

Ю. П. СОЛОДОВА, А. Д. КОТОК, В. М. КУЛАКОВ,
Л. Т. ЛИТВИН, Л. Д. ПОДОЛЬСКИХ, М. И. САМОЙЛОВИЧ

ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОДНОЙ ИЗ РАЗНОВИДНОСТЕЙ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

В последние годы как в Советском Союзе, так и за рубежом появилось много работ, посвященных изучению различными методами внутренней морфологии и физических свойств алмаза. Это дало возможность выделить ряд разновидностей кристаллов и поликристаллических образований алмаза, которые отличаются друг от друга рядом типоморфных особенностей (Орлов, 1965 г.).

Среди якутских алмазов находится значительное количество специфических кубических кристаллов, которые были кратко описаны Ю. Л. Орловым как разновидность III. Нами были проведены детальные исследования (электронномикроскопические, оптические и др.) типичных кристаллов, соответствующих по своему характеру этой разновидности, и установлены некоторые новые типоморфные признаки, отличающие их от других кристаллов и подтверждающие справедливость выделения их в самостоятельную разновидность.

Алмазы этой разновидности полупрозрачные, светло-серые, серые либо непрозрачные темно-серые, что связано с наличием большого количества включений, приуроченных к внешней зоне кристалла.

Наиболее часто наблюдается кубическая форма их роста (рис. 1, а). Иногда на кристаллах кубического габитуса развиваются различного размера грани (110) и (111) (рис. 1, б) с характерными скульптурами: на гранях октаэдра — обратно параллельные тригональные углубления (рис. 2, а), на гранях ромбододекаэдра параллельная штриховка (рис. 2, б). Кристаллы кубического габитуса данной разновидности редко обладают правильной формой и никогда не имеют плоских граней и острых ребер: очень часто на гранях имеются уступы, вместо ребер нередко наблюдаются неровные комбинационные поверхности. Грани (100) всегда покрыты четырехугольными углублениями — фигурами травления, образующими сложный узор (рис. 2, в). При электронномикроскопическом исследовании при больших увеличениях хорошо видны детали их строения (рис. 3).

Часто кристаллы этой разновидности образуют двойники прорастания. Двойникование нередко имеет сложный характер: наблюдаются циклические двойники, состоящие из 3—5 индивидуумов. На алмазах данной разновидности одинаково часто можно наблюдать как полное, так и частичное прорастание. Весьма характерны для алмазов III разновидности параллельные сростки нескольких кристаллов (по 100), образующих в целом сложные формы.

Для изучения внутреннего строения данных кристаллов и ряда их свойств из них были изготовлены плоскопараллельные пластины толщиной 1—2 мм, вырезанные по различным кристаллографическим направлениям.

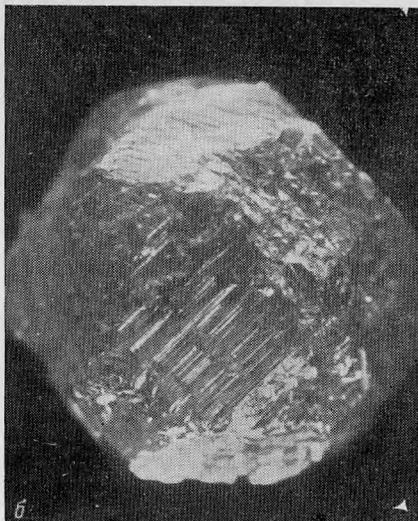
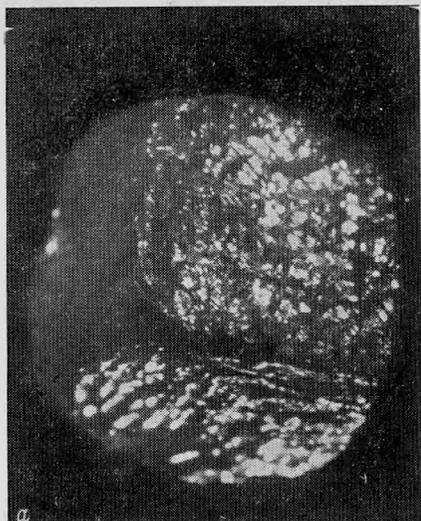


