

18. Hanes A., Forest R.C. Empirical garnet-muscovite geothermometry in low-grade metapelites, Selwyn Range (Canadian Rockies) // *J. Metamorphic Geol.* -1988. -V.6, -№6. -P.297-309.
19. Krogh E.J., Raheim A. Temperature and pressure dependence of Fe-Mg partitioning between garnet and phengite, with particular reference to eclogite // *Contrib. Mineral and Petrol.* -1978. -V.66. -P.75-80.
20. Аранович Л.Я., Подлесский К.В. Гранат-плагиоклазовый геобарометр // *Докл. АН СССР.* -1980. -Т.251, №5. -С.1216-1219.
21. Hoisch T.D. A muscovite-biotite geothermometer // *Am. Mineral.* -V.74, №5/6. -P.565-572.

УДК 549.221(571.56)

МИНЕРАЛОГИЯ И НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА АЛМАЗОВ V И VII РАЗНОВИДНОСТЕЙ (ПО КЛАССИФИКАЦИИ Ю.Л.ОРЛОВА)

В.П.Афанасьев*, **А.П.Елисеев***, **В.А.Надолинный****, **Н.Н.Зинчук*****,
В.И.Коптиль***, **Г.М.Рылов***, **А.А.Томиленко***, **С.В.Горяйнов***, **О.П.Юрьева****,
В.М.Сонин*, **А.И.Чепуров***

* *Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН, Новосибирск;*

** *Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск;*

*** *АК "АЛРОСА", Якутское научно-исследовательское геологоразведочное предприятие ЦНИГРИ, Мирный, Республика Саха*

В результате минералогического изучения алмазов V и VII разновидностей по классификации Ю.Л.Орлова установлено, что они представляют собой единую генетическую группу с специфическими свойствами. В морфологическом плане они образуют ряд от октаэдра до ромбододекаэдроида; для внутреннего строения характерна обильная внутренняя трещиноватость как результат хрупкой релаксации внутренних напряжений; типичной чертой являются шрамы травления, которые развиваются по трещинам, выходящим на поверхность. Лауэграммы показывают несовершенную структуру с признаками частичной релаксации упругих напряжений в форме полигонизации и рекристаллизации; рентгеновские топограммы фиксируют макроблоковое и волокнистое строение без выраженных секторов роста, ростовая зональность отсутствует. Фото-, рентгено- и катодолюминесценция крайне слабые или не фиксируются. ИК-спектроскопия показывает высокую примесь азота в форме А (до 700-800ppm) и В1 формы (до 230ppm); донорный азот (форма С) по данным ЭПР находится в остаточной концентрации (менее 50ppm). Высокая примесь азота в форме А обуславливает тушение люминесценции. В алмазах обнаружены флюидные включения, выполненные, по данным криометрии, азотом, углекислотой и углеводородами; темные включения, по данным КРС, выполнены аморфным и кристаллическим графитом. Твердые минеральные включения не обнаружены. Алмазы имеют очень низкую плотность (3,500 - 3,508 г/см³) и весьма облегченный изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C} = -19\text{--}25\text{‰}$). По результатам исследований предпринята попытка реконструировать некоторые черты онтогенеза данных алмазов.

Введение

Классификация алмазов на разновидности, разработанная Ю.Л.Орловым [1,2,3], широко используется в России при минералогических исследованиях алмазов и в геологоразведочной практике, наряду с кристалломорфологической классификацией З.В.Бартошинского [4]. Однако хотя монография Ю.Л.Орлова «Минералогия алмаза» [2] была переведена на английский язык [5], за границей эта классификация не нашла широкого распространения. Дж.Харрис отмечает, что Ю.Л.Орлов, подчеркивая важность различных признаков, по которым выделяются разновидности, приводит слишком мало сведений о них [6]. Недостаточно также информации о распространенности выделенных разновидностей. Соглашаясь с этим мнением, мы, тем не менее, не вправе отрицать рациональный смысл классификации Ю.Л.Орлова и ее высокую информативность в отношении некоторых аспектов генезиса алмазов.

В этом отношении важно понять истоки и концептуальный базис данной классификации.

В монографии Ю.Л.Орлова «Морфология алмаза» (1963 г.) [7] еще отсутствуют какие-либо попытки классификации алмазов. Отсутствуют и описания некоторых их экзотических разновидностей, в том числе позднее выделенных V и VII. Классификация в полном виде впервые была опубликована в 1965 г. в сборнике «Новые данные о минералах СССР» (Труды минералогического музея им. А.Е.Ферсмана) [1], причем в следующей статье этого сборника (в соавторстве с Б.И.Прокопчуком) [8] эта классификация уже применена на практике для характеристики коллекции из 7000 кристаллов алмазов из россыпи реки Моторчуна на севере Якутской алмазоносной провинции.

Касаясь своей классификации, Ю.Л.Орлов отмечает, что «... среди алмазов встречаются визуально хорошо различимые между собой разновидности кристаллов, которые отличаются формой рос-

та, внутренним строением (текстурой) и характером примесных центров, обуславливающих определенный комплекс свойств» [2]. Поэтому можно полагать, что толчком к разработке классификации послужило изучение алмазов реки Моторчуна, среди которых он увидел «визуально хорошо различимые разновидности», в частности II, V, VII. Добавление к ним разновидностей алмазов, характерных для кимберлитов, а также известных в других регионах (карбонадо, балласы) позволило ему практически исчерпать известное на то время разнообразие алмазов. Позднее была добавлена еще лишь одна разновидность – XI, обнаруженная в 1969 г. в северных россыпях и названная «якутитом» [9]. Эта разновидность надежно идентифицируется с алмазами Попигайской астроблемы и представляет собой продукты дальнего закратерного выброса в момент импактного события [10].

Как видно из характеристики разновидностей [1,2,3], в основу их выделения положены главным образом визуальные признаки. Распространенность разновидностей описана крайне скупо, не указан материал, на основе которого они выделены. Фактически для разделения полигенных ассоциаций алмазов на разновидности требуется огромный опыт работы, на основе которого минералог интуитивно начинает различать однородные группы алмазов. Опираясь лишь на описания по Ю.Л.Орлову выделить их весьма затруднительно. Кроме того, некоторые разновидности являются полигенными; в первую очередь это касается I разновидности, в которую входят алмазы и эклогитовых, и ультраосновных парагенезисов, имеющие широкие вариации изотопного состава углерода, различающиеся по концентрации и набору примесных центров. И все же, несмотря на недостатки классификации Ю.Л.Орлова, ее концептуальный базис – положение о существовании генетически различающихся разновидностей алмазов – представляется нам весьма информативным как в плане генетической минералогии, так и для геологоразведки. Проблема в том, что отсутствуют детальные минералогические паспорта разновидностей, позволяющие надежно их выделять. Имеются примеры ошибочной, по нашему мнению, диагностики на основе лишь визуальных признаков, например в работе [11], где описаны алмазы “V” разновидности (к сожалению, не указан их источник), данные по которым диаметрально расходятся с нашими, приведенными ниже.

Данный анализ классификации Ю.Л.Орлова не является самоцелью, его назначение – разобраться, на каком материале были выделены те или иные разновидности, чтобы на том же материале выработать их минералогические паспорта. Анализ показывает, что ряд разновидностей, в частности II, V, VII, были выделены на материале северных россыпей и именно их алмазы должны служить материалом для паспортизации.

Выбор алмазов V и VII разновидностей в качестве объектов данного исследования обусловлен

рядом причин. Во-первых, эти алмазы широко распространены не только в россыпи реки Моторчуна, где их доля составляет соответственно 37% и 19-20% [8], но и во всех северных россыпях; в частности, в богатейшей россыпи реки Эбелях, где функционирует прииск Анабар, их совокупная доля составляет 50% [12]. Во-вторых, алмазы данного типа отсутствуют в известных на Сибирской платформе кимберлитовых телах, следовательно, возникает проблема их коренных источников, а тяготение ареала их распространения к выступам докембрийского фундамента (Анабарскому щиту, Оленекскому, Уджинскому поднятиям), экстремально высокая степень износа, недостижимая в фанерозойских условиях формирования россыпей, дают основание предполагать докембрийский возраст их источников [13]. Пока за рамками исследований остаются алмазы II разновидности, также происходящие предположительно из докембрийских источников, но резко отличающиеся по типоморфизму от алмазов V и VII разновидностей, и группа скрытоламинарных ромбододекаэдров «уральского» или «бразильского» типа, относимых к I разновидности, для которых характерно наличие «признаков древности» [14], свидетельствующих о докембрийском возрасте их источников. Изучение этих разновидностей необходимо не только в развитие классификации Ю.Л.Орлова, но и в целом для решения проблемы докембрийской алмазности Сибирской платформы.

Объекты и методы исследований

Для исследования из продукции прииска Анабар были выбраны 50 кристаллов VII разновидности и 7 кристаллов V разновидности. Алмазы были выбраны из более чем 4000 кристаллов и являются типичными представителями данных разновидностей. Их размер колеблется в пределах 3-6 мм, вес 35-95 мг, кристаллы V разновидности уступают по размерам кристаллам VII разновидности. Следует отметить, что для алмазов данной разновидности в россыпях характерны повышенная крупность и, соответственно, повышенный средний вес; практически отсутствуют кристаллы размером менее 1 мм. Критериями отбора были: габитус (от октаэдров с притупленными ребрами и вершинами до округлых ромбододекаэдров), степень механического износа (от практического его отсутствия до максимальной степени – овализованных кристаллов без признаков огранки), характер внутреннего строения (различное качество и особенности распределения темных включений), разнообразие гранной морфологии, фотолюминесценции, регистрируемой визуально при возбуждении ртутной лампой. Алмазы изучались широким комплексом методов, включающем морфологические, структурные и физические исследования, а также изучение флюидных включений.

Исследования субструктуры кристаллов проводились с помощью рентгеновских дифракционных методов – съемки лауэграмм и топограмм.

Съемка лауэграмм осуществлялась на рентгеновских аппаратах с Mo- и Ag-излучениями. Для наибольшего линейного и углового разрешения дифракционной картины применялись рентгеновские трубки типа БСВ-22 и БСВ-25 с размером источников излучения 0,4 и 0,1 мм соответственно.

Внутреннее строение кристаллов изучалось с помощью рентгеновских проекционных топограмм, снятых по методу Ланга [15] на аппарате ДТС-1 с использованием MoK_α -излучения в рефлексах 111, 220, 311, причем для получения более полной информации топограммы снимались в нескольких эквивалентных рефлексах.

Фотолюминесценция алмазов изучалась визуально и инструментально. Для визуального наблюдения люминесценция возбуждалась с помощью ртутной лампы свечением в области 313 нм. Спектры фотолюминесценции снимались при 80°К на установке, собранной на основе дифракционного спектрометра ДФС-24, возбуждение люминесценции осуществлялось ртутными линиями лампы ДРТ-230, выделенными с помощью стеклянных светофильтров марки УФС.

Спектры пропускания в УФ-видимой - ближней ИК области спектра (диапазон 200-1000 мкм) регистрировались при 80 и 300°К. Измерения проводились на автоматизированной установке на базе монохроматора МДР-2 со сменными дифракционными решетками и набором ламповых источников (дейтериевая лампа 25 Вт и лампа накаливания 300 Вт) и фотоумножителей (ФЭУ-100 и охлаждаемый ФЭУ-83), перекрывающих указанную спектральную область. Для съемки спектров кристаллы запечатывались в индиевую пластинку.

Спектры пропускания в ИК области спектра снимались на ИК Фурье-спектрометре Bruker IFS 113 с использованием ИК микроскопа в диапазоне 650-4000 см^{-1} . Обычно сигнал накапливался в течение 100 проходов (сканов). Было просмотрено несколько десятков кристаллов V и VII разновидностей. Измерения проводились на необработанных кристаллах, впечатанных в индиевую фольгу. Диаметр пучка составлял 400 микрон. При размерах кристалла более 1,5 мм в сечении имело место полное поглощение излучения в области однофононного поглощения 1100-1300 см^{-1} . Для определения коэффициента поглощения использовался метод внутреннего стандарта, при котором значение коэффициента поглощения, полученное в точке 1995 см^{-1} (поглощение решетки алмаза) принималось равным 12,3 см^{-1} [16]. Более детальные исследования проведены на специально подготовленной из кристалла VII разновидности пластинки толщиной 0,4 мм, для которой проведены две серии измерений: одна – вдоль линии, соединяющей две точки на периферии кристалла (линия 1, семь точек), вторая – на линии,

направленной от центра кристалла к периферии (пять точек) (см. рис.12).

