

Одержання, структура, властивості

УДК 548.211

В. М. Квасниця

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М. П. Семененка НАН України, м. Київ, Україна
vmlkvas@hotmail.com

Рідкісні мікрокристали алмазу

Описано рідкісні форми росту та розчинення алмазу на прикладі його мікрокристалів із неогенового титано-цирконієвого розсипу Самоткань на Українському щиті. До них відносяться алмазні кристали зі складним обмеженням, кристали мікроблокового росту, скелетні кристали, кристали з вершинними формами, кристали з природним розчиненням та ідеальні двійники. Стверджується, що мікрокристали алмазу відрізняються від своїх макрокристалів багатством форм кристалізації.

***Ключові слова:** мікроалмаз, кристаломорфологія, прості форми, мікротопографія, форми росту і розчинення.*

ВСТУП

Різноманіття кристалічних форм для багатьох мінералів часто виявляється в їхньому мікросвіті. Причина цього явища не з'ясована. Мабуть, це пов'язано з низкою причин, насамперед із високою симетрією мінералотворюючого середовища для мікрокристала. Це явище характерне також для алмазних мікрокристалів із різних джерел, що було відзначено автором у публікаціях [наприклад, 1, 2]. Серед цих мікрокристалів алмазу є рідкісні форми, які майже не характерні для алмазних макрокристалів – автор натрапив на такі рідкісні форми серед мікрокристалів алмазу з неогенового титано-цирконієвого розсипу Самоткань на Українському щиті. Розсип можна віднести до родовища алмазу, оскільки вміст мікроалмазів тут може досягати майже 0,1 карата на 1 м³ рудного концентрату з піску.

Розсип Самоткань знаходиться на Середньодніпровському мегаблоці Українського щита. Цей літосферний мегаблок товщиною ~ 200 км є типовою гранітно-зеленокам'яною областю архейської ери. У мегаблоці серед плагіогранітів та гранодіоритів збереглися залишки колишньої океанічної кори. Це виражається зміненими ультраосновними породами і базальтами, перетвореними на амфіболіти і темно-зеленуваті сланці.

Розсип Самоткань має прибережно-морське походження. Неогенові піски розсипу збагачені важкими мінералами, включаючи мікроалмази різного

походження. Окрім кристалів ендегенного (мантіїного) алмазу, піски розсипу містять імпактний апографітовий алмаз (до 3 % від загальної кількості алмазів). Джерела живлення розсипу ендегенним й імпактним алмазом невідомі. Природа ендегенного алмазу остаточно не з'ясована: існує багато гіпотез, основні з них – мантіїна і метаморфічна. Типові супутні мінерали алмазу з кімберлітів і лампроїтів не виявлено в розсипу. Ендегенні мікроалмази розсипу Самоткань мають ряд специфічних особливостей.

ВРАЗКИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Поодинокі кристали мікроалмазу з рідкісною морфологією виявлено серед декількох тисяч мікроалмазів із розсипу Самоткань. Їх морфологічні дослідження проведено в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України на растровому електронному мікроскопі JSM-6700F, обладнаному енергодисперсійною системою для мікроаналізу JED-2300 (JEOL, Японія). Отримання РЕМ-зображень алмазів здійснювали за прискорювальної напруги 15 кВ, струму зонда $6 \cdot 10^{-10}$ А і діаметра зонда 1–2 мкм. Гоніометричні дослідження складно огранених кристалів мікроалмазу виконано на двоколовому гоніометрі ГД-1 також у вище вказаному інституті.

ОСОБЛИВОСТІ МІКРОАЛМАЗІВ

Більшість кристалів алмазу з розсипу Самоткань не перевищують 0,125–0,220 мм в діаметрі, іноді досягають 0,3–0,4 мм. Мікроалмази з цього розсипу характеризуються великою морфологічною різноманітністю. Дуже багато з них мають кубічну форму (куби і кубоїди), а також серед них є тетрагексаедри, октаедри і так звані перехідні чи комбінаційні форми типів $\{111\} + \{110\}$, $\{111\} + \{100\}$ і $\{100\} + \{110\} + \{111\}$, контактні та проникаючі двійники, складні п'ятикратні двійники октаєдрів, різні неправильні зростки кристалів, тоді як ромбододекаєдричні кристали є порівняно рідкісними. Трапляються також кристали алмазу з облямівкою та карбонадо.

