

Вторичные включения в природном алмазе типа Па

Клепиков И. В. ^{1, 2, 3}, Васильев Е. А. ⁴, Лебеденко А. В. ^{1, 2}, Антонов А. В. ⁵, Панькин Д. В. ¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, i.klepikov@spbu.ru

² РТУ МИРЭА, Москва

³ ООО «НПК «Алмаз», Санкт-Петербург

⁴ Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург

⁵ ФГБУ «ВСЕГЕИ», Санкт-Петербург

Аннотация. В работе представлены результаты изучения включений в безазотном кристалле алмаза типа Па из аллювиальных россыпей Западного Приуралья. Кристаллы такого типа встречаются не часто, как правило они однородны и свободны от включений. Показан редкий случай образования вторичных включений и залечивания трещины в природном кристалле алмаза. Включения расположены в одной плоскости, имеют одинаковую ориентировку, закономерное изменения размера от 3 до 100 мкм, характерную удлиненную и иногда гантелевидную форму. На поверхность включения выходят в форме отрицательных кристаллов без твердой фазы. В спектрах комбинационного рассеяния выявляется набор пиков с максимумами 220, 436.5, 625, 901.5, 983, 1014 см⁻¹. Морфология и ориентация включений в алмазе могут изменяться в постростовой период, а изучение этого явления является комплексной и важной задачей. Обнаружение вторичных включений показывает возможность переогранения и первичных включений в алмазе, что важно для разделения протогенетических и сингенетических включений.

Ключевые слова: Алмаз, вторичные включения, залечивание, трещина.

Secondary inclusions in natural type IIa diamond

Klepikov I. V. ^{1, 2, 3}, Vasilev E. A. ⁴, Lebedenko A. V. ^{1, 2}, Antonov A. V. ⁵, Pankin D. V. ¹

¹ Saint Petersburg State University

² Russian Technological University MIREA

³ ООО «NPK «Almaz»

⁴ Saint Petersburg Mining University

⁵ A. P. Karpinsky Russian Geological Research Institute

Abstract. The paper presents the results of studying inclusions in a natural type IIa diamond crystal from alluvial placers of the Western Urals. Crystals of this type are rare and usually free of inclusions. The authors recorded a rare case of the formation of secondary inclusions and healing of a crack in a natural diamond crystal. It is shown that characteristic elongated inclusions located in one plane in the crystal volume are negative crystals. Raman spectra contain maxima at 220, 436.5, 625, 901.5, 983, 1014 cm⁻¹.

Keywords: Diamond, secondary mineral inclusions, healing, crack.

Введение

Включения в природных алмазах изучаются очень детально и достаточно давно, т.к. это прямой источник информации о процессах, происходящих в мантии Земли. Современное оборудование позволяет увидеть тончайшие вариации химического и изотопного состава минеральных включений в алмазах. При исследовании первичных минеральных включений выделяют три основных парагенезиса: перидотитовый, вебстеритовый и эклогитовый (Stachel, Harris, 2018). Отдельно рассматривают флюидные включения в кубоидах и кристаллах смешанного габитуса (Weiss, Goldstein, 2018).

В 1934 г. Робертсон, Фокс и Мартин предложили по спектрам поглощения в оптическом диапазоне классифицировать алмазы на 2 типа – I и II. К первому типу были отнесены алмазы с примесями, а ко второму – не содержащие примесей (Robertson et al., 1934). В дальнейшем тип I был детально разделен на подтипы по вхождению и агрегации азотных дефектов и к ним принадлежит подавляющее большинство природных алмазов (Вечерин и др., 1997). Тип II был разделен всего на 2 подтипа, и алмазы обоих подтипов редки (Breeding, Shigley, 2009). Природные алмазы типа IIb

самые редкие и уникальные содержат примесь бора, имеют голубую окраску и полупроводниковые свойства. Алмазы типа IIa по физической классификации принято называть «безазотными», т. к. они содержат азот в концентрации менее 5 ppm. Среди синтетических алмазов ювелирного качества самый распространенный тип - IIa, однако в природных месторождениях встречается менее 5 % таких кристаллов.

