

УДК 549.211

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АЛМАЗОВ I- И IV-РАЗНОВИДНОСТЕЙ (ПО КЛАССИФИКАЦИИ Ю.Л. ОРЛОВА) ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЯ СНЭП ЛЕЙК (КРАТОН СЛЕЙВ, КАНАДА)

© 2023 г. О. А. Иванова^{1,2,*}, академик РАН Н. П. Похиленко^{1,2}, В. П. Афанасьев¹,
Д. А. Зедгенизов³, Е. О. Барабаш¹

Поступило 10.02.2023 г.

После доработки 13.03.2023 г.

Принято к публикации 28.03.2023 г.

Статья посвящена изучению алмазов I- и IV-разновидностей (по классификации Ю.Л. Орлова) из кимберлитов Снэп Лейк. На основании исследования морфологии, внутреннего строения и дефектно-примесного состава данных алмазов установлено, что ядерные части алмазов в “оболочке” и безоболочечные кристаллы образовались в сходных условиях. Предполагается, что “оболочки” образовались на значительной части сформированных алмазов в мантийных условиях, а их стравливание происходило на гипогенном этапе развития кимберлитового тела.

Ключевые слова: алмаз, ИК-спектроскопия, Снэп Лейк, литосферная мантия, алмазы в “оболочке”, зеленая окраска

DOI: 10.31857/S2686739723600200, **EDN:** RXPJNY

ВВЕДЕНИЕ

Комплекс кимберлитов Снэп Лейк является одним из крупнейших месторождений алмазов в Канаде. Алмазы из этого месторождения были изучены зарубежными и российскими учеными с точки зрения физических свойств, содержания дефектов кристаллической структуры, состава минеральных включений и изотопии [1–6]. Однако вопросы онтогенеза и сопоставления алмазов I- и IV-разновидностей (по классификации Ю.Л. Орлова) затронуты не были [7]. В настоящей работе мы приводим первые данные по истории формирования и сравнительной характеристике безоболочечных кристаллов (I-разновидность) и алмазов в “оболочке” (IV-разновидность).

ОБРАЗЦЫ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе исследованы 30 кристаллов без “оболочки” и 10 алмазов в “оболочке” из

комплекса кимберлитовых даек Снэп Лейк (кратон Слейв, Канада). Размер изученных кристаллов варьирует от 0.9 до 3.5 мм. На первом этапе были охарактеризованы морфологические особенности кристаллов с помощью цифрового стереоскопического микроскопа Motic DMW143-FBGG и Микромед MC3 Zoom. Для изучения микрорельефа поверхности кристаллов применялись сканирующие электронные микроскопы “JEOL” 6380 LA, “TESCAN” MIRA 3 LMU в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН. Для дальнейших исследований алмазы были пришлифованы с двух сторон параллельно {110}, {100} или по плоскости, близкой к {111}, через центр кристалла. Изображения катодолюминесценции были получены в алмазных пластинках на электронном сканирующем микроскопе LEO 1430VP с помощью детектора Centaurus при силе тока 10 нА и напряжении 30 кВ. Спектроскопические исследования поглощения в ИК-области проведены с использованием инфракрасного спектрометра FTIR Vertex 70 с микроскопом “Hyperion” 2000. ИК-спектры были записаны в разных алмазных зонах по профилю кристалла в одном направлении. Измерения были сделаны в диапазоне от 600 до 5000 см⁻¹ (спектральное разрешение – 1 см⁻¹, суммарный сигнал – 32 сканирования на спектр) и с диафрагмой размером (апертурой) 50 × 50 мкм. Полученные ИК-спектры были разложены на компоненты с помощью программного обеспечения SpectrExamination

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской академии наук,
Новосибирск, Россия

² Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет, Новосибирск, Россия

³ Институт геологии и геохимии
им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения
Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

