



ОНТОГЕНИЯ АЛМАЗА

В. В. Бескрованов



**Виктор Васильевич
Бескрованов,**

доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры физики твердого тела Физико-технического института ЯГУ, заместитель главного редактора журнала.

Несмотря на возрастающий интерес к алмазу представителей разных отраслей науки и техники, многие вопросы его генезиса и природы уникальных свойств еще не нашли ответа. Приходится констатировать, что *степень изученности алмаза не соответствует значимости его использования для практических нужд.*

В средневековые времена считали, что этот минерал подобен стеклу. Причисление алмаза в настоящее время к кристаллической форме существования углерода не дает исчерпывающего ответа на вопрос о природе его свойств. Уникальные характеристики этого минерала, например, поглощение света в ультрафиолетовой (УФ) и инфракрасной (ИК) областях спектра, люминесценция, электрические свойства и многие другие, невозможно объяснить только особенностями кристаллической структуры алмаза. В этом вопросе мнения ученых разделились. Одни счита-

ют ответственными за такие свойства внедрившиеся атомы инородных элементов и в первую очередь азота, другие связывают их с нарушением идеальной кристаллической структуры – вакансиями, дислокациями или дефектами упаковки. Присутствие примесных и структурных дефектов в кристаллах алмаза установлено экспериментально, но их роль в формировании его свойств остается во многом неясной.

Постижение механизма образования алмаза в природных очагах кристаллизации и удивительных его свойств может быть успешным, если использовать одну из характеристик развития кристалла – последовательность событий, эпизодов, актов минералообразования, запечатленных в зональности, секториальности, изменчивости физических и химических свойств. Отдельные конкретные минеральные индивиды в процессе их развития – зарождение, последующий

На фото вверху – кристаллы алмаза. Фото О.А. Палямира, В.Г. Яценко

рост монокристаллов и поликристаллических агрегатов, изменение и уничтожение – являются предметом внимания онтогенетического¹ метода.

Одной из причин, значительно затрудняющих исследование алмаза, является его неоднородность. Все кристаллы этого минерала без исключения неоднородны и содержат участки, отличающиеся многими физическими признаками. Такими участками являются зоны роста, пирамиды нарастания граней и блоки мозаичной структуры. У кубических кристаллов может встречаться элемент в виде столбчатой структуры, развивающийся от центра к вершинам. Различная комбинация этих элементов порождает большое разнообразие картин внутреннего строения кристаллов алмаза.

Первые упоминания о неоднородности алмаза принадлежат, скорее всего, индийским исследователям во главе с Ч.В. Раманом² (1888–1970) [3]. Каждый из них оставил значимый след в изучении свойств алмаза. В распоряжении индийских исследователей оказалось достаточное количество алмазных пластинок после падения цен на пластинчатые бриллианты. В этих пластинках они наблюдали и описали узоры фотолюминесценции и двупреломления, а также картины, образуемые участками, пропускающими и не пропускающими монохроматический УФ-свет выделенной длины волны. Однако исследователи не придали обнаруженному явлению должного значения. Поэтому работа индийских ученых в этом направлении длительное время оставалась невостребованной, а неоднородность алмаза позже была перетворена, в сущности, заново.

Отечественные исследователи также нередко отмечали в кристаллах алмаза разной морфологии узоры неоднородности, но установить связь между такими картинами и законами построения кристаллов не смогли. В качестве примера сошлемся на известную монографию «Алмазные месторождения Якутии», где приведены зарисовки узоров зональной и секториальной неоднородности, которые авторы наблюдали под поляризационным микроскопом. Но в пояснениях к узорам отмечено, что они являются результатом каких-то случайных процессов [4, стр. 498].

Правильное толкование природы неоднородности алмаза впервые было дано якутским ученым А.В. Варшавским, ныне живущим в США [5]. Основываясь на учении Г.Г. Леммлейна о зонально-секториальном строении кристаллов минералов, Варшавский указал, что узоры аномального двупреломления, которые он наблюдал в большом количестве кристаллов алмаза, являются проявлением неоднородного внутреннего строения. Неоднородность кристаллов отмечалась позже на картинах фотолюминесценции алмаза [6], рентгеновской топографии [7], а также полученных при пропускании монохроматического УФ-света с выбранной длиной волны [8].