Рис. 1. Формы нахождения кристаллов алмаза III разновидности
a — кубического габитуса; *б* — комбинационной формы, с гранями куба октаэдра и ромбодекаэдра

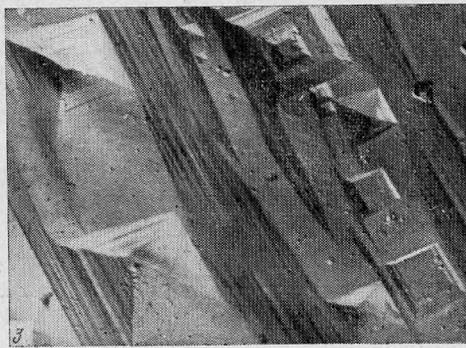
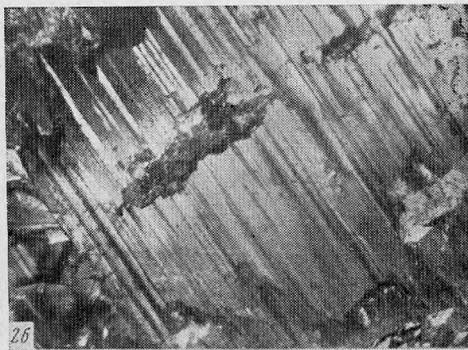
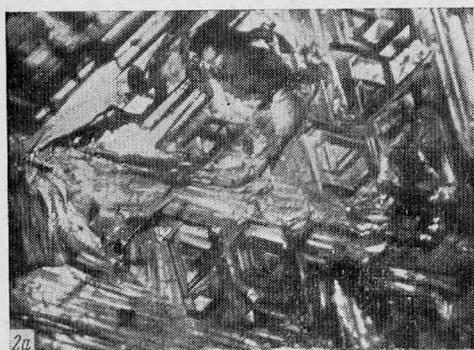
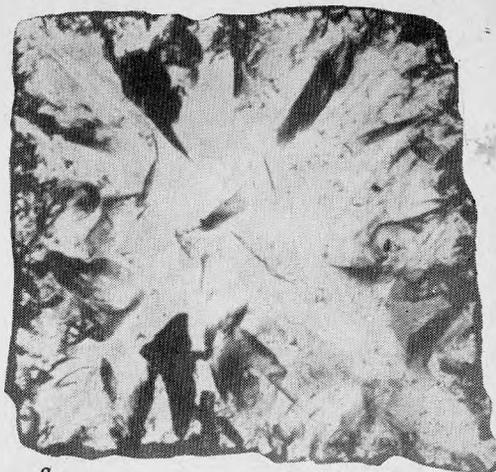


Рис. 2. Поверхность граней кристаллов алмаза
a — октаэдрическая грань (111), *б* — ромбодекаэдрическая грань (110), *в* — кубическая грань (100)

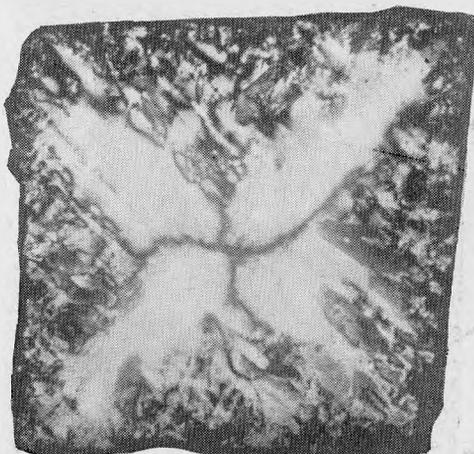
Рис. 3. Электронномикроскопический снимок поверхности кубической грани алмаза, увел. 16 000