Значна частина мікроалмазів забарвлена в різні кольори: фіолетовий, жовтий, зелений, коричневий. Природа забарвлення деяких фіолетових кристалів незвичайна – вона не обумовлена пластичною деформацією, в їхніх спектрах фіксується смуга поглинання 17850 см^{-1} [3]. Жовтий і зелений колір кристалів визначається відомими домішковими центрами азоту: N, N₃V, N₃ та центром GR-1 відповідно.

Фотолюмінесценція більшості мікроалмазів також незвичайна – помаранчева, що рідко трапляється серед алмазів із відомих родовищ. Така люмінесценція переважає серед люмінесцентних кубічних кристалів. Характерною особливістю спектрів цих кристалів є лінія випромінювання ультрафіолетового світла 575 нм, що визначає помаранчеву люмінесценцію. Окрім того, ряд ліній (409, 389 нм), які раніше були невідомі для кристалів природного алмазу, також зафіксовано у спектрах фотолюмінесценції фіолетових мікроалмазів [4].

Більшість мікроалмазів є азотними, проте майже в третині вивчених кристалів домішки азоту не було виявлено [5]. Виходячи з наступного вмісту азотних типів IaA – 22 %, Iab – 27 % та Ib – 13 %, що відображає низький стан агрегації домішок азоту в кристалах, можна припустити, що значна частина кристалів алмазу не зазнала тривалого перебування в мантії. Попадаються кристали з високим (до 2000 ppm) вмістом азоту, а також кристали зі зрілою еволюцією азотних центрів. Це вказує на тривале перебування останніх алмазів у глибинах мантії.

У кристалах мікроалмазу зафіксовано як включення мінералів перидотитової (лерцоліт), так і еклогітової глибинних асоціацій [6]. Вони також містять різні флюїдні включення, які характерні для мантіїних алмазів і дозволяють відтворювати їх карбонатну і карбонатно-силікатну системи кристалізації, багату лугами та легкими компонентами.

Значення $\delta^{13}\text{C}$ для мікроалмазів широко варіює від $-32,5$ до $-2,5$ ‰ [7]. Поєднуючи дані про широкий спектр ізотопного складу вуглецю з таким важливим показником, як домінуюча кубічна форма мікроалмазів, можна віддати перевагу еклогітовому середовищу кристалізації алмазів. Однак наявність включень олівіну та енстатиту в мікроалмазах є свідченням їхнього росту також у перидотитовому середовищі. Разом вони вказують на мантіїну природу мікроалмазів із розсипу Самоткань.

РІДКІСНІ КРИСТАЛИ АЛМАЗУ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Серед алмазних багатогранників із розсипу Самоткань трапляються кристали з плоскими і гладкими гранями різних простих форм (рис. 1), властивих для гексоктаедричного класу симетрії (кубічна система) кристалів алмазу (октаедр, куб, ромбододекаедр, тригон- і тетрагон-триоктаедри, тетрагексаедри і гексоктаедри). Як правило, такі форми є неповногранними і розвиваються переважно на кристалах октаедричного габітусу. Пласкі і гладкі грані куба трапляються частіше, що підтверджується гоніометричними вимірюваннями. Ця форма часто буває повногранною (див. рис. 1, *a*), проте її габітусного розвитку не зафіксовано. Пласкі грані куба можуть самостійно ускладнювати огранення алмазних октаедрів, рідше в поєднанні з іншими гранями різних простих форм (див. рис. 1, *б*). Друга проста форма за частотою прояву на кристалах мікроалмазу після граней куба є гексоктаедр. Трапляються кристали, на яких пласкі і гладкі грані гексоктаедра є добре розвиненими. Окрім куба, серед простих форм гоніометрично виявлено такі форми: ромбододекаедр, гексоктаедри {251}, {592}, {594}, {694}, тетрагон-триоктаедри {211}, {511}, тригон-триоктаедри {991}, {881}, тетрагексаедри {120} і {140}. Загалом, за винятком октаедра, всі означені форми мають другорядний розвиток.

