

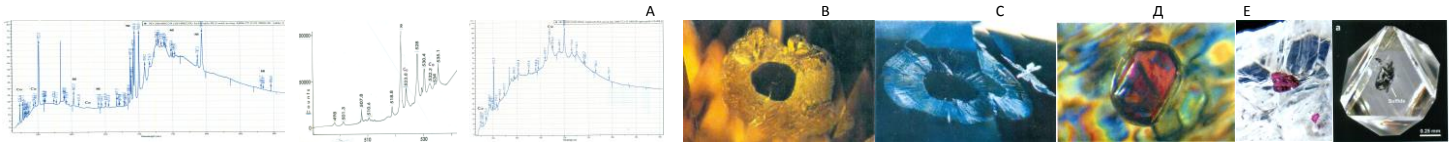
КАКИ ТАЙНЫ ХРАНЯТ АЛМАЗЫ? МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Третьякова Л.И. (lretia@gmail.com) С. Петербургское Отделение РМО

Изучены природные ювелирные алмазы (ПА) коричневой и желтой окраски, зональные, с точечными и облаковидными, полупрозрачными включениями, а также с протогенетическими, сингенетическими, эпигенетическими и неопределенного парагенезиса минеральными включениями, аномальным двупреломлением, трещинами напряжения, присутствием ламелей (результат пластической деформации). Зональность кристаллов алмаза выявлена по изображениям КЛ, наблюдается чередование очень узких зон с различными дефектными центрами N и различными типами включений в одном кристалле алмаза. Все эти наблюдения и спектроскопические характеристики, полученные неразрушающими методами исследования - ИКС и ФЛС, позволили получить информацию, дающую повод усомниться в состоятельности эксплуатируемой в настоящее время гипотезы мантийного образования алмазов.

ИКС данные свидетельствуют о высоких содержаниях N и разных содержаниях ИК-активного N. Интенсивность полосы 3107 см^{-1} (С-Н колебания) уменьшается при $T \sim 2100\text{K}$ и исчезает при $T \sim 2300\text{K}$ [Куприянов и др. 2006]. Изученные ПА смешанного типа (Ib + IaAB), имеющие N-дефекты: С-центр (полосы $1130, 1344\text{ см}^{-1}$, исчезают при $T \sim 2000\text{K}$), А центр (1282 см^{-1}), В центр (1175 см^{-1}), В' центр ("platelets", $1358-1370\text{ см}^{-1}$), N+ ($1332, 1046, 945\text{ см}^{-1}$), N3-центр (1430 см^{-1}) [Непша и др. 1971, Zaitsev, 2001]. Диффузия единичных атомов N и появление А-центров начинается при $T \sim 1600\text{K}$, В-центры появляются при $T \geq 2600\text{K}$, В' центры при $T \sim 2900\text{K}-3000\text{K}$ [Evans, Qi, 1982].

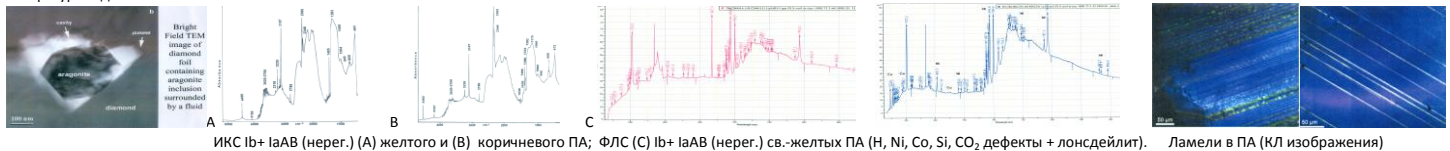
ФЛС. Со-содержание дефекты в ПА впервые были описаны Tretiakova [2010]. В изученных образцах они представлены слабыми полосами с ЗФЛ 523.6 nm (реплика 532.2 nm) - (Co-N) система и 544.1 nm (реплика 553.6 nm) - (C₂CoVNC₂) система, обе эти системы, по аналогии с экспериментальными данными [Yelissev, Kanda, 2007], появляются при $T \sim 1750\text{K}$ и исчезают при $T \sim 2050\text{K}$, при повышении $T \geq 2050\text{K}$ появляется (Co-C) система с ЗФЛ 669.4 nm [Yelissev, Kanda, 2007].