Для определения характера темных включений в алмазах использован метод комбинационного рассеяния света (рамановская спектроскопия). Спектры получены на рамановском спектрометре DILOR OMARS 89 (Франция) с 1100x330 канальным ССД-детектором Princeton Instruments (США) при 300°К с 2w аргоновым лазером в качестве источника излучения. Спектры регистрировались с микрообластей диаметром 5 микрон, измерения проводились на пластинках алмазов VII разновидности. Спектры получены с нескольких точек, соответствующих прозрачным, бесцветным зонам и темным зонам, причем в последнем случае микроскоп фокусировался специально на темную зону (включение). Регистрация спектров осуществлялась в несколько проходов в диапазоне от 200 см^{-1} до 1700 см^{-1} (первый порядок по отношению к спектру алмаза) и в диапазоне 2200-2800 см^{-1} (второй порядок).

Спектры ЭПР снимались на спектрометре E-109 фирмы Varian в X-диапазоне частот при температуре 300°К.

Криометрические исследования флюидных включений осуществлялись на полированных пластинках алмазов VII разновидности. Критерием подбора алмазов для исследования служила повышенная дефектность внутренних зон кристаллов. Отмечена широкая распространенность флюидных включений, однако лишь немногие кристаллы с наиболее крупными включениями пригодны для исследований. Криоскопические исследования проводились в криокамерах конструкции Л.Ш.Базарова [17] и Н.Ю.Осоргина и А.А.Томиленко [18].

Кроме того, для обсуждения результатов нами привлекались опубликованные данные по изотопному составу углерода алмазов V и VII разновидностей [19], их плотности [8].

Результаты исследований

Морфология алмазов

По габитусу кристаллы V разновидности формируют ряд от октаэдров через комбинационные формы октаэдр+ромбододекаэдроид до кривогранного ромбододекаэдроида (рис.1). Кристаллы октаэдрического габитуса всегда имеют округленные ребра и вершины и сложно скульптурированную поверхность граней октаэдра, основным элементом которой являются обратнопараллельные треугольные впадины (рис.2). Впадины имеют разный размер, наползают друг на друга, крупные впадины осложнены сериями более мелких, хаотически расположенных. Открываясь на ребрах, крупные треугольные впадины образуют параллельношестоватый, ступенчатый рельеф с округлыми торцами ступеней; открываясь в сторону вершин октаэдра впадины образуют крупночерепачатый рельеф (рис.3). В огранении впадин, включая их дно, отсутствуют плоские элементы, все они в той или иной мере ок-

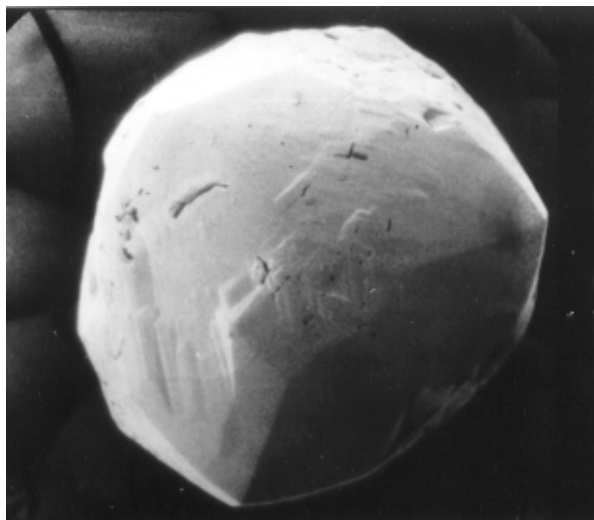


Рис.1. Алмаз V разновидности ромбододекаэдрического габитуса. Увел. 22х.

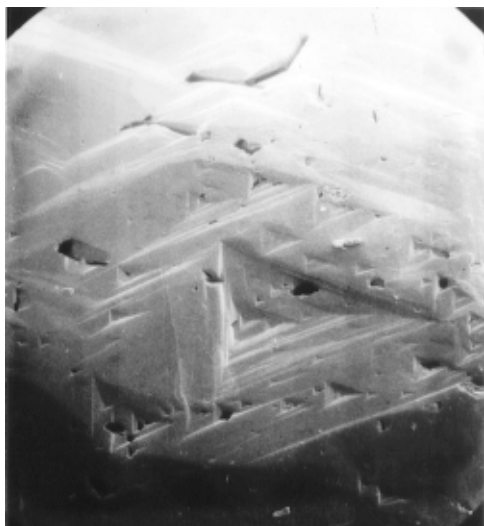


Рис.2. Система обратнопараллельных треугольных впадин на реликте грани октаэдра (тот же кристалл). Увел.78х.



Рис.3. Крупночерепитчатый, ступенчатый рельеф поверхности алмаза V разновидности. Увел. 100х.

руглены и отклоняются от положения октаэдра. В целом микрорельеф граней октаэдра имеет весьма хаотичный характер благодаря интенсивному развитию скульптур травления разного масштаба, в первую очередь, обратнопараллельных треугольных впадин.

У кристаллов комбинационной морфологии реликты граней октаэдра имеют морфологию, аналогичную описанной выше. Однако в строении обширных кривогранных поверхностей, замещающих ребра и вершины октаэдра, намечаются некоторые специфические особенности. На большом количестве образцов можно заметить, что у некоторых кристаллов эти поверхности более гладкие, лишены контрастного рельефа по сравнению с реликтами граней октаэдра. Такие кристаллы имеют как бы зональное по структуре строение: высокодефектная с контрастным рельефом травления оболочка октаэдра и менее дефектная, с менее контрастным рельефом травления ядро, вскрываемое при преимущественном протравливании ребер и вершин октаэдра. На этот факт как типичный особенно обращал внимание Ю.Л.Орлов при характеристике алмазов V разновидности [2,3], обосновывая тем самым происхождение округлых форм алмазов в процессе природного травления. Однако такая четкая зональность отмечается не у всех кристаллов, чаще искривленные поверхности ромбододекаэдроидов также грубо скульптурированы, их рельеф выводится из обратнопараллельных треугольных впадин на октаэдре, как описано выше. Это связано, видимо, с большой мощностью внешней оболочки; возможно, она может занимать весь объем кристалла. Из-за грубой скульптурированности гранный шов, преломляющий по короткой диагонали искривленную поверхность на месте ромбододекаэдра, плохо выражен, очень извилист, теряется среди крупных элементов рельефа.

Ромбододекаэдроиды V разновидности алмазов редко имеют гладкую поверхность. Для них можно выделить два типа гранной морфологии: один - грубоскульптурированный, параллельношестоватый, округлоступенчатый со ступенями, ориентированными вдоль длинной диагонали поверхностей ромбододекаэдра, грубочерепитчатый вблизи вершины; другой - блоковый рельеф, представляющий собой пологие изометричные холмики и характерный для протравленных внутренних менее дефектных частей кристалла. Однако вследствие того, что внешняя более дефектная зона кристаллов имеет разную и часто переменную мощность, на одном кристалле может наблюдаться сочетание обоих типов рельефа, создающее весьма сложную гранную морфологию. Этим ромбододекаэдроиды V разновидности резко отличаются от ромбододекаэдроидов I разновидности уральского или бразильского типа, которые имеют значительно более гладкую поверхность и хорошо оформленные вершины, ребра и гранный шов.

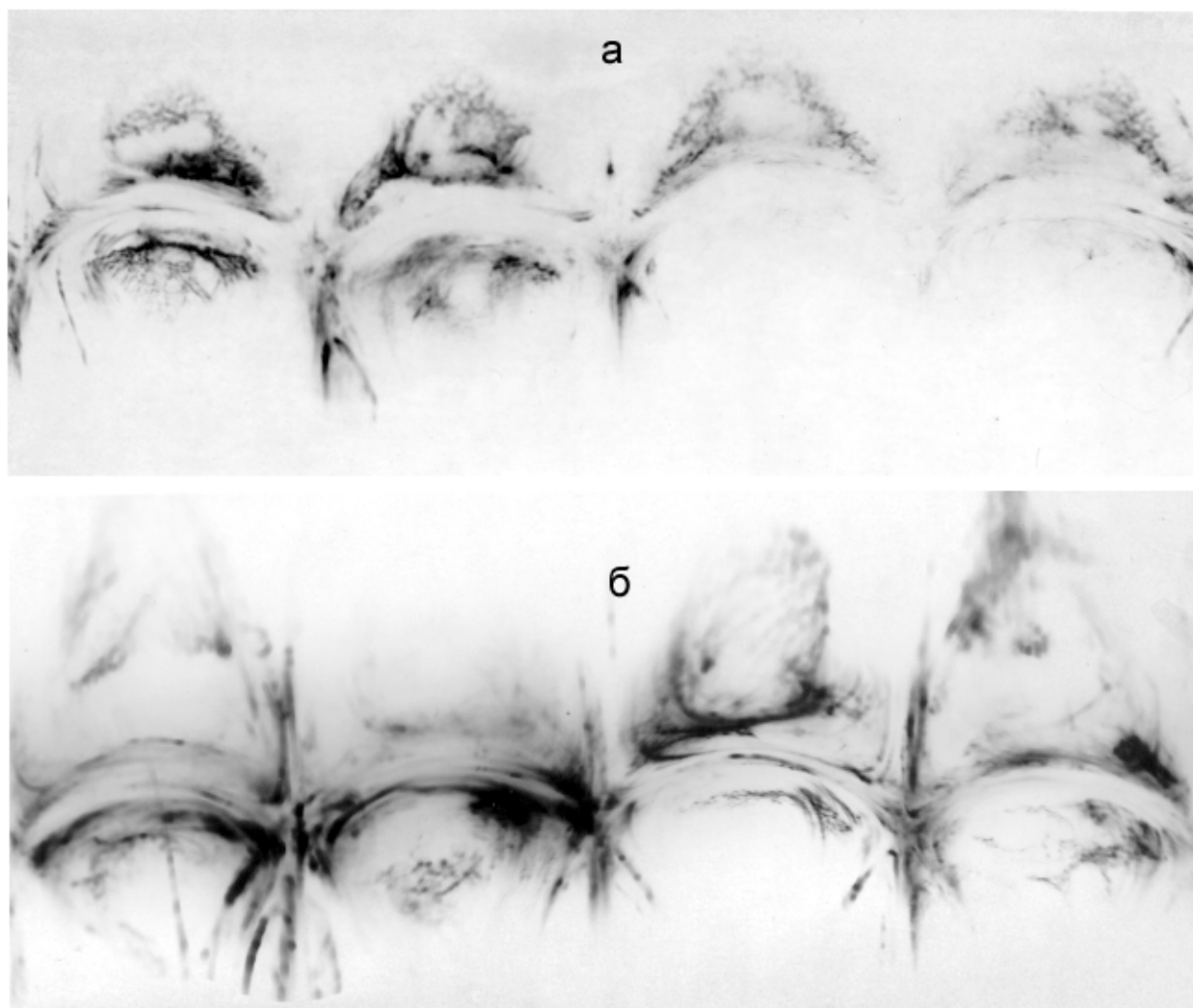


Рис.4. Фотограммы кристаллов V разновидности: а - кристалл комбинационной формы "октаэдр + ромбододекаэдр"; б - кристалл ромбододекаэдрического габитуса.

Для детального исследования геометрии скульптур алмазов V разновидности были проведены фотогониометрические исследования. На рис.4 показаны фотограммы кристалла комбинационной морфологии и ромбододекаэдроид. Хотя у кристалла комбинационной формы (рис.4,а) имеются обширные реликты граней октаэдра, единичный точечный сигнал октаэдра на фотограмме отсутствует, на его месте – сложное световое поле с отдельными более яркими сигналами, соответствующими формам $\{hhk\}$, $\{hkk\}$, незначительно отклоняющимися от положения октаэдра; эти сигналы формируются отражениями от вогнутых днщ треугольных впадин. Соседние октаэдрические позиции соединяются пучками световых лучей с отдельными более яркими сигналами в их пределах. Центральный луч, прослеживающийся слабо и фрагментарно, соответствует геометрическому месту тригонтриоктаэдров и формируется округленными бортами обратнопараллельных треугольных впадин. Остальные лучи соответствуют гексоктаэдрам и формируют размытое основание световых треугольников от округлых поверхностей ромбододекаэдр-

роида, в их формирование вносят вклад отражения от стенок треугольных впадин на гранях октаэдра, что свидетельствует об искривленности контуров тригонов. Кроме того, хорошо проявлены лучи тетрагонтриоктаэдров, которые протягиваются от местоположения октаэдра в сторону куба. Изучение элементов рельефа, формирующих эти лучи, показало, что ими являются притупления вершин тригонов, т.е. фактически обратный тригон имеет комбинацию с прямым, слабее выраженным. Световые треугольники от искривленных поверхностей ромбододекаэдроид имеют фрагментарные, но достаточно яркие контуры и слабо засвеченную центральную часть, засвет имеет сетчатое, пятнистое строение и отражает блоковое строение криволинейных поверхностей. В целом световая картина кристалла весьма сложная и показывает неравномерное развитие различных элементов морфологии.

