

Л. Д. БЕЛИМЕНКО, Е. И. ШЕМАНИНА, М. И. САМОЙЛОВИЧ

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ АЛМАЗОВ УРАЛА И ЯКУТИИ

Проведены электронно-микроскопические исследования на просвет алмазов кимберлитовых трубок Якутии Мир, Айхал и россыпных месторождений Урала (табл. 1). Целью настоящей работы было изучение некоторых физических особенностей отдельных разновидностей и уральских алмазов в целом в сравнении с якутскими. В процессе исследования установлено, что все образцы алмаза имеют дефекты, близ-

Таблица 1
Характеристика образцов

Образец	Габитус	Цвет
Уральские алмазы:		
941	Додекаэдр	Бесцветный
942	»	»
947	»	»
952	»	»
851	»	Слабо золотисто-желтый
891	»	»
886	»	Слабо коричневатого-дымчатый
895	»	Коричневатого-дымчатый
950	»	»
953	»	»
636	»	»
620	Додекаэдр искаженный	Бесцветный
622	Плоскогранный октаэдр	»
624	»	Слабо коричнево-дымчатый
625	»	Бесцветный
627	»	»
628	Сросток двух плоскогранных октаэдров	»
603	Сильно измененные кристаллы	Медово-желтый
607	Псевдо-кубического габитуса	»
609		»
Якутские алмазы:		
530	Плоскогранный октаэдр	Бесцветный
537	»	»
108	»	Фиолетовый
167	»	»
2-66	»	Коричнево-дымчатый
3-66	»	»
1048	»	Слабо коричнево-дымчатый
13-1	Куб	Серый
227	Октаэдр	Ярко-желтый (зональный)
229	Куб	»

кие или аналогичные описанным в ряде работ [1—6]. Там же приведены методические особенности электронно-микроскопического изучения алмазов на просвет.

В реальных кристаллах могут наблюдаться различные несовершенства: точечные, линейные и поверхностные дефекты, которые локально нарушают правильное расположение атомов. Рассмотрим подробнее некоторые характерные для алмазов несовершенства. Дефект упаковки (поверхностный дефект) — это локальная область в кристалле, в которой правильная последовательность укладки слоев нарушена. Дефект упаковки может наблюдаться только в плоскостях с трехслойной упаковкой слоев типа ABC, ABC, ABC, \dots . Рассчитав величину интенсивности дифрагированной волны на дефекте упаковки, можно получить следующее выражение:

$$I(s, t) = \frac{1}{\pi^2 s^2} \{1 - \cos(\alpha + \pi st) \cos \pi st + \cos 2\pi sn [\cos(\alpha + \pi st) - \cos \pi st]\},$$

где $2n = t_1 - t_2$, t_1 и t_2 — расстояние от поверхности образца до плоскости дефекта, а $t = t_1 + t_2$ — толщина участка образца, $\alpha = 2\pi \vec{n} \cdot R(\vec{r}_j)$. Являясь функцией толщины образца и глубины залегания, контраст на изображении дефекта упаковки выявится в виде ряда параллельных контуров [7].

Из числа исследованных кристаллов подобные дефекты были обнаружены лишь в нескольких образцах уральских алмазов и не были замечены ни в одном из кристаллов Якутии¹.

Рассмотренные образцы характеризуются высокой плотностью дислокаций. Причем в уральских алмазах чаще встречаются единичные дислокации. На рис. 1 можно увидеть в виде сплошной темной линии дислокацию, параллельную плоскости наблюдения. По мере приближения к краю кристалла дислокация несколько меняет свое направление и наклоняется к исследуемой поверхности, в результате чего она проявляется уже в виде пунктирной линии (стрелкой показано направление к краю кристалла). На рис. 2 дан пример дислокационной структуры образца якутского алмаза (плоскогранный октаэдр, № 3-66, см. табл. 2). При сравнении рисунков отмечается значительное отличие: исследованный кристалл практически полностью насыщен дислокациями с плотностью порядка 10^6 см^{-2} . Наблюдение дислокаций в данных случаях основано на дифракционном контрасте, в зависимости от конкретных условий отражения их изображения могут быть различны. В каждом случае надо рассматривать взаимное расположение векторов \vec{b} и \vec{g} , где \vec{b} — вектор Бюргера дислокации, \vec{g} — вектор нормали к отражающим плоскостям. Если $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$, то дислокация невидима, во всех остальных случаях — $\vec{g} \cdot \vec{b} \neq 0$ [8].

