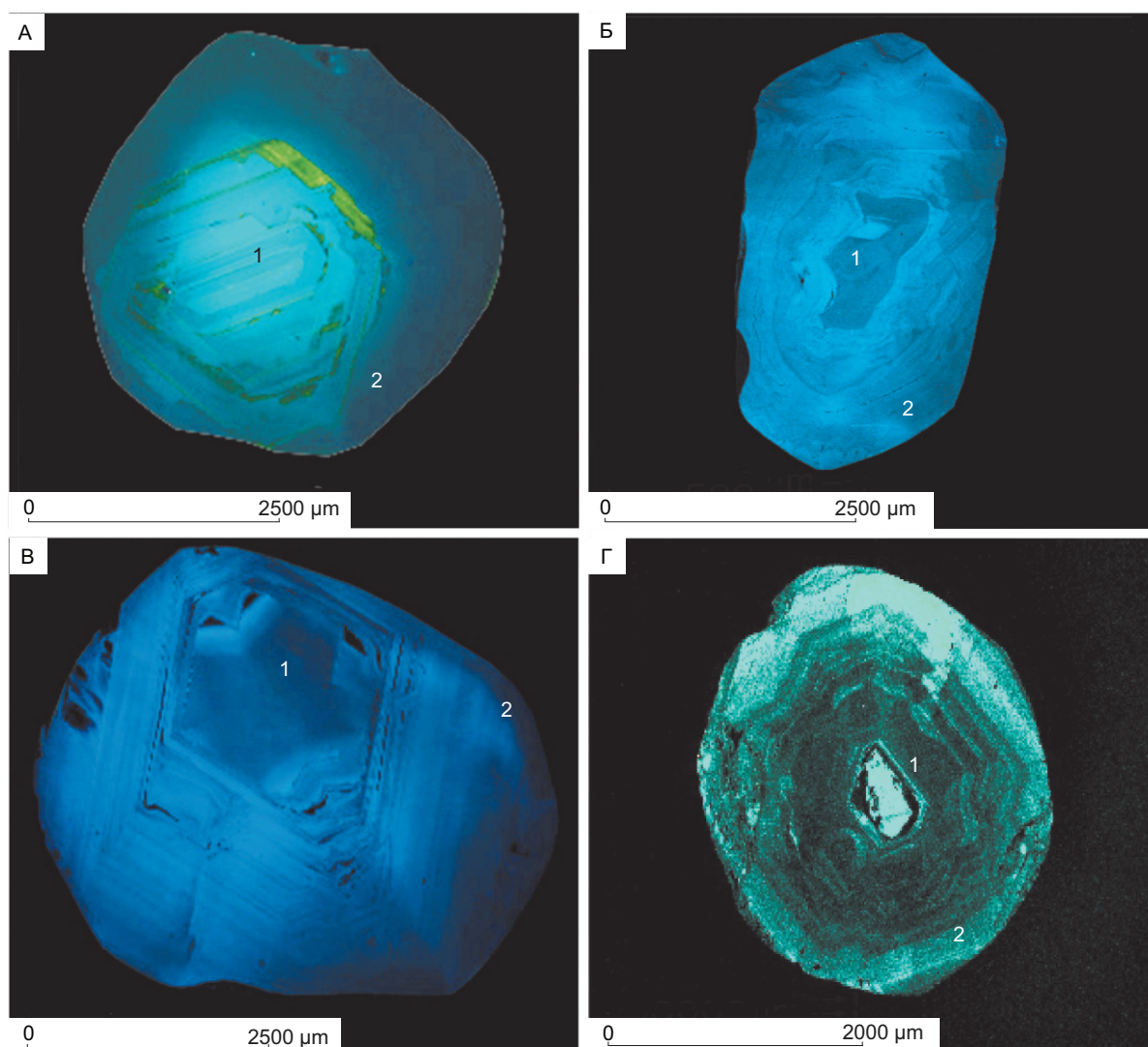


Рис. 2. Характерные картины внутреннего строения алмазов округло-ромбододекаэдрического габитуса:

А – послойно-октаэдрического (№ NU7); Б – волокнистого (№ NU19); В – послойно-октаэдрического с центральной кубооктаэдрической областью (№ NU12); Г – послойно-октаэдрического с центральным включением алмаза в алмазе (№ K6); номера кристаллов те же, что и в таблице

типов О-6 и Д-6, так как и те, и другие сформировались в результате смены послойного механизма роста на нормальный, а тип К-9, характеризующийся включениями обломков алмазов в алмазе, по этому признаку близок к типам О-7 и Д-7. Кристаллы типов К-4 и К-5 отчасти сходны с алмазами О-4 и О-5, а также Д-4 и Д-5 благодаря наличию секториальной структуры, которая является результатом смешанного механизма их роста.

Как видно из таблицы, в квазиоднородных алмазах типа О-0 и Д-0 распределение азота (N_{tot})

довольно равномерное. Отчасти это относится и к кристаллам типов О-1–О-2 и Д-1–Д-2, но некоторые из них демонстрируют контрастные изменения содержаний этой примеси от центра кристалла к его периферии. Для большинства из вышеупомянутых кристаллов содержание азота в центральной части значительно выше, чем в периферийной (октаэдр №№ М3, U1, K1, G4, додекаэдрониды U4, NU2, P1, Pr1, Pr2, K9). Для остальных (октаэдр X1, додекаэдрониды NU3, NU4) наблюдается противоположная тенденция.

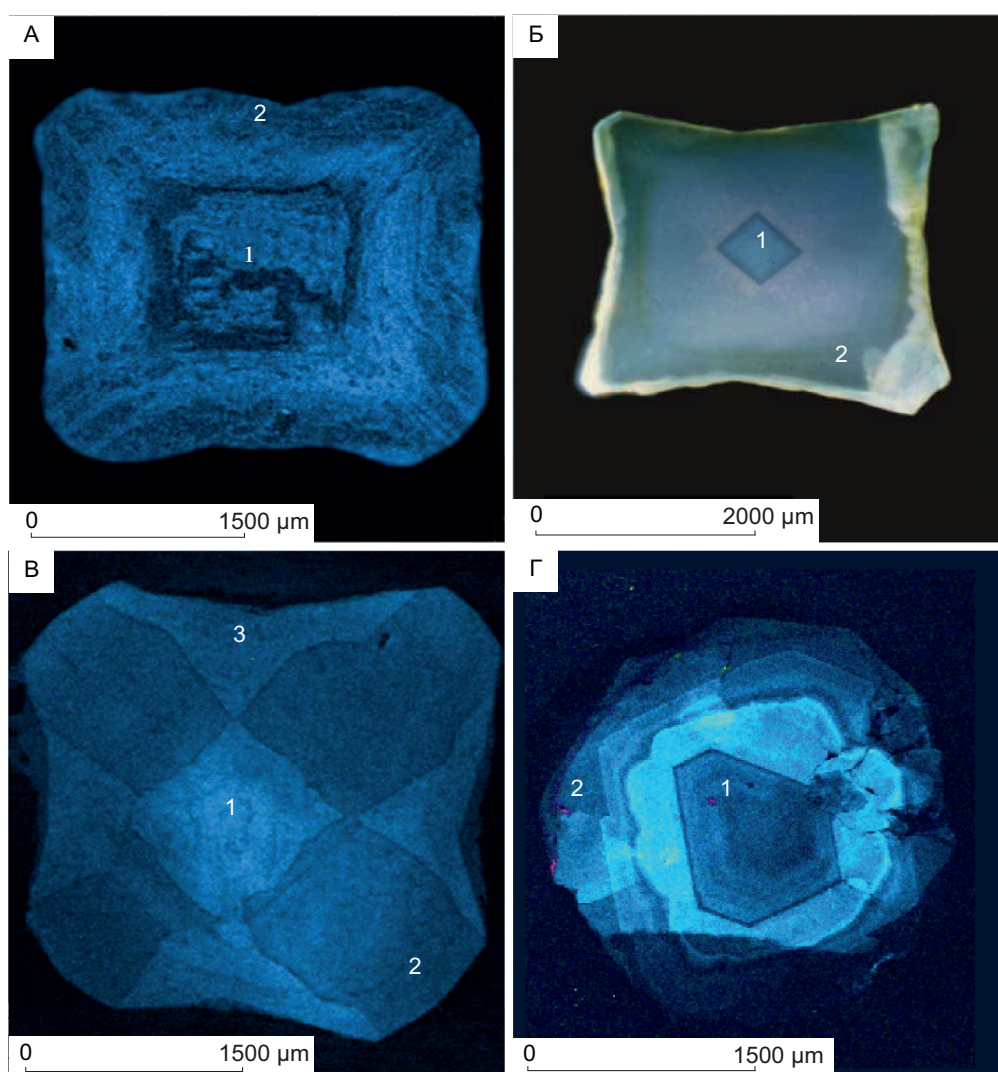


Рис. 3. Характерные картины внутреннего строения алмазов кубического габитуса:

А – волокнистого (№ U6); Б – волокнистого с центральной октаэдрической областью (№ K18); В – волокнистого в центральной области и комбинированного: волокнистого и послойного во внешней (№ U8); Г – с неоднократным чередованием зон с послойным и волокнистым строением (№ K20); номера кристаллов те же, что и в таблице

Контрастные изменения общего содержания азота особенно характерны для зонально-секториальных кристаллов, в процессе формирования которых имела место смена механизма роста от смешанного на раннем этапе до послойного на завершающем. При этом содержание примеси значительно варьирует не только во внутренней и внешней областях кристалла, но и в пирамидах роста октаэдра и куба в пределах секториальной струк-

туры. В качестве примера можно привести алмазы типов О-4–О-5 и Д-4–Д-5 (октаэдры №№ U3, G-10, додекаэдриды NU12, NU14, NU15).

Значимые вариации концентраций азота между внутренней и внешней областями кристаллов характерны и для большинства алмазов кубического габитуса типов К-1, К-2 и К-3, нормальный механизм роста которых не менялся на всём его протяжении.

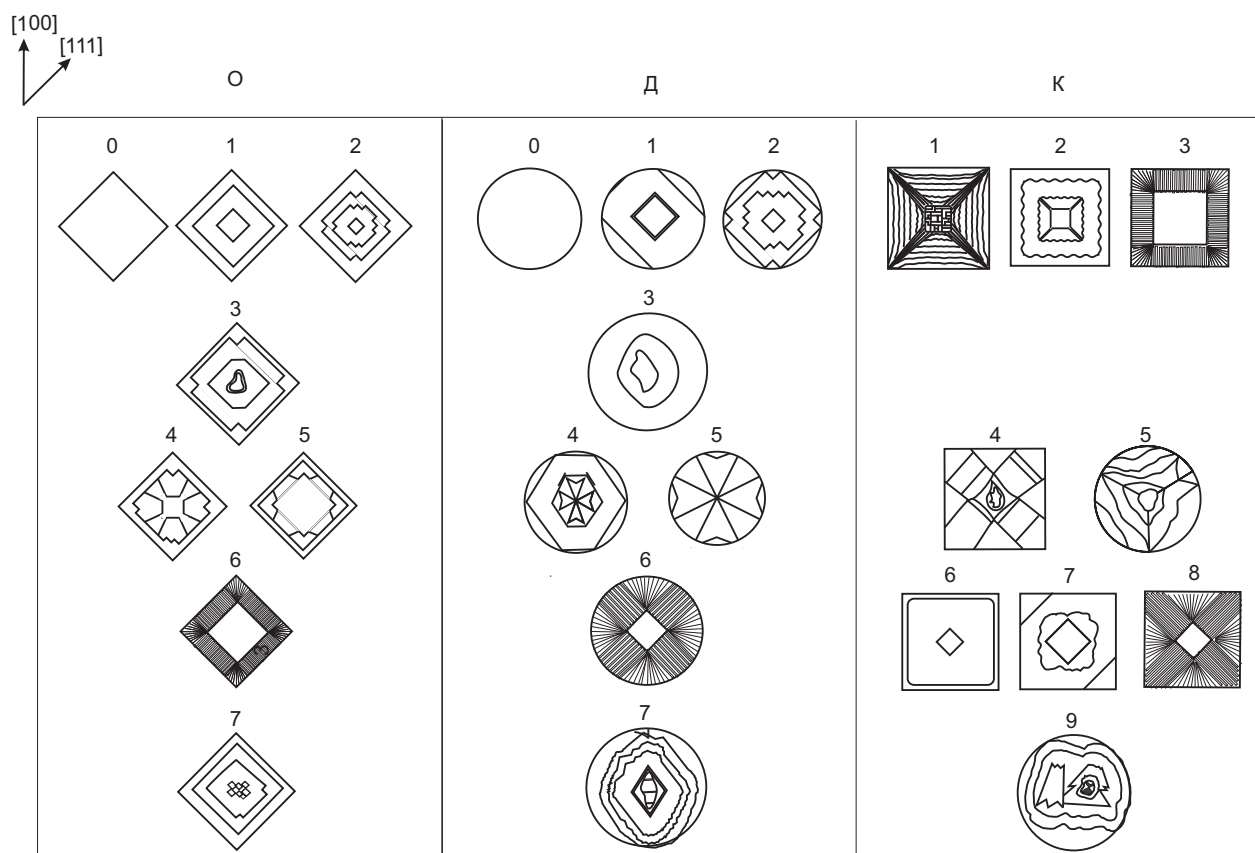


Рис. 4. Основные типы внутреннего строения изученных кристаллов алмаза:

октаэдры: О-0 – квазиоднородные, О-1 – с послойнозамкнутой зональностью, О-2 – с послойнонезамкнутой зональностью, О-3 – с центральной кубоидной областью, О-4, 5 – с центральной секториальной структурой, О-6 – с полупрозрачной оболочкой волокнистого строения, О-7 – с центральным включением алмаза ранней генерации; *додекаэдриды*: Д-0 – квазиоднородные, Д-1 – с послойнозамкнутой октаэдрической зональностью, Д-2 – с послойнонезамкнутой октаэдрической зональностью, Д-3 – с волокнистым строением и волнистой границей фронта роста, Д-4, 5 – с секториально-зональным и секториальным строением соответственно, Д-6 – с полупрозрачной волокнистой оболочкой и октаэдрическим ядром, Д-7 – с центральным включением алмаза ранней генерации; *кубы, кубоиды, тетрагексаэдриды* с волокнистым строением: К-1 – тонкозональным, К-2 – контрастно-зональным, К-3 – с полупрозрачной оболочкой, К-4 – с волокнистым строением в центре и секториальным во внешней зоне, К-5 – с секториальным строением; с центральной октаэдрической зоной: К-6 – со сменой послойно-октаэдрического строения на волокнистое, К-7 – с неоднократным чередованием зон с послойным и волокнистым строением, К-8 – с полупрозрачной волокнистой оболочкой, К-9 – с включениями «алмаз в алмазе»

Внешние области изученных кристаллов в отличие от внутренних характеризуются пониженными концентрациями структурной примеси водорода (см. таблицу). Это согласуется с данными, полученными нами ранее [2, 35]. В центральных областях кристалла с секториальной структурой, обусловленной смешанным механизмом роста, распределение водородных центров крайне неравномерно, причём содержание водорода в пирамидах роста куба значительно выше, чем, соответственно, в пирамидах роста октаэдра. Например, в октаэдрическом алмазе № U-2 из трубки Удачная, относящемся к типу О-4, концентрация структурной примеси водорода в $\langle 111 \rangle$ составляет 1,0 усл. ед., а в пирамидах роста $\langle 100 \rangle$ – соответственно 13,7 усл. ед. (см. таблицу). Преимущественное вхождение водородных центров в пирамиды роста куба прослеживается также в кристалле № NU14, принадлежащем к типу Д-5 (см. таблицу). Подобные соотношения, как было показано нами ранее [2], могут объясняться разной способностью граней октаэдра и куба захватывать примеси, а также активным влиянием примеси водорода на механизм роста этих граней.

Для полуколичественной сравнительной характеристики температур формирования центральной (центр) и внешней (край) зон изученных кристаллов использовался геотермометр, основанный на модели У. Тэйлора с соавторами [38, 39] с учётом «условного возраста» алмазов 3 млрд лет (см. таблицу, рис. 5). Как видно на рис. 5, А, температура формирования внешней зоны октаэдрических кристаллов не выше, чем соответственно внутренней (см. таблицу и рис. 5, А). Это не противоречит предполагаемой модели, так как температура на заключительном этапе роста алмаза одновременно является температурой отжига для внутренних областей кристалла. При этом обратное соотношение, согласно модели [38], недопустимо, так как под действием высоких температур на завершающей стадии роста кристалла должно было бы произойти выравнивание температур алмазообразования во всём объёме кристалла. Однако для большинства кубов и некоторых додекаэдров, обладающих соответственно волокнистым и секториально-зональным внутренним строением, температура, измеренная во внешней зоне выше, чем, соответственно, во внутренней (см. таблицу и рис. 5, Б).