Световая картина от ромбододекаэдроид (рис.4,б) представляет собой сочетание световых треугольников, имеющих пятнисто-сетчатое строение со слабо засвеченной центральной частью. Угловое расстояние между основаниями треугольни-

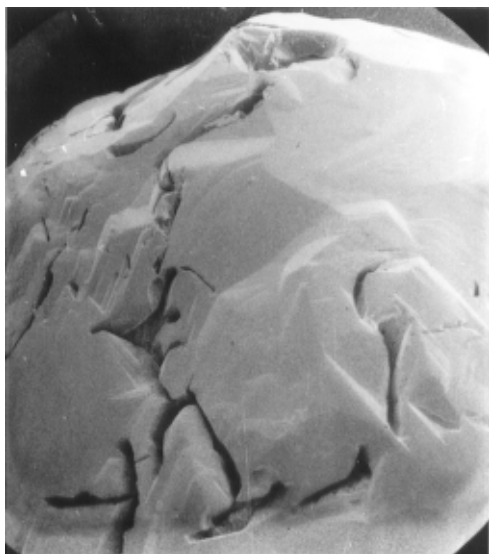


Рис.5. Шрамы на алмазе V разновидности. Увел. 55х.

ков достаточно большое, что свидетельствует о значительном преломлении поверхностей ромбододекаэдра на гранном шве, хотя, как отмечено выше, гранный шов как самостоятельный элемент морфологии выражен плохо и фактически скрыт среди элементов рельефа. Вместе с тем, на фотографии фиксируются лучи тригонтриоктаэдров и тетрагонтриоктаэдров, которые сформированы элементами округлоступенчатого и грубочерепитчатого рельефа, фрагментарно развитого на кристалле. Пятнисто-сетчатое строение световых треугольников обусловлено блоковым рельефом на искривленных поверхностях.

Важной чертой внешней морфологии всех кристаллов V разновидности являются шрамы. Они имеют разные размеры, глубину, ориентировка шрамов произвольная, контуры искривленные (рис.5). В полированных пластинах видно, что шрамы в глубине сужаются и переходят в тончайшие трещины. Обычно шрамы многочисленны, часто ветвятся. Происхождение шрамов связано с протравливанием тончайших трещин, выходящих на поверхность. Микротрещиноватость является, в свою очередь, характерным атрибутом внутреннего строения кристаллов. Трещины имеют разные размеры, форму, ориентировку и выполнены черным веществом (как показывает КР-спектроскопия графитом и аморфным углеродом). Обильная внутренняя трещиноватость с графитом является одним из важнейшим визуальных диагностических признаков алмазов V разновидности. Распределение микротрещин внутри кристаллов различное: они могут быть равномерно распределены в объеме, могут концентрироваться в центральной части либо облаками в разных его частях, но наиболее характерно их тяготение к поверхностной зоне вблизи выходов осей третьего порядка

В пластинках видно, что алмазы V разновидности бесцветны. Серый до черного цвет им придает микротрещины с графитом, они же определяют и

степень прозрачности. Часто алмазы имеют желтый нацвет, который обусловлен ожелезнением их поверхности в экзогенных условиях. Не отмечена желтая, зеленая, дымчато-коричневая, лиловая и другая окраска в объеме кристаллов, характерная для других разновидностей алмазов, отсутствуют зеленые или бурые пятна пигментации.

Установлено полное отсутствие на алмазах V разновидности визуально наблюдаемых на поверхности полос пластической деформации и связанных с ними элементов рельефа в форме цепочек обратных тригонов на гранях октаэдра и шагреневого рельефа на поверхностях ромбододекаэдроид.

Изучение алмазов V разновидности в поляризованном свете показывает наличие у них сильного аномального двупреломления; в пластинках наблюдается пятнистая интерференционная картина в серых, желтовато-серых тонах. Такая картина интерференции свидетельствует о высокой степени напряженности кристаллической структуры, связанной с собственными внутренними напряжениями, равномерно распределенными в объеме.

Травление пластинки алмаза V разновидности в расплаве КОН в нейтральной атмосфере при температуре 600°C в течение 2 часов не выявило никакой зональности, пластинка лишь покрылась пологими изометричными ямками травления, равномерно распределенными по ее поверхности. Тонкая концентрическая зональность или иные формы внутренней неоднородности, вскрываемые травлением на алмазах других разновидностей [20], в данном случае не наблюдаются.

Таким образом, алмазы V разновидности обладают рядом специфических черт внешней и внутренней морфологии, отличающих их от алмазов других разновидностей, причем имеют значение не только те признаки, которые в наличии у данных алмазов, но и те, которые отсутствуют в сравнении с другими алмазами. В первую очередь это отсутствие полос пластической деформации, окраски и тонкой зональности, выявляемой структурным травлением.

Алмазы VII разновидности могут быть охарактеризованы как сростки кристаллов, по внутренней и внешней морфологии соответствующие алмазам V разновидности. Сростки обычно состоят из 2-5 крупных, произвольно ориентированных индивидов, осложненных различным количеством мелких вростков, клиньев между крупными субиндивидами; характерны гантелеобразные формы (рис. 6). Интересно, что ни для V, ни для VII разновидностей ни разу не отмечались двойники по шпинелевому закону или циклические двойники. Шрамы развиваются не только по субиндивидам, но и по контактам между ними. В морфологии субиндивидов доминирует кривогранный ромбододекаэдроид, однако нередки реликты грубоскульптурованных граней октаэдра. Как и алмазы V разновидности, данные алмазы имеют обильную внутреннюю трещиноватость, графитизацию, а также флюидные включения в связи с внутренними трещинами. Вероятно, флюидные

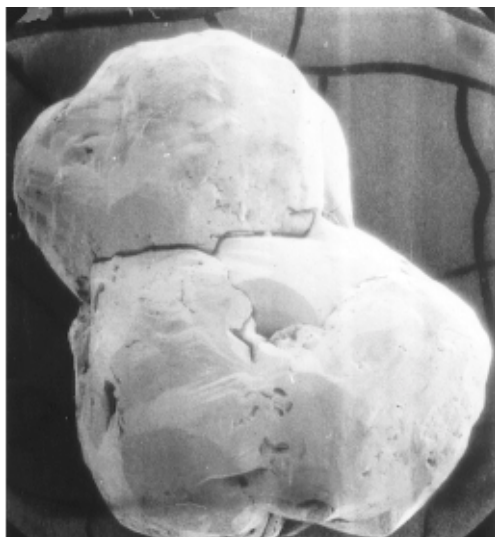


Рис.6. Алмаз VII разновидности. Увел. 18х.

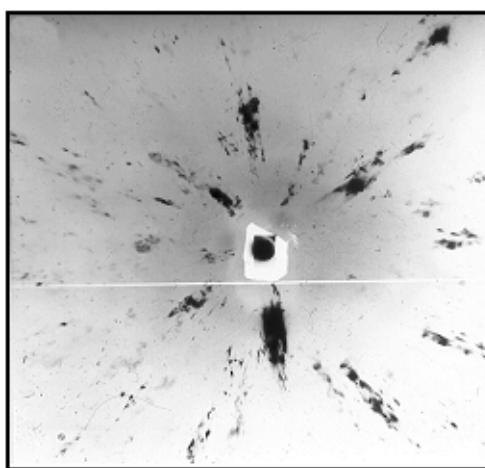


Рис.7. Лауэграмма алмаза VII разновидности.

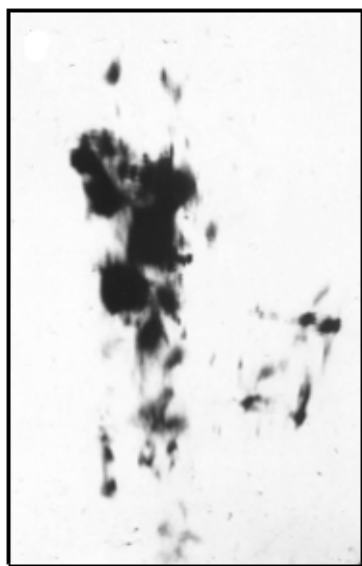


Рис.8. Увеличенные лауэпятна алмаза VII разновидности с характерными дифракционными эффектами, свойственными деформированной и частично отоженной структуре алмаза.

включения имеются и в алмазах V разновидности, однако их весьма сложно обнаружить. Пластинки, вырезанные из кристаллов VII разновидности, показывают ту же картину аномального двупреломления и другие особенности, что и алмазы V разновидности. Желтоватый оттенок также связан с экзогенным ожелезнением с поверхности и по шрамам.

Можно констатировать, что субиндивиды алмазов VII разновидности соответствуют по особенностям внешней морфологии и внутреннего строения алмазам V разновидности; по всей видимости, алмазы VII разновидности являются сростками алмазов V разновидности.

Анализ лауэграмм

Лауэграммы сняты с 8 алмазов VII разновидности и 5 алмазов V разновидности и имеют как общие особенности, так и индивидуальные черты. На рисунке 7 показана лауэграмма, типичная для алмазов VII разновидности. Макроскопически он представляет собой сросток двух изометричных произвольно ориентированных друг по отношению к другу кристаллов, возможно с вростками клиньев другой ориентации между ними. Лауэграмма снималась с одного субиндивида, другой экранировался свинцовой фольгой. Характерными ее особенностями являются: 1 – астеризм, фрагментация, диффузное строение лауэпятен; 2 – полосчатость в виде субпараллельных эквидистантно расположенных линий в пределах фрагментов лауэпятен; 3 – мелкие, четкие лауэпятна, сгруппированные или рассеянные по площади лауэграммы. Эти эффекты хорошо изучены на кристаллах разных минералов и описаны в большом количестве публикаций (см., например, [21,22,23,24,25,26,27]).

Астеризм, т.е. вытянутость лауэпятен, фрагментация, диффузные хвосты крупных пятен, особенно четко видные на рис.8, показывающем в увеличенном виде отдельные лауэпятна, свидетельствуют о высокой степени дефектности, блоковом строении кристаллической решетки алмазов с разориентировкой блоков в десятки градусов.

Полосчатость фрагментов лауэпятен (рис.9) отмечается на всех изученных алмазах VII разновидности. Этот эффект, по мнению ряда исследователей, свидетельствует о процессе полигонизации деформированной структуры алмаза [28]. Термодинамически процесс полигонизации направлен на снижение избыточной упругой энергии, связанной с деформацией кристаллической решетки и выражается в перераспределении хаотично расположенных дислокаций в плоские скопления («стенки», «лес дислокаций» и т.д.) – малоугловые субграницы, в результате чего деформированный объем кристалла фрагментируется на блоки, в значительной мере свободные от деформаций и слабо разориентированные между собой [29]. По лауэграммам видно, что полигонизация охватывает не весь объем, а, видимо, наиболее дефектные блоки с максимальным уровнем избыточной упругой энергии.

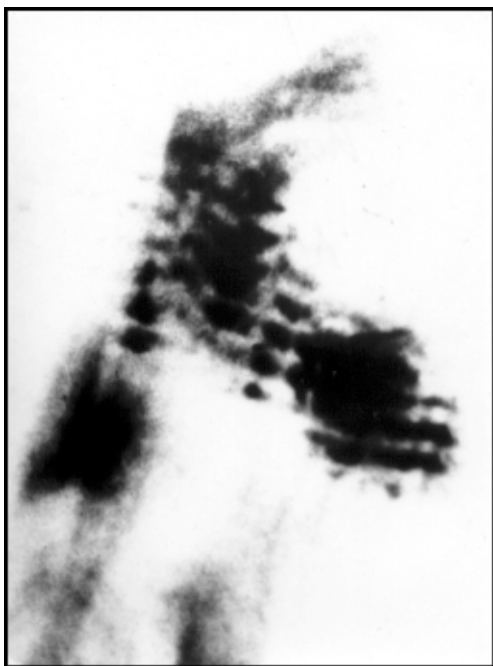


Рис.9. Увеличенный фрагмент лауэплатна с полосчатостью, свидетельствующей о полигонизации структуры.