*E-mail: ivanova@igm.nsc.ru

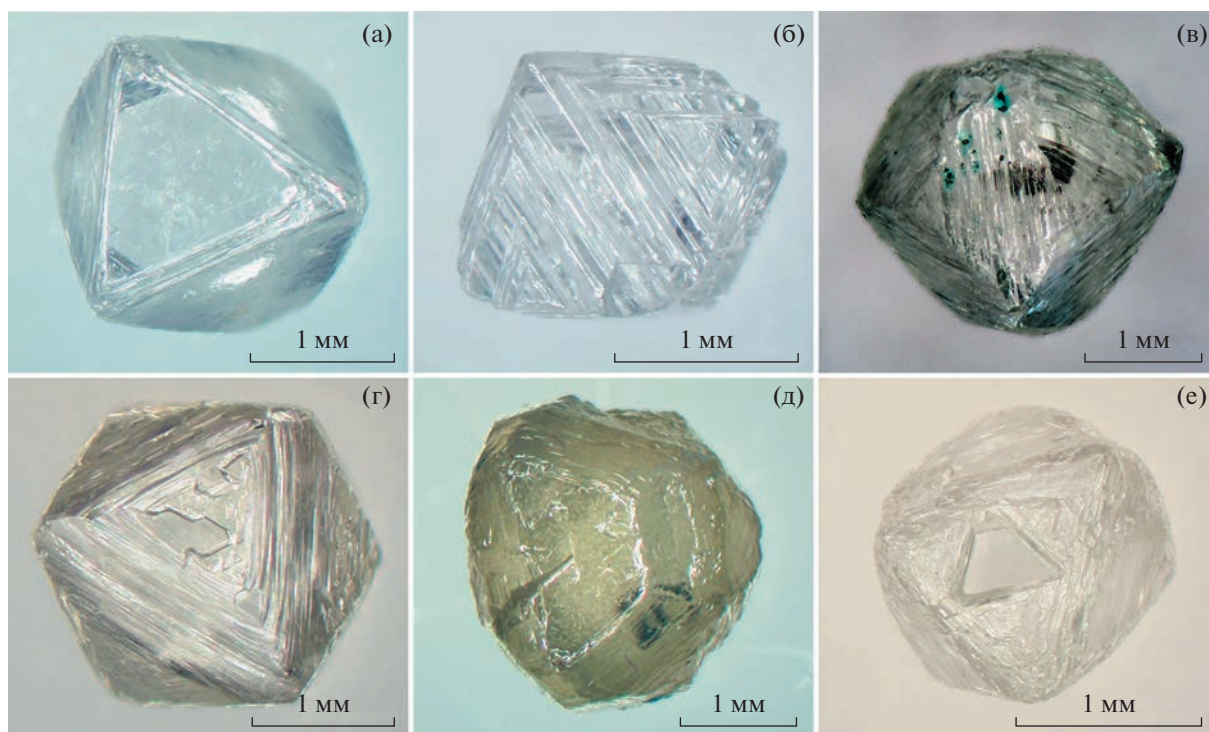


Рис. 1. Алмазы без “оболочки” (а–в) и алмазы в “оболочке” (г–е) из месторождения Снэп Лейк (Канада).

(разработано и предоставлено Олегом Ковальчуком, НИГП Алроса) [8] и OPUS 5.5. Концентрации А- и В-дефектов рассчитаны с использованием соотношений, предложенных в работах [9, 10]. Содержание водородных центров в кристаллах алмаза получено с использованием интенсивности основного пика 3107 см^{-1} . Концентрация В'-центров (“плейтлетс”) учтена по коэффициентам поглощения на частоте $1365\text{--}1370\text{ см}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Морфологические особенности алмазов. Среди изученных алмазов без “оболочки” присутствуют, как правило, бесцветные октаэдры (рис. 1 а, б) и кристаллы переходных между октаэдром и ламинарным додекаэдром форм (рис. 1 в) (I-разновидность по классификации [7]). На поверхности кристаллов часто встречаются пятна пигментации. Отдельные пятна зеленого цвета имеют округлую форму и размер до 100 мкм, в некоторых случаях они образуют скопления. Также отмечены кристаллы со сплошным поверхностным зеленым или цвета морской волны окрашиванием (рис. 1 в). Октаэдрические кристаллы искажены по тем или иным кристаллографическим осям. На некоторых гранях этих алмазов присутствуют треугольные углубления с плоским дном (тригоны), ориентированные обратно параллельно относительно грани октаэдра. Такие скульпту-

ры являются результатом природного травления в гипогенных условиях [7, 11].