Отдельные зоны роста и пирамиды нарастания граней, принадлежащие одному и тому же неоднородному кристаллу алмаза, разнятся кристалломорфологическими и физическими признаками. В образце алмаза с обычными физическими характеристиками могут содержаться (и содержатся!) отдельные участки, обладающие уникальными технологическими свойствами, например, рекордной теплопроводностью или способностью регистрировать радиоактивные частицы и вакуумный ультрафиолет. Такие свойства проявляют только кристаллы редкого физического типа IIa, поэтому их очень мало в общей массе алмазного сырья.

Неоднородность алмаза была проанализирована мною за тридцатилетний период работы при исследовании очень большого количества образцов и при детальном изучении физических свойств этого минерала, и беглом просмотре узоров двупреломления и фотолюминесценции [8].

Основная работа выполнена на образцах алмазной коллекции Института геологии СО РАН (г. Якутск), содержащей несколько тысяч разновидностей этого минерала из кимберлитовых трубок «Мир», «Айхал», «Удачная», «Сытыканская», «Имени XXIII партсъезда» и из россыпей Анабара. Наиболее важные результаты получены при комплексном исследовании алмаза по зонам и пирамидам роста. Изучено 115 плоскопараллельных пластинок, вырезанных из типичных кристалломорфологических и физических разновидностей этого минерала указанной коллекции, а также коллекций З.В. Специуса и Е.И. Шеманиной, причем последняя содержит преимущественно округлые уральские алмазы. Полученные выводы подтверждены изучением более 120 тысяч кристаллов непосредственно на указанных выше алмазных месторождениях, в спецлабораториях Амакинской и Боту-обинской геологоразведочных экспедиций, а также тысяч кристаллов ювелирного качества на бриллиантовом заводе в г. Смоленске.

Внутренняя морфология (анатомия) алмазных пластинок визуализирована методами топографии оптических центров (двупреломление, фото- и катодолюминесценция, поглощение монохроматического света в УФ и видимом диапазоне), избирательного травления в NaNO_3 и термохимическим методом, рентгеновской топографии. Анатомия целых кристаллов при массовом просмотре изучалась под поляризационным микроскопом и в свете фотолюминесценции. Содержание структурных и примесных дефектов алмаза по зонам роста в алмазных пластинках определено с помощью дифференциальных спектров фотолюминесценции, УФ и ИК-поглощения локальных участков.

Практически все октаэдры и додекаэдриды алмаза сформированы зонами роста (рис. 1, а–1, г; 1, е; 2). Отдельные зоны в кристаллах отличаются физическими

¹ Термин «онтогенез» – производный от термина «онтогенез» – «... совокупность преобразований, претерпеваемых организмом от зарождения до конца жизни. Он был введен немецким биологом Э. Геккелем (1866)» [1, стр. 929]. Д.П. Григорьев заимствовал этот термин у биологов и ввел в 1955 г. понятие «онтогенез минералов» [2].

² К. Раман, совместно с К.С. Кришнаном, получил Нобелевскую премию (1930 г.) за открытие комбинационного рассеяния света (1928 г.). За рубежом это явление называют в честь автора «Раман-эффект». Свое выдающееся открытие это ученый сделал как бы между прочим в начале своей научной карьеры. Позднее он стал президентом индийской Академии наук. В настоящее время труды Рамана по алмазу не востребованы, в то время как открытый им эффект широко известен. Научная деятельность Рамана показала трудности, с которыми сталкиваются при изучении природного алмаза. Вся жизнь он посвятил изучению его физических свойств. Однако его гипотеза о четырех возможных разновидностях кристаллической структуры этого минерала, послужившая научной основой всех исследований индийских ученых, не получила ни экспериментального, ни теоретического подтверждения. Поэтому она была отвергнута и в настоящее время представляет только исторический интерес.