Мелкие, контрастные лауэплатна, расположенные без видимых закономерностей на лауэграммах всех изученных кристаллов (рис.7), свидетельствуют о том, что небольшие объемы кристаллов были рекристаллизованы. Рекристаллизация является следующим шагом после полигонизации в направлении снижения избыточной упругой энергии деформации кристаллической решетки. В процессе рекристаллизации продолжение перераспределения дислокаций, начатое на этапе полигонизации, приводит к практически полному очищению небольших объемов деформированных кристаллов от дефектов структуры, между этими блоками формируются большеугловые границы, которые уже не описываются через совокупность отдельных дислокаций, как малоугловые [29]. Итогом рекристаллизации является превращение сильно деформированного монокристалла в агрегат практически бездефектных произвольно ориентированных, изометричных, близких по размерам блоков, по конфигурации приближающихся к «ячейке Коксетера» [30]. Отдельные блоки с недеформированной структурой дают на лауэграммах мелкие, хаотично расположенные рефлексы высокого качества; именно такие рефлексы наблюдаются на лауэграммах изученных кристаллов. Как и полигонизация, рекристаллизация развита на локальных объемах кристаллов, видимо имевших наиболее высокий уровень деформации, тогда как основной объем кристаллов остается не затронутым полигонизацией и рекристаллизацией.

Процессы рекристаллизации детально изучены нами на примере пикроильменита – индикаторного минерала кимберлитов, который, благодаря лабильности своей структуры, ярко демонстрирует все стадии структурных преобразований – от сильно деформированного монокристалла, через кристалл

комбинированного строения (сочетание рекристаллизованного блока, являющегося агрегатом малодефектных зерен, и реликтового блока монокристалльного строения с деформированной решеткой), до равновесного агрегата практически бездефектных зерен [31]. Изученные алмазы занимают место внутри этого морфогенетического ряда, т.к. процесс рекристаллизации уже начался, но имеет небольшие масштабы. Необходимо отметить, что полигонизация и рекристаллизация – явления достаточно редко наблюдаемые на алмазах, благодаря их консервативной структуре.

Указанные особенности являются общими для алмазов VII разновидности; различия между отдельными кристаллами заключаются в степени проявления этих особенностей.

Лауэграммы кристаллов V разновидности показывают те же основные особенности кристаллической решетки, что и кристаллы VII разновидности. Наблюдается астеризм, полосчатость лауэплатна, контрастные мелкие рефлексы от небольших рекристаллизованных блоков. Основное различие с кристаллами VII разновидности заключается в том, что лауэграммы последних представляют собой суперпозицию нескольких лауэграмм от значительно разориентированных блоков, даже если съемка велась с одного субиндивида сростка, тогда как лауэграммы кристаллов V разновидности в большей мере соответствуют монокристаллам.

Рентгеновская проекционная топография

Всего нами сняты 4 топограммы кристаллов VII разновидности и 6 топограмм V разновидности. В связи с тем, что кристаллы состоят из существенно разориентированных блоков, проекционную топограмму возможно получить от одного большого или малого блока, для которого выполняется условие дифракции. Если блоки разориентированы менее, чем угол расходимости пучка рентгеновского излучения, или разориентация не в плоскости дифракции, удастся получить топограмму от большого объема кристалла.

Характерные топограммы кристаллов VII и V разновидностей приведены на рис.10,11. Несмотря на «выпадение» изображения от некоторых блоков вследствие разориентации, общий вид топограмм обеих разновидностей кристаллов ясно показывает их радиально-лучистое, «волоконистое» строение. Алмазы с такого типа строением неоднократно описаны в литературе (см., например, [32,33]). Конфигурация ростовых дефектов показывает, что рост алмазов происходил из единого центра. Линии «волокон» имеют извилистые очертания. Такой контраст на топограммах может происходить от плотных пучков дислокаций, распространяющихся от центра к периферии. В данном случае яркость изображения дислокационных пучков должна зависеть от соотношения направлений двух векторов – вектора распространения дислокаций p и вектора дифракции q . Поэтому дополнительные эксперименты

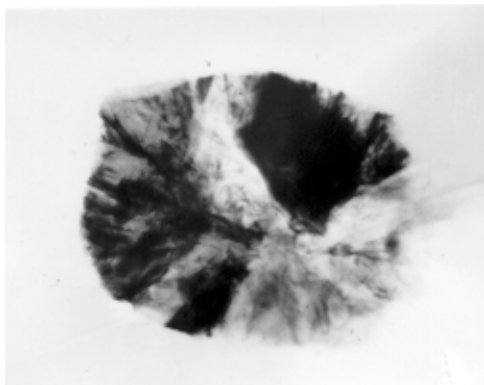


Рис.10. Рентгеновская проекционная топограмма крупного субиндивида алмаза VII разновидности; отражение 111. Увел. 20х.

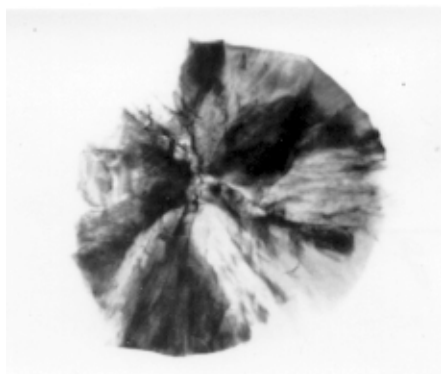


Рис.11. Рентгеновская проекционная топограмма алмаза V разновидности ромбододекаэдрического габитуса; отражение 111. Увел.20х.

проведены для изучения природы контраста дислокационных волокон. Съемка топограмм осуществлялась с изменением направления вектора дифракции в пределах 20 угловых минут, при этом изображение одних волокон исчезало, других – появлялось. Следовательно, яркость изображения отдельных «волокон» зависит от ориентировки вектора дифракции, что указывает на их разориентировку между собой на угол от нескольких минут до десятков минут относительно направления их распространения при размерах «волокон» в поперечнике от нескольких микрон до десятков микрон.

Отсутствие изображения от достаточно обширных областей кристаллов связано со значительной разориентацией крупных блоков, обусловленной фрагментацией кристаллов, отмечаемой на лауэграммах. Весьма важным результатом исследований является то, что алмазы и V и VII разновидности дают совершенно аналогичные топограммы, что указывает на общность условий их роста.

Особенности люминесценции

В технологии обогащения алмазосодержащих концентратов люминесцентные методы, в первую очередь рентгенолюминесценция, играют ведущую роль. Поэтому уже в 60-е годы при изучении северных россыпей было отмечено, что алмазы V и VII

разновидностей не люминесцируют и уходят в «хвосты». Они начали извлекаться в массовом количестве лишь при применении жировой сепарации, основанной на жирophilности поверхности алмазов. Поэтому первоочередное внимание было обращено на люминесценцию этих алмазов. Наши исследования подтвердили, что ни при возбуждении рентгеновским излучением, ни при возбуждении электронами (катодолюминесценция) свечение практически не наблюдается. При просмотре в ультрафиолетовом свете более 4000 кристаллов V и VII разновидностей, из которых выбиралась коллекция для детального изучения, очень слабое, белесое с розоватым оттенком свечение отмечалось не более чем у 8-10% алмазов, причем, это были преимущественно расколотые, поврежденные кристаллы.

В исследованной специально выбранной коллекции алмазов V и VII разновидностей слабое свечение неопределенного цвета наблюдалось у 20 кристаллов, у остальных – слабое белесое, белесо-желтоватое свечение с розовым оттенком. Спектры фотолюминесценции при 80°K удалось зарегистрировать для 10 образцов на установке, описанной выше. Все полученные спектры были однотипны и представляли собой широкую полосу с максимумом в области 475-480 нм со следами структуры от характерной для алмазов электронно-колебательной серии N3, ответственной за голубое свечение. В некоторых случаях спектр был представлен практически бесструктурной полосой, простирающейся до 650 нм.

Результаты исследований показывают, что кристаллы V и VII разновидностей имеют мощные механизмы тушения люминесценции, независимо от характера ее возбуждения.

Спектры пропускания в УФ-видимой – ближней ИК области

Изученные кристаллы V (7 кристаллов) и VII (22 кристалла) разновидностей оказались идентичными по спектрам пропускания и характеризуются совместно. Поскольку кристаллы практически не окрашены, основные особенности в спектрах пропускания сосредоточены в коротковолновой части спектра. При 300°K и особенно при 80°K хорошо видна тонкая структура в виде бесфонной линии при 415,2 нм и широкой структурированной полосы с максимумом 380 нм, которая является результатом взаимодействия с фонами (энергии основных из них составляют 93 и 165 мэВ). Интенсивность поглощения составляет около 1,2 см⁻¹ для 380 нм и 2,5 см⁻¹ для 415,2 нм при 80°K. Система хорошо известна для природных алмазов, она обусловлена примесным дефектом из трех атомов азота и одной вакансии [16,34,35]. Интенсивное поглощение наблюдается при длинах волн короче 350 нм, на фоне монотонного нарастания поглощения регистрируются две узкие (бесфонные) линии при 316,3 нм и 330,6 нм и соответствующими фонами с энергиями 114 и 145 мэВ. По положению эти линии очень близки

линиям 315,6 нм (N6) и 329,6 нм (N5), относимым к внутрицентровым переходам в А-центре, представляющем собой пару атомов азота в соседних замещающих позициях в решетке алмаза [16,34,35]. Линии N5 и N6 наблюдаются в природных алмазах типа 1aA, соответствуют электронным переходам типа А - Е и А₁ - А₂ соответственно (в обоих случаях в дефектах тригональной симметрии) [35]. Фононы с энергиями 114 и 159 см⁻¹ характерны во многих случаях и для более коротковолновой линии 315,6 нм. Поглощение на 306,5 нм может быть использовано для оценки концентрации азота в форме А. С использованием соотношения $N_A = 11,6 \cdot 10^{18} \mu_{306,5}$ [16] проведена оценка концентрации азота и получены значения $2 \cdot 10^{20}$ см⁻³ (1200 ppm). Завышенные значения, по сравнению с приведенными ниже данными ИК поглощения, связаны со сложной формой кристаллов и невозможностью точно определить длину оптического пути, тогда как в ИК области есть возможность учесть эту неопределенность, используя метод внутреннего стандарта.

В области длин более 415 нм какие-либо характерные особенности в спектрах не обнаружены.

Спектры пропускания в ИК области спектра

Спектры пропускания кристаллов V и VII разновидностей оказались чрезвычайно близкими и соответствующими природным алмазам типа 1aAB с примесным азотом в форме центров А и В1. Доминирующим является центр А с максимумом поглощения 1282 см⁻¹ (см. рис. 13а,б), интенсивность поглощения на этой длине волны составляет как правило 40-50 см⁻¹. Дополнительная более слабая полоса расположена при 1190 см⁻¹, она обусловлена наложением полосы 1200 см⁻¹, относящейся к А-системе, и полосы 1175 см⁻¹, наиболее характерной и интенсивной для В1 центров. Разложение спектров производилось по методике, описанной в работе [34]. Пересчет коэффициентов поглощения в концентрацию азота производился для А центров с использованием соотношения N_A (ppm) = $16,5 \cdot \mu_{1282}(\text{см}^{-1})$.

Оценка концентрации азота в форме А и В1 центров осуществлена по спектрам (рис.13а,б), зарегистрированным с пластинки алмаза VII разновидности, толщиной 0,4 мм, для которой спектры удалось записать с максимальной детальностью. Так, для точки 1 (линия 1 на рис.12) коэффициенты поглощения равны 43 и 32,7 см⁻¹ для 1282 и 1190 см⁻¹ соответственно. Разложение дает вклад 38 см⁻¹ со стороны А-центров на 1282 см⁻¹ и 16 см⁻¹ со стороны В1-центров на 1175-1190 см⁻¹. Используя указанное выше соотношение, получаем концентрацию азота в форме А равную 630 ppm. Оценка содержания азота в форме В1 более неопределенная: при использовании соотношения Дэвиса [16] она составляет 230 ppm, по Е.В.Соболеву и В.И.Лисойван [36,37] – 1200 ppm. Последнее значение является, скорее всего, сильно завышенным. Кроме А и В1 центров в исследуемых алмазах наблюдается линия при 1369 см⁻¹ с интенсивностью от 3 до 8 см⁻¹, связываемая обычно с В2 центрами в природных алмазах.