При изучении вакансий и дефектов внедрения большой интерес представляют дислокационные линии в форме петель. Петли, полученные конденсацией вакансий, образовывались, по-видимому, в процессе охлаждения. Алмазы росли из раствора в расплаве в условиях высокой температуры и давления. Вероятно, после некоторого периода в процессе роста вследствие подъема магмы температура резко падала. В результате уменьшения температуры возникало пересыщение вакансий, и они конденсировались в диски.

В гранцентрированных кубических кристаллах образование дислокационных петель происходит обычно на плоскостях (111). Когда диски захлопываются, получаются кольцевые дефекты, контраст на

¹ Дефекты упаковки были ранее описаны [4] для якутских алмазов V разновидности. Таких кристаллов среди изученных в настоящей работе якутских алмазов не было.

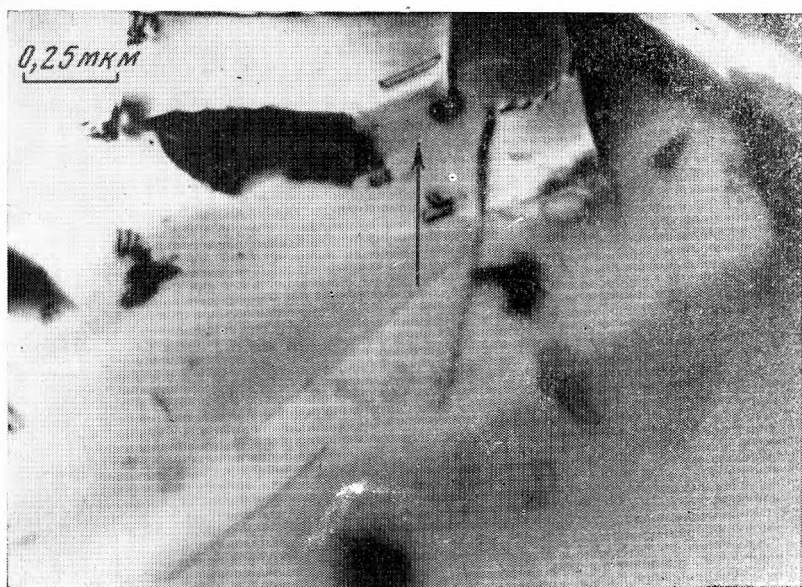


Рис. 1. Единичные дислокации в уральских алмазах

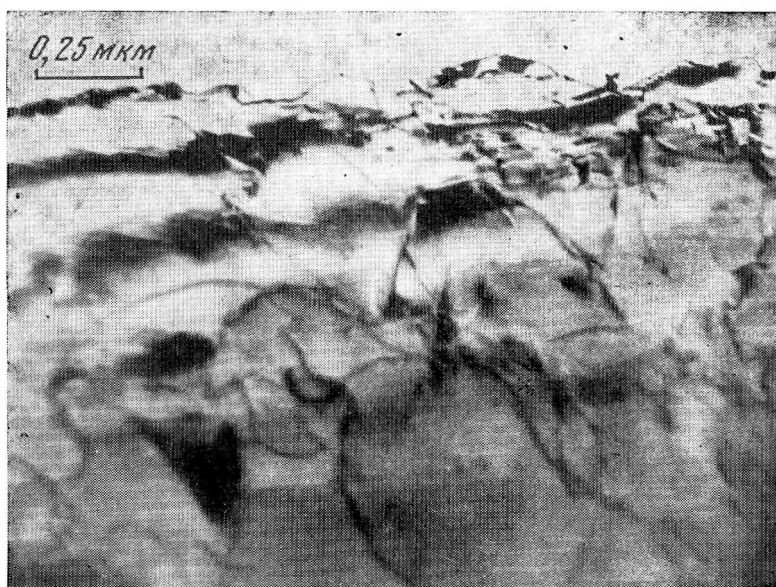


Рис. 2. Дислокационная структура якутских алмазов

которых зависит от направления и величины вектора Бюргерса [9]. Наиболее вероятные векторы Бюргерса в гранцентрированной кубической структуре представляют векторы типа $\frac{a}{2} [110]$ и $a [001]$. Энергия дислокации пропорциональна квадрату абсолютной величины ее вектора Бюргерса (b^2), а именно [7]: $E = \alpha G b^2$, где G — модуль сдвига, $\alpha \approx 0,5 - 1,0$; b — вектор Бюргерса, а энергия дислокации с вектором $\frac{a}{2}$

Таблица 2
Наблюдаемые дефекты

Морфологические особенности кристаллов алмаза	Образец	Плейтелиты	Петли мелкие круглые	Петли узкие, продолговатые	Петли с дефектной упаковкой	Дефекты упаковки	Дислокации
Уральские алмазы							
Додекаэдронды	941	+	+	—	—	—	+
	942	+	+	+	+	—	+
	947	+	+	+	+	+	+
	952	+	+	+	+	—	—
	851	++	+	—	+	—	+
	891	—	—	+	+	—	+
	886	—	—	+	+	+	+
	895	+	+	+	+	+	+
	950	+	+	+	+	+	+
	953	+	+	+	+	—	—
	636	++	+	—	—	—	—
	620	—	—	+	+	—	+