ФЛС Ib+ IaAB (нерег.) ПА (Ni, Co, Si, H дефекты). ФЛС Ib+ IaAB (регуляр.) «Саре» ПА (Co, Ni, H дефекты) Включения в ПА (А, В) - Графит, (С) - Гранат, (Д) - Пироп, (Е) - Сульфиды

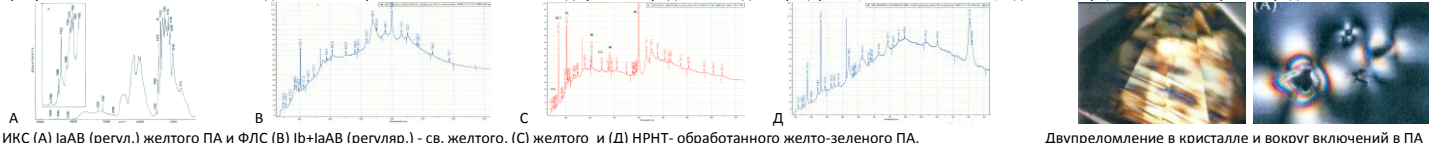
Ni-содержание дефекты в ПА были описаны Бескровановым [2000], Iakoubovskii, [2002], Hainschwang et al. [2005], Lang, et al. [2004], Titkov et al. [2008] и другими. В ФЛС изученных ПА наблюдалось множество полос малой интенсивности известных как Ni-N комплексы - S1 ($503.2, 510.3\text{ nm}$), S2 (523.2 nm), S3 ($496.7, 793.6\text{ nm}$) [Yelissev et al., 2002, Yelissev, Kanda, 2007], которые существуют в T-ом диапазоне от $\sim 1600\text{K}$ до $\sim 2200\text{K}$, т.е. образуются при $T \sim 1600\text{K}$ и исчезают при $T \sim 2200\text{K}$ и, демонстрируя переходные свойства, дают начало другим более сложным Ni-N системам с ЗФЛ $694.3, 535.2, 603.6, 640.5, 700.6\text{ nm}$.

ЗФЛ 694.3 nm наблюдается в ФЛС ПА смешанного типа Ib + IaAB (нерегуляр.) с большим содержанием N (С, А, В, N+ формы) и интенсивной ИК полосой 3107 см^{-1} . 694.3 nm дефект идентифицирован как Ni-N [Yelissev, Kanda, 2007], Fe-N [Borzov et al., 2002], Cr³⁺ [Haske, 2004] и Ni-N [Titkov et al., 2008] центры. 694.3 nm дефект образуется при $T \sim 1600\text{K}$ и исчезает при $T \sim 2350\text{K}$, давая начало другому, появляющемуся при более высокой температуре, Ni-содержащему дефекту с ЗФЛ 535.2 nm . Анализируя ИКС и ФЛС данные, мы предполагаем, что ПА с интенсивной ЗФЛ 694.3 nm образовались в условиях высокого давления и температуры в диапазоне $\sim 1600\text{K} - \sim 2200\text{K}$



ИКС Ib+ IaAB (нерег.) (А) желтого и (В) коричневого ПА; ФЛС (С) Ib+ IaAB (нерег.) св.-желтых ПА (Н, Ni, Co, Si, CO₂ дефекты + лонсдейлит). Ламели в ПА (КЛ изображения)