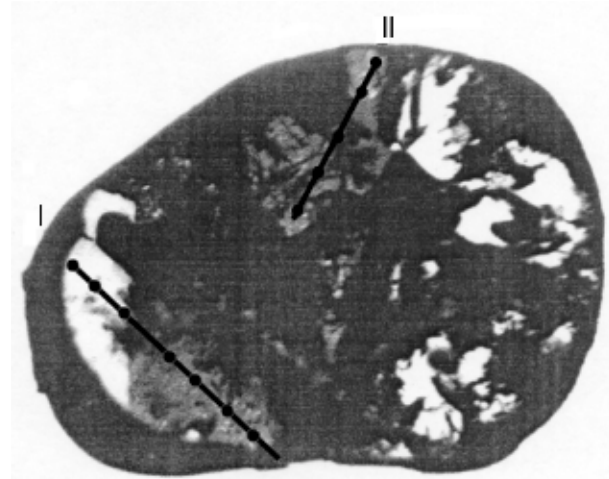


Рис.12. Схема расположения точек съемки ИК - спектров на пластинке алмаза VII разновидности.

Регистрация спектров по точкам вдоль профилей 1 и 2 (см. рис.12) на Фурье-спектрометре показывает их полную идентичность (рис.13), т.е. отсутствует зональность, характерная для многих алмазов других разновидностей и обусловленная различиями в окраске, концентрации примесных центров и т.д.

Исследование спектров ЭПР

Спектры ЭПР зарегистрированы для всей серии алмазов V и VII разновидностей. На всех спектрах фиксируется присутствие только донорного азота (P1-центр) и центра N₃V с небольшими вариациями интенсивностей присущих им линий. Концентрация донорного азота составляет менее 14 ppm. Характерной чертой спектров является то, что они показывают блоковое строение всех изученных алмазов с существенной разориентацией блоков. Количество блоков не превышает 5-6. Другой специфической особенностью спектров является очень малая ширина линий; для P1-центра полуширина линий ЭПР-спектра составляет 0,16 Гс, что наблюдается только в совершенных алмазах IIa с очень низким содержанием донорного азота. На первый взгляд это вступает в противоречие с данными структурных исследований, свидетельствующими о высокой степени дефектности кристаллической решетки изученных алмазов. Однако структурные же особенности позволяют объяснить этот феномен: вероятно, донорный азот фиксируется в областях кристаллов, прошедших рекристаллизацию и упорядочивших свою структуру.

Совершенно неожиданный результат в спектрах ЭПР дал отжиг алмазов VII разновидности в нейтральной атмосфере. Эксперименты по отжигу были поставлены для проверки гипотезы о вкладе механической обработки алмазов (высокая степень механического износа) в тушение люминесценции

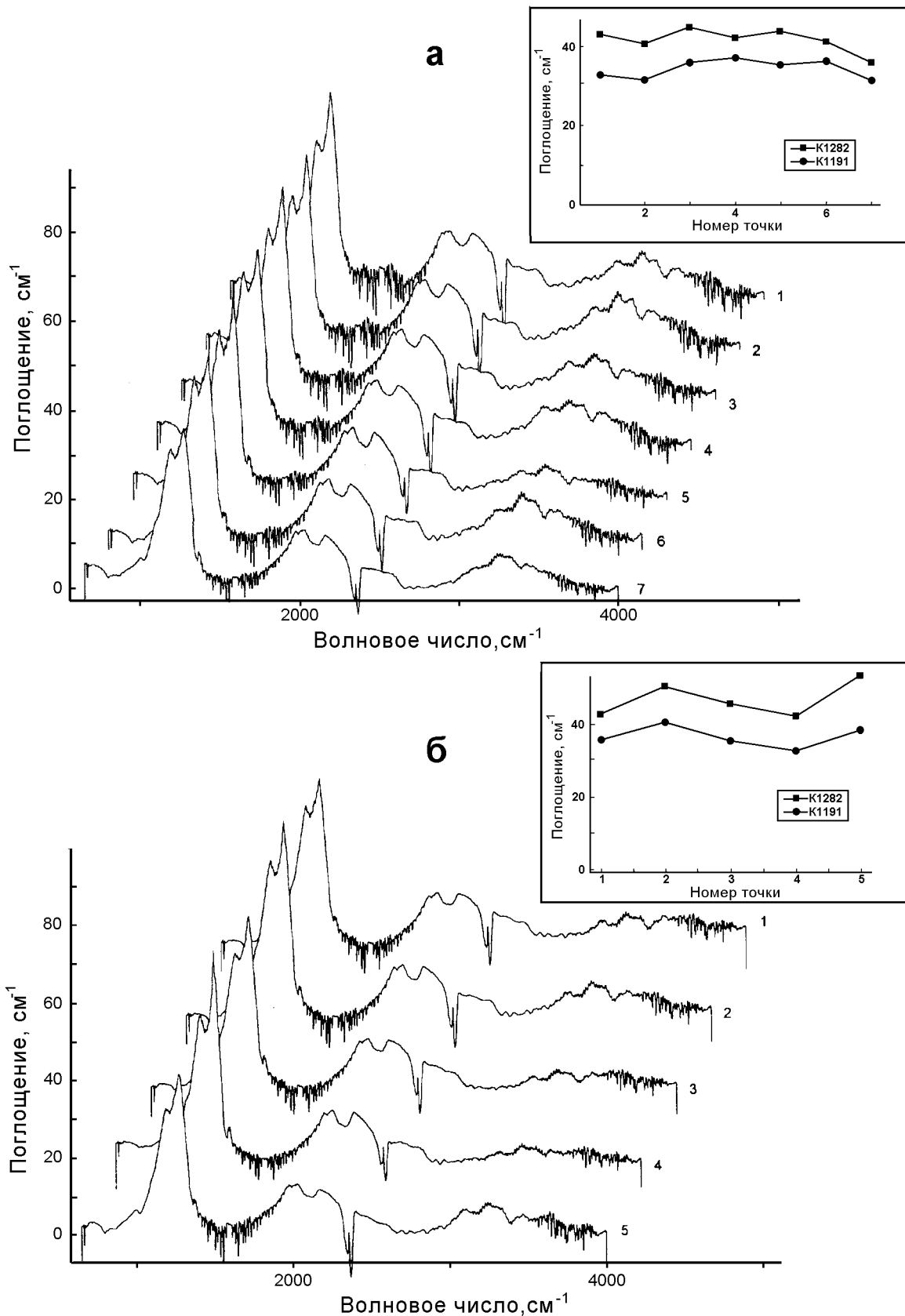


Рис.13. ИК - спектры, зарегистрированные с пластинки алмаза VII разновидности (см. рис. 12): а - вдоль линии I; б - вдоль линии II. Диаметр пучка 100 микрон, разрешение 1см^{-1} .

[38]. Кристаллы отжигались в инертной атмосфере по 2 часа при температуре 600°C и 900°C . При 600°C никаких изменений ни визуально, ни инструмен-

тально не зафиксировано, люминесценция не восстановилась. Поэтому кристаллы были отожжены при 900°C ; при этом люминесценция также не вос-

становилась, однако кристаллы потемнели, а по спектрам ЭПР зарегистрировано падение интенсивности линий донорного азота на 25%. Однозначного толкования данный результат пока не имеет. Температура отжига алмазов весьма далека от активации диффузии примесного азота. Поэтому наблюдаемое изменение концентрации донорного азота можно попытаться объяснить через высокую концентрацию собственных дефектов, которые обладают высокой подвижностью при данной температуре. К таким дефектам относятся, в частности, вакансии в различном зарядовом состоянии. Кроме того, при температуре 900°C существенной становится подвижность дивакансии, которая необратимо отжигается с образованием сложных вакансионных цепочек. Не исключено, что при высокой плотности собственных дефектов в форме вакансий они эффективно захватываются донорным азотом, обуславливая его трансформацию в более сложные азотно-вакансионные дефекты, не выражающиеся в спектрах ЭПР. Потемнение кристаллов при отжиге связано, возможно, с хрупкой релаксацией внутренних напряжений и графитизацией по микротрещинам, что вообще характерно для алмазов V и VII разновидностей, как показывают наблюдения внутреннего строения и данные КР-спектроскопии, изложенные ниже.

Комбинационное рассеяние света

В спектрах КРС в первом порядке регистрируется интенсивная линия алмаза, расположенная при 1331 см^{-1} [16] и характерная система, центрированная в диапазоне $2400\text{--}2700\text{ см}^{-1}$ для двухфононной области [39]. Кроме того, в однофононной области обнаружены дополнительные широкие полосы с максимумами при 1450 см^{-1} и 1580 см^{-1} , характерные только для темных областей в алмазе. Полоса 1580 см^{-1} соответствует одной из активных в КРС мод колебаний кристаллического графита ($\omega(E_{2g2})$) [40]. Ее ширина и положение оказываются чувствительными к размерам микрочастиц графита и условиям их образования. Полоса 1450 см^{-1} связывается с аморфной углеродной фазой со связью по sp^2 и широко используется при характеристике качества алмазных пленок.

Таким образом, основным материалом, заполняющим закрытые трещины внутри кристалла и формирующим темные зоны, является аморфный углерод и кристаллический графит.

Криометрические исследования

Высокая дефектность кристаллов побудила к поиску различного рода включений помимо графита. При детальном оптическом исследовании пластинок, изготовленных из алмазов VII разновидности, были обнаружены серии однофазных флюидных включений. Анализ их конфигурации и ориентировки позволяет предполагать, что включения расположены во внутренних трещинах, не сообщающихся с поверхностью. Включения сильно уплощенные,

имеют в плане форму, близкую к изометричной, с элементами тригональной симметрии контуров (т.е. уплощение включений близко по ориентировке к октаэдру). Все включения прозрачные. В поляризованном свете изотропны, либо сквозь них просвечивает собственное аномальное двупреломление матрицы. Размер включений в плоскости уплощения от нескольких до 35 микрон, толщина их настолько мала, что разные части одного включения различаются по цвету, что связано, по всей видимости, с интерференционным эффектом (цвет тонких пленок [41]). Наряду с флюидом, во включениях часто содержится темное вещество, являющиеся, по данным КРС, графитом.

Криометрические исследования показали, что во всех флюидных включениях законсервирована высокоплотная жидкость. При охлаждении в криокамере в диапазоне температур от -50°C до -120°C происходит выпадение одной или нескольких твердых фаз (метастабильный фазовый переход). По характеру твердых фаз можно выделить три типа включений.

Во включениях I типа последовательно вымерзают две твердые фазы. Вначале при температуре около -60°C вымораживается твердая фаза (фаза А) в форме едва видимого ограненного пластинчатого монокристалла. Охлаждение до -120°C оставшейся после выпадения фазы А жидкости приводит к выпадению фазы Б в форме одного или нескольких кристаллов, которые при легком нагревании перекристаллизовываются в один кристалл. Объем выпавших твердых фаз составляет около 50% (А ~ 10%, Б ~ 40%). Дальнейшее охлаждение вплоть до -196°C не приводит к гетерогенизации остаточной жидкости или иным изменениям во включениях, что свидетельствует в высокой плотности законсервированных в них флюидов. Медленное нагревание препарата приводит сначала к плавлению фазы Б в интервале температур от -75°C до -60°C . При дальнейшем нагреве начинает плавиться фаза А, конечная температура ее плавления — 42°C . Близкие значения температур плавления чистой CO_2 и фазы Б во включениях, а также характерные особенности фазовых превращений при охлаждении и нагревании указывают на то, что фаза Б является твердой CO_2 . Высокая температура плавления, а также особенности поведения фазы А при охлаждении и нагревании, позволяют предполагать, что она, скорее всего, является твердой фазой углеводородов. К сожалению, предельно малая толщина включений не позволила получить данные по составу углеводородов методом КРС.

