

УДК 549.21:543.422.27

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

В. П. БУТУЗОВ, Л. Т. ЛИТВИН, Л. Д. ПОДОЛЬСКИХ,  
М. И. САМОЙЛОВИЧ

**К ВОПРОСУ О ГЕНЕЗИСЕ АЛМАЗОВ**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 3 VII 1973)

Применение различных физических методов исследования природных алмазов, моделирование природных процессов, ставшее возможным в связи с успехами выращивания искусственных кристаллов, позволило накопить обширную информацию, которую необходимо учитывать при решении вопросов генезиса алмазов в природе. Известная физическая классификация<sup>(1, 2)</sup> природных алмазов предусматривает разделение алмазов на два типа (I и II) в соответствии с наличием или отсутствием ( $<10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) примеси азота. При этом алмазы с примесью азота в дисперсной парамагнитной форме относятся к типу Ib, а с сегрегированными непарамагнитными формами — к типу Ia. Исследование природных алмазов, относящихся к типу I, позволило Ю. Л. Орлову<sup>(3)</sup> создать морфолого-генетическую классификацию, в которой выделяется пять монокристаль-ных разновидностей природных алмазов. Изучение различных физических характеристик таких кристаллов, проведенное нами<sup>(4, 5)</sup>, показало почти полную идентичность образцов, относящихся к одной разновидности, независимо от типа месторождения. Каждой разновидности присущи не только вполне определенный набор структурных дефектов (хотя их относительные концентрации существенно зависят от типа месторождения), но и характерная температурная область роста. Как показано для искусственных кристаллов<sup>(6)</sup>, относительные скорости роста различных граней зависят от температуры таким образом, что при относительно низких ее значениях формируются кристаллы преимущественно кубического габитуса, а при более высоких — октаэдрического габитуса. Наличие или отсутствие оболочки свидетельствует о нестабильности и стабильности условий роста соответственно.

Ранее уже неоднократно обсуждался тот факт, что к азотсодержащим кристаллам относятся 97—98% природных алмазов. При этом различия в условиях роста отражаются в формах захвата этой структурной примеси. По-видимому, важны не только концентрация примеси азота в расплаве, из которого идет рост, и непосредственные  $P$ ,  $T$ -условия, но и относительные скорости формирования кристаллов. Исследование особенностей захвата примеси азота, проведенное нами для искусственных кристаллов<sup>(7)</sup>, показало, что даже самые высокие концентрации данной примеси в расплаве не приводят к захвату сегрегированных образований, называемых обычно плейелитсами и представляющими собой пластинчатые включения размерами 200—1000 Å, толщиной в несколько атомных слоев, в которых азотные плоскости чередуются с нормальными<sup>(8)</sup>. Вероятно, это связано с большими скоростями роста искусственных алмазов (доли миллиметра в минуту) по сравнению с природными.

Следует отметить, что о малых скоростях роста алмазов в природе свидетельствует и хорошо выраженная зонарность большинства кристаллов. На рис. 1 приведены рентгеновские топограммы пластинок алмаза I и II разновидностей. Зонарным строением могут обладать не толькоperi-

ферийные области кристалла, когда центральные зоны остаются однородными (рис. 1а), но и практически весь кристалл (рис. 1б). Слоистость в алмазах имеет место как при высокой ( $>10^{20}$  см<sup>-3</sup>) концентрации примеси азота, так и при сравнительно незначительном ее содержании. При этом, вероятно, образование слоев роста не зависит от формы вхождения азота в решетку алмаза, так как кристалл, топограмма которого приведена на рис. 1а, содержит азот в основном в сегрегированной непарамагнитной форме, а алмаз на рис. 1б — незначительное количество парамагнитного азота и дефектов типа азот + вакансия углерода (4). Зонарность в алмазах, наряду с ростовыми дислокациями, имеет общий характер с тем, что на-

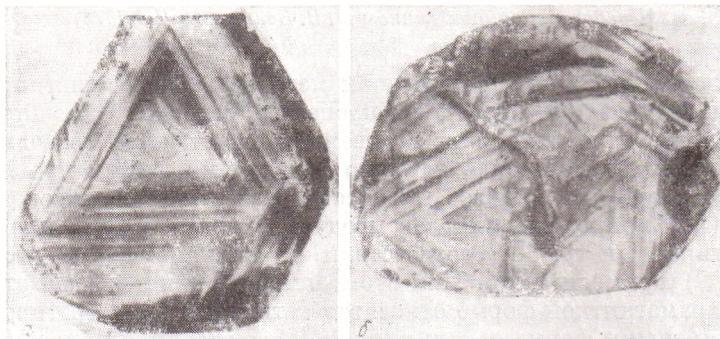


Рис. 1. Рентгенотопограммы природного алмаза I (а) и II (б) разновидностей. Отражение типа {111}. Мo  $K_{\alpha_1}$ -излучение

бллюдается и в таких медленно растущих минералах, как кварц и кальцит (9).

