

УДК 548.4+538.113

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛМАЗОВ ИЗ КИМБЕРЛИТОВОЙ ТРУБКИ им. В.П. ГРИБА

© 2004 г. Р. М. Минеева, А. В. Сперанский, С. В. Титков, О. М. Жиличева,
Л. В. Бершов, академик О. А. Богатиков, Г. П. Кудрявцева

Поступило 09.10.2003 г.

Исследования алмазов из новой алмазоносной провинции России, расположенной в Архангельской области и открытой в 1980 г., представляют большой интерес. Как было установлено, одной из важнейших морфологических особенностей архангельских алмазов является очень высокое содержание среди них округлых ромбододекаэдров, округлых тетрагексаэдров и кристаллов кубического габитуса по сравнению с алмазами из кимберлитов Якутской алмазоносной провинции [1–3]. Повышенное содержание округлых ромбододекаэдров и тетрагексаэдров с характерным “гранным швом”, а также комбинационных кристаллов октаэдр–ромбододекаэдр со сноповидной штриховкой, блочной и каплевидной скульптурой свидетельствует о более интенсивном развитии процессов эпигенетического растворения кристаллов алмаза из большинства кимберлитов Архангельской провинции по сравнению с алмазами из кимберлитов Якутии [2]. Вместе с тем алмазы из кимберлитовой трубки им. В.П. Гриба, открытой позднее, в 1996 г., отличаются от алмазов из других трубок Архангельской провинции. Для них характерны, в частности, приблизительно равные содержания октаэдров и ромбододекаэдров, низкие содержания тетрагексаэдров и кубов, более широкая распространенность пластически деформированных кристаллов [4]. В связи с этим было интересно провести сравнительное исследование парамагнитных центров в алмазах из кимберлитовой трубки им. В.П. Гриба и из других трубок Архангельской алмазоносной провинции. Парамагнитные центры в алмазах из ранее открытых трубок Ломоносовская, Пионерская и Поморская изучены с помощью ЭПР-спектроскопии в нашей предыдущей работе [5].

Изучение спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) осуществлялось на спектрометре “Varian E-115” в X-диапазоне при комнатной температуре, а также на компактном автоматизированном спектрометре PS100.X. Для ориентации образца при работе на спектрометре “Varian” использовался специально сконструированный гониометр на основе столика Федорова. Для точной ориентации образца в качестве репера использовались линии центра P_1 .

Импульсная катодолюминесценция (ИКЛ) исследовалась на установке “КЛАВИ-1”, базирующейся на малогабаритном сильноточном ускорителе электронов “РАДАН-ЭКСПЕРТ”. ИКЛ возбуждалась при облучении образцов при комнатной температуре в воздушной среде электронным пучком с энергией электронов 100 кэВ, временем действия импульса электронного пучка $2 \cdot 10^{-9}$ с и плотностью тока электронного пучка ≥ 100 А/см². Многоканальный фоторегистратор спектра (ФРМ-1) обеспечивал прием спектральной информации в диапазоне 340–850 нм с разрешением 1.2 нм.

Изученные кристаллы алмаза из кимберлитовой трубки им. В.П. Гриба имели октаэдрический, ромбододекаэдрический, кубический и переходный габитус октаэдр–ромбододекаэдр. На ромбододекаэдрических поверхностях кристаллов были развиты сноповидная штриховка, блочная и шагреневая скульптура и другие формы растворения. Исследованные кристаллы были почти бесцветными, у некоторых из них наблюдался слабый желтый и коричневый нацвет. Более подробные сведения о морфологических особенностях кристаллов приведены в табл. 1 наряду с экспериментально определенными концентрациями парамагнитных дефектов.