	Плоскогранные октаэдры	622	—	—	—	—	—
624		—	—	—	—	+	+
625		++	+	—	—	—	+
627		—	—	+	+	—	—
628		+	+	—	—	—	+
Медово-желтые искажения кристаллов	603	—	—	—	—	—	+
	607	—	—	—	—	—	—
	609	—	—	—	—	—	+
Якутские алмазы							
Плоскогранные октаэдры	530	+	+	—	—	—	—
	537	+	+	—	—	—	—
	108	+	+	—	—	—	—
	167	+	+	—	—	—	—
	2-66	+	+	—	—	—	—
	3-66	++	+	—	—	—	+
	1048	—	—	—	—	—	—
Кубический габитус и зональная окраска	13-1	—	—	—	—	—	—
	227	—	—	—	—	—	—
	229	—	—	—	—	—	—

[110]. Поэтому дислокация с вектором a [001] энергетически гораздо менее вероятны, и они действительно не наблюдаются.

Таким образом, наблюдаемые петли лежат в плоскости (111) и вытянуты в направлении $\langle 110 \rangle$. С подобным видом дефектов связаны дефекты упаковки, которые могут образовываться внутри петель [10] (рис. 3, А). Если дефект упаковки оканчивается внутри кристалла, то граница, лежащая в плоскости дефекта и отделяющая в кристалле область дефекта и совершенной решетки, представляет частичную дислокацию. В гранцентрированных кубических кристаллах можно выделить два основных вида частичных дислокаций, а именно: частичную дислокацию Шокли, связанную со скольжением, и частичную дислокацию Франка. Эти дислокации предполагают такое расположение атомов, при котором дефект упаковки оканчивается внутри кристалла. Образование частичной дислокации Шокли можно сравнить с образованием краевой дислокации в простой кубической решетке. Частичные дислокации Франка образуются при вставлении или удалении одного плотноупакованного слоя атомов. Граница между дефектом и совершенным кристаллом представляет частичную дислокацию. Ее вектор Бюргера перпендикулярен плоскости дефекта (111), а величина его равна $b = a/3$ [111]. Частичная дислокация Франка представляет собой краевую дислокацию, но так как ее вектор Бюргера не лежит в плотноупакованной плоскости, она не может передвигаться (сидячая дислокация). Под действием напряжения консервативное