Во включениях II типа при охлаждении до 120°C выпадают один или несколько кристаллов, которые при нагревании ведут себя аналогично фазе Б во включениях I типа. Удалось провести КРС анализ этой фазы, который показал присутствие в ней азота. Поэтому плавление фазы Б при более низких температурах, чем чистая CO_2 в этих включениях, а также включениях типа I, обусловлено, по-

видимому, влиянием присутствующего в них азота [42]. Идентифицировать при этом CO_2 оказалось невозможным, т.к. характерную для нее область спектра закрывает чрезвычайно сильная линия алмаза (1331 см^{-1}). Колебательные полосы КР-спектра, характерные для CO_2 , H_2 , CH_4 и более высоких, чем метан, углеводородов в этих включениях не регистрировались, не был также зарегистрирован спектр воды.

Во включениях III типа при охлаждении до -110°C выпадает одна твердая фаза, которая может занимать до 75-80% объема включения. Дальнейшее охлаждение до -196°C не приводит к каким либо изменениям во включениях. По мере нагревания происходит плавление твердой фазы в диапазоне от -58°C до -36°C . Высокая температура плавления и поведение при охлаждении и нагревании свидетельствуют о том, что эта фаза не может быть углекислотой. По криометрическим и оптическим характеристикам эта фаза близка к фазе А во включениях первого типа. Отличие в температуре плавления обусловлено, вероятно, различным количеством присутствующего во включениях азота, который может оказывать влияние на плавление не только твердой углекислоты, но и твердых углеводородов. К сожалению, из-за малой толщины включений не удалось применить КРС - анализ для идентификации содержимого включений.

Наблюдения показывают, что включения II и III типов расположены, как правило, в пределах одной трещины и образовались, скорее всего, в результате расщуривания включений I типа.

Таким образом, по данным криометрии и КРС состав флюидных включений представлен углекислотой, азотом и углеводородами.

Параметр элементарной ячейки

Определение параметра кристаллической ячейки алмаза методом порошка не дает необходимой точности (единицу в пятом знаке после запятой), а метод монокристаллической съемки крайне сложен, особенно для высокодефектных с блоковой структурой алмазов V и VII разновидностей, поэтому пока эти определения нами не сделаны. Однако мы попытались рассчитать этот параметр с учетом того, что на его величину значительное влияние в сторону повышения оказывает структурная примесь азота в форме А. По соотношениям, приведенным в работах [43, 44], исходя из концентрации азота в форме А в 700 ppm, расчетная величина параметра элементарной ячейки составила $a_0 = 3,56696 \text{ \AA}$. Для сравнения: алмазы с низким содержанием азота имеют $a_0 = 3,56683-3,56686 \text{ \AA}$, а максимальные величины этого параметра составляют $3,56725-3,56753 \text{ \AA}$. Таким образом, расчеты позволяют предполагать повышенный параметр элементарной ячейки алмазов V и VII разновидностей.

Для дополнительной характеристики типоморфных особенностей алмазов V и VII разновидностей

мы использовали данные, заимствованные из литературных источников.

Плотность алмазов

Высокая внутренняя трещиноватость алмазов обеих разновидностей, а также волокнистое строение, позволяют предполагать их пониженную плотность. В работе [8] приведены результаты измерения плотности этих алмазов пикнометрическим методом: для алмазов V разновидности плотность составляет $3,503 \text{ г/см}^3$ (среднее по 53 кристаллам), для VII разновидности она колеблется в пределах $3,500-3,508 \text{ г/см}^3$. В то же время бесцветный октаэдр из кимберлита (I разновидности) имеет плотность $3,51543 \text{ г/см}^3$, дефектный серовато-дымчатый октаэдр – $3,51510 \text{ г/см}^3$, янтарно-желтый кубоид – $3,515 \text{ г/см}^3$; алмазы с оболочками (coated diamonds) – (IV разновидности) имеют более низкую плотность – $3,51067 - 3,51455 \text{ г/см}^3$, а фрагмент оболочки волокнистого строения – $3,50869 \text{ г/см}^3$; баллас черного цвета (Урал) имеет плотность $3,50884 \text{ г/см}^3$ (все определения выполнены флотационным методом - методом термоградиентной трубки) [45].

Как видим, в этом ряду плотность падает по мере роста дефектности кристаллической решетки. Алмазы V и VII разновидностей находятся в нижней части этого ряда и сопоставимы по плотности лишь с балласами, имеющими самую несовершенную структуру. Меньшая плотность зафиксирована лишь у карбонадо (Бразилия), имеющих пористую структуру – $3,4340 \text{ г/см}^3$ [45].

Изотопный состав углерода

Данные по изотопному анализу углерода 32 алмазов из коллекции Амакинской экспедиции V и VII разновидностей, наряду с прочими, опубликованы в работе Э.М.Галимова [19] и в диссертации одного из авторов данной работы [12]. Диапазон колебаний изотопного состава углерода $\delta^{13}\text{C}$ составил от $-24,16 \text{ ‰}$ до $-19,09 \text{ ‰}$, среднее $\delta^{13}\text{C}$ по V разновидности составляет $-22,21 \text{ ‰}$ (17 кристаллов), по VII разновидности – $20,88 \text{ ‰}$ (15 кристаллов). Следовательно, 1 – изотопный состав углерода V и VII разновидностей алмазов идентичен и колеблется в узких пределах; 2 – углерод алмазов данных разновидностей имеет значительно облегченный состав. В своей классификации алмазов по изотопному составу углерода Э.М.Галимов выделяет алмазы V и VII разновидностей в отдельную группу γ , подчеркивая тем самым ее генетическую специфику.

Обсуждение результатов исследований

Одним из основных результатов исследований является установление идентичности алмазов V и VII разновидностей по комплексу морфологических, структурных, физических особенностей, изотопного состава углерода. Различия заключаются лишь в том, что V разновидность представлена мо-

нокристаллами, а VII – сростками, в связи с чем относится к категории алмазов «борт». Они оказались разделенными благодаря формальному признаку, введенному Ю.Л.Орловым в свою классификацию: разновидности с I по V представлены монокристаллами и их двойниками, с VI по XI – сростками и поликристаллическими агрегатами. Результаты наших исследований показали генетическую общность алмазов V и VII разновидностей. Поэтому мы полагаем, что эти алмазы необходимо объединить в одну разновидность; чтобы не нарушать введенной Ю.Л.Орловым номенклатуры, ее можно обозначить «разновидность V + VII».

Следующим важным итогом исследований является выявление специфичности комплекса изученных типоморфных особенностей алмазов V-VII разновидностей. Полученные результаты дают основание выделить ее в особый генетический тип, значительно отличающийся от других разновидностей алмазов, причем эти отличия по комплексу типоморфных особенностей имеют детерминированный, а не вероятностный характер. Соответственно, необходимо предполагать специфический характер условий образования этих алмазов. Результаты проведенных исследований позволяют высказать некоторые суждения в отношении условий и среды кристаллизации алмазов V – VII разновидности.

Морфологические исследования показывают, что формой роста алмазов данной разновидности является октаэдр. Наличие морфологического ряда «октаэдр - кристалл комбинационной формы - ромбододекаэдр» связано, на наш взгляд, с более поздними процессами травления алмазов в магматическом расплаве, что согласуется с выводами Ю.Л.Орлова [2,3]. Как показывают рентгеновские топограммы, рост алмазов осуществлялся путем развития волокон из общего центра. Алмазы, выросшие аналогичным образом, описаны у Ю.Л.Орлова [46] и, со ссылкой на А.А.Шубникова, названы «сферокристаллами»; к сожалению, не указан источник и тип алмазов.

Позднее близкие по структуре алмазы были описаны в работе [47], но со ссылкой на многочисленные примеры подобного строения у других минералов названы «расщепленными», при этом работа Ю.Л.Орлова [46] не упоминается; также не указан источник и тип алмазов. Однако в этих работах подчеркивается наличие у алмазов секторов роста, каждый из которых имеет параллельноволокнистую структуру с развитием волокон от границ между секторами. В наших же кристаллах ни на одной из многочисленных рентгеновских топограмм не удалось различить сектора роста, волокна развиваются радиально из центра, расширяясь к периферии. Поэтому алмазы V-VII разновидности в большей мере соответствуют сферокристаллу в понимании А.А.Шубникова. Несмотря на такую картину роста, итоговой формой является правильный многогранник – октаэдр, однако с весьма несовершенным строением граней, поскольку его поверхность сло-

жена «торцами» разориентированных волокон роста.

В целом анализируя проявления волокнистого роста у алмазов различных разновидностей по классификации Ю.Л.Орлова с учетом изученных нами алмазов, можно наметить следующий морфогенетический ряд: алмазы в рубашках («coated diamonds») (IV разновидность), у которых тангенциальный рост сменяется на заключительных стадиях волокнистым, – сферокристаллы или «расщепленные кристаллы» с четко выраженными секторами роста, описанные в [46,47] – сферокристаллы без секторов роста (V-VII разновидность) – балласы, не формирующие в процессе роста правильные многогранники и имеющие шаровидную форму, редко с плохо выраженным ромбододекаэдрическим габитусом (VI разновидность). В этом ряду растет мощность и степень некогерентности волокон, соответственно падает кристаллографическая индивидуализированность форм роста. По мнению Ю.О.Пунина, волокнистый (расщепленный) рост минералов осуществляется при большом пересыщении и высокой скорости роста [48]; в отношении алмазов аналогичной точки зрения придерживаются С.В.Титков и др. [47], И.Сунагава [49] и ряд других авторов. Мы разделяем данную точку зрения.

Анализируя лауэграммы, мы отмечали высокую степень деформированности кристаллической решетки алмазов V-VII разновидности. Обычно такие эффекты, как астеризм, диффузный характер лауэпятен, фрагментированность решетки объясняются пластической деформацией кристаллов после завершения роста [28]. Однако сам процесс волокнистого роста сферокристалла порождает дефектность кристаллической решетки. Если алмазы в рубашках дают лауэграмму, характерную для нормального монокристалла с хорошим качеством лауэпятен, сферокристаллы, изученные Ю.Л.Орловым «... соответствующим лауэграммам, получаемым с монокристаллов» [46], то алмазы V-VII разновидности демонстрируют уже высокий астеризм лауэпятен, блоковое строение и поликристаллическое строение у кристаллов VII разновидности, а балласы – экстремальный астеризм, начало формирования дебаевских колец от огромного количества мелких субиндивидов. В этом ряду растет степень дефектности, связанная с условиями роста, параллельно ухудшается качество рефлексов на лауэграммах. Высокая ростовая дефектность не может не сказаться на характере лауэграмм. Поэтому вычленив из нее долю и форму дефектности, связанную с пластической деформацией, если таковая имела место, весьма сложно. Процессы полигонизации и рекристаллизации, характерные для алмазов V-VII разновидности, также не являются критерием для диагностики исключительно пластической деформации, это форма релаксации упругих напряжений независимо от их происхождения – в условиях роста или эпигенеза. На лауэграммах балласов, наряду с высоким астеризмом лауэпятен, наблюдается большое

количество мелких лауэпятен высокого качества, свидетельствующих о процессах рекристаллизации, продвинутых еще дальше, чем у кристаллов V-VII разновидности. Поэтому пока мы оставляем открытым вопрос о причинах высокой степени дефектности кристаллической решетки алмазов V-VII разновидности: достаточно ли для ее появления собственных ростовых дефектов, или необходима построговая пластическая деформация. Отметим, в частности, что ни на одном из изученных кристаллов нами не наблюдается визуально такой характерный атрибут пластической деформации, как полосы пластической деформации (линии скольжения) [28 и др.].

Из имеющихся данных, в первую очередь изотопного состава углерода, структурной примеси азота, состава флюидных включений можно сделать некоторые предположения относительно среды кристаллизации.

Как отмечено выше, Э.М.Галимов в своей классификации алмазов по изотопному составу углерода выделяет алмазы V-VII разновидности в отдельную группу «γ», подчеркивая облегченный состав углерода и узкий диапазон колебаний $\delta^{13}\text{C}$. Такой изотопный состав не характерен для алмазов фанерозойских кимберлитов, поэтому массовое появление алмазов V-VII разновидности в россыпях вряд ли можно связать с ними. Однако до сих пор остается открытым вопрос о причинах облегченного состава углерода.