Подобные рентгенотопографические исследования алмазов всех указанных пяти разновидностей показали следующее. Помимо характерных отличий, связанных с наличием или отсутствием оболочки, общим признаком для алмазов I, II центральных зон IV и V разновидностей является незначительная плотность ростовых дислокаций. Как обычно (10), зарождение ростовых дислокаций происходит из определенного центра и для них характерна прямолинейность формы и ориентировка нормально растущей грани. Центральные области кристаллов как правило имеют зону искажений, дающую повышенный контраст, интенсивность которого меняется с рефлексом отражения. Прямолинейные ростовые дислокации могут быть как краевые, так и винтового типа. Криволинейные же дислокации имеют как правило смешанный характер и относятся к деформационному типу, возникающему, вероятно, в результате взаимодействия частичных дислокаций с простыми, имеющими ту же плоскость скольжения. В алмазах III разновидности плотность дислокаций обычно настолько велика, что индивидуальное разрешение их невозможно и они распределены по всему объему кристалла.

Среди алмазов I разновидности, содержащих, как будет показано ниже, азотные плейтлиты наряду с малодислокационными кристаллами, оказалось значительное количество алмазов, у которых области, подвергшиеся пластической деформации, занимают почти весь объем кристалла. В этом случае деформационные дислокации располагаются в самых различных участках кристаллов, криволинейны и зачастую приурочены к различного рода макро- и микротрецинам. В опытах по пластическому скручиванию и с применением скальвающего напряжения (11, 12) было установлено, что пластическая деформация имеет место при температуре  $\sim 1700$ — $1800^\circ\text{C}$  для давлений  $\sim 10$  кбар. Очевидно, что в природных условиях сдвиговые напряжения и температуры были таковы, что многие кристаллы испытали

пластическую деформацию, несмотря на наличие плейтлитс, которые могут тормозить движение дислокаций.

Внешние зоны алмазов IV и V разновидностей характеризуются значительным контрастом, который обусловлен интенсивными искажениями в связи с присутствием в этих участках большого числа дислокаций и микровключений. В отдельных случаях частичного погасания дислокационного контраста хорошо заметно волокнистое строение оболочки.

Электронномикроскопические исследования природных алмазов на просвет по методике Эванса и Фаала<sup>(13)</sup> позволили установить, что дефекты типа плейтлитс (рис. 2а) характерны лишь для алмазов I разновидности, тогда как алмазы II и III разновидностей не содержат их, а центральные зоны алмазов V и IV разновидностей содержат их лишь в отдельных участках и далеко не во всех кристаллах (рис. 2, см. вкл. к стр. 1089).

Для алмазов также очень характерны дискообразные скопления вакансий углерода (рис. 2б), происхождение которых окончательно не установлено, но предполагается, что они представляют собой захлопнувшиеся дислокационные петли. Алмазы всех разновидностей, за исключением кристаллов II и внешних зон IV разновидностей содержат такого рода дефекты.

Для алмазов II разновидности, внешних зон IV и V разновидностей характерно наличие большого числа микровключений размерами 500—2000 Å и больше, вплоть до наблюдаемых в оптическом микроскопе. Это несомненно свидетельствует о повышенных скоростях роста таких кристаллов. В свою очередь, высокая плотность дислокаций во внешних зонах также свидетельствует о дефектном росте с большими скоростями.

Как уже отмечалось, алмазы II разновидности не содержат дефектов типа плейтлитс или дисков. Для них характерно наличие парамагнитного дефекта азот+вакансия углерода<sup>(14)</sup>. Пониженная концентрация примеси азота, отсутствие восходящей диффузии вакансий, небольшая плотность деформационных дислокаций свидетельствует о необычных условиях образования алмазов этой разновидности.