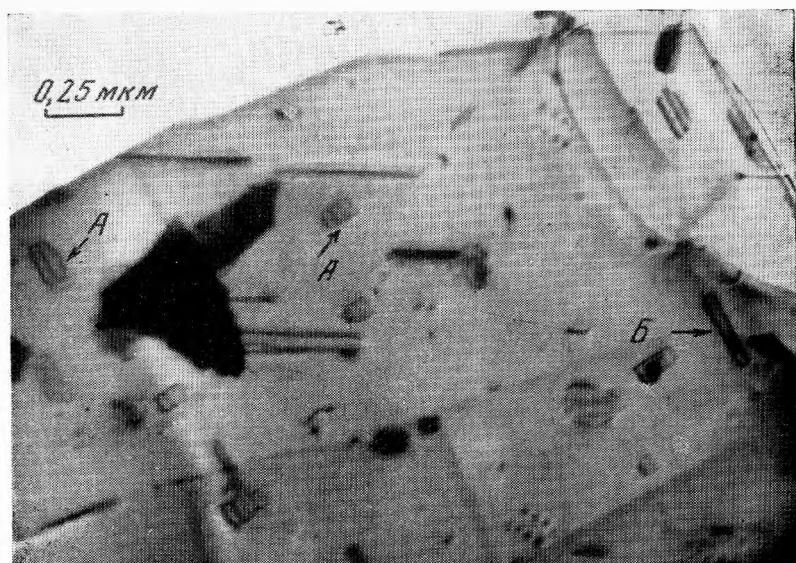


Рис. 3. Петли с дефектами упаковки

движение невозможно, однако она может двигаться путем переползания.

Замкнутая дислокационная петля, представляющая частичную дислокацию Франка, может образовываться при захлопывании диска вакансий. Внутри петли Франка имеется дефект упаковки. В большинстве случаев не наблюдается контраста, характерного для дефекта упаковки. Очевидно, дефект упаковки исчезает в результате определенной дислокационной реакции. Частичная дислокация образуется внутри петли, затем она распространяется на всю петлю, уничтожая дефект. Вне петли она реагирует с частичной дислокацией Франка, что приводит к образованию полной дислокации скольжения согласно реакции типа

$$\frac{a}{b} [11\bar{2}] + \frac{a}{3} [111] \rightarrow \frac{a}{2} [110].$$

Это механизм реакции, предположенный Кульманом — Вильсдорфом для вакансионных петель в гранцентрированных кубических металлах с высокой энергией дефекта упаковки [10].

Второй тип аналогичных дефектов часто наблюдается в алмазах в виде длинной узкой петли. Эти петли не показывают контраста дефекта упаковки. Они могут разбиваться на более мелкие петли (рис 3, Б). Расщепление крупных узких петель на ряд мелких отмечено в цинке [10]. Оно обусловлено образованием препятствий на петлевой дислокации и дислокационной трубчатой диффузией.

Таким образом, в природных алмазах наблюдались петли двух типов: мелкие круглые (в поперечнике до 3000 Å) — в уральских и якутских алмазах и продолговатые узкие (длиной до 10 000 Å) — только в уральских алмазах. В исследованных образцах отмечено самое различное расположение петель: 1) параллельно наблюдаемой плоскости, в связи с чем контраст на них однороден (рис. 4); 2) наклонено более круто к плоскости изображения, контраст вдоль их коротких сторон мал (рис. 5, А); 3) перпендикулярные плоскости изображения (видна лишь одна сторона петли) (рис. 5, Б).