Алмазы в “оболочке” (IV-разновидность по классификации [7]) широко распространены среди алмазов месторождения Снэп Лейк: их доля составляет около 30% [4]. Алмазы в “оболочке” характеризуются бесцветным прозрачным октаэдрическим ядром и непрозрачной или полупрозрачной белой, серой или окрашенной в желто-зеленый цвет дефектной оболочкой волокнистого строения. Среди изученных оболочечных алмазов выделяются октаэдрические кристаллы с относительно плоскими гранями (рис. 1 г), а также кристаллы переходных форм (рис. 1 д, е). Толщина “оболочки” значительно варьирует: она изменяется от едва заметной пленки (рис. 1 г) до массивной корки, составляющей 1/3 поперечника алмаза (рис. 1 е).

Поверхности алмазов в “оболочке” также характеризуются наличием тригонов, которые встречаются как на тонких (белых или желтых), так и на толстых (желто-зеленых и серых) “оболочках”. На “оболочках” тригоны более мелкие, чем на гранях алмазов I-разновидности, и имеют массовое распространение по плоскости “оболочки”.

Реликты “оболочек” в редких случаях наблюдаются на гранях октаэдрических кристаллов (рис. 1 г, е); они физико-химически неустойчивы и могут растворяться — часто образуются углубле-

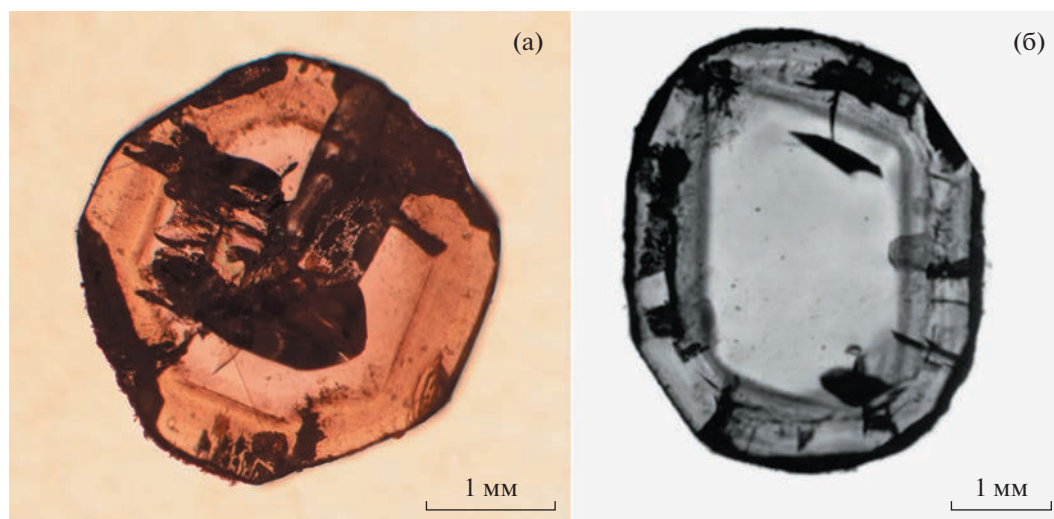


Рис. 2. Фотографии пластинок алмазов в “оболочке” из месторождения Снэп Лейк, сделанные в проходящем свете: а – образец SI5-84 (фото автора), б – SI-00/31 [4].

ния с вертикальными стенками, распространяющиеся до самой ядерной части. Причем сама ядерная часть никаких признаков травления не обнаруживает (рис. 1 г, е). В алмазных пластинках, сделанных из данных кристаллов, различаются бесцветное ядро октаэдрического габитуса и полупрозрачная “оболочка”, окраска которой намного интенсивнее вблизи границы с ядерной частью кристалла (рис. 2 а, б).

Катодолюминесценция. На рис. 3 представлены картины катодолюминесценции для безоболочечных кристаллов и алмазов в “оболочке”. Первые демонстрируют четкую зональность по октаэдру (рис. 3 а, б). Алмазы в “оболочке” характеризуются необычными картинами катодолюминесценции: ядерные части алмазов в “оболочке” подобны алмазам октаэдрического габитуса; для “оболочек” характерны волокнистое строение и волнообразная зональная структура (рис. 3 в, г). На снимках катодолюминесценции установлено, что на некоторых алмазах в “оболочке” отмечается округление ребер и вершин их ядерных частей.