На рис. 5, А видно, что октаэдрические алмазы из одной и той же трубки сходны между собой

по температурам формирования и отличаются от соответствующих групп алмазов из других трубок. Например, фигуративные точки алмазов из трубки Мир образуют на диаграмме поле в температурном диапазоне 1080–1110 °С, алмазы из трубки им. В. П. Гриба (Архангельская область) расположены в области 1100–1130 °С, а из трубки Удачная – соответственно 1100–1160 °С. Вместе с тем в каждой из рассматриваемых трубок октаэдры с центральной кубоидной или кубооктаэдрической областями, рост которых изначально происходил по нормальному или смешанному механизму, более низкотемпературные по сравнению с кристаллами, целиком сформированными в результате послойного роста. Эти данные наглядно иллюстрируют взаимосвязь между типоморфизмом алмазов из различных трубок и температурными условиями алмазообразования. Подавляющее большинство октаэдрических алмазов группируется вдоль линии $T_{\text{центр}} = T_{\text{край}}$, за исключением единичных кристаллов, центральная область которых более высокотемпературная (см. рис. 5, А). Додекаэдровиды с послойным внутренним строением, преимущественно образовавшиеся в результате растворения октаэдров, близки к ним по условиям формирования (см. таблицу и рис. 5, А).

Из сопоставления рисунков 5, А и 5, Б можно видеть, что в одной и той же трубке алмазы кубического габитуса более низкотемпературные, чем октаэдрического. Так, в трубке им. Карпинского-1 (Архангельская область) кубические кристаллы алмаза характеризуются температурами 1000–1070 °С, октаэдрические – 1080–1200 °С, а в трубке Удачная соответствующие значения составляют 1060–1090 и 1100–1160 °С.

Примечательно, что подавляющее большинство алмазов, рост которых на всём его протяжении проходил по нормальному механизму, характеризуются «аномальным» трендом температур формирования: внешняя зона более высокотемпературная, чем внутренняя. Однако для кристаллов кубического габитуса с центральной октаэдрической зоной это нетипично. Эволюция их температур образования соответствует тренду, который наблюдается для октаэдрических алмазов (см. рис. 5, А, Б).

Обсуждение результатов. Как отмечено выше, общее содержание азота внутри кристаллов алмаза, образовавшихся в результате смены механизма роста, крайне неоднородно. Контрастные

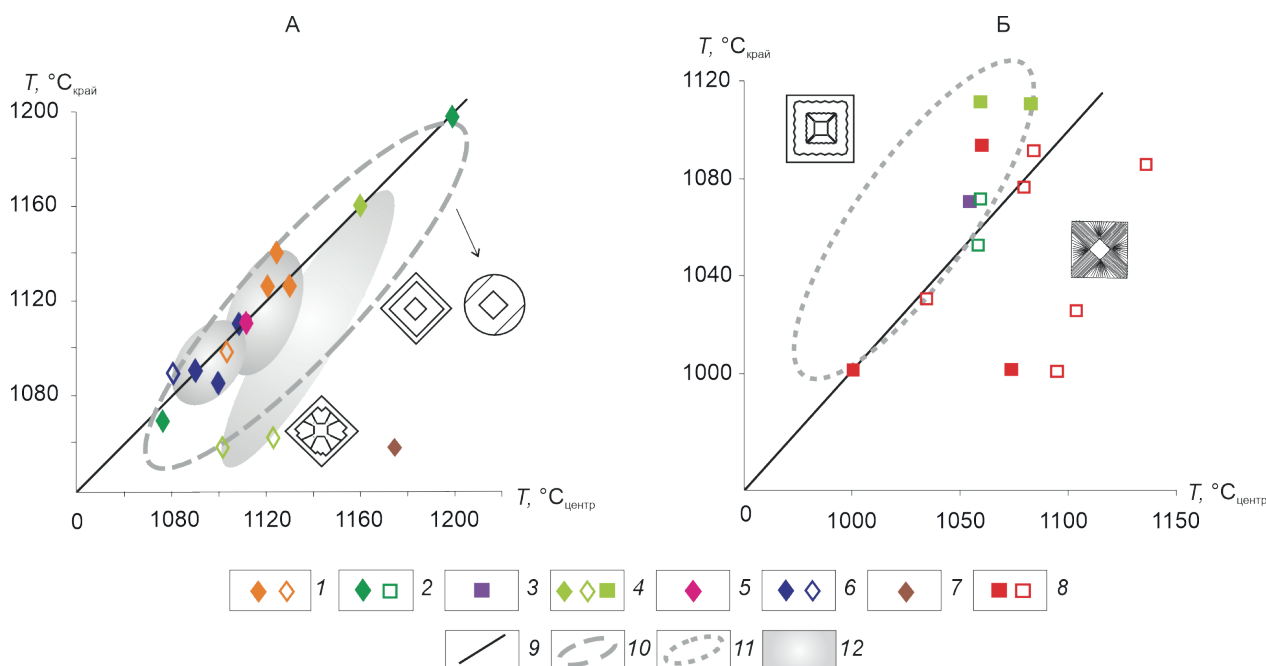


Рис. 5. Соотношение температур алмазообразования в центральной ($T_{\text{центр}}$) и краевой ($T_{\text{край}}$) зонах кристаллов октаэдрического, округло-ромбодекаэдрического (А) и кубического (Б) габитуса из различных месторождений:

1–8 – алмазы: из трубок Архангельской области: 1 – им. В. П. Гриба, 2 – им. А. П. Карпинского, 3 – им. М. В. Ломоносова, из трубок Якутии: 4 – Удачная, 5 – Айхал, 6 – Мир, 7 – им. XXIII съезда КПСС, 8 – из трубки Мбужи Майи, Конго; 9 – линия $T_{\text{центр}} = T_{\text{край}}$; 10 – границы области додекаэдроидов с послойным строением (типы Д-0, Д-1, Д-2); 11 – область кубов типов К-1, К-2, К-3; 12 – поля распространения изученных алмазов из трубок Мир, Удачная, им. В. П. Гриба; температуры определялись по диаграмме [39] для условного возраста алмазов 3 млрд лет; ромбы с цветной заливкой – октаэдры типов О-0, О-1 и О-2, без нее – типов О-3, О-4, О-5 соответственно; квадраты с цветной заливкой – кубы типов К-1, К-2, К-3, без нее – соответственно типов К6, К-7, К-8; типы алмазов те же, что и на рис. 4

изменения концентрации этой примеси часто встречаются даже в алмазах с послойно-октаэдрическим строением, механизм роста которых на всём его протяжении оставался неизменным. Это не совсем понятно с позиций «отжиговой» концепции образования азотных центров в алмазах, положенной в основу модели [38]. Согласно этой концепции, в кристалл первоначально встраиваются одиночные азотные атомы (N-центры), превращающиеся под действием высоких температур в течение длительного времени в А-центры, которые в свою очередь объединяются, образуя В-центры. Можно было бы ожидать, что при температурном воздействии в процессе посткристаллизационного отжига или во время роста внешней зоны кристалла во всём его объёме меняется не только степень агрегации (%NB), но и общее содержание азота (N_{tot}), то есть рас-

пределение примеси должно быть достаточно однородным. Таким образом, наблюдаемые изменения содержаний азота, весьма типичные для изученных алмазов разного габитуса и внутреннего строения, могут свидетельствовать об определённых ограничениях диффузии азота в объёме кристалла алмаза после окончания его роста и о «ростовой» природе структурных примесей в алмазе. Можно предположить, что миграция азота в кристалле была ограничена отдельными зонами и пирамидами его роста из-за наличия границ раздела между ними. Ещё одним фактором, затрудняющим диффузию азота, по-видимому, является волокнистая структура алмазов.

Если принять, что диффузия азота в кристалле была ограничена отдельными зонами и пирамидами его роста, то, согласно «отжиговой» концепции, температуры, оценённые в разных зонах

кристалла, должны быть одинаковыми и соответствовать температуре формирования внешней зоны алмаза или его посткристаллизационного отжига. В крайнем случае, если допустить, что ядро кристалла условно «древнее» оболочки, то измеренные при фиксированном времени температуры в ядре, по [38], должны быть несколько выше, чем, соответственно, в оболочке. Подобные соотношения, удовлетворяющие модели У. Тейлора, типичны для проанализированных алмазов октаэдрического габитуса с послойным внутренним строением и большинства образовавшихся за счёт их растворения додекаэдров (см. таблицу и рис. 5, А). Однако для кристаллов с волокнистым внутренним строением, главным образом кубов и тетрагексаэдров, наблюдается противоположная тенденция, когда измеренная температура во внешней зоне существенно выше, чем в ядре (см. рис. 5, Б).