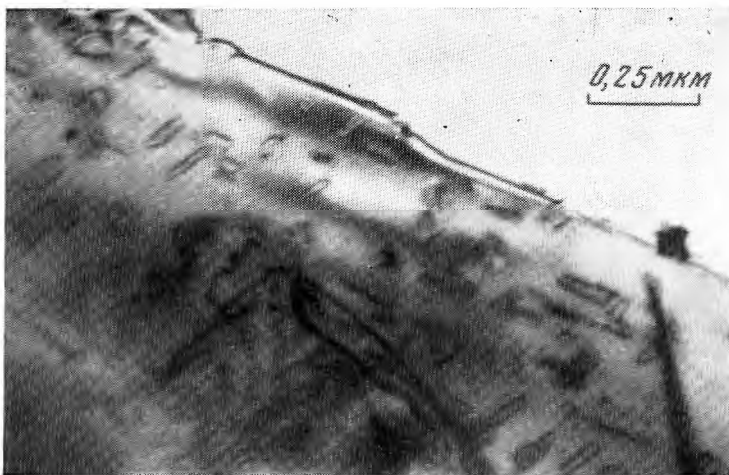


Рис. 4. Петли, нормальные плоскости изображения

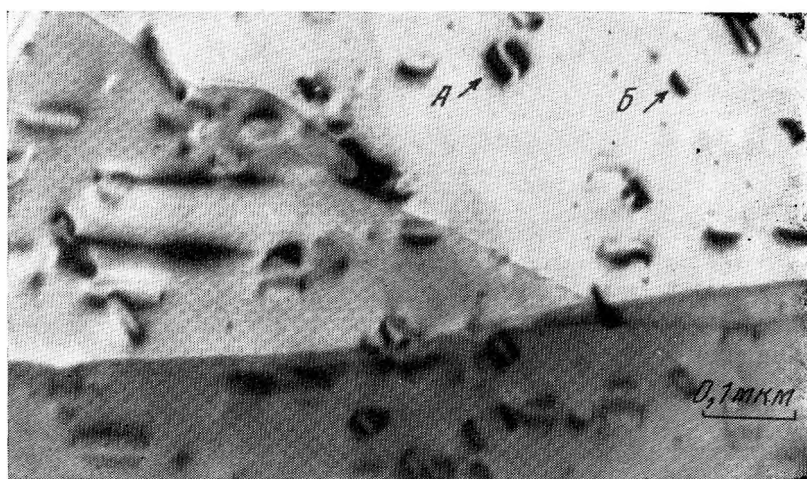


Рис. 5. Петли, круто наклоненные к плоскости изображения

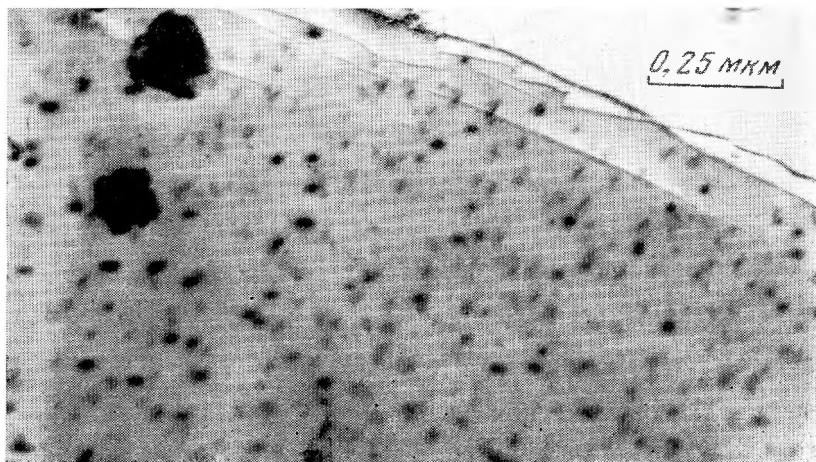


Рис. 6. Пластинчатые сегрегации азота на гранях (100) алмазов Урала

Пластинчатые сегрегации азота на гранях (100) наблюдались лишь в четырех из тридцати образцов Урала и Якутии (рис. 6); размеры их порядка (100—500) Å. Следует, однако, отметить, что наблюдение плейтелитс обычно затруднено тем, что алмазы раскалываются преимущественно по плоскостям типа (111), т. е. перпендикулярно поверхности азотных сегрегаций. Опыт показывает, что практически во всех алмазах, имеющих дискообразные петли круглого типа, можно наблюдать плейтелитс при ориентировании образцов с применением гониометрической приставки. В ранее проведенных исследованиях для ряда образцов эта закономерность не нарушалась, поэтому можно считать, что дефекты типа плейтелитс есть везде, где присутствуют мелкие округлые петли (в табл. 2 образцы, где наблюдались плейтелитс, отмечены двумя плюсами).

Изученные алмазы по комплексу признаков и свойств можно разделить на две основные группы.