Самые уникальные, чистейшие и крупные природные алмазы относятся именно к типу IIa, имеют сверхглубинное происхождение (300–800 км) с сопутствующим нестандартным парагенезисом включений (Smith et al., 2016; Motsamai et al., 2018). В последнее десятилетие происходит интенсивное изучение таких кристаллов, в результате чего выделена отдельная группа CLIPPIR diamonds – Cullinan-like, Large, Inclusion-Poor, Pure, Irregular and Resorbed diamonds (Smith et al., 2017). Это крупные алмазы округлой, неправильной формы, обусловленной процессами растворения, наивысшего цвета (бесцветные, цвет D по классификации GIA), без примеси азота в детектируемых методом ИК-спектроскопии значениях, с очень малым количеством включений и наличием узора дислокационного происхождения в катодолюминесценции/ фотолюминесценции. Алмазы с бором, типа IIb также имеют очень похожие особенности внутреннего строения и парагенезис включений (Smith et al., 2018; Daver et al., 2022). Однако среди литературных данных очень мало исследований посвящено изучению случаев залечивания трещин в природных алмазах.

Материалы и методы

В работе исследован кристалл алмаза типа IIa, № 616-66 из современных аллювиальных россыпей Красновишерского района, Западное Приуралье. Масса кристалла 40 мг (0.2 ct). После изучения особенностей морфологии и обнаружения серии включений, из этого кристалла была изготовлена плоско-параллельная полированная пластина ориентации <100>.

Фотографии кристалла и пластины в проходящем, отраженном и поляризованном свете получили на оптическом микроскопе Leica M205. Детальные фотографии включений получили на поляризационном микроскопе LeicaDM4500P в ресурсном центре «Микроскопии и микроанализа» научного парка СПбГУ. Измерение спектров комбинационного рассеяния проведено в ресурсном центре «Оптические и лазерные методы исследования вещества» СПбГУ, на рамановском спектрометре Senterra Bruker.

Результаты и обсуждение

Изученный кристалл представляет собой округлый бесцветный алмаз неправильной формы, образованной в результате частичного растворения. С широкой стороны вся поверхность кристалла усеяна скульптурными образованиями, преимущественно крупными четырехугольными углублениями (до 0.5 мм). На боковых поверхностях кристалла отмечены треугольные и гексагональные углубления в значительном количестве. В целом, поверхность кристалла характеризуется некоторой «оплавленностью», отчетливо видны каплевидные бугорки и фигуры травления. Через одну из округлых поверхностей растворения просматривалась серия темных и светлых включений в периферийной зоне кристалла (рис. 1, а).

На рисунке 1 (б), в поляризованном и отраженном свете показаны фото плоско-параллельной полированной пластины ориентации <100>, а красной рамкой выделена область с представляющими интерес включениями. При скрещенных поляризаторах видно наличие аномального двупреломления в алмазе, однако характерны низкие интерференционные окраски и тонкий фибриллярный рисунок (рис. 1, б). Ростовая октаэдрическая/кубическая зональность и цветной узор сильной пластической деформации в аномальном двупреломлении не обнаружены. В отраженном свете видно, что 95 % объема алмаза полностью свободны от включений и трещин. Темные включения располагаются цепочкой вдоль одной линии, на периферии кристалла (рис. 1, в).

На рисунке 1 (г) в проходящем свете показан увеличенный фрагмент пластины, обведенный в красную рамку. Включения располагаются цепочками и находятся в одной плоскости длиной 1.5 мм, уходящей под углом в объем пластины. По морфологии и визуальным особенностям наблюдаемые включения разделены на 2 типа: 1) прозрачные удлиненные включения правильной формы, отрица-