Таким образом, результаты термометрии алмазов, обладающих волокнистым внутренним строением и сформировавшихся в результате нормального механизма роста, не соответствуют представлениям об «отжиговой» природе азотных центров в алмазах. Альтернативная концепция о ростовом происхождении структурных примесей азота в алмазах развивается в работах отечественных исследователей [3, 14, 19]. Е. В. Соболев обосновывал первоначальное вхождение азота в алмаз в форме молекулы N_2 с образованием А-центров [19]. Г. Б. Бокий с соавторами (1986), а также Ю. Н. Пальянов с соавторами (1997) полагали, что условия агрегации азота в алмазе соответствуют условиям роста кристалла. Иначе говоря, в каждый момент времени атомы азота встраиваются в узлы кристаллической решётки на растущей грани алмаза в той конфигурации (одиночные атомы, пары, тетраэдры) и в том соотношении, которые энергетически выгодны при имеющихся *РТ*-условиях. Подтверждением вышесказанного служат экспериментальные данные А. А. Ширяева с соавторами (2005). В алмазах, синтезированных в карбонатной среде при температуре 1600 °С и давлении 7 ГПа в очень непродолжительном эксперименте (2–3 мин), были обнаружены N- и А-центры в соизмеримых концентрациях. Столь значительное количество агрегированного азота в А-форме не могло образоваться практически «мгновенно» за счёт диффузии одиночных атомов азота в твёрдом кристалле. В связи с этим авторы работы [28] предпо-

лагают, что азот встраивался в алмаз в виде пары атомов.

Таким образом, вопрос о том, являются ли азотные центры сингенетическими алмазу или их концентрации определяются условиями посткристаллизационного отжига, до настоящего времени окончательно не выяснен. Решению этой проблемы будут способствовать дальнейшие исследования по синтезу и термической обработке алмазов, а также создание новых моделей трансформаций азотных центров в алмазе.

Несмотря на дискуссионность модели [38], она была разработана с учётом результатов исследования природных алмазов и «проградуирована» по минеральным включениям в кристаллах из трубок Аргайл (Австралия) и Финш (ЮАР). В отсутствие альтернативного геотермометра температуры, определённые по диаграмме [39], можно использовать в качестве полуколичественного критерия для сравнения алмазов из разных трубок, кристаллов с различными формами роста или отдельных зон роста в объёме этих кристаллов.

Согласно существующим представлениям, в ряду факторов, определяющих форму и механизм роста кристаллов, важнейшее значение имеют температура и особенности состава среды кристаллизации [7]. В данном случае речь идёт не только об источниках вещества алмаза, но и о примесях, влияющих на скорость его роста, среди которых одной из самых распространённых, входящих в структуру кристалла, является водород. Рассмотрим соотношения между температурой алмазообразования, концентрацией водородных центров в алмазах, отражающей содержание водорода в среде, и их кристалломорфологическими характеристиками (рис. 6, А, Б).

Полученные результаты (см. таблицу и рис. 5, А, Б) отчётливо демонстрируют зависимость форм роста алмазов кимберлитового типа от температуры алмазообразования.

На рисунке 6, А видно, что октаэдрические алмазы с послойным внутренним строением самые высокотемпературные (1060–1200 °С / 3 млрд лет) по сравнению с другими морфологическими разновидностями природных алмазов (см. рисунки 5, А, 6, А и 7). Как отмечалось выше, температура их формирования существенно не меняется в процессе роста, о чём свидетельствует группирование этих алмазов вдоль линии равенства температур $T_{\text{центр}} = T_{\text{край}}$. В отличие

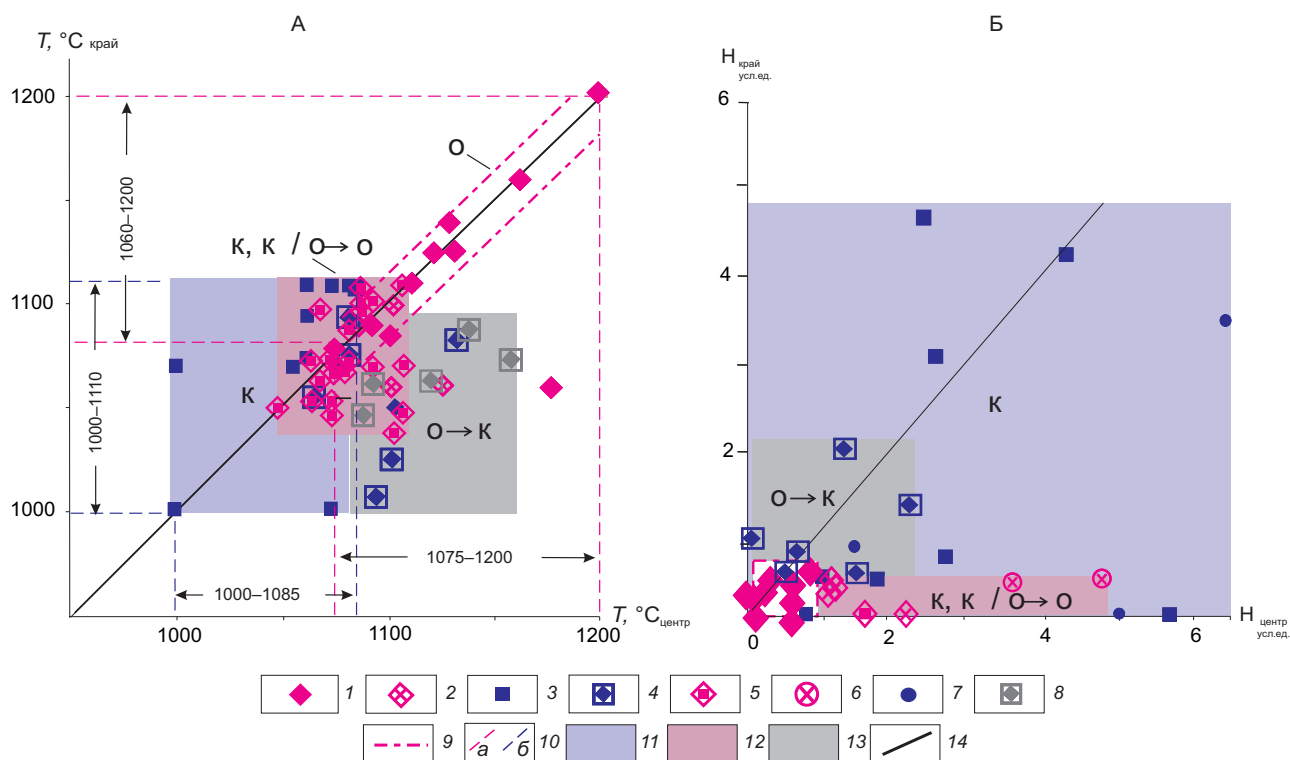


Рис. 6. Эволюция температур алмазообразования (А) и вариации содержаний водородных центров (Б) в объёме кристаллов октаэдрического и кубического габитуса с различным типом внутреннего строения:

$T_{\text{центр}}$ и $T_{\text{край}}$ – температуры алмазообразования соответственно в центральной и краевой части кристаллов, которые определялись по диаграмме [39] для условного возраста алмазов 3 млрд лет; $H_{\text{центр}}$ и $H_{\text{край}}$ – относительные содержания водородных центров в условных единицах соответственно в центральной и краевой части кристаллов; 1 – октаэдры типов О-0, О-1, О-2; 2 – октаэдры с центральной кубооктаэдрической областью типов О-4 и О-5; 3 – кубы с волокнистым строением типов К-1, К-2, К-3; 4 – кубы с центральной октаэдрической областью типов К-6, К-7, К-8; 5 – октаэдры с центральной кубоидной областью с использованием данных [16, 18]; 6 – октаэдры с центральной секториальной структурой, по [21]; 7 и 8 – кубы «в оболочке» соответственно с волокнистым строением и с октаэдрическим ядром, по [17]; 9 – граница области октаэдрических алмазов (типы О-0–О-2); 10 – границы температурных интервалов октаэдров О-0–О-2 (А) и кубов К-1–К-3 (Б); 11 – область кубов К-1–К-3 (К); 12 – область октаэдров с кубическим или кубооктаэдрическим ядром (К, К/О→О); 13 – область кубов с октаэдрическим ядром (О→К); 14 – линии $T_{\text{центр}} = T_{\text{край}}$ (А) и $H_{\text{центр}} = H_{\text{край}}$ (Б); типы алмазов соответствуют рис. 4

от октаэдров кубы, кубоиды и тетрагексаэдрониды, сформировавшиеся в результате нормального механизма роста, не меняющегося на всём его протяжении, напротив, наиболее низкотемпературные (1000–1110 °С / 3 млрд лет). Следует отметить, что влияние температуры (и давления) на форму роста алмазов, согласно разработанной нами модели глубинной структуры Сибирской платформы [24], сопровождается воздействием сжимающих напряжений (стресса). При этом увеличение роли октаэдрических кристаллов относительно кубов с глубиной вполне отвечает и тому,

что в субдукционной синклинали стресс возрастает по мере приближения к замку складки при общем возрастании давления и температуры.