ИК-спектроскопия. С помощью ИК-спектроскопии установлено, что в алмазах из месторождения Снэп Лейк примесные дефекты присутствуют в виде А-центров (два атома азота, замещающие соседние атомы углерода в решетке алмаза [12]), В-центров (четыре атома азота, образующих тетраэдр, внутри которого располагается вакансия) [9], и В'-центров или “плейтлетс” (двумерные кластеры межузельных атомов углерода в плоскости {100}, формируемые в процессе агрегации азота в алмазах наряду с образованием В-дефектов [13]). На полученных спектрах четко выделяется линия 3107 см^{-1} , которая в соответствии с [14] связывается с водородом. С-центры

(одиночный атом азота) в исследуемых образцах не обнаружены.

Все безоболочечные кристаллы содержат азот в виде А-, В-центров. Общее содержание азота ($N_{\text{общ}}$) для этих кристаллов, определяемое как сумма концентраций азота в А- и В-форме, варьирует от 40 до 1270 ppm , степень агрегации азота (%В) – от 20 до 85%. Как правило, $N_{\text{общ}}$ и %В падают от центра к краю кристаллов. Прослеживается положительная корреляция между концентрацией азота в В-форме ($N_{\text{В}}$) и интенсивностью пика “плейтлетс” (рис. 4 а) [13]. Кроме того, количество дефектов в виде В-центров коррелирует с $N_{\text{общ}}$. Поглощение при 3107 см^{-1} составляет $0.08\text{--}9.24\text{ см}^{-1}$.

Алмазы в “оболочке” состоят из двух контрастных областей, которые представляют собой прозрачное ядро и “оболочку” волокнистого строения. По дефектно-примесному составу ядерные части таких алмазов соответствуют безоболочечным кристаллам: $N_{\text{общ}}$ по изученной выборке изменяется от 70 до 1780 ppm , %В – от 20 до 87%. Интенсивность “плейтлетс” варьирует в пределах $0.65\text{--}57.4\text{ см}^{-1}$; поглощение, связанное с водородом, изменяется от 0.18 до 21.2 см^{-1} , достигая в одном случае значения 70.3 см^{-1} (образец SI5-84). Ядерные части алмазов в “оболочке”, как и кристаллы I-разновидности, характеризуются уменьшением $N_{\text{общ}}$ и %В от центра к краевой зоне. Кроме этого отмечена положительная корреляция между интенсивностью пика “плейтлетс” и $N_{\text{В}}$ (рис. 4 б).

В “оболочках” азот содержится преимущественно в виде А-дефектов с незначительным количеством азота в виде В-дефектов. $N_{\text{общ}}$ в “обо-