Благодаря тому что линии в спектрах ЭПР исследованных алмазов из трубки им. В.П. Гриба были достаточно узкими, удалось уверенно идентифицировать все наблюдаемые парамагнитные центры, несмотря на относительно низкие концентрации примесных атомов, участвующих в их

*Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Российской Академии наук, Москва
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова*

Таблица 1. Концентрации парамагнитных центров (10^{14} спинов/г) и морфологические характеристики алмазов

| № обр. | Цвет | Масса, карат | ЭПР-центры | | | | | Кристалломорфология | Группа по ЭПР |
|--------|-------------------------------|--------------|------------|-------|-------|----------|-------|--|---------------|
| | | | P_1 | P_2 | P_2 | W_{21} | N_2 | | |
| 31 | Бесцветный | 0.07 | 70 | | | | | Комбинационный кристалл с гранями октаэдра с параллельной штриховкой и с неровными матированными поверхностями | I |
| 39 | То же | 0.34 | 30 | 500 | 50 | | | Кристалл ромбододекаэдрического габитуса со сноповидной штриховкой, сильно уплощен по оси L_3 | II |
| 40 | » | 0.16 | | | 70 | | | Кристалл ромбододекаэдрического габитуса со сноповидной штриховкой, уплощен по оси L_3 , удлиннен по оси L_2 | II |
| 45 | Светло-желтый | 0.50 | 60 | 5000 | 700 | 30 | | Кристалл переходной формы октаэдр–ромбододекаэдр со сноповидной штриховкой | II |
| 63 | Бесцветный, желтый нацвет | 0.87 | 60 | 3000 | 400 | 30 | | Кристалл переходной формы октаэдр–ромбододекаэдр со сноповидной штриховкой, уплощен по оси L_2 | II |
| 76 | Бесцветный, коричневый нацвет | 0.66 | 10 | 800 | 100 | 20 | 20 | Шпинелевый двойник, переходная форма октаэдр–ромбододекаэдр со сноповидной штриховкой и микроблочной скульптурой | IV |
| 92 | Бесцветный, желтый нацвет | 0.10 | 100 | 3000 | 650 | | | Кристалл переходной формы октаэдр–ромбододекаэдр со сноповидной штриховкой и шагреневой скульптурой | II |
| 115 | Бесцветный | 0.42 | 20 | | | | | Обломок кристалла кубического габитуса с неровной поверхностью и шагреневой скульптурой | I |
| 151 | Бесцветный, коричневый нацвет | 0.07 | | | | | 30 | Сильно уплощенный обломок с поверхностями ромбододекаэдра со сноповидной штриховкой, блочной и шагреневой скульптурой (образован в результате дробления и последующего растворения алмаза) | III |
| 152 | То же | 0.16 | | | | | 20 | Сильно уплощенный обломок с поверхностями ромбододекаэдра со сноповидной штриховкой, блочной и шагреневой скульптурой и микродвойниковыми швами. | III |
| 167 | Бесцветный | 0.11 | | | | | | Сложноискаженный кристалл октаэдрического габитуса с грубой параллельной штриховкой и наложенной сноповидной штриховкой | V |
| 190 | То же | 0.16 | 40 | | | | | Кристалл ромбододекаэдрического габитуса с каплевидно-блочной скульптурой, сложно искажен | I |
| 208 | Бесцветный, коричневый нацвет | 0.01 | | | 2500 | | 100 | Кристалл октаэдрического габитуса с незначительными проявлениями тригонов травления на гранях | IV |
| 280 | Светло-желтый | 0.05 | 200 | 5000 | 2000 | | | Кристалл октаэдрического габитуса, удлинненный по L_2 , с тонкими слоями роста на гранях | II |
| 489 | То же | 0.03 | 300 | 9000 | 1600 | | | Изометрический обломок с поверхностями ромбододекаэдра с микроблочной скульптурой | II |

образовании. Наблюдаемый набор дефектов в исследуемых кристаллах и соотношения между их концентрациями оказались достаточно типичными для подобных групп алмаза из других месторождений. В то же время именно в алмазах с похожими характеристиками из месторождений Якутии и Ура-

ла, как правило, обнаруживаются разнообразные никельсодержащие дефекты. В исследуемых кристаллах они отсутствовали. Основными дефектами в них оказались центры P_1 , P_2 , W_{21} и N_2 .