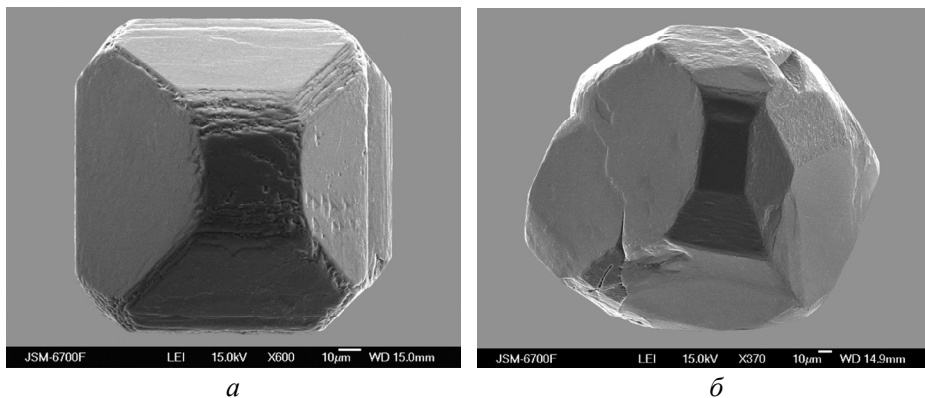


Рис. 1. СЕМ-знімки складно огранених кристалів мікроалмазу: октаедр із плоскими і гладкими гранями куба (*a*), октаедр із плоскими і гладкими гранями куба, ромбододекаедра, тетрагон-триоктаедра і гексоктаедра (*б*).

Специфічною особливістю мікроалмазів із розсипу Самоткань є також наявність серед них морфологічно унікальних кристалів. Кристали алмазу, які показані на рис. 2–6, є рідкісними серед природних алмазів, а деякі з них

описуються вперше. Незвичайними є куби, поверхні яких складаються з прямокутних пластинок (див. рис. 2, *a*) або мікрооктаєдрів (див. рис. 2, *б*). Це свідчить про мікроблоковий ріст таких кубів. Зазвичай куби природного алмазу є результатом виродження граней октаедра при тангенціальному рості кристала або внаслідок волокнистого росту кристала. Тому такі кристали виявляють різну морфологію поверхні граней $\{100\}$, яка переважно складається із численних горбків, змінних за розміром і формою або вкритих численними чотирикутними западинами.

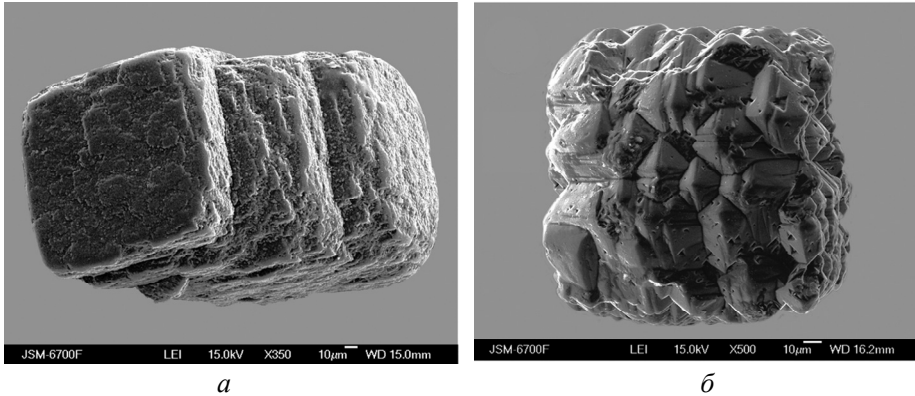


Рис. 2. СЕМ-знімки мікроблокового росту кристалів мікроалмазу: утворення граней куба нашаруванням багаточисленних паралельних прямокутних частинок (*a*), утворення граней куба багаточисленними мініатюрними октаєдрами (*б*).