свойствами: величиной двупреломления, цветом фотолюминесценции, способностью поглощать или пропускать монохроматический УФ-свет и другими признаками. Именно благодаря этому и выявляется внутренняя неоднородность кристаллов. Зоны роста кристаллов фиксируют смену условий образования. Поэтому по характеру генетической информативности их удобно сравнить с годовыми кольцами на срезе дерева.

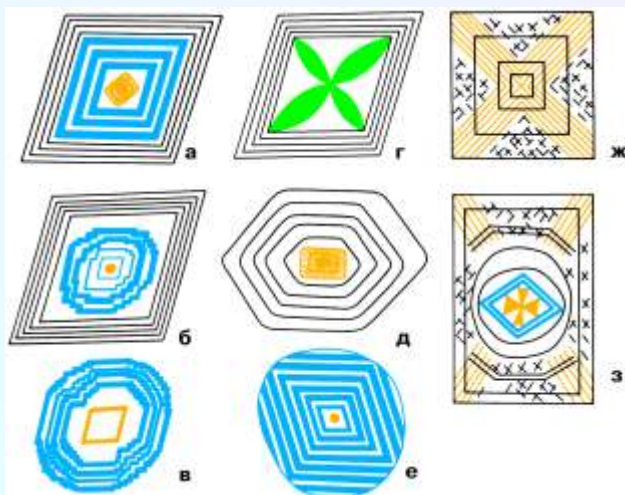


Рис. 1. Принципиальные схемы внутренней структуры кристаллов алмаза с выделенными областями:

а – остросереберный октаэдр (центральная – кубическая + промежуточная с прямолинейными зонами + периферийная, почти однородная); **б** – остросереберный октаэдр (центральная округлая + ромбожупочная послойно-ступенчатая + периферийная однородная); **в** – грубо-слоистый октаэдр (центральная октаэдрическая + промежуточная послойно-ступенчатая); **г** – остросереберный октаэдр с секториальным строением с уменьшающейся скоростью роста кубических граней; **д** – плоско-гранный ромбододекаэдр (зональность по ромбододекаэдру выявлена нами впервые, кубическое ядро); **е** – додекаэдрод (округлая + с ростовыми прямолинейными зонами и послеростовой округлой поверхностью); **ж** – куб с волокнистой структурой и кубическими зонами; **з** – куб с пятикратной сменой формы в процессе роста (секториальная структура типа «мальтийский крест» – прямолинейная октаэдрическая зональность – округлая зональность – зоны по кубооктаэдру – кубическая зональность).

В некоторых достаточно редких случаях различие анатомии отдельных частей кристалла проявляется без использования специальных приемов визуализации. Это могут быть зоны роста или пирамиды нарастания граней, отличающиеся окраской, прозрачностью или насыщенностью частицами инородных минеральных фаз. Хорошо различимое зональное строение известно у кристаллов минералогической разновидности IV с дефектными непрозрачными оболочками желтого, серого или матово-белого цвета, нарастающими на бесцветные и прозрачные ядра. Подобные кристаллы так и именуют: «алмазы в оболочке» или «алмазы в рубашке». Во всех остальных случаях кристаллы этого минерала визуально однородны по всему объему.



Рис. 2. Пластина алмаза (трубка «Удачная», увеличение 8), вырезанная из октаэдра по плоскости ромбододекаэдра (110).

Поглощение УФ-света с длиной волны $\lambda = 240$ нм. Поглощающие свет участки – темные, пропускающие – белые. Центральная область (темного цвета) имеет округлую форму; промежуточная – с чередующимися темными и светлыми зонами прямолинейно-ступенчатых очертаний; периферийная область – сплошного темного цвета.

Ювелиры и специалисты по алмазному инструменту, накопившие большой опыт работы с этим минералом, часто не подозревают о скрытой неоднородности алмаза. Мне приходилось быть свидетелем их искреннего удивления при наблюдении картин двупреломления или фотолюминесценции в кристаллах, выглядявших однородными.