Полученные данные об условиях формирования природных алмазов различного габитуса хорошо согласуются с результатами синтеза кристаллов алмаза в системе металл–углерод, форма которых с увеличением температуры меняется от кубической к кубооктаэдрической и, наконец, октаэдрической [11]. Одновременно с этим в тех же кристаллах в ряду куб–октаэдр наблюдается увеличение доли азота в агрегированной

форме: азотных пар по отношению к одиночным, замещающим углерод атомам. Априори эта закономерность была распространена и на морфологические разновидности алмазов из кимберлитов и лампроитов, содержащих азот преимущественно в форме пар и тетраэдрически сгруппированных атомов [3]. Например, согласно модели алмазообразования, разработанной С. Хаггерти [34], октаэдрические алмазы, в отличие от кубооктаэдрических и кубических, кристаллизуются в самых глубоких горизонтах мантии. Однако подобные представления предшествующих исследователей, несмотря на их правомерность, до настоящего времени не были в достаточной мере обоснованы фактическими материалами по геотермометрии алмазов различного габитуса [15].

Промежуточные между кубами и октаэдрами значения температур алмазообразования отмечаются для кристаллов, характеризующихся сменой механизма роста (см. рисунки 6, А и 7). Так, алмазы со сменой октаэдрических форм на кубические, распространённые в трубках месторождения им. М. В. Ломоносова Архангельской области, на раннем этапе кристаллизовались при температуре 1075–1160 °С / 3 млрд лет, а на завершающем – соответственно при 1000–1090 °С. Исходя из этого можно предположить, что одной из важнейших причин смены послылоного механизма роста алмазов на нормальный послужило понижение температуры, которое, по-видимому, могло происходить при подъёме (адвекции) алмазоносных пород мантии, которые потом были превращены в кимберлиты.

Для якутских алмазов, в отличие от архангельских, более типична смена нормального и смешанного механизмов роста на послылоный. Подобные октаэдрические алмазы с центральной кубоидной или кубооктаэдрической областью сформировались в диапазоне 1040–1110 °С, причём температура, оценённая для внешней зоны, близка или несколько ниже, чем, соответственно, для внутренней (см. рис. 6, А). В данном случае можно предположить, что главным фактором, способствующим смене механизма роста алмаза, была не температура, а изменение состава среды алмазообразования. Одним из индикаторов этого служит неоднородное распределение в кристаллах алмаза водородных центров, показанное на рис. 6, Б. Минимальными концентрациями водородных центров во внутренней и внешней зонах кристалла характеризуются октаэдрические

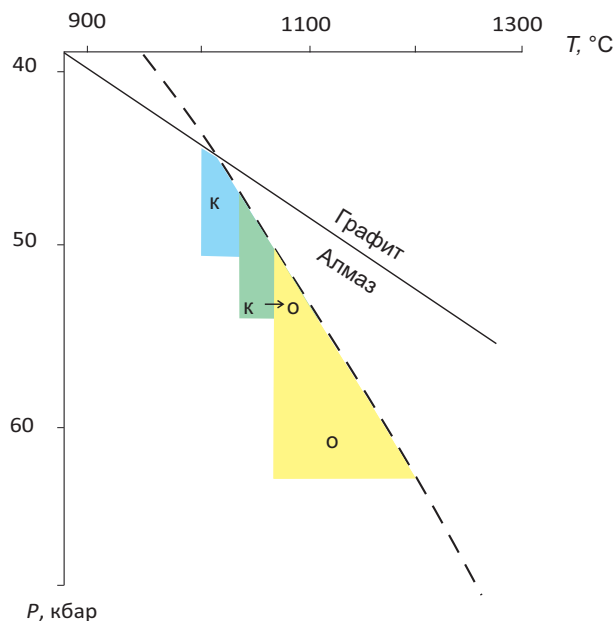


Рис. 7. Условия формирования кристаллов алмаза с различным механизмом роста:

нормальным (К), послылоным (О) и со сменой нормального и смешанного на послылоный (К-О), на основе данных рис. 6, А; температура алмазообразования сопоставляемых групп алмазов оценивалась по диаграмме [39] с учётом «возраста» кристаллов 3 млрд лет; штриховой линией обозначена современная континентальная геотерма по О. Г. Сорохтину с соавторами (2004) [24]

алмазы с послылоным строением. Они представлены на диаграмме в виде компактной области вблизи начала координат (см. рис. 6, Б). Кубические кристаллы алмаза, обладающие волокнистой структурой, занимающие обширное поле на диаграмме (см. рис. 6, Б), напротив, наиболее «ёмкие» в отношении водородных центров. Всё это свидетельствует о том, что способность кристалла или отдельных его граней захватывать примесь водорода зависит от механизма роста алмаза. Вместе с тем в центральных октаэдрических областях алмазов кубического габитуса типов К-6, К-7, К-8 концентрация водородных центров значимо выше, чем в октаэдрах типов О-0, О-1, О-2 и во внешних зонах кристаллов типов О-3, О-4, О-5. Вероятная причина таких различий заключается в том, что на начальном этапе роста кристалла концентрация в среде углеводородов, послуживших источником вещества алмаза и содержащихся в нём водородных центров, была

максимальной [24]. Таким образом, данные о распределении структурной примеси водорода в кристаллах отражают не только механизм их роста, но и содержание в среде алмазообразующих углеводородов. С учётом этого можно объяснить смену в кристаллах кубических форм роста на октаэдрические. Октаэдрические алмазы с внутренней кубоидной или кубооктаэдрической областью демонстрируют повышенные концентрации водорода в центральной части кристалла и незначительные – в периферической (см. рис. 6, Б). Это отражает снижение концентрации примеси в среде, которое, по-видимому, и обусловило смену формы роста алмазов (куб/кубооктаэдр → октаэдр). По сравнению с ними кубы и кубоиды с центральной октаэдрической областью характеризуются повышенным содержанием водорода в среде на всём протяжении их роста, что на фоне понижения температуры способствовало преобразованию октаэдрических форм в кубические.

Как уже упоминалось, распределение азота в алмазах с волокнистым внутренним строением (кубы, кубоиды, тетрагексаэдроиды) во многих случаях не объяснимо в рамках «отжиговой» концепции формирования азотных центров, на которой базируется модель У. Тейлора с соавторами (1990). Для таких кристаллов характерен аномальный тренд температур алмазообразования, при котором температура периферийной зоны выше, чем, соответственно, внутренней. Подобное явление может объясняться сочетанием внешних факторов, влияющих на термодинамические условия формирования алмазных популяций в материнском субстрате, и локальных особенностей кристаллизации минерального индивида, включающих механизм, скорость его роста и химизм среды. В связи с тем, что алмазы кубического габитуса, обладающие волокнистым внутренним строением, кристаллизуются в условиях, близких к равновесию алмаз ↔ графит (см. рис. 7), основным фактором, обеспечивающим их сохранность, является погружение в область более высоких температур и давлений. В противном случае – при подъёме кубических алмазов к поверхности – весьма вероятны их графитизация или полное уничтожение. Не исключено, что именно с этим связана малая распространённость кристаллов кубического габитуса в телах кимберлитов. Такие алмазы, в отличие от октаэдрических и ромбодекаэдрических кристаллов, присутствуют в трубках Якутии в резко подчинённых коли-

чествах, не превышающих нескольких процентов от общего числа [10]. Среди морфологических разновидностей алмазов из трубок Золотицкого поля Архангельской области процентное содержание алмазов кубического габитуса составляет от 5,9 до 22,1 при доминировании индивидов ромбодекаэдрической формы, доля которых превышает 66 % от общего количества [8].