Рис. 4. Электронномикроскопический снимок алмаза III разновидности (на просвет), увел. 28 400



a



б

Рис. 5. Микрофотография разреза по (100) кубического кристалла алмаза III разновидности

a — при параллельных николях,
б — при скрещенных николях

При просмотре пластин под поляризационным микроскопом в проходящем неполяризованном свете наблюдается следующая картина. Внутренняя часть, занимающая практически весь объем кристалла, является бесцветной, прозрачной в тонких пластинках, в более толстых — полупрозрачной с сероватым оттенком. Очень мелкие включения черного цвета (графит?) наблюдаются только в виде рассеянных «взвешенных» частиц. Включения имеют правильную гексагональную форму, размер их 700—3000 Å, что иллюстрируется электронномикроскопическими снимками (рис. 4). Участки с включениями не образуют какой-либо четкой зоны типа оболочки. Об отсутствии оболочки говорят также снятые нами с пластинок алмазов данной разновидности рентгено-дифракционные топограммы. Очень часто в пластинках наблюдаются микротрещины, обычно ориентированные по (111), количество которых возрастает во внешней зоне кристаллов.

На всех пластинках, вырезанных параллельно (100), отчетливо вырисовывается светлая фигура в виде диагонального белого креста (рис. 5, *a*). В поляризованном свете эта фигура наблюдается еще более отчетливо (рис. 5, *б*), причем при повороте столика микроскопа положение и вид белого креста не изменяется. В остальных участках между балками креста в поляризованном свете наблюдается чередование черно-белых полос, меняющих свое положение при вращении пластины. В пластинках, вырезанных по (111), прозрачные участки образуют фигуру трехлучевой звезды. Такое внутреннее строение обуславливается историей развития формы кристалла и позволяет сделать предположение, что кристаллы этой разновидности

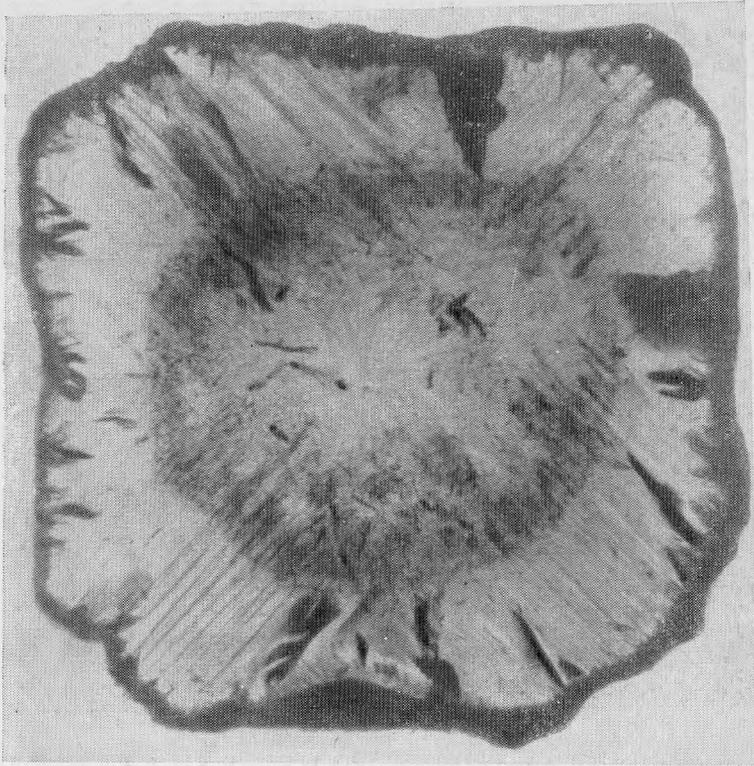


Рис. 6. Микрофотографии разреза по (100) кубического кристалла алмаза

начали свой рост как октаэдры, затем в результате изменения физико-химической обстановки увеличились скорости роста кубических граней по сравнению с октаэдрическими, что привело к разрастанию первых и выкликиванию последних. Следствием явилось образование кубических и кубооктаэдрических кристаллов.