Центр P_1 является наиболее изученным и самым простым центром в алмазе [6–9]. Он пред-

ставляет собой изолированный замещающий атом N. Модель его установлена достоверно, поскольку в целом ряде исследований была выявлена и проанализирована сверхтонкая структура в спектре ЭПР, отражающая взаимодействие с атомами ^{13}C из семи ближайших сфер окружающих атомов. Установлено, что парамагнитный электрон при комнатной и более низких температурах локализуется на одной из четырех эквивалентных связей N–C, в результате чего эта связь заметно удлиняется, а центр приобретает аксиальную симметрию.

Центр P_2 наблюдается обычно в природных алмазах, имеющих бледно-желтую окраску [10]. Центру соответствует легко узнаваемый сложный спектр ЭПР, состоящий из большого числа линий различной интенсивности. В результате исследований с помощью двойного электронно-ядерного резонанса удалось доказать, что незапаренный электрон этого центра взаимодействует с тремя эквивалентными атомами азота. Было высказано предположение, что эти атомы азота замещают углерод и, вероятнее всего, являются по отношению друг к другу вторыми соседями.

Как правило, в тех же желтых кристаллах алмаза, в которых присутствуют интенсивные спектры центров P_2 , обнаруживается еще один центр, включающий три атома азота. Спектр ЭПР этого центра W_{21} [11] состоит из большого числа линий, перекрывающихся в центральной части с линиями спектра P_2 , и большого числа линий вне этого спектра, складывающихся в весьма характерную структуру в тех случаях, когда магнитное поле направлено вдоль главных осей. Изучение угловой зависимости спектра ЭПР показало, что три атома азота, относящиеся к центру W_{21} , лежат в плоскости (110), парамагнитный электрон локализуется главным образом на одном центральном атоме азота, а два других атома азота располагаются симметрично относительно первого.

Центр N_2 впервые обнаружен в природных коричневых алмазах [12]. Он состоит из широкой синглетной линии при $g = 2.003$. Первые исследователи центра полагали, что поглощение в видимой области, приводящее к коричневой окраске, обуславливается наличием дислокаций. Поскольку, по их наблюдениям, глубина окраски связана с интенсивностью сигнала ЭПР от центра N_2 , этот центр также может быть связан с дислокациями.

В отличие от исследованных ранее алмазов из других трубок архангельских месторождений в алмазах из трубки им. В.П. Гриба были установлены центры W_{21} . Такие центры типичны для алмазов с достаточно высокими концентрациями центров P_2 . Но поскольку центры W_{21} являются анизотропными, для их надежной идентификации необходимо кристалл устанавливать в каком-либо высокосимметричном направлении. А для это-

го он должен быть достаточно большим или совершенным. Для многих исследуемых образцов из трубки им. В.П. Гриба это условие оказалось выполненным, и центр W_{21} был в них четко установлен.

В спектрах ИКЛ во всех исследованных алмазах из трубки им. В.П.Гриба наблюдалась синяя полоса в диапазоне 350–600 нм (А-свечение) практически одинаковой формы для всех типов алмаза. В исследованной группе алмазов интенсивность этой полосы изменялась в пределах двух порядков величины. Тот факт, что это свечение обычно наблюдается в алмазах с разным содержанием азотных центров разной степени сложности и даже при их отсутствии, дало основание связать это свечение с оптическими процессами, включающими непримесные дефекты решетки, общие для алмазов разных типов. Установлено также, что А-свечение тушится в КЛ с ростом концентрации дефектов А (пар атомов азота в соседних структурных позициях) и радиационных центров.