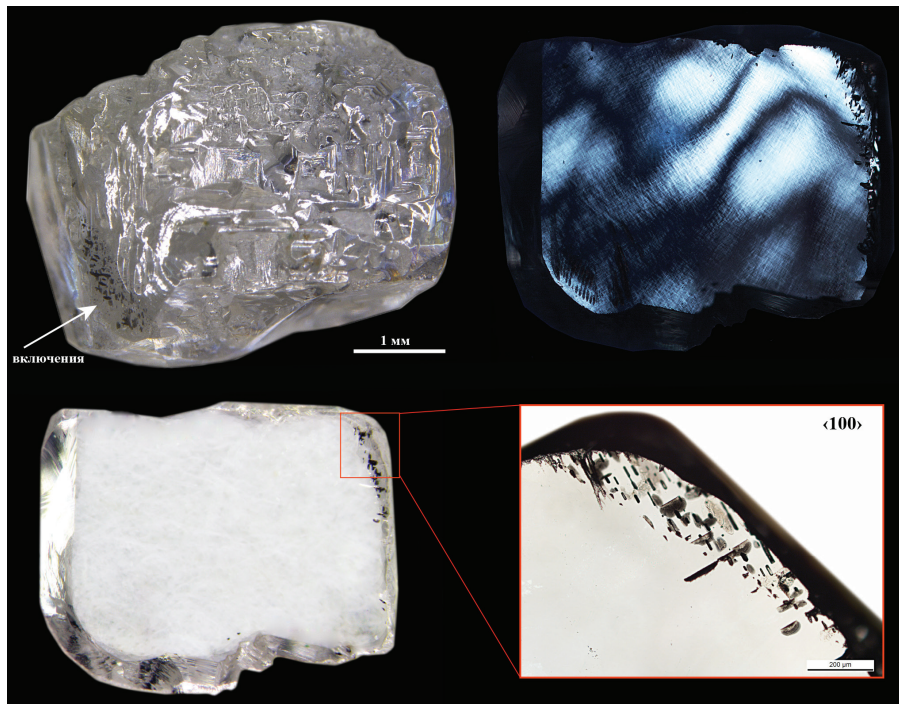


Рис. 1. Кристалл алмаза № 616-66 и изготовленная плоско-параллельная полированная пластина ориентации $\langle 100 \rangle$: а) фото кристалла в отраженном свете, стрелкой показано скопление включений в периферийной зоне; б) изображение пластины в поляризованном свете, аномальное двупреломление, в) изображение пластины в отраженном свете, красной рамкой выделена серия включений в периферийной зоне образца, г) фото в проходящем свете увеличенного фрагмента пластины с включениями.

Fig. 1. Studied type IIa diamond crystal № 616-66 and a plane-parallel plate made from this crystal: a) photo of the crystal in reflected light, the arrow shows the accumulation of inclusions in the peripheral zone of the crystal, b) image of the plate in polarized light c) image of the plate in reflected light, the red frame shows the accumulation of inclusions in the peripheral zone of the sample d) photo of an enlarged fragment of a plate with inclusions in transmitted light.

тельные кристаллы; 2) плоские дисковидные тёмно-серые включения, трещины, именно они видны на рисунке 1 под глянцевой поверхностью кристалла. Располагаются включения двух типов ортогонально друг относительно друга. Все прозрачные включения удлинены в одном направлении, темно-серые включения распространяются от прозрачных включений.

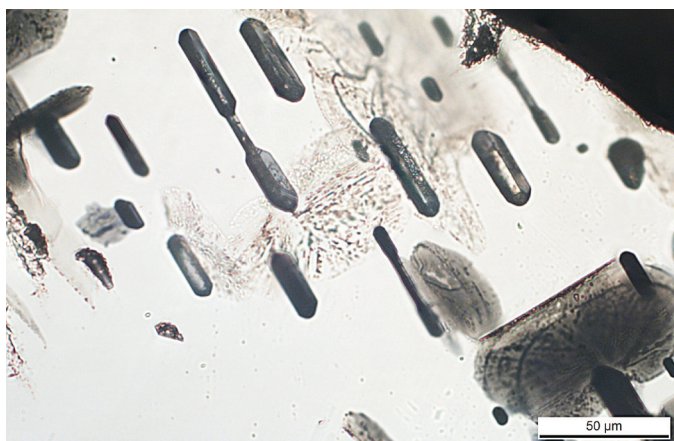


Рис. 2. Увеличенный фрагмент пластины с включениями - отрицательными кристаллами и отходящими от них дисковидными трещинами. Фото в проходящем свете.