В качестве одного из возможных локальных факторов, которые привели к аномальному нарастанию температур от центра к периферии кристалла, можно рассматривать большую скорость роста волокнистых алмазов [35]. Если она значительно выше скорости агрегации азота в алмазе, то можно допустить, что времени для отжига внутренней уже сформировавшейся зоны кристалла оказалось недостаточно для уравнивания температур во всём его объёме. Помимо этого, представляется вероятным, что волокнистая структура, отражающая нормальный механизм алмаза, затрудняет диффузию азотных атомов внутри кристалла.

Выводы. 1. На основе анализа распределения структурных примесей в объёме кристаллов октаэдрического, округло-ромбодекаэдрического и кубического габитуса из трубок и россыпей разных регионов мира (68 алмазных пластин) показана зависимость форм роста алмазов от температуры их формирования.

2. Кубические алмазы образовались в относительно низкотемпературных и наименее глубинных условиях, вблизи равновесия «алмаз–графит», а октаэдрические в основной своей массе – в наиболее высокотемпературных и глубинных условиях. В целом это отражает изменение условий кристаллизации при погружении экзогенных источников алмаза вместе с субдуцируемыми толщами.

3. В ряду куб → октаэдр алмазы, обнаруживающие смену механизма роста, занимают промежуточное положение. Вместе с тем на начальном этапе температура формирования кубических кристаллов с октаэдрическим центром была выше, чем, соответственно, октаэдрических алмазов с внутренней кубоидной или кубооктаэдрической областью.

4. Кристаллы со сменой форм роста октаэдр → куб, распространённые среди архангельских алмазов (месторождение им. М.В. Ломоносова), сформировались преимущественно в результате снижения температуры (подъёме среды) и при

неизменном избытке углеводородного источника вещества алмаза.

5. Кристаллы со сменой форм роста куб, кубооктаэдр → октаэдр, характерные для месторождений Якутии, сформировались в относительно узком диапазоне температур, но при значительном уменьшении концентрации углеводородов в среде на заключительном этапе роста.

6. Изменчивость условий формирования алмазов кубического габитуса, характеризующихся

нормальным механизмом роста, связана в основном с увеличением температуры при их погружении. Это проявляется в том, что внешние зоны таких кристаллов нередко оказываются более высокотемпературными, чем внутренние. Подобное соотношение, не согласующееся с «отжиговой» концепцией происхождения азотных центров в алмазах, может быть обусловлено особенностями кинетики процессов алмазообразования и агрегации азота в кристаллах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бескрованов В. В. Онтогения алмаза. – Новосибирск : Наука, 1992. – 165 с.
2. Блинова Г. К. Структурные примеси как индикаторы механизма роста природных кристаллов алмаза // Доклады АН СССР. – 1987. – Т. 294, № 4. – С. 868–871.
3. Бокий Г. Б., Безруков Г. Н., Клюев Ю. А. [и др.] Природные и синтетические алмазы. – М. : Наука, 1986. – 221 с.
4. Ваганов В. И. Алмазные месторождения России и мира (основы прогнозирования). – М. : Геоинформмарк, 2000. – 371 с.
5. Гаранин В. К., Кудрявцева Г. П., Марфунин А. С., Михайличенко О. А. Включения в алмазе и алмазные породы. – М. : МГУ, 1991. – 240 с.
6. Геншафт Ю. С., Якубова С. А., Волкова Л. М. Внутренняя морфология природных алмазов // Исследования глубинных минералов. – М. : ИФЗ РАН, 1977. – С. 5–131.
7. Егоров-Тисменко Ю. К. Кристаллография и кристаллохимия : учебник / Под ред. акад. В. С. Урусова. – М. : КДУ, 2005. – 592 с.
8. Захарченко О. Д., Махин А. И., Хачатрян Г. К. Типоморфные свойства алмазов. – М. : ЦНИГРИ, 2002. – 104 с.
9. Зезин Р. Б., Смирнова Е. П., Сапарин Г. В., Обыден С. К. Диагностика природных и синтетических алмазов на основании их внутреннего строения // Вестник геммологии. – 2001. – № 2. – С. 7–15.
10. Зинчук Н. Н., Коптиль В. И. Типоморфизм алмазов Сибирской платформы. – М. : Недра, 2003. – 603 с.
11. Клюев Ю. А., Дуденков Ю. А., Непиша В. И. Некоторые особенности образования алмазов по формам их роста и распределению оптически активных центров // Геохимия. – 1973. – № 7. – С. 1029–1035.
12. Клюев Ю. А., Налетов А. М., Непиша В. И. [и др.] Превращения оптически активных центров в синтетических алмазах под действием температуры // Журнал физической химии. – 1982. – Т. 56, № 36. – С. 524–531.
13. Орлов Ю. Л. Минералогия алмаза. – М. : Наука, 1984. – 234 с.
14. Пальянов Ю. Н., Хохряков А. Ф., Борздов Ю. М. [и др.] Условия роста и реальная структура кристаллов синтетического алмаза // Геология и геофизика. – 1997. – Т. 38, № 5. – С. 882–906.
15. Пальянов Ю. Н., Хохряков А. Ф., Куприянов И. Н. Кристалломорфологические и кристаллохимические индикаторы условий образования алмаза // Кристаллография. – 2021. – Т. 66, № 1. – С. 135–148.
16. Скузоватов С. Ю., Зедгенизов Д. А., Ракевич А. Л. [и др.] Полистадийный рост алмазов с облакоподобными микровключениями из кимберлитовой трубки Мир: по данным изучения оптически активных дефектов // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56, № 1–2. – С. 426–441.
17. Скузоватов С. Ю., Зедгенизов Д. А., Рагозин Д. А., Шацкий В. С. Состав среды кристаллизации алмазов в оболочке из кимберлитовой трубки Сытыканская (Якутия) // Геология и геофизика. – 2012. – Т. 53, № 11. – С. 1556–1571.
18. Скузоватов С. Ю., Зедгенизов Д. А., Шацкий В. С. Особенности состава облаковидных микровключений в октаэдрических алмазах из трубки Интернациональная (Якутия) // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52, № 1. – С. 107–121.
19. Соболев Е. В. Азотные центры и рост кристаллов природного алмаза // Проблемы петрологии земной коры и верхней мантии. – Новосибирск : Наука, 1978. – С. 245–255.
20. Соболев Е. В., Лисойван В. И. Примесные центры в алмазах // Тезисы VIII отчетной научной конференции Института неорганической химии Сиб. отделения АН СССР (13–23 апр. 1971 г.). – Новосибирск, 1971. – С. 60–61.
21. Спеццус З. В., Богущ И. Н., Ковальчук О. Е. ИК-картирование алмазных пластин из ксенолитов эклогитов и перидотитов трубки Нюрбинская (Якутия):