На основе проведенных ранее исследований алмазов из различных месторождений нами была предложена ЭПР-классификация природных алмазов [13]. Было показано, что основную роль в природных алмазах как по распространенности, так и по концентрации играют центры P_1 , P_2 и N_2 . Все остальные парамагнитные центры при стандартных условиях регистрации при комнатной температуре играют подчиненную роль. По наличию и относительной интенсивности основных центров все природные алмазы были разделены на пять групп: 1) с доминирующим центром P_1 , 2) с доминирующим центром P_2 , 3) с доминирующим центром N_2 , 4) с одновременно наблюдаемыми центрами P_2 и N_2 , 5) без наблюдаемых парамагнитных центров.

Менее интенсивные дополнительные центры, как правило, оказываются приурочены к определенным группам алмаза. Так, обнаруженный в данных исследованиях центр W_{21} наблюдается только в алмазах второй группы с доминирующим центром P_2 .

Среди исследованных алмазов оказалось лишь три кристалла, относящихся к первой группе. Во всех этих образцах линии спектров ЭПР были узкими и соответственно концентрации центра низкими. В то же время среди ранее изученных алмазов из других трубок архангельских месторождений распространенными или даже наиболее распространенными были кристаллы с широкими линиями ЭПР и высокими концентрациями центров P_1 . Эти кристаллы имели желтую окраску. Изучение крупных якутских кристаллов алмаза с подобным типом спектров ЭПР показало, что в них обычно наблюдается также интенсивный центр OK_1 [14]. Было установлено, что концентрация центров OK_1 коррелирует с содержанием

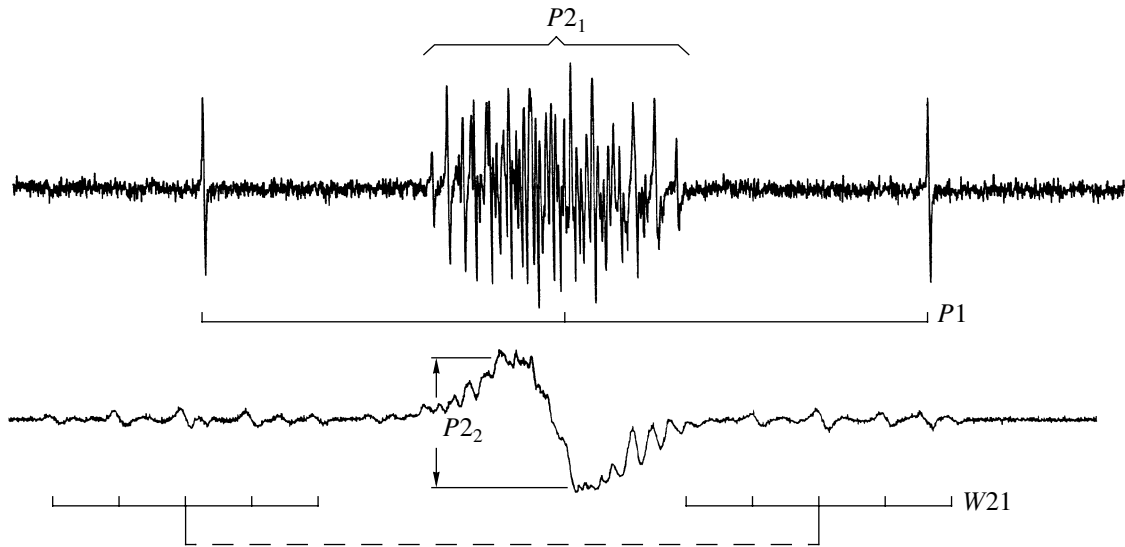


Рис. 1. Спектр ЭПР алмаза 2-й группы (образец 63) при низких значениях микроволновой мощности (вверху) и высоких значениях (внизу).

кислорода в образце. Это согласуется с предположением, что кислород входит в состав дефектов. Хотя известно, что большая часть кислорода находится во включениях, то можно допустить, что некоторая его доля присутствует в форме изолированных атомов в структуре. В алмазах из трубки им. В.П. Гриба кислородсодержащие центры отсутствовали.