Иногда в кристаллах «отпечатывается» непростая, многообразная и генетически интересная история роста. Его сложная динамика, отраженная, например, в топографии плоскопараллельной пластины, вырезанной из серого кубического кристалла с грубоскульптурными поверхностями из кимберлитовой трубки «Удачная», показана на (рис. 3). В центре кристалла – октаэдрический фантом, внутри которого объемное сгущение микрочастиц образует секториальную картину типа «мальтийский крест». По мере роста происходила трансформация октаэдрической формы в округлую со слабо выраженными гранями куба и октаэдра. С увеличением размера кристалла грани стали отчетливее. В целом в кристалле выявлена пятикратная смена формы в процессе роста. Анатомия куба с подобной неоднородностью дана на рис. 1, 3. Такая сложная неоднородность кубических кристаллов минералогической разновидности III установлена нами впервые. Изменение формы от октаэдра к кубу наблюдали и другие исследователи, однако ранние фазы развития от кубооктаэдра к октаэдр-



Рис. 3. Пластина алмаза (трубка «Удачная», увеличение 11), вырезанная по плоскости ромбодекаэдра (110) из кубического кристалла минералогической разновидности III.

Поглощение УФ-света с $\lambda = 306$ нм). Темные и белые участки – как на рис. 2; серые – частичное поглощение.

Принципиальная схема строения кристалла дана на рис. 1, 3.

ру и округлой форме оставались незамеченными.

Неоднородность алмаза переводит его изучение на качественно новый уровень, когда объектом исследования становится не целый монокристалл, а составляющие элементы. Это порождает трудности, связанные с малыми размерами исследуемых зон, толщина которых может быть $< 0,1$ мм. Нами разработан оригинальный прием, позволяющий частично обойти сложности [8]. Суть его заключается в следующем. По результатам комплексного изучения пластин, вырезанных из монокристаллов разного габитуса и обладающих различными физическими свойствами, выделен ранее не рассматриваемый элемент анатомии алмаза, занимающий в

иерархии неоднородности промежуточное положение между однородными зонами роста и неоднородными кристаллами, названный нами «онтогенической областью». Она представляет собой совокупность зон роста и пирамид нарастания граней, объединенных комплексом сходных кристалломорфологических и физических признаков, устойчиво повторяющихся в одноименных областях в разных индивидах и отличающихся в разноименных областях даже в пределах одного образца. При этом различие зон одной области менее значимо по сравнению с их различием в разноименных областях. По этой причине для областей применимо понятие «квазиоднородный».

В традиционном подходе для описания неоднородности используется схема: *однородные зоны и пирамиды роста неоднородные кристаллы*. Мы предложили дополнить ее еще одним элементом, и схема иерархии неоднородности приняла вид: *однородные зоны и пирамиды роста квазиоднородные области неоднородные кристаллы*.

В соответствии с последовательностью распределения онтогенических областей в объеме кристалла они поименованы центральной (), промежуточной () и периферийной (). Греческие буквы используются также для обозначения принадлежности элемента неоднородности кристалла к какой-либо из областей. Краткая характеристика онтогенических областей дана в таблице.

Центральная область представлена небольшим участком вокруг генетического центра кристалла, сформировавшимся на стадии зарождения. Для области характерно отклонение от идеальной октаэдрической огранки (присутствие округлых и кубических поверхностей) и несовершенство кристаллической структуры вследствие высокой концентрации дислокаций и других структурных дефектов. В ней происходит аномальное рассеяние рентгеновских лучей, а высокое двупреломление часто образует геометрический узор, подобный узору на японских ковриках «татами». В этой области возбуждается желтая, зеленая, желто-зеленая или оранжевая фотолюминесценция. Нередко свечение не

Характерные особенности квазиоднородных онтогенических областей

| Свойство | Области | | |
|-------------------------|--|---|---------------------------|
| | Центральная | Промежуточная | Периферийная |
| Морфология | Округлая, октаэдр, пирамиды нарастания граней куба | Грубослоистый октаэдр, острореберный октаэдр | Острореберный октаэдр |
| Совершенство структуры | Несовершенная: дислокации | Относительно совершенная | Совершенная |
| Двупреломление | Очень высокое | Чередование зон с высоким и низким двупреломлением | Низкое или отсутствует |
| Поглощение УФ-света | < 225 нм + N9, $< 260-300$ нм | < 280 нм. Чередование зон высокой и низкой оптической плотности | < 300 нм |
| Поглощение ИК-света | $K_{B1}, K_A = K_{B2} = 0,$ $K_A \gg K_{B1} \gg K_{B2}$ | $K_A \gg K_{B1} \gg K_{B2}$ | $K_A > K_{B1} \gg K_{B2}$ |
| Фотолюминесценция | Зеленая, желто-зеленая, желтая, оранжевая | Голубая (система N3) | Не возбуждается |
| Избирательное травление | Сильное сплошное | Сильное по границам зон и пирамид роста | Очень слабое |