Среди кристаллов описываемого вида встречаются образцы, которые, по нашему мнению, хорошо подтверждают это предположение. В этих кристаллах в центральной части наблюдаются зонки, обогащенные мелкодисперсным графитом, ориентированным строго по октаэдру и кубооктаэдру (рис. 6). Резкая смена физико-химической обстановки привела к совместному образованию графита и алмаза, вслед за этим происходил дальнейший рост кристалла. Строгая ориентировка графита по (100) и (111) зафиксировала один из моментов роста кубических кристаллов данной разновидности.

Все изученные кристаллы обнаруживают аномальное двупреломление (см. рис. 5, б, 7); в подавляющем случае оно сравнительно невелико (в поляризованном свете наблюдаются серо-черные цвета интерференции 1-го порядка). Лишь при наличии включений каких-либо минералов (кроме графита), либо значительных трещин наблюдаются интерференционные окраски более высоких порядков, приуроченные к этим дефектам. На фоне общей для всех кристаллов фигуры креста белого цвета очень часто в поляризованном свете наблюдается тонкий темный крест, распадающийся при повороте объекта на 45° на две темные балки.

В поляризованном свете в некоторых кристаллах в центральной части наблюдается зональное строение по октаэдру (см. рис. 7), которое проявляется в виде чередования светлых и темных полос, параллельных (111). Эта зональность по октаэдру также, по нашему мнению, может говорить в

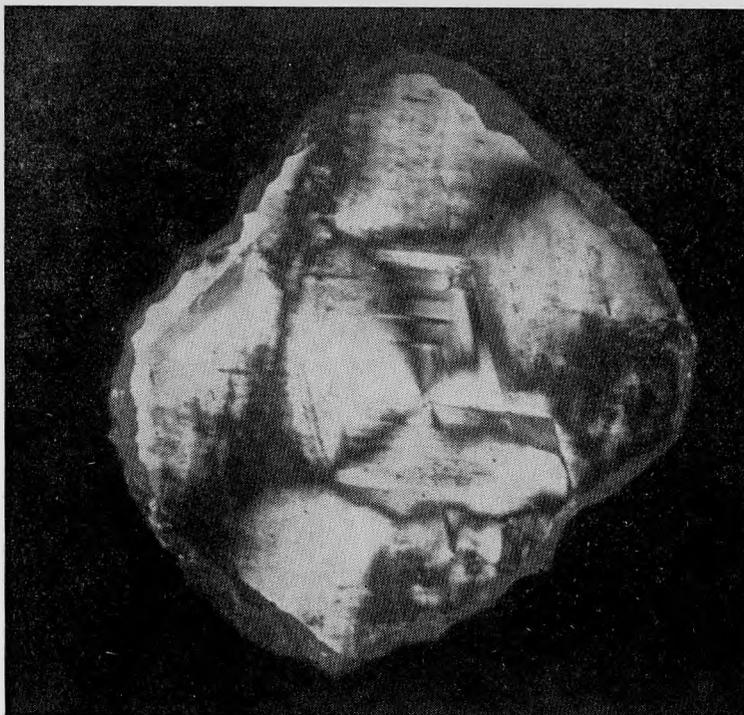


Рис. 7. Микрофотография разреза по (110) кубического кристалла алмаза. Николи скрещены

пользу того, что кристаллы данной разновидности начинают расти как октаэдры.

Изучение физических свойств алмаза также очень важно для выяснения истории его образования.

Одним из характерных свойств алмазов является их способность люминесцировать ультрафиолетовыми, рентгеновскими и гамма-лучами. При исследовании характера люминесценции алмазов описываемой разновидности было просмотрено около 1000 кристаллов. Люминесценция возбуждалась ультрафиолетовым светом $\lambda = 365 \text{ м}\mu$ (осветитель ОИ-18 и светофильтр УФС-3). Исследовались образцы различного габитуса, цвета и размера (см. таблицу). Все изученные кристаллы данной разновидности можно разделить на две группы: 1 — нелюминесцирующие алмазы и 2 — люминесцирующие слабым желто-зеленым цветом. В первую группу входят кристаллы с повышенным количеством черных включений.