Алмазы V-VII разновидности характеризуются высокой концентрацией структурной примеси азота, причем в основном в простейшей агрегированной форме А (парные атомы азота) - до 700 ppm, в меньшей мере В1 - до 230 ppm, парамагнитный азот (С-центры, одиночные атомы азота) представлен в незначительной концентрации, его можно рассматривать как остаточный. Высокодефектный волокнистый рост, вероятно, способствует захвату азота кристаллической решеткой, однако сам по себе не служит критерием вхождения примеси азота; так, в работе [47] описываются «расщепленные», имеющие волокнистое строение алмазы типа Па, т.е. безазотные на уровне чувствительности используемых методов. Следовательно, при прочих равных условиях, присутствие или отсутствие азота как структурной примеси в алмазах связано с его наличием и концентрацией в среде кристаллизации, а механизм кристаллизации оказывает влияние на общее количество структурного азота.

Азот в алмазах V-VII разновидности содержится также во флюидных включениях, это дополнительно указывает на его высокую концентрацию в среде кристаллизации.

Помимо азота, флюидные включения содержат CO_2 и углеводороды. Для того чтобы утверждать, что состав флюидных включений отражает в той или иной мере состав флюидов в среде кристаллизации, необходима уверенность, что они не являются вторичными, эпигенетическими.

Данные включения, находясь в глубине кристаллов, надежно изолированы и имеют фрагменты огранки; эти факты свидетельствуют в пользу первичного характера включений. В то же время очевидна их связь с зоной трещиноватости, с отдельными трещинами и графитом в трещинах. Трещины данного типа являются результатом хрупкой релаксации упругих напряжений кристаллической решетки, наподобие трещин-розеток вокруг твердых включений в других разновидностях алмазов. Для их появления необходимы: пониженная температура, не обеспечивающая пластическую релаксацию упругих напряжений дислокационным путем; пониженное давление, допускающее развитие дополнительного объема в связи с трещинами. Дефицит плотности, связанный с внутренней микротрещиноватостью, достаточно велик; теоретическая плотность алмазов V-VII разновидности, оцененная по расчетному параметру элементарной ячейки, составляет $3,51564 \pm 0,00005 \text{ г/см}^3$, тогда как реальная их плотность – $3,500\text{-}3,508 \text{ г/см}^3$, разница приходится на микротрещиноватость. Поэтому микротрещиноватость развивалась, на наш взгляд, вне условий роста алмазов, т.е. является эпигенетической; об этом же свидетельствует и графитизация по трещинам. Однако микротрещиноватость охватывает наиболее дефектные объемы кристаллов, с которыми, вероятно, связаны и флюидные включения; сами включения могли способствовать развитию трещин. Трещины, пересекая серию включений, обуславливали их коалесценцию и формирование достаточно крупных включений, достаточных для наблюдения и криометрических исследований. Следовательно, хотя включения могут иметь вторичный характер, их развитие проходило в закрытой системе и их состав соответствует первичному составу флюидов. Можно предполагать значительно более широкую распространенность флюидных включений в первичной консервации, не нарушенных трещиноватостью и имеющих весьма малые размеры. К сожалению, криометрические исследования позволяют определить лишь часть компонентов флюида. Для суждений об окислительно-восстановительных условиях среды кристаллизации необходим полный анализ флюидных включений, который пока не проведен.

Графит и аморфный углерод, диагностированные в трещинах, являются эпигенетическими и мало дают в отношении генезиса алмазов V-VII разновидностей.

Более знаменательным является другой факт – необнаружение в алмазах V-VII разновидности твердых сингенетических включений, широко развитых в алмазах других разновидностей. Они не обнаружены не только нами в огромном числе просмотренных алмазов, но и ранее минералогами Амакинской экспедиции, изучавшими алмазы северных россыпей. Поэтому в рамках данной работы авторы были вынуждены еще раз обсудить упоминавшиеся нами ранее сведения об обнаружении в алмазах VII

разновидности включений эклогитового парагенезиса «оранжевый гранат+дистен+коэзит» [13]. Эти алмазы из анабарских россыпей были переданы В.И.Копилем в Институт геологии и геофизики в 1989 г., где включения в них исследовала Э.С.Ефимова. Алмазы представляли собой сростки ромбододекаэдров и, как показывает обсуждение, не вполне соответствовали по визуальным признакам алмазам VII разновидности. Поэтому мы вынуждены дезавуировать приведенные в работе [13] сведения по поводу эклогитового парагенезиса алмазов VII разновидности и констатировать факт необнаружения твердых включений в алмазах как VII, так и V разновидностей. Данный факт отражает условия среды и кинетику кристаллизации алмазов, но эти общие соображения пока не удастся конкретизировать.

Важную информацию по поводу парагенезиса алмазов можно было бы получить из обнаружения или необнаружения структурной примеси никеля. Как ранее установлено, никель присутствует в алмазах ультраосновных парагенезисов и отсутствует в эклогитовых [50]. ЭПР-спектроскопия алмазов V-VII разновидности показала отсутствие в них никеля в парамагнитной форме. К сожалению, другие формы никелевых центров выявляются в спектрах люминесценции, которая в данных алмазах потушена высокой примесью азота в форме А. Поэтому вопрос о парагенезисе алмазов V-VII разновидности остается открытым.

Целый ряд изученных типоморфных особенностей алмазов V-VII разновидности имеет эпигенетический характер и отражает условия их существования после завершения роста. В первую очередь это морфологические особенности. В рамках данной работы мы не будем включаться в дискуссию по поводу происхождения кривогранных форм алмазов – в процессе антискелетного роста [4] или в процессе растворения [2,3], мы констатируем, что придерживаемся второй точки зрения, опираясь на феноменологические данные, анализ которых приводит Ю.Л.Орлов [2,3], и на экспериментальные данные по получению кривогранных ромбододекаэдров в процессе травления [51]. С этой позиции алмазы V-VII разновидности претерпели значительное изменение морфологии после завершения роста. Рост осуществлялся в форме октаэдров и их сростков, однако впоследствии процессы травления обусловили развитие отрицательных скульптур (тригональных обратнопараллельных впадин) на их поверхности, округление ребер, вплоть до образования округлых ромбододекаэдров; сформировался морфологический ряд «октаэдр-кристалл комбинационной формы-ромбододекаэдр».

Закономерности травления и образования округлых форм являются общими для всех разновидностей алмазов; специфика порождаемых в процессе травления скульптур и габитусных форм алмазов V-VII разновидности связана с высокой дефектностью их структуры. В частности, массовое развитие шра-

мов на поверхности алмазов связано со вскрытием в процессе травления и глубоким протравливанием внутренних трещин. В генетическом плане наличие признаков травления указывает на то, что в какой-то период после завершения роста алмазы находились в расплаве, обогащенном водосодержащим флюидом; возможно, этот расплав и вынес алмазы на поверхность. К сожалению, мы не нашли пока признаков, по которым можно оценить состав и происхождение этого расплава, что было бы чрезвычайно важно для понимания типа и природы коренного источника алмазов V и VII разновидностей.

Из структурных эпигенетических изменений весьма показательными являются признаки полигонизации и рекристаллизации. Они являются формой пластической релаксации упругих напряжений путем перераспределения дислокаций и идут при высокой температуре. Учитывая дефектный характер роста и формирования изначально напряженной структуры, можно предполагать, что процессы упорядочения структуры в форме полигонизации и рекристаллизации шли еще в процессе роста. Эти процессы не продвинулись далеко, рекристаллизованные объемы невелики; основной этап релаксации напряжений, но уже хрупкой, в форме трещинообразования, осуществлялся позднее, при снижении температуры и давления. Полигонизация алмазов в связи с пластической деформацией описана в работе [28]; у описанных в этой работе алмазов полигонизация определенно следует за пластической деформацией, поскольку алмазы имеют совершенную структуру. В нашем же случае картина противоположная: высокая дефектность структуры связана с условиями роста, но отсутствуют явные признаки последующей пластической деформации. Поэтому на данном этапе исследований мы сомневаемся в необходимости анализировать лауэграммы с позиции пластической деформации при наличии высокодефектной ростовой структуры, соответственно, нет необходимости выделять в постростовой истории алмазов V-VII разновидности этап пластической деформации с сопутствующими ей обстоятельствами (пребывание алмазов в твердом субстрате, тектонические напряжения вмещающей породы, высокая температура и др.). Однако, повторяем, вопрос о наличии или отсутствии пластической деформации пока не закрыт.

Следующей формой структурной перестройки является агрегирование структурной примеси азота. Для «алмазов в рубашке», имеющих волокнистое строение, в частности для кубоидов II разновидности, характерно высокое содержание парамагнитного азота, обуславливающего желтую окраску волокнистой зоны. Алмазы V-VII разновидности, имея волокнистое строение, бесцветны и содержат парамагнитного азота в них низкое, основное количество азота сосредоточено в агрегированной форме А. Следовательно, алмазы отождены при достаточно высокой температуре, по данным [52,53] 1200-1300°C.

Поскольку перераспределение азота имеет диффузионный характер и также направлено на снижение избыточной упругой энергии, этот процесс, возможно, шел параллельно с процессами полигонизации и рекристаллизации. Процесс отжига в отношении азота зашел достаточно далеко, парамагнитный азот показывает остаточные концентрации на уровне не выше 14ppm, тем более удивительным представляется значительный эффект отжига при температуре 900° в течение 2 часов, явно не обеспечивающий перераспределение азота в агрегированные формы. Мы предполагаем, что этот эффект связан с вакансиями, которые обладают высокой подвижностью в дефектной структуре алмазов V-VII разновидности. Кооперируясь с одиночным замещающим атомом азота, вакансия (вакансия) переводит его в иную электронную конфигурацию, в которой он не проявляется в спектре донорного азота. Азотно-вакансионные ансамбли хорошо выражаются в спектрах люминесценции, однако это направление исследований в данном случае недоступно из-за тушения люминесценции со стороны азота в форме А. В то же время, собственные низкоэнергетические вакансии должны были отжечься еще на глубинном этапе развития алмазов, следовательно, необходимо найти пути пополнения алмазов вакансиями в постмагматических условиях после остывания породы-транспортера алмазов, сформировавшей их коренной источник. Таким путем, возможно, является механическая обработка алмазов в волноприбойной зоне морского бассейна [13], в которой алмазы приобрели высокую степень механического износа. Влияние механической обработки на физические свойства алмазов, такие как люминесценция, кажется невероятным и потому практически не изучено. Однако опыты З.В.Бартошинского с соавторами показали, что при обработке алмазов в виброкамере интегральная интенсивность фото- и рентгенолюминесценции снижалась на 40-50%, но восстанавливалась после отжига [38]. Нами, возможно, обнаружен другой эффект, связанный с механической обработкой алмазов. Соударения с твердыми частицами среды в волноприбойной зоне вводят в алмаз через его поверхность большое количество дефектов и связанных с ними вакансий, перемещение которых может быть стимулировано достаточно низкими температурами. Однако, судя по величине эффекта в спектре ЭПР, этот процесс имеет объемный характер; возможно, благодаря высокой дефектности кристаллов упругие волны, порождаемые в кристаллической решетке соударениями, стимулируют генерирование вакансий не только в поверхностном слое, но и в объеме кристалла. Этот эффект требует дальнейшего изучения.

Результаты исследований позволяют в общих чертах реконструировать историю алмазов V-VII разновидности.

Алмазы росли в условиях верхней мантии при давлении и температуре, соответствующих условиям их стабильного существования. Углерод для

их роста имел, вероятно, глубинное происхождение, но прошедший фракционирование по неясному пока механизму с обособлением изотопно облегченной фракции. Концентрация углерода была, вероятно, достаточно высока, а температура кристаллизации относительно низкая, что обусловило быстрый, весьма дефектный волокнистый рост, не способствовавший образованию двойников (визуально они не наблюдались), но благоприятный для развития сростков и макроблокового строения кристаллов. Не наблюдаются признаки стесненного роста, анизотропии среды кристаллизации в виде искажений формы кристаллов по разным кристаллографическим направлениям, поэтому средой кристаллизации был, вероятно, расплав. Наличие в алмазах флюидных включений показывает, что флюид существовал в равновесии с алмазом. В то же время сам расплав и твердые фазы из расплава не захватывались алмазами (по крайней мере визуально не различимы), расплавные и минеральные твердые включения для них не характерны. Формой роста алмазов был октаэдр, но весьма дефектный по структуре и по гранной морфологии. Флюид был насыщен, помимо углеродсодержащих фаз, азотом, который благодаря дефектному волокнистому росту алмазов входил в их структуру в большом количестве. Возможно уже в процессе роста началось структурное упорядочение высокодефектной кристаллической решетки в форме полигонизации и рекристаллизации, которое не продвинулось далеко, а также агрегирование донорного азота в форму А, частично В1, завершившееся практически полностью.