Примечание. K_A, K_{B1}, K_{B2} – коэффициенты поглощения главных полос систем A, B1, B2, соответственно. Соотношение коэффициентов поглощения соответствует удельному содержанию одноименных дефектов.

наблюдается вследствие тушения структурными дефектами.

С дислокациями связано появление в спектрах УФ-поглощения нередко активной системы N9 (полосы 230 и 236 нм) (рис. 4, а), а в спектрах ИК-поглощения – системы В1 (главная полоса 1175 см^{-1}) (рис. 5, в).

В промежуточной области проявляются свойства,

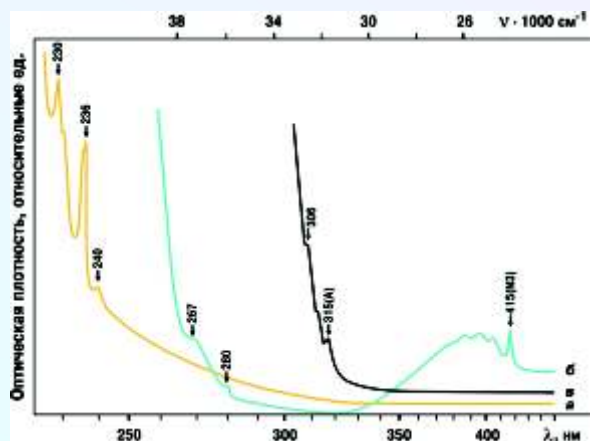


Рис. 4. Спектры УФ-поглощения онтогенетических областей октаэдрического алмаза. а – центральная область; б – промежуточная; в – периферийная.

приписываемые обычно природному алмазу в целом: зонально-секториальное строение; высокое двупреломление; голубая фотолюминесценция, за которую ответственна электронно-колебательная система N3 с линией электронного перехода 415,2 нм. Она проявляется и в спектрах УФ-поглощения (рис. 4, б). Эта область также неоднородна, а составляющие ее зоны отличаются по физическим свойствам. Одни зоны непрозрачны в монохроматическом УФ-свете выделенной длины волны, другие прозрачны, третьи обладают промежуточным значением оптической плотности. В скрещенных поляроидах наблюдается переслаивание зон с высоким и низким двупреломлением. В одних зонах возбуждается голубое свечение, другие не люминесцируют. Зоны с низким двупреломлением прозрачны для света с длиной волны

225 нм. В них не возбуждается люминесценция. В спектрах ИК-поглощения промежуточной области интенсивна система В2 с главной полосой 1365 см^{-1} (см. рис. 5, в). С этой системой связан дефект в виде пластинчатых выделений, ориентированных вдоль кубических плоскостей (100). Он создает высокое механическое напряжение в кристаллической решетке алмаза, благодаря чему содержащие этот дефект зоны имеют высокое двупреломление. Природа этого загадочного дефекта не ясна. Два вида зон промежуточной области отличаются его наличием или отсутствием.

Периферийную область отличает совершенство кристаллической структуры. Двупреломление здесь низкое или отсутствует, фотолюминесценция не возбуждается. Отдельные зоны этой области почти не отличаются по физическим свойствам. Они обнаруживаются только при избирательном травлении и на узорах двупреломления. На топограмме УФ-поглощения эти зоны неразличимы

(см. рис. 2). Совершенство не нарушается высокой концентрацией дефектов А. Считается, что они представляют собой молекулы азота N-N, каждый атом которых замещает в решетке алмаза атом углерода. Этот дефект сдвигает границу УФ-прозрачности в длинноволновую область до 300–320 нм (рис. 4, в) и вызывает появление системы А в спектрах УФ (полосы 315 и 306 нм) и ИК-поглощения (полоса 1365 см^{-1}) (рис. 5, в).