Вторая группа алмазов, выделяемая по специфическому центру $P2$, характеризуемому наличием сверхтонкой структуры от трех атомов азота, наблюдалась в большей части исследуемых кристаллов. Считается, что подобные центры могут образовываться исключительно при медленном и спокойном росте кристаллов. Очевидно, такие же условия необходимы и для того, чтобы структура была наиболее совершенной.

Ранее при исследовании относительно мелких алмазов из других трубок Архангельской провинции [5] мы обратили внимание на то, что в любых кристаллах алмаза присутствует два типа центров $P2$ – с разрешенной сверхтонкой структурой (центры $P2_1$) и с уширенными линиями, сливающимися в один широкий пик (центры $P2_2$) (рис. 1). Чтобы получить хотя бы общие представления о природе этих двух типов центров, была изучена зависимость интенсивности спектров ЭПР центров от мощности подаваемого СВЧ-излучения. Эти данные для центров $P2_1$ и $P2_2$, а также для присутствующего одновременно с ними центра $P1$ и эталонного образца DFPG с широкими линиями и известной концентрацией центров приведены на рис. 2. Из него видно, что при увеличении мощности СВЧ-излучения лишь сигналы эталонного образца не насыщаются ни при каких значе-

ниях мощности. Центры $P1$ и $P2_1$ ведут себя почти одинаково, из чего следует, что ширина линий этих центров практически одна и та же. Интенсивность линий центра $P2_2$ растет медленнее, чем интенсивность линии эталонного образца, а при некоторых значениях мощности уже явно насыщается. Такого рода поведение говорит о том, что центры $P2_2$ представляют собой индивидуализированные кластеры, не взаимодействующие друг с другом. Тот факт, что ширина линий этих центров больше, чем у центров $P2_1$, показывает, что центры $P2_2$ приурочены к участкам кристаллов алмаза со структурой, менее совершенной, чем в местах локализации центров $P2_1$. Однако

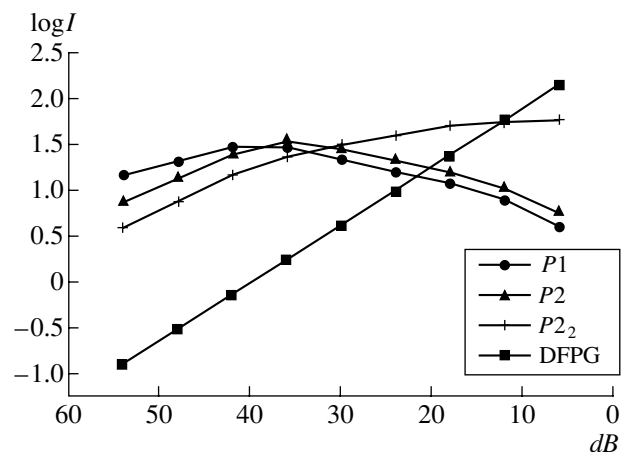


Рис. 2. Кривые, иллюстрирующие эффекты насыщения линий спектров ЭПР центров $P1$, $P2_1$, $P2_2$ и эталонного образца DFPG. По осям отложены измеренные значения амплитуд сигналов и параметры, соответствующие ослаблению мощности.

ширина линий центров $P2_2$ не такая большая, чтобы все линии центра могли сливаться в один пик. Это экспериментально наблюдаемое слияние можно объяснить только тем, что центры, дающие вклад в этот пик, достаточно заметно разориентированы. Подобная ситуация должна наблюдаться в участках кристалла, близких к поверхности.

Как видно из табл. 1, крупные и мелкие алмазы из трубки им. В.П. Гриба несколько различаются по соотношению концентраций центров $P2_1$ и $P2_2$ – в мелких кристаллах доля центров $P2_2$ оказывается выше. Это означает, что толщина слоя, структура которого испытывает влияние поверхности, сопоставима с размерами мелких кристаллов.