Спектры поглощения в инфракрасной области снимались на спектрографе UR-10W, в УФ-видимой области — на спектрофотометрах СФ-4А и СФ-8, спектры ЭПР — на электронном парамагнитном радиоспектрографе РЭ-1301.

В ультрафиолетовой области наблюдается поглощение с $\lambda = 3000\text{—}3100 \text{ \AA}$ (рис. 8). Спектры поглощения алмазов данной разновидности соответствуют алмазам типа I, по классификации Кайзера и Бонда (Kaiser, Bond, 1959).

Изучение поглощения в инфракрасной области проводилось в интервале $400\text{—}2000 \text{ см}^{-1}$ (рис. 9).

Однофононная область ИК-поглощения представлена полосами поглощения $480, 1100, 1215, 1282 \text{ см}^{-1}$ системы А, которую связывают с содержанием азота (Kaiser, Bond, 1959; Rocco a. o., 1966; Lightowers, Dean, 1964), возможно, в виде пары азотных атомов в соседних углеродных положениях

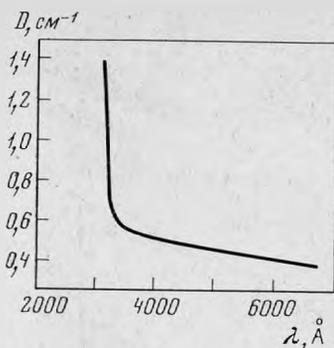


Рис. 8. Спектр оптического поглощения алмаза III разновидности

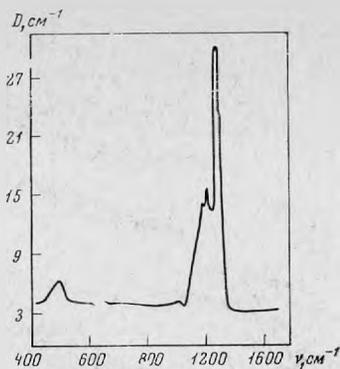


Рис. 9. Спектр ИК-поглощения алмаза III разновидности

(Лисойван, Соболев, 1969), и полосами 1010, 1175, 1330 cm^{-1} (системы B_1). Природа дефекта, связанного с данной системой, неоднократно дискутировалась (Kaiser, Bond, 1959; Соболев, Ленская, 1965, и др.). В 1970 г.

Фотолюминесценция алмазов III разновидности

Форма	Ситовой класс, мм	Количество изученных кристаллов в экземплярах	Фотолюминесценция			
			слабая желто-зеленая		не люминесцирует	
			экземпляров	%	экземпляров	%
Кубы	-6,7+4,7	50	37	75	13	25
	-4,7+3,3	100	66	66	34	34
	-3,3+2,8	150	129	86	21	14
	-2,4+2,0	200	108	54	92	46
	-1,6+1,2	100	28	28	72	72
	-1,0+0,8	25	25	100	—	—
	-0,7+0,5	10	—	—	10	100
	Итого	635	393	62	242	38
Кубоктаэдр и комбинационные кристаллы (типа октаэдр-ромбододекаэдр-куб)	-6,7+4,7	10	—	—	10	100
	-4,7+3,3	25	11	44	14	56
	Итого	35	11	31	24	69
Обломки, сростки и двойники прорастания	-6,7+4,7	50	35	71	15	29
	-4,7+3,3	25	3	14	22	86
	-3,3+2,8	25	12	50	13	50
	-2,4+2,0	125	84	67	41	33
	-1,6+1,2	100	49	49	51	51
	Итого	325	183	56	142	44
Общий итог		995	587	59	408	41