Выделение онтогенетических областей позволило внести ясность в понимание свойств алмаза. Например,

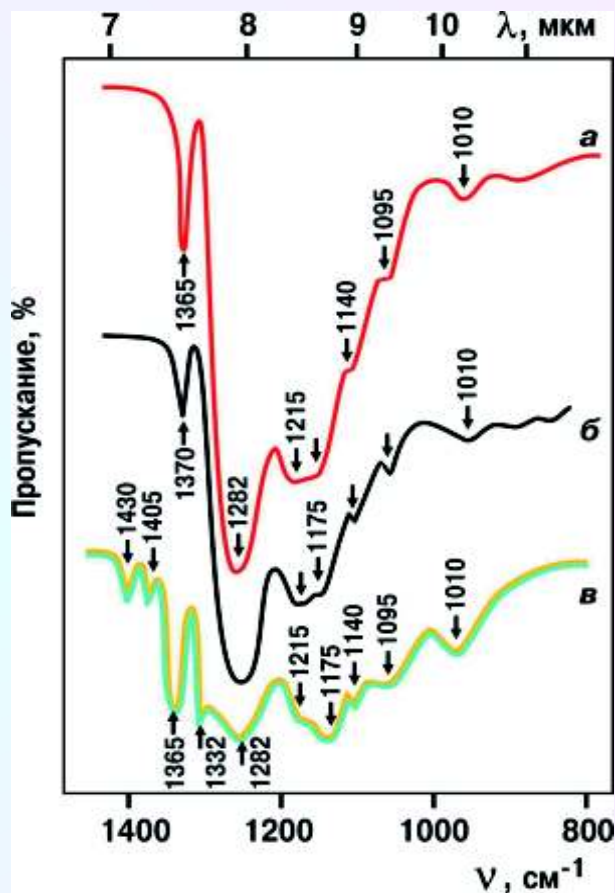


Рис. 5. Интегральный и дифференциальные спектры ИК-поглощения в кристалле алмаза октаэдрического габитуса:

а – всего кристалла толщиной 5,1 мм; б – периферийной области в вырезанной из него пластине толщиной 0,4 мм; в – центральной + промежуточной областей в этой же пластине.

в спектрах УФ-поглощения граница прозрачности периферийной области ($<300\text{--}320\text{ нм}$) совпадает с прозрачностью всего кристалла в целом и таким образом маскирует присутствие лежащих под ней внутренних зон с более коротковолновой границей оптического поглощения (см. рис. 4). Интегральные спектры фотолюминесценции и ИК-поглощения являются результатом наложения линий и полос, расположенных в разных частях объема образца в целом (см. рис. 5).

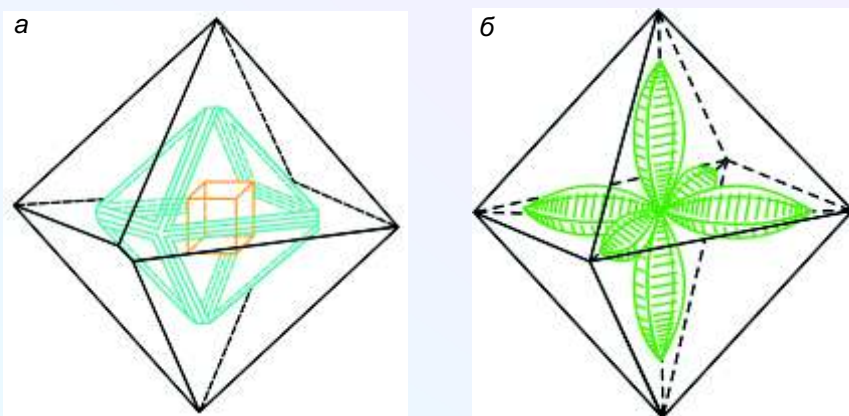


Рис. 6. Внутреннее строение (анатомия) октаэдрических кристаллов алмаза:

а – зональное (кубическая центральная область, послойно-ступенчатая промежуточная, однородная периферийная); б – секториальное [5].