Наличие значительного числа дислокаций деформационного типа в большинстве алмазов I, III разновидности, внутренних зонах IV разновидности свидетельствует о том, что они подвергались каким-то деформационным воздействиям. Проведенные нами исследования показали, что в условиях нагрева при  $T \approx 1200$ —1300° и давлении 40—45 кбар еще не происходит образования деформационных дислокаций. Судя по ряду данных, пластичность, необходимая для массового образования деформационных дислокаций, имеет место при  $T \geq 1500$ —1600°.

Равномерность характеристик алмазов в пределах довольно крупных кристаллов I разновидности и внутренних зон IV, V разновидностей, малые скорости роста свидетельствуют о стабильности условий роста природных алмазов в течение длительных промежутков времени и практически исключают любые предположения о генезисе алмазов во взрывных условиях или в метастабильной области (по крайней мере для большей части алмазов). Однако то, что в пределах любого месторождения присутствуют практически все разновидности (от месторождения к месторождению меняются лишь их относительные концентрации), свидетельствует о неравномерности физико-химических условий роста в пределах каждого очага роста, что не удивительно, если учесть значительные размеры очага. Судя по проведенным данным, алмазы III разновидности формировались в условиях пониженных температур и давлений вблизи линии равновесия графит — алмаз (для расплава, имевшего место в природных условиях).

Не следует исключать и возможность образования оболочек в условиях подвижности первичной магмы, что, конечно, сопровождалось резким изменением условий роста и, в частности, падением температур и давлений. Неравномерность условий роста приводила к образованию оболочек,

обогащенных либо парамагнитным азотом (IV разновидность), либо графитом (V разновидность). В этом отношении характерно строение алмазов V разновидности, для которых незначительный сдвиг одного или нескольких параметров приводит к образованию зон, сильно разъеденных и обогащенных графитом. Восстановление условий приводило к повторной кристаллизации прозрачных участков алмаза, а последующее необратимое изменение параметров в заключительной стадии роста способствовало травлению периферийной зоны кристаллов и образованию ямок и каналов травления.

Приведенные данные еще раз свидетельствуют о специфичности условий роста алмазов в природе и несомненно, что при решении вопросов генезиса алмазов необходимо учитывать накопленную информацию о реальной структуре этих кристаллов. Это, в первую очередь, относится к выяснению роли азота и к учету относительных содержаний дефектов точечного, линейного и плоскостного типов в алмазах различных разновидностей.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
минерального сырья  
Александров

Поступило  
25 VI 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. Kaiser, W. L. Bond, Phys. Rev., v. 115, 857 (1959). <sup>2</sup> H. B. Dyer, F. A. Raal et al., Phil. Mag., v. 11, 763 (1965). <sup>3</sup> Ю. Л. Орлов, Тр. Минералогич. музея АН СССР, в. 16, 141 (1965). <sup>4</sup> М. И. Самойлович, В. П. Бутузов и др., Алмазы, в. 7, 1 (1972). <sup>5</sup> М. И. Самойлович, Г. Н. Безруков и др., Изв. АН СССР, геол. сер., № 8, 3 (1973). <sup>6</sup> Г. Н. Безруков, В. П. Бутузов, С. С. Городков, ДАН, т. 193, 679 (1970). <sup>7</sup> М. И. Самойлович, В. П. Бутузов, Г. Н. Безруков, Синтетические алмазы, в. 2 (8), 30 (1970). <sup>8</sup> R. J. Elliot, Proc. Roy. Soc., v. 76, 787 (1960). <sup>9</sup> а) Л. И. Цинобер, В. Е. Хаджи и др., Тез. докл. на VIII Всесоюзн. совещ. по росту кристаллов, Цехкадзор, 1972. б) Ю. В. Погодин, Л. Т. Литвин, В. В. Дронов, Тез. докл. на VIII Всесоюзн. совещ. по росту кристаллов, Цехкадзор, 1972. <sup>10</sup> A. R. Lang, Proc. Roy. Soc. A, v. 278, № 1373, 273 (1964). <sup>11</sup> T. Evans, R. K. Wild, Phil. Mag., v. 12, 479 (1965). <sup>12</sup> R. K. Wild, T. Evans, A. R. Lang, Phil. Mag., v. 15, № 134, 267 (1967). <sup>13</sup> T. Evans, C. Phaal, Proc. Roy. Soc. A, v. 270, 538 (1962). <sup>14</sup> М. Я. Щербакова, Е. В. Соболев, А. В. Надолинный, ДАН, т. 204, 851 (1972).