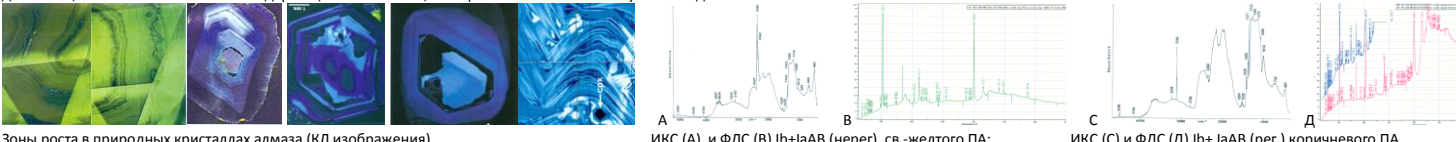
ЗФЛ 535.2 nm в ФЛС ПА, впервые описана Tretiakova [2010], ИКС этих ПА показывают малое содержание ИК активного N, полоса 3107 см^{-1} и высокое содержание N со смешанным типом агрегации N (Ib+IaAB регулярный), в котором N представлен А, В, В', С, N+, N3 формами, В' дефект с интенсивным пиком в диапазоне $1370-1360\text{ см}^{-1}$ в некоторых образцах расщепляется на 2 - 6 компонент, характерно присутствие ИК полосы $1485 \pm 4\text{ см}^{-1}$ с диапазоном T-р $\sim 2100\text{K} - \sim 2400\text{K}$. 535.2 nm дефект неопределенно идентифицирован, как Ni-N комплекс, T диапазон существования которого в пределах $\sim 2000\text{K} - \sim 2500\text{K}$.



ИКС (А) IaAB (регул.) желтого ПА и ФЛС (В) Ib+IaAB (регуляр.) - св. желтого, (С) желтого и (Д) HPHT-обработанного желто-зеленого ПА.

Двупреломление в кристалле и вокруг включений в ПА

ЗФЛ 603.6, 640.5, 700.6 nm в ФЛС изученных ПА коррелируют друг с другом и с S1 ($503.2, 510.3\text{ nm}$), S2 (523.2 nm), S3 ($496.7, 793.6\text{ nm}$) Ni-центрами и являются сложными дефектами интерстициального типа (Ni-N-V) [Lang, et al. 2004], возможно, комплексами, содержащими атом(ы) N - (Ni-NH-V) [Tretiakova, 2009, 2010]. Эти системы наблюдались в ПА смешанного (Ib + IaAB) типа, содержащих N и N (А, В, С, N+, N3 формы, содержание А и В дефектов в равных пропорциях, положение В' дефектов в диапазоне $1371 - 1363\text{ см}^{-1}$). Системы $603.6, 640.5, 700.6\text{ nm}$ существуют в более широком температурном диапазоне от $\sim 1600\text{K}$ до $\sim 2500\text{K}$, чем выше описанные Ni-содержащие комплексы, и встречаются в ФЛС всех изученных здесь алмазов.

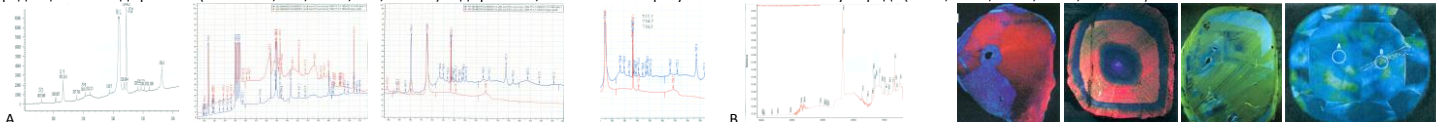


Зоны роста в природных кристаллах алмаза (КЛ изображения)

ИКС (А) и ФЛС (В) Ib+IaAB (нерег.) св.-желтого ПА;