Ще більш рідкісні мікроалмази – це різні скелетні кристали, які демонструють чіткий ріст площинами (111). Вони негативно кривогранні і лише вершини кристалів можуть бути притуплені невеликими плоскими гранями октаедра (див. рис. 3, *a*). При інтенсивному розчиненні таких кристалів їхні тіла складаються якби з восьми округлих пірамід (див. рис. 3, *б*). Вершинні форми на кристалах алмазів також надзвичайно рідкісні і майже не описані. Це форми, які вказують на значну зміну умов росту кристалів або про їхній стадійний ріст. Такі кристали показано на рис. 4. Якщо на кубоді (див. рис. 4, *a*) нарости паралельні пластини на гранях октаедра, ускладнюючи їх, то на вершинах тетрагексаєдроїда (див. рис. 4, *б*) нарости округлі грані тетрагон-триоктаедра.

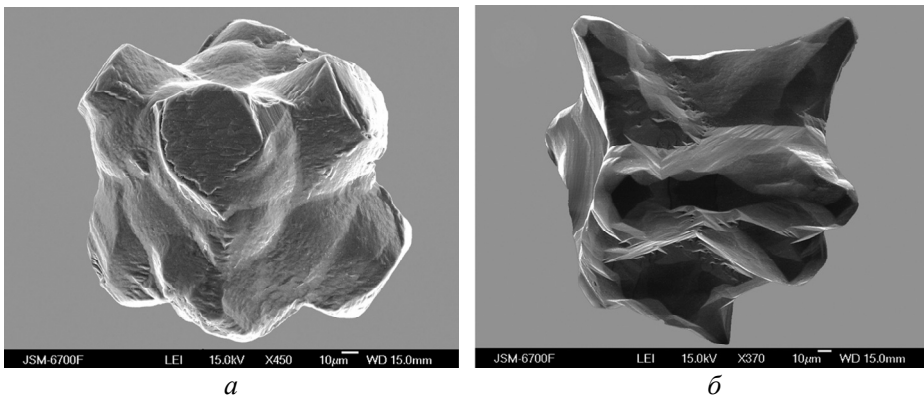


Рис. 3. СЕМ-знімки скелетних кривогранних кристалів мікроалмазу з гранями (*a*) і без граней (*б*) октаедра на вершинах.

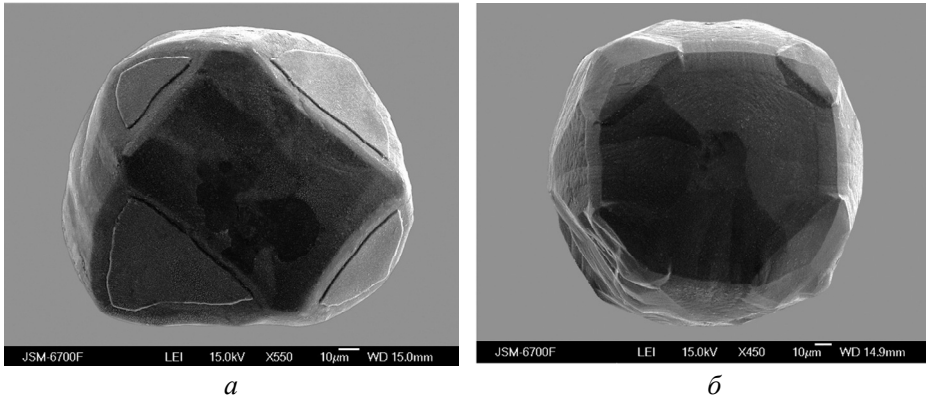


Рис. 4. СЕМ-знімки складно огранених кривогранних кристалів мікроалмазу: кубоїд із наростами плоских октаедричних пластин (*а*), тетрагексаєдроїд із наростами граней тетрагонтриоктаєдра (*б*).