Поскольку мы не находим однозначных свидетельств постростовой пластической деформации алмазов, предпочтительнее не выделять в их истории этапа пребывания в твердом субстрате закристаллизованного материнского расплава, который мог бы передавать усилия, деформирующие кристаллическую решетку алмазов. Скорее материнский расплав с алмазами перемещался на более высокие горизонты литосферы, где в условиях частичной декомпрессии и, вероятно, некоторого снижения температуры алмазы теряли способность пластической релаксации внутренних упругих напряжений в форме полигонизации и рекристаллизации, становились эффективно твердыми телами, у которых релаксация внутренних напряжений, оставшихся с этапа роста, осуществлялась в хрупкой форме через трещинообразование. Трещины были связаны с локальными очагами напряжений и не достигали размеров трещины Гриффита, обеспечивающей раскалывание кристаллов (на кристаллах V-VII разновидности не наблюдаются "протомагматические" сколы, т.е. сколы, протравленные магматическим расплавом); это, наряду с прочим, показывает, что у кристаллов данных алмазов были в значительной мере подавлены свойства монокристаллов. Растрескивание сопровождалось переходом алмазной фазы в аморфный углерод с частичной его перекристал-

лизацией в графит, а также, возможно, коалесценцией мелких флюидных включений.

Этот этап эпигенеза находит яркое отражение в изменении морфологии алмазов вследствие магматического травления, образуется ряд “протравленный октаэдр – кристалл комбинационной формы с реликтами протравленного октаэдра и обширными искривленными поверхностями на месте ромбододекаэдра – кривогранный ромбододекаэдроид с гранным швом”. Наличие гранного шва, в соответствии с экспериментальными данными, свидетельствует об активной роли воды в процессе травления, либо пополнившей магматическую систему, либо находившуюся в ней, но получившей более значительную роль при снижении давления и температуры. По мере остывания вскрывались внутренние трещины и по ним протравливались глубокие шрамы. В итоге на данном этапе эпигенеза сформировался тот облик алмазов V-VII разновидности, который мы наблюдаем.

Ранее нами было показано: 1 – полное отсутствие алмазов V-VII разновидности в известных на Сибирской платформе кимберлитовых телах фанерозойского возраста; 2 – тяготение максимумов концентрации этих алмазов к выступам докембрийского фундамента (Анабарский щит, Уджинское, Оленекское поднятия); 3 – несовместимость степени износа алмазов V-VII разновидности с фанерозойскими условиями россыпеобразования [13]. На этой основе выдвигалось предположение о докембрийском возрасте коренных источников данных алмазов. При этом тип коренного источника обозначался как неизвестный. Проведенные детальные исследования алмазов V-VII разновидности, к сожалению, не дали дополнительных материалов для того, чтобы определить характер коренных источников. Мы не знаем, были это кимберлиты или лампроиты; возможно – нет, т.к. слишком необычны алмазы для этих типов пород, даже протерозойского возраста в других алмазоносных регионах. Не выявлены другие минералы-индикаторы, по которым можно было бы судить о характере пород, и мало вероятно, что эти минералы сохранились, по крайней мере, в значительном количестве [54]. Кроме того, при изучении алмазов из россыпей других алмазоносных провинций мы ни разу не отмечали алмазы V-VII разновидности, в литературных источниках также не встречались их описания. Возможно, что данные алмазы эндемичны для северо-востока Сибирской платформы.

Заключение

Подводя итог проведенным исследованиям, можно констатировать, что алмазы V-VII разновидности принадлежат одному генетическому типу и происходят из неизвестного типа коренных источников докембрийского возраста, распространенных на северо-востоке Сибирской платформы и не встречающихся, возможно, в других алмазоносных регионах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 98-05-65283.

ЛИТЕРАТУРА

1. Орлов Ю.Л. Разновидности кристаллов и поликристаллических сростков алмазов. // Новые данные о минералах СССР. Тр. Минер.музея им. А.Е.Ферсмана. -1965. -Вып. 16. -С.141-154.
2. Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. -М., 1973. -223с.
3. Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. 2-е изд. -М. 1984. -264с.
4. Бартошинский З.В., Квасница В.Н. Кристалломорфология алмаза из кимберлитов. -Киев, 1991. -173с.
5. Orlov Ju.L. Mineralogy of the diamond. -New York, 1977. -223p.
6. Harris J.W. Diamond geology // Properties of natural and synthetic diamond. -London, 1992. -P.345-393.
7. Орлов Ю.Л. Морфология алмаза. -М., 1963. -235с.
8. Орлов Ю.Л., Прокопчук Б.И. Алмазы из русловых отложений реки Моторчуны (Приленская алмазоносная область) // Новые данные о минералах СССР Тр. Минер. музея им. А.Е.Ферсмана. -1965. -Вып. 16. -С.155-165.
9. Чумак М.А., Бартошинский З.В. Якутит – новая разновидность алмаза // Геолог Якутии. -1968. -№27 (556).
10. Вишневский С.А., Афанасьев В.П., Аргунов К.П., Пальчик Н.А. Импактные алмазы – их особенности, происхождение и значение. –Новосибирск, 1997. -53 с.
11. Солодова Ю.П., Подольских Л.Д., Литвин Л.Г., Кулакова В.М., Бугузов В.П., Самойлович М.И. Особенности строения природных алмазов V разновидности // Кристаллография. -1975. -Т.20, вып.1. -С.90-95.
12. Коптиль В.И. Типоморфизм алмазов северо-востока Сибирской платформы в связи с проблемой прогнозирования и поисков алмазных месторождений: Автореф. дисс. ... канд. геол.-мин.наук. -Новосибирск, 1994. -34с.
13. Афанасьев В.П., Зинчук Н.Н., Коптиль В.И. Полигенез алмазов в связи с проблемой коренных источников россыпей северо-востока Сибирской платформы // Докл. РАН. -1998. -Т.361, №3. -С.366-369.
14. Метелкина М.П., Прокопчук Б.И., Суходольская О.В., Францессон Е.В. Докембрийские алмазоносные формации мира. -М., 1976. -134 с.
15. Lang A.R. The projection topograph: a new method in x-ray diffraction microradiography // Acta Cryst. -1959. -V.12. -P.249-250.
16. Davies G. The optical properties of diamond // Chemistry and Physics of Solids. -1979. -V.13, №4. -P.1-143.
17. Базаров Л.Ш. Установка для замораживания включений в минералах // Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. -Новосибирск, 1966. -С.231-234.
18. Осоргин Н.Ю., Томиленко А.А. Криокамера. Авт. свидет. СССР. №1592678 от 15.05.1990.
19. Галимов Э.М. Вариации изотопного состава алмазов и связь их с условиями алмазообразования // Геохимия. -1984. -№8. -С.1091-1118.
20. Генштафт Ю.С., Якубова С.А., Волкова Л.М. Внутренняя морфология природных алмазов // Исследования глубинных минералов. -М., 1977. -С.5-131.
21. Баррет Ч.С., Массальский Т.Б. Структура металлов. Ч.1. -М., 1984. -352с.

22. Классен-Неклюдова М.В. Механическое двойникование кристаллов. -М., 1960. -261с.
23. Владимиров В.И., Романов А.Е. Дислокации в кристаллах. -Л., 1986. -224с.
24. Evans T., Siker I. Indentation hardness of two types of diamond in the temperature range 1500° C to 1850° C. // *Phil. Mag.* -1974. -V.29, №1. -P.135-147.
25. Итоги науки. Некоторые вопросы физики пластичности кристаллов. - М., 1960. -159с.
26. Govorkov V.G., Kozlovskaja E.P., Berezhkova G.V. Compression of corundum single crystals at elevated temperatures // *Phys. Stat. Sol. (a)*. -1971. -V.7, №1. -P.277-286.
27. Фридель Ж. Дислокации. -М., 1967. -626 с.
28. Урусовская А.А., Орлов Ю.Л. О характере пластической деформации кристаллов алмаза // *Докл. АН СССР*. -1964. -Т.154, №5. -С.1099-1102.
29. Жабин А.Г. Онтогенез минералов. Агрегаты. -М., 1979. -275 с.
30. Берналл Дж.Д. Порядок и беспорядок и их отражение в дифракции // *Физика минералов*. -М., 1964. -С.11-30.
31. Афанасьев В.П., Харьков А.Д. Об агрегатном пикроильмените из кимберлитов // *Геол. и геофиз.* -1980. -№4. -С.37-40.
32. Suzuki S., Lang A.R. Occurences of faceted re-entrants on rounded growth surfaces of natural diamonds // *J. of Cryst. Growth*. -1976. -V.34. -P.29-37.
33. Lang A.R. Space- filling by branching columnar single crystal growth: an example from crystallisation of diamond // *J.of Cryst. Growth*. -1974. -V.23. -P.151-153.
34. Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Ключев Ю.А. и др. Природные и синтетические алмазы. -М., 1986. -210 с.
35. Walker J. Optical absorption and luminescence in diamond // *Rep. Prog. Phys.* -1979. -V.42. -P.1605-1659.
36. Соболев Е.И., Лисойван В.И. О природе свойств алмазов промежуточного типа // *Докл. АН СССР*. -1972. -Т.204, № 1. -С.88-91.
37. Соболев Е.И., Лисойван В.И. Азотные центры и рост кристаллов природных алмазов // *Проблемы петрологии земной коры и верхней мантии*. -Новосибирск, 1978. -С.245-255.
38. Бартошинский З.В., Биленко Ю.Л., Ефимова Э.С., Романчиков М.А. Влияние механических ударов на люминесцентные свойства алмазов // *Минерал. сб. Львовского ун-та*. -1978. -№32, вып.2. -С.87-90.
39. Vogelsang R., Alvarenga A.D., Hyujung K., Ramdas A.K., Rodriguez S. Multiphonon Raman and infrared spectra of isotopically controlled diamond // *Phys. Rev.* -1998. -V.58. -P.5408-5416.
40. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Light scattering in solids III. *Recent Results*. -Berlin-Heidelberg-New-York, 1982. -P.10-71.
41. Ландсберг Г.С. Оптика. -М., 1976. -927 с.
42. Guilhaumou N., Touret J. Study of fluid inclusions in the system N₂-CO₂ from dolomite and quartz of northern Tunisia. Results from cryomicroscopy and micro-Raman analysis // *Geochim. Cosmochim. Acta*. -V.45. -P.657-673.
43. Kaiser W., Bond W.L. Nitrogen, a major impurity in common type I diamond // *Phys. Rev.* -1959. -V.115, №4. -P.857-863.
44. Лисойван В.И., Соболев Е.В. Измерение параметра решетки природных алмазов // *Докл. АН СССР*. -1974. -Т.214, №6. -С.1311-1314.
45. Бочко В.А., Орлов Ю.Л. Вариации плотности у разновидностей природных алмазов // *Докл. АН СССР*. -1970. -Т.191, №2. -С.341-344.
46. Орлов Ю.Л., Бульенков Н.А., Марговицкий В.П. Сферокристаллы алмаза – новый тип природных монокристаллов, имеющих волокнистое строение // *Докл. АН СССР*. -1980. -Т.252, №3. -С.703-707.
47. Титков С.И., Марфунин А.С., Зайцева Т.М., Смольский И.Л., Кулаков В.М. Рентгенотопографическое исследование расщепленных кристаллов «безазотных» алмазов // *Изв. РАН. Сер. геол.* -1991. -№5. -С.104-109.
48. Пунин Ю.О. Расщепление кристаллов // *Зап. Всес. минер. об-ва*. -1981. -Ч.110, вып.6. -С.666-686.
49. Sunagava I. edit. *Materials science of the Earths interior*. -Токуо, 1984. -653 p.
50. Надолинный В.А., Афанасьев В.П., Похиленко Н.П. и др. О возможности диагностики парагенезиса алмазов по оптическим характеристикам // *Докл. РАН*. -1995. -Т.341. -С.516-518.
51. Чепуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М. Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования. -Новосибирск, 1997. -197 с.
52. Chrenko R.M., Tuft R.E., Strong H.M. // *Nature*. -1977. -V.78. -p.141-144.
53. Evans T., Qi Z. // *Proc.R.Soc.* -London, 1982. -V.381. -P.159-178.
54. Зинчук Н.Н., Афанасьев В.П. Генетические типы и основные закономерности формирования алмазоносных россыпей // *Изв. вузов. Геол. и разведка*. -1998. -№2. -С.66-71.