Fig. 2. An enlarged fragment of a plate with dumbbell-shaped inclusions-negative crystals and disc-shaped cracks extending from them. Photo in transmitted light.

При последовательном увеличении данного фрагмента на поляризационном микроскопе, в проходящем свете становятся ясно видны расположение и морфология обсуждаемых включений. Это вытянутые отрицательные кристаллы длиной 20–100 мкм, шириной 5–15 мкм. Они прозрачные, в поляризованном свете демонстрируют аномальное двупреломление ярких интерференционных окрасок, более ярких, чем у кристалла-хозяина. Некоторые из включений имеют форму «гантелей»: два объемных фрагмента соединены более тонким каналом (рис. 2). Все эти включения удлинены строго в одном направлении, а также есть отчетливая тенденция к уменьшению размера включений вглубь плоскости.

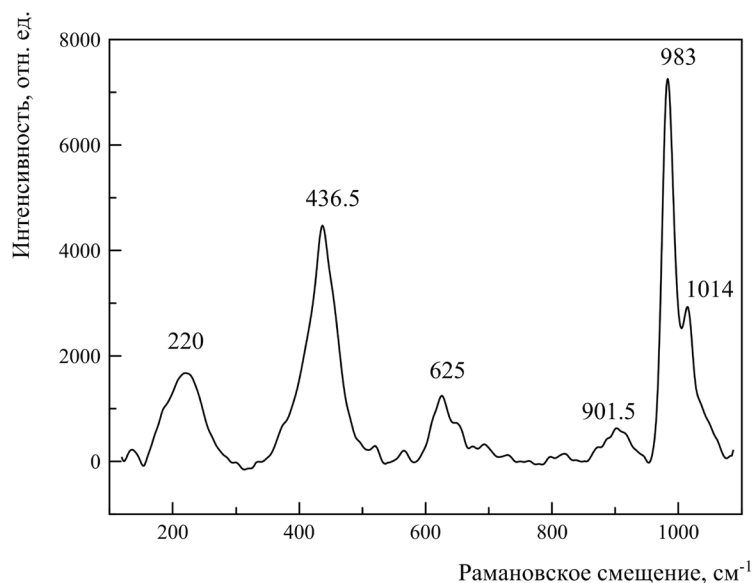


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния одного из удлинённых включений – отрицательных кристаллов.

Fig. 3. Raman spectrum of one of the elongated inclusions – negative crystals.

систем не выявлено. Линии на спектрах включений имеют значительное смещение, вероятно ввиду наличия остаточного давления во включениях в условиях глубинной кристаллизации алмаза и последующей транспортировки к поверхности.

Обсуждаемые особенности ориентации, морфологии и состава включений позволяют сказать, что это вторичные включения, сформировавшиеся при залечивании трещины в кристалле алмаза и сохранившиеся на дальнейших этапах его эволюции. Расположение и удлинение включений в одной плоскости, соответствующей плоскости спайности алмаза, уменьшение их размера в глубину этой плоскости демонстрирует классический пример залеченной флюидом трещины (Плечов, 2014). В природных минералах это явление не очень редкое, для такого драгоценного камня как сапфир отрицательные кристаллы и флюидные включения в трещинах («вуали») вовсе являются ключевым диагностическим признаком. Но для алмаза данный тип включений абсолютно не характерен и недостаточно описан в литературных источниках. Это связывается с глубинным происхождением алмаза, в отсутствии водных и других растворов. В атласе (Koivula, 2000) описаны случаи алмазов/бриллиантов с включениями, образовавшимися по трещине, с ее последующим залечиванием. В таких случаях, аналогично исследованному образцу, наблюдается формирование плоскости с ориентированными включениями, размер которых уменьшается ближе к внутренней части трещины. Также эти включения хорошо маркируют форму исходной трещины, округлую внутри или треугольную прямолинейную по спайности. Изученный кристалл является беззотным и по многим параметрам, кроме размера, подходит в категорию «CLIPPIR diamonds».