- генетические следствия // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56, № 1–2. – С. 442–454.
22. Толанский С. Сравнение синтетических и природных алмазов кубооктаэдрической формы // Синтетические и природные алмазы в промышленности. – Киев : Наукова думка, 1974. – С. 36–41.
 23. Хачатрян Г. К. Усовершенствованная методика оценки концентраций азота в алмазе и её практическое применение // Геологические аспекты минерально-сырьевой базы АК «АЛРОСА». Современное состояние, перспективы, решения. – Мирный, 2003. – С. 319–321.
 24. Хачатрян Г. К., Барышев А. Н. Азот и водород в алмазах: следствия минерогенеза. – М. : ЦНИГРИ, 2022. – 189 с.
 25. Хачатрян Г. К., Веричев Е. М., Гаранин В. К. [и др.] Распределение структурных дефектов в алмазах из трубки им. В. П. Гриба (Архангельская алмазная провинция) // Вестник МГУ. Серия 4: Геология. – 2006. – № 6. – С. 29–37.
 26. Хачатрян Г. К., Зинчук Н. Н., Контиль В. И. [и др.] Исследование оптически активных центров в алмазах из россыпей Урала в связи с проблемой выявления их коренных источников // Геология и геофизика. – 2004. – Т. 45, № 2. – С. 244–252.
 27. Хачатрян Г. К., Палажченко О. В., Гаранин В. К. [и др.] Генезис «неравновесных» кристаллов алмаза из кимберлитовой трубки им. Карпинского-1 по данным катодной люминесценции и ИК-спектроскопии // Вестник МГУ. Серия 4: Геология. – 2008. – № 2. – С. 38–45.
 28. Ширяев А. А., Спивак А. В., Литвин Ю. А., Урусов В. С. Формирование азотных А-дефектов в алмазе при росте в карбонат-углеродных растворах – расплавах (эксперимент при 5,5–8,5 ГПа) // Доклады АН. – 2005. – Т. 403, № 4. – С. 526–529.
 29. Allen B. P., Evans T. Aggregation of nitrogen in diamond, including platelet formation // Proceeding of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. – London, 1981. – V. 375. – P. 93–104.
 30. Bursill L. A., Glaisher R. W. Aggregation and dissolution of small and extended defect structures in type I a diamond // American Miner. – 1985. – V. 70. – P. 608–618.
 31. Chrenko R. M., Tuft R. E., Strong H. M. Transformation of the state of nitrogen in diamond // Nature. – 1977. – V. 270. – P. 141–144.
 32. Evans T., Harris J. W. Nitrogen aggregation, inclusion equilibration temperatures and age of diamonds // Proceedings of 4th International Kimberlite Conference. – Geological Society of Australia. – Blackwell, Perth, Australia, 1989. – V. 2, № 14. – P. 1101–1106.
 33. Goss J. P., Briddon P. R., Hill V. [et al.] Identification of the structure of the 3107 cm⁻¹ H-related defect in diamond // Journal of Physics Condensed Matter. – UK, 2014. – V. 26, № 14. – P. 1–6.
 34. Haggerty S. E. Diamond genesis in a multiply-constrain model / S. E. Haggerty // Nature. – [s.l.] : Springer Nature, 1986. – V. 320, № 6057. – P. 34–37.
 35. Kaminsky F. V., Khachatryan G. K. The relationship between the distribution of the nitrogen impurity centers in diamond crystals and their internal structure and mechanism of growth // Lithos. – 2004. – V. 77, № 1–4. – P. 255–271.
 36. Moore M., Lang A. R. On the internal structure of natural diamonds of cubic habit // Phil. Mag. – 1972. – V. 26, № 6. – P. 1313–1326.
 37. Schulze D. J., Harte B., Valley J. W. [et al.] Extreme geochemical variation accompanying diamonds growth, Guaniamo, Venezuela // 8th International Kimberlite Conference (Victoria, 2003) : Long Abstract. – Victoria, Canada, 2003. – № 0187.
 38. Taylor W. R., Jaques L. A., Ridd M. Nitrogen-defect aggregation characteristics of Australian diamonds: Time-temperature constraints on the source regions of pipe and alluvial diamonds // American Mineralogist. – 1990. – V. 75. – P. 1290–1310.
 39. Taylor W. R., Milledge H. J. Nitrogen aggregation character, thermal history and stable isotope composition of some xenoliths-derived diamonds from Roberts Victor and Finch // 6th International Kimberlite Conference : Extended Abstract. – Novosibirsk, 1995. – P. 620–622.
 40. Woods, G. S., Collins T. Infrared absorption spectra of hydrogen complexes in Type I diamonds // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1983. – V. 44, № 5. – P. 471–475.
 41. Zedgenizov D. A., Kagi H., Shatsky V. S., Ragozin A. L. Local variations of carbon isotope composition in diamonds from São-Luis (Brazil): Evidence for heterogeneous carbon reservoir in sublithospheric mantle // Chemical Geology. – 2014. – V. 363. – P. 114–124.

REFERENCES

1. Beskrovanov V. V. Ontogeniya almaza [Ontogeny of diamond], Novosibirsk, Nauka publ., 1992, 165 p. (In Russ.)
2. Blinova G. K. Strukturnyye primesi kak indikatory mekhanizma rosta prirodnikh kristallov almaza [Structural impurities as indicators of the growth mechanism of natural diamond crystals], Doklady AN SSSR, 1987, V. 294, No. 4, pp. 868–871. (In Russ.)
3. Bokiĭ G. B., Bezrukov G. N., Klyuyev Yu. A. [et al.] Prirodnyye i sinteticheskiye almazy [Natural and synthetic diamonds], Moscow, Nauka publ, 1986, 221 p. (In Russ.)
4. Vaganov V. I. Almaznyye mestorozhdeniya Rossii i mira (osnovy prognozirovaniya) [Diamond deposits

- of Russia and the world], Moscow, Geoinformmark publ, 2000, 371 p. (In Russ.)
5. *Garanin V. K., Kudryavtseva G. P., Marfunin A. S., Mikhaylichenko O. A.* Vkluycheniya v almaze i almazonosnyye porody [Inclusions in diamond and diamond-bearing rocks], Moscow, MGU publ, 1991, 240 p. (In Russ.)
6. *Genshaft Yu. S., Yakubova S. A., Volkova L. M.* Vnutrennyaya morfologiya prirodnkh almazov [Internal morphology of natural diamonds], Issledovaniya glubinnkh mineralov, Moscow, IFZ RAN publ., 1977, pp. 5–131. (In Russ.)
7. *Yegorov-Tismenko Yu. K.* Kristallografiya i kristallokhimiya, uchebnik [Crystallography and crystal chemistry, textbook], ed. V. S. Urusova, Moscow, KDU publ, 2005, 592 p. (In Russ.)
8. *Zakharchenko O. D., Makhin A. I., Khachatryan G. K.* Tipomorfnyye svoystva almazov [Typomorphic properties of diamonds], Moscow, TSNIGRI publ, 2002, 104 p. (In Russ.)
9. *Zezin R. B., Smirnova Ye. P., Saparin G. V., Obyden S. K.* Diagnostika prirodnkh i sinteticheskikh almazov na osnovanii ikh vnutrennego stroyeniya [Diagnostics of natural and synthetic diamonds based on their internal structure], Vestnik gemmologii, 2001, No. 2, pp. 7–15. (In Russ.)
10. *Zinchuk N. N., Koptil V. I.* Tipomorfizm almazov Sibirskoy platform [Typomorphism of diamonds of the Siberian platform], Moscow, Nedra publ, 2003, 603 p. (In Russ.)
11. *Klyuyev Yu. A., Dudenkov Yu. A., Nepsha V. I.* Nekotoryye osobennosti obrazovaniya almazov po formam ikh rosta i raspredeleniyu opticheski aktivnykh tsentrov [Some features of diamond formation according to their growth forms and distribution of optically active centers], Geokhimiya, 1973, No. 7, pp. 1029–1035. (In Russ.)
12. *Klyuyev Yu. A., Naletov A. M., Nepsha V. I.* [et al.] Prevrashcheniya opticheski aktivnykh tsentrov v sinteticheskikh almazakh pod deystviyem temperatury [Transformations of optically active centers in synthetic diamonds under the influence of temperature], Zhurnal fizicheskoy khimii, 1982, V. 56, No. 3b, pp. 524–531. (In Russ.)
13. *Orlov Yu. L.* Mineralogiya almaza [Mineralogy of diamond], Moscow, Nauka publ., 1984, 234 p. (In Russ.)
14. *Palyanov Yu. N., Khokhryakov A. F., Borzdov Yu. M.* [et al.] Usloviya rosta i realnaya struktura kristallov sinteticheskogo almaza [Growth conditions and real structure of synthetic diamond crystals], Geologiya i geofizika, 1997, V. 38, No. 5, pp. 882–906. (In Russ.)
15. *Palyanov Yu. N., Khokhryakov A. F., Kupriyanov I. N.* Kristallomorfologicheskkiye i kristallokhimicheskkiye indikatory usloviy obrazovaniya almaza [Crystallography and crystal chemistry indicators of diamond formation conditions], Kristallografiya, 2021, V. 66, No. 1, pp. 135–148. (In Russ.)
16. *Skuzovatov S. Yu., Zedgenizov D. A., Rakevich A. L.* [et al.] Polistadiynny rost almazov s oblakopodobnymi mikrovklyucheniymi iz kimberlitovoy trubki Mir: po dannym izucheniya opticheski-aktivnykh defektov [Polystage growth of diamonds with cloud-like microinclusions from the Mir kimberlite pipe: based on data from a study of optically active defects], Geologiya i geofizika, 2015, V. 56, No. 1–2, pp. 426–441. (In Russ.)
17. *Skuzovatov S. Yu., Zedgenizov D. A., Ragozin D. A., Shatskiy V. S.* Sostav sredy kristallizatsii almazov v obolochke iz kimberlitovoy trubki Sytykanskaya (Yakutiya) [Composition of the crystallization environment of diamonds in the shell of the Sytykanskaya kimberlite pipe (Yakutia)], Geologiya i geofizika, 2012, V. 53, No. 11, pp. 1556–1571. (In Russ.)
18. *Skuzovatov S. Yu., Zedgenizov D. A., Shatskiy V. S.* Osobennosti sostava oblakovidnykh mikrovklyucheniye v oktaedricheskikh almazakh iz trubki Internatsionalnaya (Yakutiya) [Features of the composition of cloud-like microinclusions in octahedral diamonds from the Internatsionalnaya pipe (Yakutia)], Geologiya i geofizika, 2011, V. 52, No. 1, pp. 107–121. (In Russ.)
19. *Sobolev Ye. V.* Azotnyye tsentry i rost kristallov prirodnogo almaza [Nitrogen centers and growth of natural diamond crystals], Problemy petrologii zemnoy kory i verkhney mantii, Novosibirsk, Nauka publ., 1978, C. 245–255. (In Russ.)
20. *Sobolev Ye. V., Lisoyvan V. I.* Primesnyye tsentry v almazakh [Impurity centers in diamonds], Tezisy VIII otchetnoy nauchnoy konferentsii Instituta neorganicheskoy khimii Sib. otd-niya AN SSSR (13–23 apr. 1971 g.), Novosibirsk, 1971, pp. 60–61. (In Russ.)
21. *Spetsius Z. V., Bogush I. N., Kovalchuk O. Ye.* IK-kartirovaniye almaznykh plastin iz ksenolitov eklogitov i peridotitov trubki Nyurbinskaya (Yakutiya): geneticheskkiye sledstviya [IR mapping of diamond plates from xenoliths of eclogites and peridotites of the Nyurbinskaya pipe (Yakutia): genetic consequences], Geologiya i geofizika, 2015, V. 56, No. 1–2, pp. 442–454. (In Russ.)
22. *Tolanskiy S.* Sravneniye sinteticheskikh i prirodnkh almazov kubooktaedricheskoy formy [Comparison of synthetic and natural diamonds of the octahedral cube shape], Sinteticheskkiye i prirodnnyye almazy v promyshlennosti [Comparison of synthetic and natural diamonds of cuboctahedral shape], Kiyev, Naukova dumka publ., 1974, pp. 36–41. (In Russ.)
23. *Khachatryan G. K.* Usovershenstvovannaya metodika otsenki kontsentratsiy azota v almaze i yeyo prakticheskoye primeneniye [Improved methodology for assessing nitrogen concentrations in diamonds and its practical application], Geologicheskkiye aspekty mineralno-syryevoy bazy AK ALROSA. Sovremennoye sostoyaniye, perspektivy, resheniya, Mirnyy, 2003, pp. 319–321. (In Russ.)
24. *Khachatryan G. K., Baryshev A. N.* Azot i vodorod v almazakh: sledstviya mineragenii [Nitrogen and Hydrogen