Октаедричні та кубо-октаедричні кристали з явними ознаками природного розчинення теж рідкісні серед макрокристалів природного алмазу. Як правило, цими ознаками є прямопаралельні ребрам трикутні западини на поверхні граней октаєдра, вони можуть бути пірамідальними або з плоским дном і чотирикутні западини на гранях куба, які орієнтовані під кутом 45° до ребер габітусного куба. Такі кристали знайдені серед мікрокристалів алмазу з розсипу Самоткань (див. рис. 5, б). Іншою формою розчинення граней октаєдра є зубчасті зазубрини його ребер, які мають чітку орієнтацію перпендикулярно до них (див. рис. 5, б). Зазубрини є клиноподібними і розвинені вздовж спайності (111). Положення їх стінок відповідає тетрагон-триоктаєдрум. Показані зубчасті зазубрини можна інтерпретувати як новий тип скульптури розчинення на кристалах алмазу. Прямопаралельні трикутні западини на гранях октаєдра і чотирикутні западини на гранях куба експериментально відтворені на алмазних кристалах.

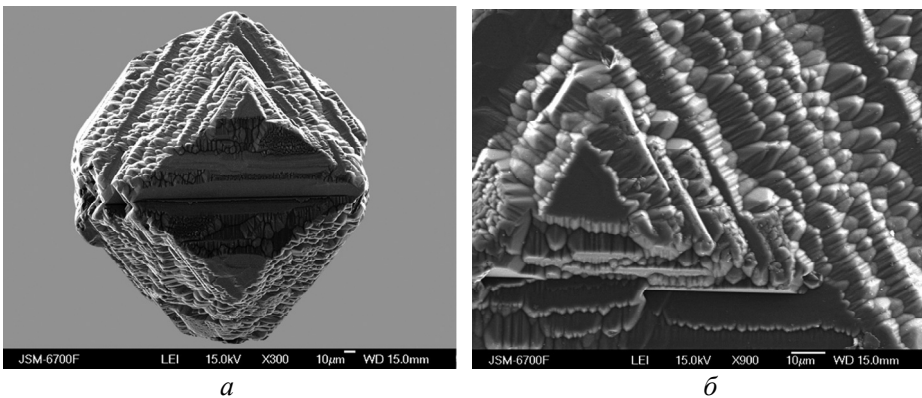


Рис. 5. СЕМ-знімки кристала мікроалмазу з ознаками розчинення: інтенсивно розчинений октаєдр (*а*), зубчасті виступи на грані октаєдра (*б*).

Ідеально сформовані двійники серед макрокристалів природного алмазу трапляються не так часто. Серед мікроалмазів із розсипу Самоткань вони попадаються частіше. На рис. 7 показано такі зростки: контактний п'ятірник октаєдрів та двійник проростання кубів.