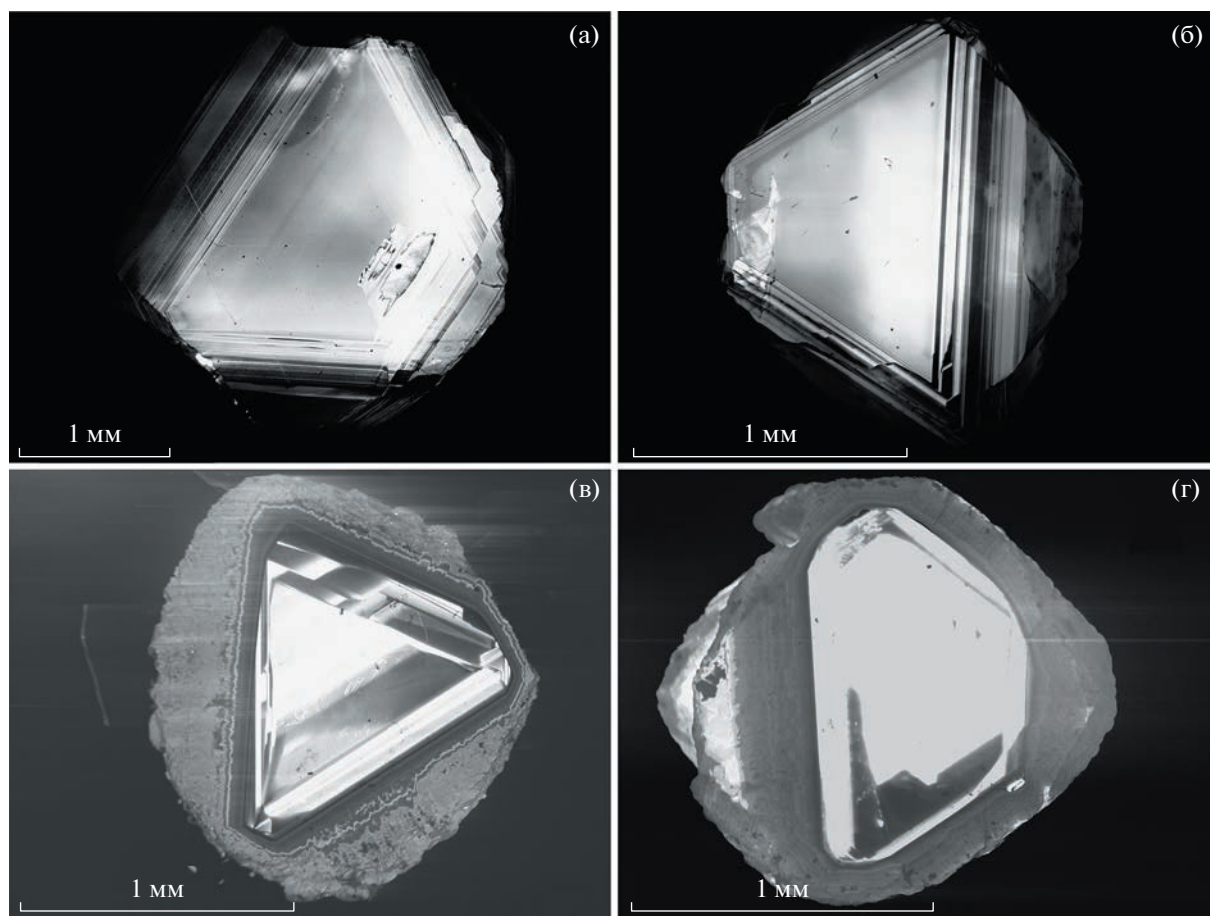


Рис. 3. Катодолюминесцентные снимки: а, б — алмазов I-разновидности по классификации Ю.Л. Орлова, в, г — алмазов в “оболочке”.

лочке” высока и может быть сопоставимой или в несколько раз выше, чем в ядерных частях алмазов. Нобш варьирует от 700 до 900 ppm в тонких и от 1400–1750 ppm в толстых “оболочках”; %В составляет 9–15 и 5–11% соответственно. Концентрация В-центров коррелирует с интенсивностью пика “плейтлетс” В’ (рис. 4 б). В “оболочках” интенсивность этого пика очень низкая и составляет в среднем 1.03 см^{-1} , в то время как среднее значение для пика В’ в ядерных частях составляет 15.8 см^{-1} и сопоставимо с таковым для безоболочечных алмазов ($B'_{\text{среднее}} = 12.5 \text{ см}^{-1}$). Поглощение, связанное с водородом, изменяется от 1.59 до 5.10 см^{-1} . Спектры “оболочек” более сложны, чем спектры кристаллов I-разновидности и ядерных частей алмазов в “оболочке”; они содержат линии поглощения, которые могут быть связаны с присутствием микровключений. В ИК-спектрах наблюдаются полосы поглощения, связанные с присутствием карбонатов ($1430, 880 \text{ см}^{-1}$), силикатов ($1050, 1015, 970 \text{ см}^{-1}$) и воды ($3420, 1650 \text{ см}^{-1}$) [3]. Эти дополнительные пики часто

осложняют расчет содержания азота и его агрегатного состояния и требуют особого внимания.

ОБСУЖДЕНИЕ

На основании проведенных исследований, установлено, что ядерные части алмазов в “оболочке” и безоболочечные кристаллы из месторождения Снэп Лейк практически идентичны по характеристикам дефектно-примесного состава, что указывает на схожие условия их образования. Выявленная идентичность дефектов в изученных кристаллах из кимберлитов Снэп Лейк I-разновидности и ядерных частей алмазов IV-разновидности была установлена в алмазах из других месторождений мира (Якутии, Африки, Бразилии) [7]. Кристаллы без “оболочки” и ядерные части алмазов в “оболочке” характеризуются высокой степенью агрегации азота, что свидетельствует о нахождении алмазов в области высоких температур и/или длительном пребывании в условиях мантии (рис. 5) [15, 16]. Для большинства кристаллов I-разновидности и ядерных частей в “оболочке” прослеживается положительная кор-