Главный признак, по которому зоны роста и пирамиды нарастания граней объединены в онтогенетическую область, – генетический. Они образовались в сходных физико-химических условиях. В общем случае зоны одной области образуют единый объемный хроноблок. В отдельных кристаллах объемная последовательность нарушается: наблюдается частичное перекрытие областей, когда среди зон одной области появляется одна или несколько зон другой области. Возможно перекрытие центральной и промежуточной областей или промежуточной и периферийной.

Рассмотренная последовательность областей в объеме образца позволяет проследить индивидуальную историю роста отдельного кристалла. Этим предлагаемый подход отличается от общепринятого, рассматривающих алмаз как минеральный вид, т.е. всю совокупность его кристаллов без детализации особенностей каждого индивида.

Обнаруженные закономерности внутреннего строения кристаллов алмаза рассматривались нами просто как проявление особенностей эволюции их формы. На онтогенетическую закономерность указал автору основатель онтогении минералов Д.П. Григорьев.

Все три онтогенетические области формируются только в гладкогранных остросереберных октаэдрах (см. рис. 1, а и 1, б; 2, б, а). В грубослоистых октаэдрах с пластинчато-ступенчатой скульптурой граней (см. рис. 1, в) и додекаэдроидах алмаза (см. рис. 1, е) наблюдаются центральная и промежуточная области. Кубы (см. рис. 1, ж и 1, з) и алмазы физического типа IIa и III имеют только центральную область. Мы объясняем это тем, что на этапе образования центральной или промежуточной области развитие кристалла прекращается. И только в какой-то части кристаллов эволюция завершается полностью с образованием всех трех областей. Это позволяет дать простое и естественное объяснение многообразию кристаллов природного алмаза.

Сравнительный анализ характеристических особенностей трех областей показывает, что состояние кристаллической структуры алмаза в объеме кристаллов закономерно изменяется от дефектной центральной области к совершенной периферийной. Соответствующее направленное изменение свойств алмаза (см. табл.) не закон, а тенденция, которая в отдельных кристаллах нарушается вследствие образования зон, хотя и расположенных в периферийной или промежуточной области, но имеющих признаки области, сформировавшейся ранее, что является следствием флуктуаций физико-химических параметров среды кристаллизации алмаза, отражающих стохастическую природу геологических процессов.

Тезис о закономерном векторном изменении всех основных характеристик алмаза – принципиальный и важный результат наших исследований.

(Продолжение следует)

Литература

1. Советский энциклопедический словарь. 4-е изд. / Гл. редактор А.М. Прохоров. – М.: Сов. Энциклопедия, 1988. – 1600 с.
2. Григорьев Д.П., Жабин А.Г. Онтогенез минералов. – М.: Наука, 1975. – 40 с.
3. Raman C.V. The nature and origin of the luminescence of the diamond // Proc. Indian Acad. Sci. A. – 1944. – V. 19, № 5. – P. 199–215.
4. А.П. Бобриевич, М.Н. Бондаренко, М.А. Гневушев и др. Алмазные месторождения Якутии. – М.: Госгеолтехиздат, 1959. – 527 с.
5. Варшавский А.В. Аномальное двупреломление и внутренняя морфология алмаза. – М.: Наука, 1968. – 92 с.
6. Милювене В.А., Варшавский А.В. О распределении центров люминесценции в кристаллах алмаза // Кристаллография. – 1971. – Т. 16, вып. 1. – С. 197–199.
7. Гуркина Г.А., Миусков В.Ф. Исследование внутренней морфологии природных алмазов рентгеномографическим методом // Алмазы. – 1971. – № 11. – С. 1–4.
8. Бескрованов В.В. Онтогенез алмаза. 2-е изд., испр. – Новосибирск: Наука, 2000. – 264 с.

АРХИВ МУДРЫХ МЫСЛЕЙ

Человек ясно выражается, когда им владеет мысль, но еще яснее, когда он владеет мыслью.

Белинский