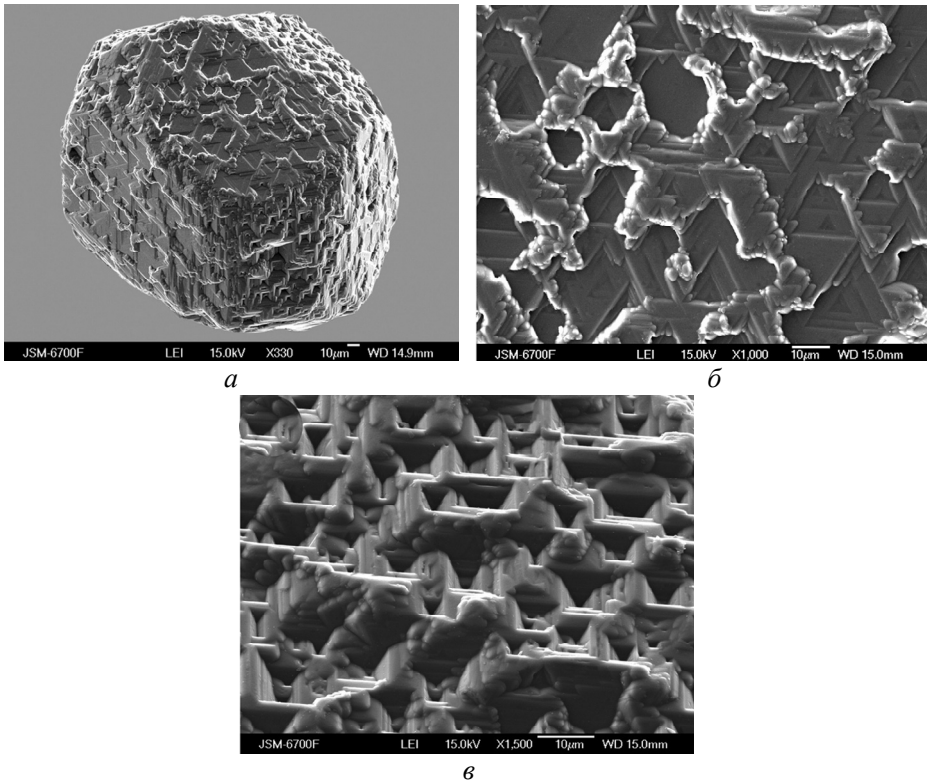


Рис. 6. СЕМ-знімки кристала мікроалмазу з ознаками розчинення: інтенсивно розчинений кубо-октаедр (а), прямопаралельні трикутні западини на поверхні грані октаедра (б), прямокутні западини на поверхні грані куба (в).

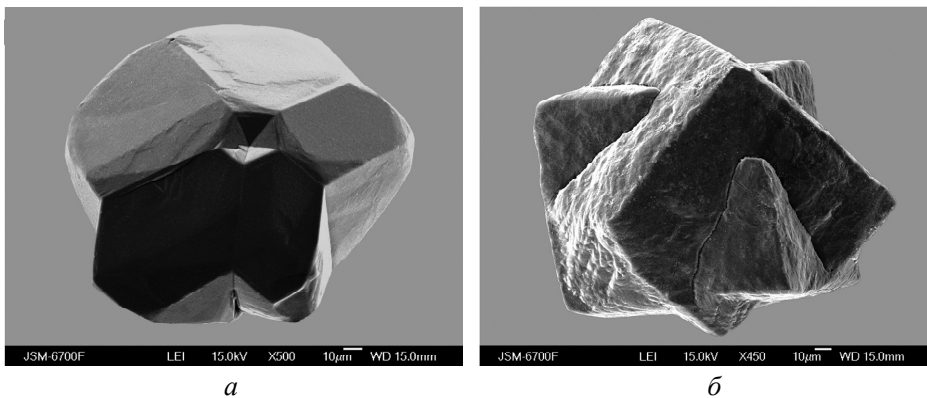


Рис. 7. СЕМ-знімки закономірних зростків кристалів мікроалмазу: п'ятірник зростання октаедрів (а), двійник проростання кубів (б).

Із вище викладеного матеріалу тільки деякі представники форм кристалізації мікроалмазу описано для макрокристалів алмазу в ряді відомих публікацій [8–13]. Розвиток плоских і гладких граней різних простих форм на кристалах мікроалмазу, особливо граней куба, відзначався нами раніше для цього мінералу з кімберлітів, метаморфічних порід і розсіпів. Таке рідкісне явище як мікроблоковий ріст описано нами для мікро-нанокристалів алмазу як на-

ростів на імпактних алмазах, утворення яких пов'язано з падінням метеорита [14].

Вивчення морфології кристалів природного мікроалмазу показує ще більш контрастну відміну між ограненням кристалів штучного і природного алмазу. Морфологія кристалів штучного алмазу значно бідніша. Проте саме розвиток плоских граней куба є характерним для кристалів штучного алмазу, на яких вони можуть мати габітусне значення. Такого розмаїття форм, яке властиво природному макро- і мікроалмазу, ще не отримано для штучного НРНТ і CVD алмазу навіть при підборі самих різних систем кристалізації (складу середовища, каталізаторів, летких компонентів та РТ-умов росту). Очевидно штучне отримання алмазу імітує все ж самий простий процес його росту. Визначальною причиною такого процесу мабуть є короткий час росту штучних кристалів алмазу при значній швидкості кристалізації і значно більшому розмірі будівельних частинок, з яких формується кристал.