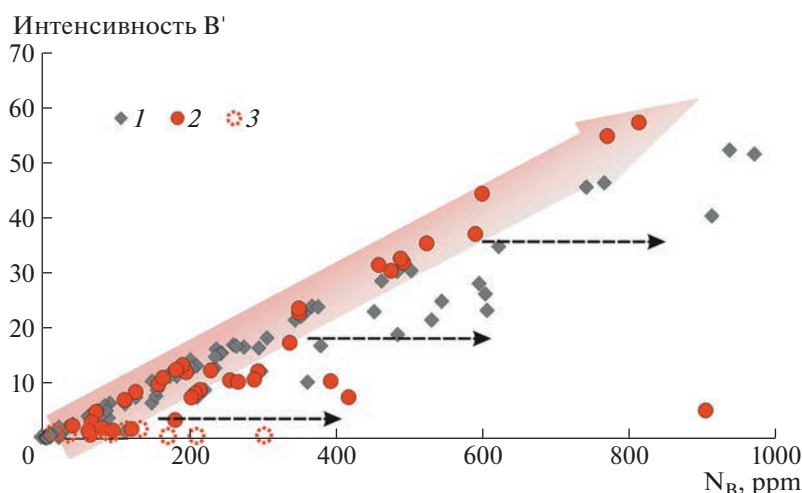


Рис. 4. Зависимость интенсивности “плейтлетс” от содержания азота в форме В-центров для: 1 — кристаллов I-разновидности по классификации Ю.Л. Орлова, 2 — ядерных частей алмазов в “оболочке”, 3 — “оболочек”. Красная стрелка отражает тренд, характерный для регулярных алмазов, черные — для иррегулярных алмазов.

реляция между интенсивностью пика плейтлетс и концентрацией азота в В-форме, что соответствует регулярному тренду, выявленному Вудсом (рис. 4) [13]. Предполагается, что отклонение некоторых этих алмазов от регулярного тренда произошло в результате их нахождения в мантии при более низких температурах (рис. 5).

Различная сохранность “оболочек” (от едва заметных реликтов на поверхности грани октаэдра до полного их покрытия) указывает на то, что волокнистый “оболочечный” слой физико-химически нестабилен и на поздних этапах подвергается травлению (рис. 1 г, е). При этом в этих же физико-химических условиях ядерная часть кристаллов не обнаруживает никаких признаков травления. Мы допускаем, что на части алмазов “оболочки” могли быть полностью уничтожены кимберлитовым расплавом на гипогенном этапе. Легкое разрушение “оболочек” и их нестабильность позволяют полагать, что многие алмазы имели “оболочку”, но в разной степени потеряли ее при взаимодействии с кимберлитовым расплавом [4].

“Оболочки” имеют разную толщину и характеризуются относительно низкой степенью агрегации азотных дефектов (рис. 5). Это указывает на то, что “оболочки” образовались в определенном диапазоне физико-химических условий на заключительном этапе алмазообразования. Образование “оболочек” характеризуется высокой скоростью роста: алмаз при таких условиях захватывает примеси, как в виде включений, так и в виде структурных дефектов. Предполагается, что азот изначально захватывается в форме С-дефектов, которые обуславливают желтый цвет алмазов. Реликты желтых “оболочек” встречены на

алмазах из Снэп Лейк, но большинство “оболочек” бесцветные. Это указывает на то, что после своего формирования они подвергались отжигу с упорядочиванием азота в А-форму. Образование “оболочек” и агрегирование азота происходило в мантии, а стравливание “оболочек” могло иметь место на гипогенном этапе развития кимберлитового тела.

Пятна пигментации и окраска цвета морской волны, характерные как для алмазов в “оболочке”, так и для кристаллов октаэдрического габитуса из месторождения Снэп Лейк, нами наблюдались, но оптическими методами не изучались. По литературным данным они являются следствием облучения α - или β -частицами [7]. В зависимости от дозы облучения окраска кристалла может быть цвета морской волны, светло- или темно-зеленой [4, 17, 18]. Многочисленными исследованиями установлено, что причиной появления зеленой окраски и пятен пигментации служит контакт алмаза с зернами радиоактивных минералов. В качестве источника радиоактивного излучения рассматриваются монацит, торит, ксенотим и др. тяжелые минералы [19]. Радиоактивные минералы могли содержаться в древних гранитоидах, которые прорываются кимберлитовыми дайками Снэп Лейк. Очевидно, что облучение радиоактивными элементами имело место на постмагматическом этапе после образования кимберлитового тела. Поскольку пятна пигментации отмечены как на безоболочечных кристаллах, так и на алмазах в “оболочке”, то можно предполагать, что вся совокупность алмазов подвергалась радиоактивному воздействию после внедрения кимберлита.