- in Diamonds: Consequences of Minerageny], Moscow, TSNIGRI publ., 2022, 189 p. (In Russ.)
25. *Khachatryan G. K., Verichev Ye. M., Garanin V. K.* [et al.] Raspredeleniye strukturnykh defektov v almazakh iz trubki im. V. P. Griba (Arkhangelskaya alamazonosnaya provintsia) [Distribution of structural defects in diamonds from the V.P. Grib pipe (Arkhangelsk diamondiferous province)], Vestnik MGU. Seriya 4: Geologiya, 2006, No. 6, pp. 29–37. (In Russ.)
 26. *Khachatryan G. K., Zinchuk N. N., Koptil V. I.* [et al.] Issledovaniye opticheski aktivnykh tsentrov v almazakh iz rossypey Urala v svyazi s problemoy vyyavleniya ikh korennykh istochnikov [Study of optically active centers in diamonds from Ural placers in connection with the problem of identifying their primary sources], Geologiya i geofizika, 2004, V. 45, No. 2, pp. 244–252. (In Russ.)
 27. *Khachatryan G. K., Palazhchenko O. V., Garanin V. K.* [et al.] Genezis “neravnovesnykh” kristallov almaza iz kimberlitovoy trubki im. Karpinskogo-1 po dannym katodnoy lyuminesentsii i IK-spektroskopii [Genesis of “Nonequilibrium” Diamond Crystals from the Karpinsky-1 Kimberlite Pipe Based on Cathodic Luminescence and IR Spectroscopy], Vestnik MGU. Seriya 4: Geologiya, 2008, No. 2, pp. 38–45. (In Russ.)
 28. *Shiryayev A. A., Spivak A. V., Litvin Yu. A., Urusov V. S.* Formirovaniye azotnykh A-defektov v almaze pri roste v karbonat-uglerodnykh rastvorakh – rasplavakh (eksperiment pri 5,5–8,5 GPa) [Formation of nitrogen A-defects in diamond during growth in carbonate-carbon solutions – melts (experiment at 5.5–8.5 GPa)], Doklady AN, 2005, V. 403, No. 4, pp. 526–529. (In Russ.)
 29. *Allen B. P., Evans T.* Aggregation of nitrogen in diamond, including platelet formation, Proceeding of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, London, 1981, V. 375, pp. 93–104.
 30. *Bursill L. A., Glaisher R. W.* Aggregation and dissolution of small and extended defect structures in type I a diamond, American Miner, 1985, V. 70, pp. 608–618.
 31. *Chrenko R. M., Tuft R. E., Strong H. M.* Transformation of the state of nitrogen in diamond, Nature, 1977, V. 270, pp. 141–144.
 32. *Evans T., Harris J. W.* Nitrogen aggregation, inclusion equilibration temperatures and age of diamonds, Proceedings of 4th International Kimberlite Conference, Geological Society of Australia, Blackwell, Perth, Australia, 1989, V. 2, No. 14, pp. 1101–1106.
 33. *Goss J. P., Briddon P. R., Hill V.* [et al.] Identification of the structure of the 3107 cm⁻¹ H-related defect in diamond, Journal of Physics Condensed Matter, UK, 2014, V. 26, No. 14, pp. 1–6.
 34. *Haggerty S. E.* Diamond genesis in a multiply-constrain model, S. E. Haggerty, Nature, Springer Nature, 1986, V. 320, No. 6057, pp. 34–37.
 35. *Kaminsky F. V., Khachatryan G. K.* The relationship between the distribution of the nitrogen impurity centers in diamond crystals and their internal structure and mechanism of growth, Lithos, 2004, V. 77, No. 1–4, pp. 255–271.
 36. *Moore M., Lang A. R.* On the internal structure of natural diamonds of cubic habit. , Phil. Mag, 1972, V. 26, No. 6, pp. 1313–1326.
 37. *Schulze D. J., Harte B., Valley J. W.* [et al.] Extreme geochemical variation accompanying diamonds growth, Guaniamo, Venezuela, 8th International Kimberlite Conference (Victoria, 2003), Long Abstract, Victoria, Canada, 2003, No. 0187.
 38. *Taylor W. R., Jaques L. A., Ridd M.* Nitrogen-defect aggregation characteristics of Australian diamonds: Time-temperature constraints on the source regions of pipe and alluvial diamonds, American Mineralogist, 1990, V. 75, pp. 1290–1310.
 39. *Taylor W. R., Milledge H. J.* Nitrogen aggregation character, thermal history and stable isotope composition of some xenoliths-derived diamonds from Roberts Victor and Finch, 6th International Kimberlite Conference, Extended Abstract, Novosibirsk, 1995, pp. 620–622.
 40. *Woods, G. S., Collins T.* Infrared absorption spectra of hydrogen complexes in Type I diamonds, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1983, V. 44, No. 5, pp. 471–475.
 41. *Zedgenizov D. A., Kagi H., Shatsky V. S., Ragozin A. L.* Local variations of carbon isotope composition in diamonds from São-Luis (Brazil): Evidence for heterogeneous carbon reservoir in sublithospheric mantle, Chemical Geology, 2014, V. 363, pp. 114–124.

Статья поступила в редакцию 27.02.25; одобрена после рецензирования 18.03.25; принята к публикации 18.03.25.
The article was submitted 27.02.25; approved after reviewing 18.03.25; accepted for publication 18.03.25.