ВИСНОВКИ

Світ мікрокристалів алмазу дозволяє розкрити маловідомі механізми їхнього росту і показати нові форми росту та розчинення.

Форма кристалів алмазу сильно корелює з розміром кристала. На відміну від алмазних макрокристалів, мікрокристали можуть проявляти різні прості кристалічні форми і габітуси. Алмазні макрокристали переважно зростають лише структурно важливою формою росту – октаедром.

Рідкісний мікроблоковий механізм росту кристалів алмазу реалізується у перенасиченому середовищі. Домінування кубічних кристалів серед мікроалмазів розсипу Самоткань може бути додатковим показником такого середовища кристалізації.

Ріст кристалів алмазу навіть на мікрорівні є багатоетапним і стадійним процесом, про що свідчать вершинні форми на алмазних мікрокристалах.

V. M. Kvasnytsya

Seimenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation,

National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, Ukraine

Rare diamond microcrystals

Rare forms of growth and dissolution of diamond on the example of its microcrystals from the Samotkan Neogene titanium-zirconium placer on the Ukrainian Shield are described. These include complex-faceting diamond crystals, microblock growth crystals, skeletal crystals, vertex-shaped crystals, crystals with natural dissolution, and ideal twins. It is argued that diamond microcrystals differ from their macrocrystals in the richness of crystallization forms.

Keywords: microdiamond, crystal morphology, simple crystal forms, microtopography, forms of growth and dissolution.

1. Бартошинский З.В., Квасница В.Н. Кристалломорфология алмаза из кимберлитов. Киев: Наук. думка, 1991. 172 с.
2. Kvasnytsya V. Crystal forms of natural microdiamonds. *Diamond Relat. Mater.* 2013. Vol. 39, October. P. 89–97.
3. Taran M.M., Kvasnytsya V.M., Langer K. On unusual deep-violet microcrystals of diamond from placers of Ukraine. *Eur. J. Mineralogy.* 2004. Vol. 16, no. 2. P. 241–245.
4. Таращан А.Н., Лупашко Т.Н. Новые данные о спектрах фотолюминесценции природных алмазов. *Минерал. журнал (Украина).* 1999. Том. 21, № 2–3. С. 39–44.

5. Taran M.M., Kvasnytsya V.M., Langer K., Ilchenko K.O. Infrared spectroscopy study of nitrogen centers in microdiamonds from Ukrainian Neogene placers. *Eur. J. Mineralogy*. 2006. Vol.18, no. 1. P.71–81.
6. Kvasnytsya V.M., Wirth R. Nano-inclusions in microdiamonds from Neogenic sands of the Ukraine (Samotkan' placer): a TEM study. *Lithos*. 2009. Vol. 113, no. 3–4. P. 454–464.
7. Kvasnitsa V.N., Silaev V.I., Smoleva I.V. Carbon isotopic composition of diamonds in Ukraine and their probable polygenetic nature. *Geochem. Int.* 2016. Vol. 54, no. 11. P. 948–963.
8. Афанасьев В.П., Ефимова Э.С., Зинчук Н.Н., Коптиль В.И. Атлас морфологии алмазов России. Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 2000. 294 с.
9. Лаврова Л.Д., Печников В.А., Плешаков А.М., Надеждина Е.Д., Шуколюков Ю.А. Новый генетический тип алмазных месторождений. Москва: Научный мир, 1999. 228 с.
10. Орлов Ю.Л. Морфология алмаза. Москва: Госгеолтехиздат, 1963. 235 с.
11. Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. Москва: Наука, 1973. 223 с.
12. Ферсман А.Е. Кристаллография алмаза. Москва: Изд-во АН СССР, 1955. 566 с.
13. Goldschmidt V. Atlas der Krystallformen. Heidelberg: C. Winters Universitätsbuchhandlung, 1916. Band 3, tafel 17–48. Text 37–51.
14. Kvasnytsya V.M. Unusual nano-microcrystals of natural diamond. *J. Superhard Mater.* 2018. Vol. 40, no. 4. P. 229–235.

Надійшла до редакції 24.06.20

Після доопрацювання 10.07.20

Прийнята до опублікування 15.07.20