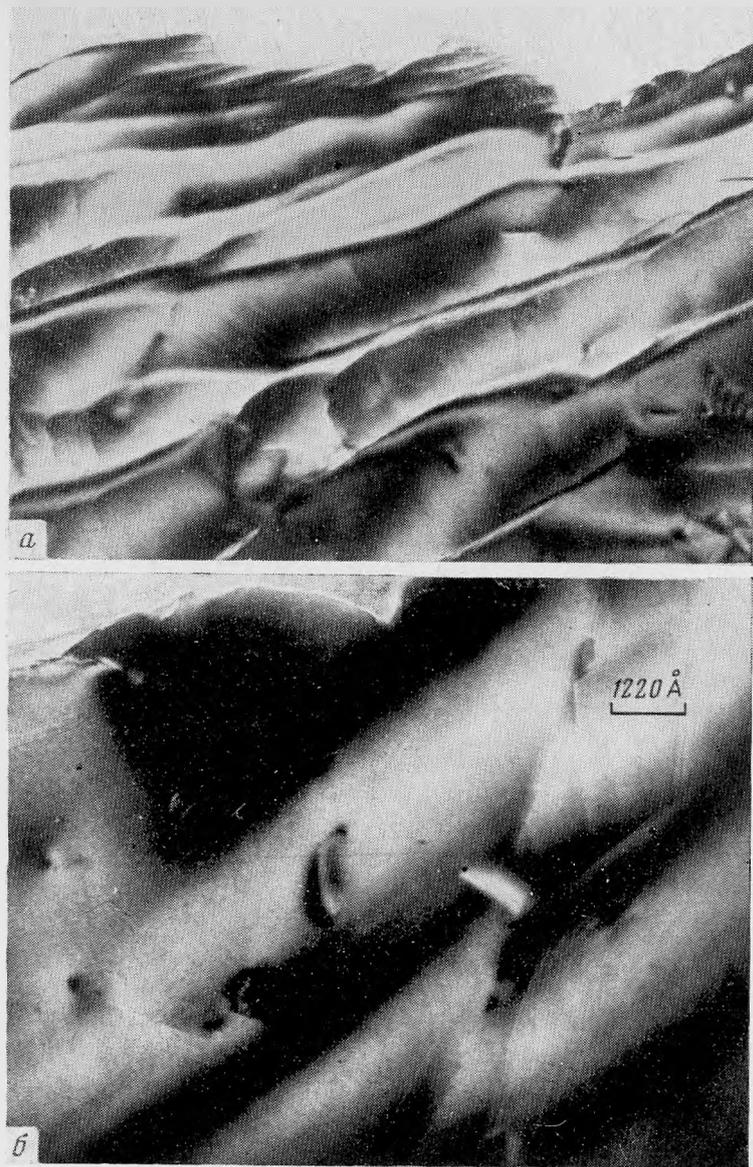


Рис. 10. Электронномикроскопический снимок алмазов III разновидности (проходящие электроны)

a — дислокационные диски. Увел. 66 000; *б* — дислокации, нормальные плоскости образца. Увел. 82 000

Е. В. Соболевым, В. Е. Ильиным и другими исследователями было указано на возможную связь системы V_1 с дислокационными петлями. Проведенные электронномикроскопические исследования алмазов данной разновидности не противоречат данному положению. На снимках (рис. 10), полученных на электронном микроскопе IEM-9A по методике, предложенной Эвансом и Фаалом (Evans, Phaal, 1962), можно наблюдать дислокационные диски. На отдельных участках можно отметить наличие дислокаций, нормальных к плоскости образца.

Судя по результатам электронномикроскопических исследований, в данных алмазах отсутствуют плейтелиты азота, столь частые в алмазах.

Это подтверждается и спектрами поглощения в инфракрасной области, где отсутствуют полосы поглощения системы B_2 , с основной полосой 1370 см^{-1} , которую связывают с наличием в алмазах пластинчатых выделений сегрегаций азотных атомов — плейтелитс (Соболев и др., 1968; Evans, Phaal, 1962).

Отсутствует в ИК-спектрах и полоса поглощения 1135 см^{-1} , связываемая с наличием парамагнитного азота (Owen, 1965; Smith a. o., 1959), что хорошо согласуется с исследованиями алмазов данной разновидности методом электронного парамагнитного резонанса. Измерение свыше 100 образцов на радиоспектрометре РЭ-1301 с частотой кलिстрона $\sim 9,3\text{ Ггц}$ показало, что только в двух образцах было обнаружено очень незначительное количество парамагнитного азота ($\sim 10^{15}\text{ ат/см}^3$), а во всех остальных образцах парамагнитный азот не обнаружен.