Закключение

В алмазе типа Па из россыпей Западного Приуралья обнаружен редкий тип вторичных включений – отрицательные кристаллы. Наличие залеченных трещин в алмазе является доказательством возможности переогранения включений. Это факт важен для понимания признаков сингенетических и протогенетических включений. Морфология и ориентация включений в алмазе могут изменяться в постростовой период, что требует пересмотра морфологических критериев разделения сингенетических и протогенетических включений.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 21-77-20026.

Включения второго типа при внимательном рассмотрении являются полупрозрачными дисковидными трещинами, частично заполненными графитизированным материалом. Они отходят от отрицательных кристаллов в двух пересекающихся направлениях.

Изучение состава включений методом спектроскопии Комбинационного рассеяния показало, что включения-отрицательные кристаллы представлены сложно диагностируемой фазой/фазами, однако на спектрах отчетливо проявляется система линий с главными максимумами 220, 436.5, 625, 901.5, 983, 1014 см⁻¹ (рис. 3). В базах данных и литературных публикациях подходящих

Литература

1. Плечов П. Ю. Методы изучения флюидных и расплавных включений М. Изд-во: КДУ, 2014. 268 с.
2. Вечерин П. П., Журавлев В. В., Квасков В. Б. и др. Природные алмазы России: Научно-справ. М. Изд-во: ПОЛЯРОН, 1997. 302 с.
3. Breeding C. M. The «type» classification system of diamonds and its importance in gemology / C. M. Breeding, J. E. Shigley // *Gems & Gemology*. 2009. Summer. P. 96–111.
4. Daver L., Bureau H., Boulard E., Gaillou E., Cartigny P., Pinti D., Belhadj O., Guignot N., Foy E., Estève I., Baptiste B. From the lithosphere to the lower mantle: an aqueous-rich metal-bearing growth environment to form type IIb blue diamonds. *Chemical Geology*. V. 613. 2022. P. 121163.
5. Koivula J. I. *MicroWorld of Diamonds: A Visual Reference*. Gemworld International, 1st Edition. 2000. 157 p.
6. Motsamai T., Harris J., Stachel T., Pearson G., Armstrong J. Mineral inclusions in diamonds from Karowe Mine, Botswana: super-deep sources for super-sized diamonds? *Mineralogy and Petrology*. 2018.
7. Robertson, R. Two types of diamond / R. Robertson, J. J. Fox, A. E. Martin // *Phil. Trans. Roy. Soc.* 1934. V. A232 (719). P. 463–535.
8. Smith E. M., Shirey S. B., Nestola F., Bullock E. S., Wang J., Richardson S. H., Wang W. Large gem diamonds from metallic liquid in Earth's deep mantle. *Science*. 2016. V. 354. No 6318. P. 1403–1405. <http://dx.doi.org/10.1126/science.aal1303>.
9. Smith E., Shirey S., Wang W. The very deep origin of the world's biggest diamonds. *GEMS & GEMOLOGY*. 2017. V.53. No 4. P. 388–403. <http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.53.4.388>.
10. Smith E., Shirey S., Richardson S., Nestola F., Bullock E., Wang J., Wang W. Blue boron-bearing diamonds from Earth's lower mantle. *NATURE | VOL560 | 2AUGUST 2018*. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0334-5>.
11. Smith E. The liquids lurking inside your diamonds. *Gems & Gemology*. 2022. V. 58. No 3. P. 370–374.
12. Stachel T., Harris J. The origin of cratonic diamonds – Constraints from mineral inclusions // *Ore Geology Reviews*. 2008. V. 34. P. 5–32.
13. Weiss Y., Goldstein S. The involvement of diamond-forming fluids in the metasomatic 'cocktail' of kimberlite sources // *Mineralogy and Petrology*. 2018. V. 112. P. 149–167.