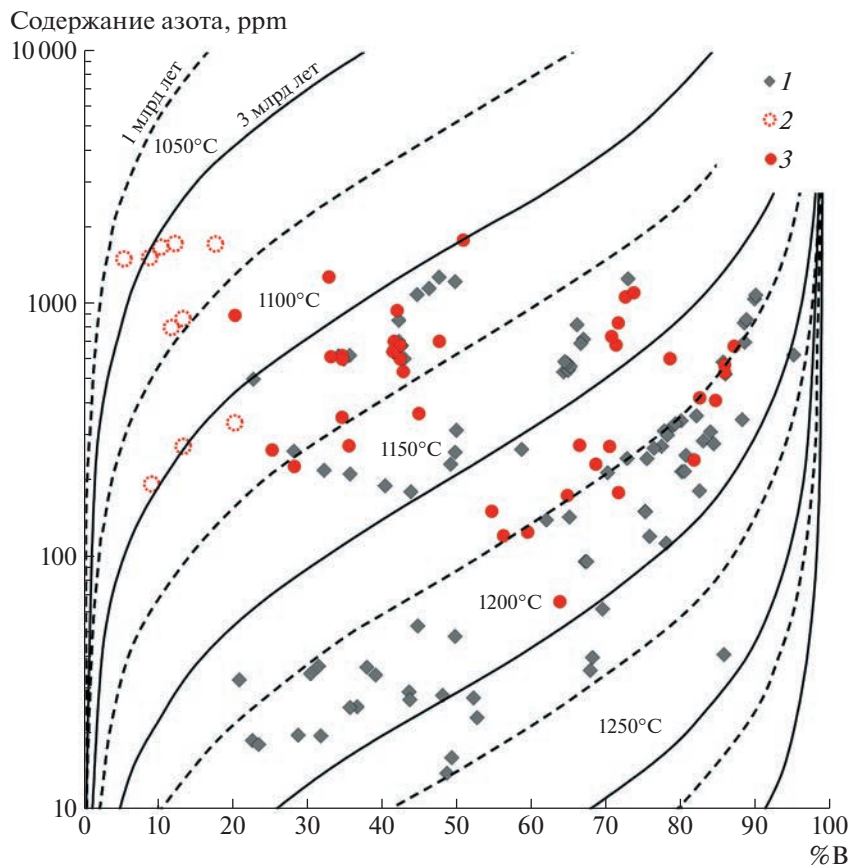


Рис. 5. Степень агрегации азота (% B) в алмазе в зависимости от общего содержания азота для: 1 — кристаллов I-разновидности по классификации Ю.Л. Орлова, 2 — “оболочек”, 3 — ядерных частей алмазов в “оболочке”. Линиями обозначены изотермы отжига алмаза в мантии при длительности 1 млрд лет и 3 млрд лет [16].

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН (№ 122041400157-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pokhilenko N.P., Sobolev N.V., Reutsky V.N., Hall A.E., Taylor L.A. Crystalline inclusions and C isotope ratios in diamonds from the Snap Lake/King Lake kimberlite dyke system: evidence of ultradeep and enriched lithospheric mantle // *Lithos*. 2004. V. 77. P. 57–67.
2. Promprated P., Taylor L.A., Anand M., Floss C., Sobolev N.V., Pokhilenko N.P. Multiple-mineral inclusions in diamonds from Snap Lake/King Lake kimberlite dike, Slave craton, Canada: a trace-element perspective // *Lithos*. 2004. V. 77. P. 69–81.
3. Zedgenizov D.A., Pokhilenko N.P., Griffin W.L. Carbonate-silicate composition of diamond-forming media of fibrous diamonds from the Snap Lake area (Canada) // *Doklady Earth Sciences*. 2015. V. 461. №. 1. P. 297–300.
4. Yelissev A.P., Pokhilenko N.P., Steeds J.W., Zedgenizov D.A., Afanasiev V.P. Features of coated diamonds from the Snap Lake/King Lake kimberlite dyke, Slave craton, Canada, as revealed by optical topography // *Lithos*. 2004. V. 77. №. 1–4. P. 83–97.
5. Nadolinny V.A., Yurjeva O.P., Pokhilenko N.P. EPR and luminescence data on the nitrogen aggregation in diamonds from Snap Lake dyke system // *Lithos*. 2009. V. 112. P. 865–869.
6. Ivanova O.A., Logvinova A.M., Pokhilenko N.P. Inclusions in diamonds from Snap Lake kimberlites (Slave Craton, Canada): geochemical features of crystallization // *Doklady Earth Sciences*. 2017. V. 474. №. 1. P. 490–493.
7. Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. Новосибирск: Наука. 1984. С. 264.
8. Автоматизированная обработка ИК-спектров алмазов // Патент России № 2015613210. 2015. Ковальчук О.Е. (Акционерная компания “АЛРОСА”)
9. Boyd S.R., Kiflawi I., Woods G.S. Infrared absorption by the B nitrogen aggregate in diamond // *Philosophical Magazine B*. 1995. V. 72. №. 3. P. 351–361.
10. Zaitsev A.M. Optical properties of diamond: a data handbook. Springer Science & Business Media. 2001. 502 p.
11. Ченуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М. Экспериментальное моделирование процессов алмазооб-