1. Бесцветные, а также слабо окрашенные золотисто-желтые кристаллы, преимущественно октаэдрического габитуса. Алмазы этой группы представлены наиболее совершенными, чистыми кристаллами. По классификации Ю. Л. Орлова [11] это алмазы I разновидности. К ним следует отнести также и алмазы коричневато-дымчатой и фиолетовой окраски (от октаэдрического к ромбододекаэдрическому габитусу).

2. Интенсивно окрашенные желтые, желто-зеленые и серые кристаллы переходного (от октаэдрического к ромбододекаэдрическому) и кубического габитуса (IV разновидность). В эту смешанную группу, очевидно, попадают алмазы II, III и IV разновидностей по классификации Ю. Л. Орлова.

Предполагается, что условия кристаллизации для каждой из выделенных групп различны. Если алмазы первой группы относятся к основной фазе кристаллизации, то алмазы, объединенные во вторую, связаны с более поздними генерациями². Для алмазов этой группы характерны быстрый рост и захват большого количества примесей, что способствовало развитию «граней» куба вплоть до образования кристаллов кубического габитуса. Появление кристаллов с оболочкой свидетельствует о существенном изменении термодинамических условий кристаллизации, в которых также происходит кратковременная кристаллизация поликристаллических сростков.

Уральские алмазы [12] можно классифицировать по внешней морфологии следующим образом: додекаэдрониды, октаэдрониды, кристаллы комбинационной формы (присутствие плоских октаэдрических граней и кривогранных поверхностей), плоскогранные ламинарные октаэдры, кристаллы кубического габитуса (в том числе кристаллы сильно искаженной формы псевдокубического габитуса с гранями октаэдра и поверхностями додекаэдрониды). В уральских россыпях явно преобладают додекаэдрониды (80—90%). Остальные типы кристаллов алмаза встречаются редко: плоскогранные октаэдры — в количестве 1—3%; кристаллы кубического габитуса — в виде единичных находок; алмазы с оболочкой и поликристаллические сростки в россыпях Урала отсутствуют.

Таким образом, в противоположность якутским месторождениям среди уральских алмазов практически отсутствуют кристаллы, относящиеся к поздним фазам кристаллизации (т. е. алмазы II, III и IV разновидностей). Относительно зональных алмазов и поликристаллических сростков можно предположить, что они не уцелели из-за хрупкости при длительной и сложной миграции от первоисточников в третичные и четвертичные россыпи. Но кристаллы кубического облика должны были бы

² Для алмазов в «оболочке» только внешние слои роста, образующие «оболочку», следует относить к поздним стадиям кристаллизации.

сохраниться. Поэтому можно предполагать, что для уральских алмазов имела место преимущественно основная фаза кристаллизации. Заключительные стадии кристаллизации были сравнительно непродолжительными. Они представлены в незначительном количестве медово-желтыми и серыми кристаллами кубического облика, часто очень искаженной формы. Результаты электронно-микроскопического исследования приведены в табл. 2.

Анализ полученных данных (табл. 1, 2) позволяет сделать следующие выводы.

1. Уральские алмазы в целом отличаются от якутских алмазов повышенной концентрацией дислокаций и дефектов упаковки.

2. В алмазах присутствуют дискообразные скопления вакансий в виде петель двух типов: мелких круглых и узких продолговатых. Большинство уральских алмазов обнаруживают оба типа петель, а в якутских наблюдаются преимущественно круглые³.

3. Кристаллы уральских образцов октаэдрической формы отличаются от додекаэдрондов отсутствием дефектов в виде продолговатых петель. В то же время уральские октаэдры по этому признаку близки якутским октаэдрическим кристаллам. Следует отметить, что и по другим свойствам (фотолюминесценция, степень совершенства кристаллической решетки и т. д.) уральские октаэдры аналогичны октаэдрам алмазов из кимберлитовых трубок Якутии.