ИКС (С) и ФЛС (Д) Ib+ IaAB (пер.) коричневого ПА

ЗФЛ 736.7-737.1 nm (реплики $766, 795.6, 811.7\text{ nm}$) в ФЛС изученных ПА является (Si-V) дефектом, точное положение полосы зависит от изотопного состава Si [Clark et al., 1995]. Наиболее интенсивные полосы Si-V дефекта наблюдаются в (Ib + IaAB нерегулярных) ПА с высоким содержанием N, меньшим содержанием ИК-активного N, Ni- и Co-содержащими дефектами. Согласно экспериментам по выращиванию CVD алмазных пленок и алмазов, Si входит в алмаз во время CVD (апитаксиального) роста через паровую фазу [Clark, Dickerson, 1992]. Одним из условий образования Si-V центра является наличие вакансий, которые исчезают при возрастании T и одновременно возрастает интенсивность полосы $736.7-737.1\text{ nm}$, имеющей при $T \sim 2500\text{K}$ максимальную интенсивность [Clark et al., 1995]. В ФЛС Si-V дефект сопровождается радиационными дефектами (ЗФЛ $535.9, 575, 588.8, 637, 667\text{ nm}$) и дефектами, связанными с присутствием не алмазного углерода ($550.3, 554.7, 558.2, 566.7, 568.8\text{ nm}$).



(А) ФЛС Ib + IaAB (нерег.) ПА (N, H, CO₂, Si-V, Ni, Co, радиационные дефекты, не алмазный углерод и лонсдейлит) и (В) его ИКС

Гетерогенное распределение разных дефектов в ПА (КЛ изображения)

Выводы: Анализируя полученные данные, которые не укладываются в рамки принятых без доказательств представлений о мантийном генезисе алмазов, мы видим, что с точки зрения мантийной теории не возможно объяснить источники N, H, C, многообразие фаз углерода и появление Co-, Ni-, Si- дефектов, указывающих на разные, но высокие T образования ПА, причины зональности алмазов и характерные признаки минеральных включений, не говоря об ошибочности расчета возраста алмазов по агрегации N, который часто превышает возраст вмещающих их кимберлитов и даже возраст Земли [Shiryayev et al., 2007]. Следовательно, необходима другая концепция генезиса алмазов; «трубки взрыва» могли образоваться только при столкновении космических тел с Землей, создавая тем самым специфические условия для появления в них алмазов [Luykhin, 2008, 2010, Третьякова, 2014], но ... об этом поговорим в следующей публикации.

ЛИТЕРАТУРА: Бескрованов В.В., 2000, Онтогения алмаза, Наука, 263с; Куприянов И.Н., 2006, ДАН, 408, 2.; Непша В.И. и др., 1971, Алмаз, 2,1.; Borzov Yu. et al., 2002, DRM, 11.; Clark C.D., Dickerson C.B., 1992, J.Phys. Cond. Mat., 4.; Clark C.D. et al., 1995, Phys. Rev. B51, 23.; Evans T., Qi Z., 1982, Proc. R. Soc. London A, 38.; Hainschwang T. et al., 2005, GG, 41,1.; Haske M., 2004, GG, 40.; Iakoubovskii K., Adriaenssens G.J., 2002, DRM, 11.; Lang A.R., et al., 2004, J. Cryst. Growth, 263.; Luykhin A.M., 2010, Poster, 10th ICC-067; Luykhin A.M., 2008, Poster, 9th ICC; Titkov S.V. et al., 2008, GG, 3; Shiryayev A.A. et al., 2007, DRM, 16.; Tretiakova L., 2009, Eur. J. Miner., 21.; Tretiakova L., 2010, Acta min. petr. abstract ser. 6, 33; Третьякова Л.И. 2014, Годичная сессия РМО; Yelissev A.P. et al., 2002, IJMP, B, 16, 6-7; Yelissev A.P., Kanda H., 2007, New Dia. Frontier Carbon Technol., 17,3.; Zaitsev A.M., 2001, Optical properties of diamond, Springer, 502 с.