- разования //Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ. 1997.
12. *Sobolev E.V., Lisoivan V.I., Kuznetsov V.A.* Nitrogen centers and the growth of natural diamond crystals //Problems of Crustal and Upper-Mantle Petrology (Trans. Inst. Geol. Geophys., Issue 403). Nauka, Novosibirsk. 1978. C. 245–255.
 13. *Woods G.S.* Platelets and the infrared absorption of type Ia diamonds //Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences. 1986. V. 407. №. 1832. P. 219–238.
 14. *Woods G.S., Collins A.T.* Infrared absorption spectra of hydrogen complexes in type I diamond // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1983. V. 44. P. 471–475.
 15. *Hutchison M.T., Cartigny P., Harris J.W.* Carbon and nitrogen compositions and physical characteristics of transition zone and low mantle diamonds from Sao Luiz, Brazil / Proceedings 7th IKC. 1999. V. 2. P. 372–382.
 16. *Taylor W.R., Jaques A.L., Ridd M.* Nitrogen-defect aggregation characteristics of some Australasian diamonds; time-temperature constraints on the source regions of pipe and alluvial diamonds //American Mineralogist. 1990. V. 75. №. 11–12. P. 1290–1310.
 17. *Vance E.R., Harris J.W., Milledge H.J.* Possible origins of α -damage in diamonds from kimberlite and alluvial sources //Mineralogical Magazine. 1973. T. 39. №. 303. C. 349–360.
 18. *Васильев Е.А., Козлов А.В., Петровский В.А.* Объемное и поверхностное распределение радиационных дефектов в природных алмазах // Записки Горного института. 2018. Т. 230. С. 107–115.
 19. *Nasdala L., Grambole D., Wildner M., Gigler A.M., Hainschwang T., Zaitsev A.M., Harris J.W., Milledge J., Schulze D.J., Hofmeister W., Balmer W.A.* Radio-colouration of diamond: a spectroscopic study // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2013. № 5. P. 843–861.

COMPARISON OF THE I AND IV DIAMOND TYPES (ACCORDING TO THE CLASSIFICATION OF Y.L. ORLOV) FROM THE SNAP LAKE KIMBERLITES (SLAVE CRATON, CANADA)

**O. A. Ivanova^{a,b,#}, Academician of the RAS N. P. Pokhilenko^{a,b}, V. P. Afanasiev^a,
D. A. Zedgenizov^c, and E. O. Barabash^a**

^a *Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Novosibirsk, Russian Federation*

^b *Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russian Federation*

^c *A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Urals Branch of the Russian Academy of Sciences,
Yekaterinburg, Russian Federation*

[#] *E-mail: ivanova@igm.nsc.ru*

The article is devoted to the study of diamonds of the I and IV varieties (according to the classification of Y.L. Orlov) from Snap Lake kimberlites. Based on the study of the morphology, the impurity defects of nitrogen and the internal structure of these diamonds, it was found that the uncoated crystals and the cores of coated diamonds were formed under similar conditions. It is assumed that the coats were formed on a significant part of the formed diamonds under mantle conditions, and their etching occurred at the hypogenic stage of the development of the kimberlite body.

Keywords: diamond, IR spectroscopy, Snap Lake, lithospheric mantle, coated diamonds, green color