4. Уральские медово-желтые алмазы искаженной псевдокубической формы не обнаруживают указанных дефектов и в этом смысле близки к якутским алмазам, отнесенным нами ко второй группе (заключительные стадии кристаллизации). Медово-желтые кристаллы, встречающиеся на Урале редко, отличаются специфическим спектром фотолюминесценции — отсутствие голубой составляющей и наличие желтой составляющей с головной линией 5107 Å. Они полностью тождественны аналогичным алмазам из кимберлитовых трубок Якутии, по классификации Ю. Л. Орлова относятся ко II разновидности [11]. Медово-желтые алмазы из уральских россыпей, по-видимому, имеют общий первоисточник с мелкими уральскими алмазами октаэдрической формы.

5. Изредка встречающиеся на Урале мелкие плоскогранные ламинарные октаэдры выделяются в особый тип кристаллов. Для них характерны: небольшой размер, весьма слабая (сравнительно с уральскими округлыми алмазами) интенсивность фотолюминесценции, высокое содержание кристаллов с желто-зеленым цветом фотолюминесценции [12, 13]. Для этих алмазов можно предположить самостоятельный тип первоисточников.

6. Отсутствие в алмазах из кимберлитовых трубок Якутии и в некоторых уральских октаэдрах дефектов в виде продолговатых петель, которые в отличие от круглых являются менее равновесным типом конденсата вакансий, свидетельствует о продолжительном времени нахождения таких кристаллов при высоких температурах в послеростовой период. Эту особенность можно объяснить, предположив существование в ряде случаев заключительной фазы кристаллизации, которая, по всей вероятности, могла осуществляться в определенных условиях и, в частности, либо в промежуточном очаге в условиях пониженных температур и давлений, либо в процессе медленного подъема магмы.

7. Для основной массы уральских алмазов (додекаэдрондов) процесс подъема магмы был сравнительно ускоренным, а следовательно, можно предполагать, что заключительная фаза кристаллизации при этом либо отсутствовала, либо была непродолжительной во времени.

³ Преимущественно, поскольку в якутских алмазах из других серий такие петли встречаются изредка.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бутузов В. П., Литвин Л. Т., Подольских Л. Д., Самойлович М. И.* К вопросу о генезисе алмазов.— Докл. АН СССР, 1974, 215, № 5.
2. *Солодова Ю. П., Коток А. Д., Кулаков В. М., Литвин Л. Т., Подольских Л. Д., Самойлович М. И.* Типоморфные особенности одной из разновидностей кристаллов алмаза.— Новые данные о минералах СССР, 1974, вып. 23.
3. *Литвин Л. Т., Подольских Л. Д., Солодова Ю. П., Бутузов В. П., Самойлович М. И.* Электронно-микроскопическое и рентгенофотографическое исследование природных алмазов II разновидности.— В кн.: Алмазы и сверхтвердые материалы, вып. 6, 1974.
4. *Солодова Ю. П., Подольских Л. Д., Литвин Л. Т., Кулаков В. М., Бутузов В. П., Самойлович М. И.* Особенности строения природных алмазов V разновидности.— Кристаллография, 1975, 20, № 1.
5. *Evans T.* Transmission electron microscopy of diamond. Physical properties of diamond. Oxford, Clarendon Press. 1965.
6. *Evans T., Phaal C.* Imperfection in type I and II diamonds.— Roc. Roy. Soc., 1962, A-270.
7. *Амелинкс С.* Методы прямого наблюдения дислокации. «Мир», 1968.
8. *Халл Д.* Введение в дислокации. Атомиздат, 1968.
9. *Хейденрайх Р.* Основы просвечивающей электронной микроскопии. «Мир», 1966.
10. *Evans T., Phaal C.* Dislocation loops in diamond.— Philos. Mag., 1962, 7, N 77.
11. *Орлов Ю. Л.* Минералогия алмаза. «Наука», 1973.
12. *Гневушев М. А., Шеманина Е. И.* Некоторые особенности уральских алмазов и их первоисточники.— В кн.: Минералы изверженных горных пород и руд Урала. «Наука», 1967.
13. *Гневушев М. А., Шеманина Е. И.* Опыт классификации кристаллов алмаза.— Минер. сб. Львовского геол. о-ва, № 24, 1970.