Таким образом, в результате изучения поглощения алмазами данной разновидности в ИК-, УФ-видимой областях, подтвержденных ЭПР-измерениями и электронномикроскопическими исследованиями, описываемые алмазы можно отнести к Ia — типу физической классификации (Kaiser, Bond, 1959).

Информация, полученная при изучении морфологии и ряда физических свойств алмазов III разновидности, позволяет нам сделать ряд предположений по поводу условий образования данных кристаллов.

Строение кристаллов алмазов III разновидности, наличие включений графита в приповерхностных частях говорят о нестабильности условий, в которых росли данные алмазы.

Зарождение их происходило в форме октаэдра в условиях, аналогичных обычным кристаллам алмаза [разновидность I, по Ю. Л. Орлову (1965)], но затем произошло, вероятно, падение давления и температуры. Начинают развиваться преимущественно кубические грани. Это подтверждается работами по синтезу алмазов, которыми было установлено, что в условиях низких температур степень пересыщения увеличивается, возрастают скорости роста и растут главным образом кубические грани.

Скорость роста при этом должна быть довольно велика. В связи с чем образуется наряду с кубическими и кубооктаэдрическими кристаллами очень большое количество сростков их и двойников прорастания. При таком быстром росте примесь азота не может образовать в структуре алмаза плейтелитс и входит в алмаз в виде ассоциаций двух атомов.

Дальнейшее изменение физико-химической обстановки приводит к тому, что алмаз попадает в область, где он начинает подвергаться растворению, о чем свидетельствует постоянное наличие на гранях фигур травления. Эта область является, вероятно, близкой к области равновесия алмаз — графит. Происходит выпадение графита в поверхностных частях кристаллов.

Как видно из приведенного материала, кристаллы описываемой разновидности резко отличаются от других кристаллов алмаза. Типоморфными их признаками являются внутреннее строение, взаимоотношения алмаза с графитом, набор и преимущественное образование определенных дефектных центров примеси азота, характер которых определяется по всем признакам термодинамическими условиями кристаллизации. Все это дает основание сделать вывод о том, что кристаллы, обладающие всеми этими особенностями, с полным основанием могут выделяться в самостоятельную разновидность.

Литература

- Лисойван В. И., Соболев Е. В. Деформация решетки природного алмаза примесным азотом. — Материалы Всесоюзного совещания по дефектам структур в полупроводниках. Ч. 1. Новосибирск, 1969.
- Орлов Ю. Л. Разновидности кристаллов и поликристаллических сростков алмазов. — Труды Минер. музея АН СССР, 1965, вып. 16.

- Соболев Е. В., Ленская С. В., Лисойван В. И.* О пластинчатых образованиях в структуре природных алмазов.— Журнал структ. химии, 1969, 9.
- Соболев Е. В., Ленская С. В.* О проявлении «газовых» примесей в спектрах природных алмазов. Геология и геофизика, 1965, № 2.
- Evans T., Phaal C.* Imperfection in type I and type II diamonds.— Proc. Roy. Soc., 1962, A270.
- Kaiser W., Bond W. L.* Nitrogen a major impurity in common type 1 diamonds.— Phys. Rev., 1959, 115, No 4.
- Lightowers E. C., Dean P. J.* Measurement of nitrogen concentrations in diamond by photon activation analysis and optical absorption.— Diamond Research, 1964.
- Owen J.* Paramagnetic resonance in diamond. In: «Physical properties of diamond». Clarendon Press, Oxford, 1965.
- Rocco G. G., Garson O. L., Carli J. P.* Nondestructive determination of nitrogen in diamond by photoactivation.— Intern. J. Appl. Rad and Isotop, 1966, 17.
- Smith W. V., Sorokin P. P., Gelles J. R., Lascher G. J.* Electron-spin resonance and the nitrogen donors in diamond.— Phys. Rev., 1959, 115, N 6.