Только в желтых кристаллах алмаза с помощью ЭПР можно проследить процесс агрегации дефектов, поскольку только они содержат дефекты разной степени агрегации, определяемой величиной отношения концентраций центров $P2$ (агрегированных атомов азота) и центров $P1$ (изолированных атомов азота). В алмазах из трубки им. В.П. Гриба это отношение оказывается довольно высоким, что хорошо согласуется с высокой степенью совершенства структуры.

Характеристическим центром для третьей и четвертой групп служит центр $N2$ как наряду с другими центрами (четвертая группа), так и без них (третья группа). Дополнительным к $N2$ в исследуемой серии образцов оказывается лишь центр $P2_2$, что объясняется тем, что оба эти центра изотропны, а для наблюдения остальных центров необходимо ориентировать кристаллы, что представляет собой большую проблему при незначительных размерах кристаллов.

В целом можно отметить, что по сравнению с ранее изучавшимися алмазами из других трубок архангельских месторождений [5] в исследованной серии образцов из трубки им. В.П. Гриба алмазы со спектрами ЭПР 1-й группы (преобладающий центр $P1$) составляют существенно меньшую часть. В то же время наиболее распространенными в исследуемой серии оказываются алмазы 2-й группы (с преобладающим центром $P2$). По сравнению с алмазами из других архангельских трубок центры $N2$ и содержащие их алмазы 3-й и 4-й

групп встречаются несколько чаще. Поскольку известно [12], что центры $N2$ образуются в ходе пластической деформации кристаллов, можно сделать заключение, что эпитгенетические процессы пластической деформации на алмазах из трубки им. В.П. Гриба проявлялись в большей степени, чем на алмазах из других трубок архангельских месторождений.

Работа выполнена в рамках ГНТП “Геоинформационные системы и экологически безопасные технологии для поиска и освоения алмазных месторождений” и при финансовой поддержке РФФИ (грант 02–05–64696).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богатилов О.А., Гаранин В.К., Кононова В.А. и др. Архангельская алмазоносная провинция. М.: Изд-во МГУ, 1999. 524 с.
2. Гаранин В.К., Тутков С.В. // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1990. № 9. С. 110–115.
3. Махин А.И., Бартошинский З.В., Бекеша С.Н. и др. // Минералог. сб. Львов. ун-та. 1992. № 46. В. 2. С. 64–68.
4. Сергеева О.С. Очерки по геологии и полезным ископаемым Архангельской области. Архангельск: Помор. гос. ун-т, 2000. С. 97–102.
5. Минеева Р.М., Бершов Л.В., Сперанский А.В. и др. // ДАН. 1996. Т. 348. № 5. С. 668–670.
6. Smith W.V., Sorokin P.P., Gelles I.L., Lasher G.J. // Phys. Rev. 1959. V. 115. № 6. P. 1546–1552.
7. Dyer H.B., Raal F.A., du Preez L., Loubser J.H.W. // Phil. Mag. 1965. V. 11. № 6. P. 763–774.
8. Loubser J.H.N., du Preez L. // Brit. J. Appl. Phys. 1965. V. 16. P. 457–462.
9. Cook R.J., Whiffen D.H. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1966. V. 295. P. 99–106.
10. Smith W.V., Gelles I.L., Sorokin P.P. // Phys. Rev. Lett. 1959. V. 2. № 2. P. 39–40.
11. Loubser J.H.N., van Wyk J.A., Welbourn C.M. // J. Phys. C: Solid State. Phys. 1982. V. 15. № 29. P. 6031–6036.
12. Шербакова М.Я., Соболев Е.В., Надолинный В.А., Аксенов В.К. // ДАН. 1975. Т. 225. № 3. С. 566–570.
13. Минеева Р.М., Тутков С.В., Сперанский А.В., Бершов Л.В. // ДАН. 1996. Т. 346. № 6. С. 660–663.
14. Klingsporn P.E., Bell M.D., Leivo W.J. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. № 7. P. 2977–2980.