



Электронная версия доступна на сайте
[www.fmm.ru/Новые данные о минералах](http://www.fmm.ru/Новые_данные_о_минералах)

Минералогический музей
имени А.Е. Ферсмана РАН

Новые данные о минералах, том 57, вып. 3 (2023), 74–80

НДМ

Распределение алмазов по содержанию А-центров как критерий полигенности месторождения

Вяткин С.В.¹, Гаранин В.К.², Криулина Г.Ю.¹, Бардухинов Л.Д.³

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, vut_box@mail.ru,
<https://orcid.org/0000-0002-5054-575X>; galinadiamond@gmail.com

²Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, vgaranin@mail.ru

³ВГРЭ АК «АЛРОСА» ПАО, Мирный, Саха-Якутия, BardukhinovLD@alrosa.ru

Концентрация центров А в кристаллах алмаза (двойное замещение углерода азотом, изоморфно замещающим углерод в соседних позициях структуры) колеблется в широких пределах, однако распределение этой величины для выборок статистически значимого объема несет генетическую информацию. Положение максимума распределения определяется условиями роста и процессами агрегации азотных центров в кристаллической структуре после него, т.е. параметрами постростового отжига кристаллов. Уширение и усложнение максимума может свидетельствовать о многостадийном процессе формирования коренного алмазоносного тела; наличие нескольких максимумов в случае россыпного месторождения говорит о присутствии в россыпи алмазов из разных коренных источников, о полигенности ее формирования.

Ключевые слова: алмаз, типоморфизм, ИК, Анабар, россыпи.

Введение

А-центр в кристаллической структуре алмаза представляет собой замещение атомов углерода азотом в двух соседних позициях. А-центр – одна из основных форм присутствия азота в алмазе, качественно и количественно определяемая при помощи ИК-спектроскопии; центр присутствует в подавляющем большинстве природных алмазов, а его концентрация колеблется от околонулевой до тысячи ppm и более. Очевидно, что содержание А-центров в алмазе напрямую зависит от количества азота, захваченного при росте кристалла, однако не менее важен постростовой отжиг – дальнейший температурный режим и время, в течение которого повышенные температуры воздействовали на алмаз. Причина влияния температуры и времени в том, что А-центр включен в цепочку процессов агрегации азота в кристаллической структуре алмаза. Согласно общепринятой модели, изложенной в (Dischler, 2013), это много-

стадийный процесс, некоторые производные которого весьма устойчивы в природных условиях, а некоторые, наоборот, метастабильны. Наиболее важны в контексте данной работы этапы образования А-центров и их агрегации в центры V1.

Хотя в последние годы появились данные о возможности вхождения азота в кристаллическую структуру алмаза в форме А-центров уже при росте кристалла (Титков и др., 2015, и ссылки в статье), значительная часть азота при образовании алмаза в природе (либо при его искусственном синтезе) входит в структуру в виде одиночных замещений углерода – С-центров. При температуре 1500 °С (и выше) одиночные замещения углерода азотом становятся подвижными и преобразуются в энергетически более выгодную парную конфигурацию А-центра, где два атома азота являются ближайшими соседями. Именно по этой причине природные алмазы с преобладанием азота в

виде изолированных атомов встречаются редко. Исключение составляют псевдокубические кристаллы с волокнистым строением, которое, по-видимому, стабилизирует С-центр. На этом процесс агрегации не останавливается, и дальнейшие его стадии уменьшают содержание азота в форме А-центра. В температурном интервале 1700–1900 °С в зависимости от условий через несколько трехатомных азотных конфигураций, которые являются в значительной степени менее устойчивыми, происходит преобразование А-центров в центры В1, состоящие из четырех атомов азота, стабилизированных вакансией. Центры В1 также являются одной из наиболее устойчивых форм нахождения азота в алмазе, а процентное отношение концентраций $C_{В1}/(C_{В1}+C_{А}) \cdot 100\%$ служит показателем степени агрегированности азота в алмазе.

Гистограммы распределения алмазов по концентрации А-центров, использованные в работе, построены по ИК-анализам статистически значимых выборок кристаллов алмаза из различных месторождений.

Трубка Заполярная находится на правом берегу р. Улах-Муна (Якутия). Трубка состоит из трех крутопадающих тел, составляющих единую кимберлитовую систему (Костровицкий и др., 2015). Внутренняя морфология тел позволяет выделить породы трех фаз внедрения: автолитовые кимберлитовые брекчии центральной части трубки, крупнопорфировые кимберлиты второй фазы внедрения, образующие в основном юго-восточное расширение, и порфировые кимберлиты третьей фазы внедрения, составляющие северо-западное расширение трубки. В работах (Зинчук, Копгиль, 2003; Харьков и др., 1998) обобщены результаты изучения вещественного состава кимберлитов, и заметных различий между породами выделенных фаз внедрения обнаружено не было. Это также свидетельствует об одностадийном, хотя и трехфазном, характере образования трубки Заполярная.

Трубка Архангельская входит в состав месторождения им. М.В. Ломоносова Архангельской алмазоносной провинции. Среди рассматриваемых кимберлитовых трубок она обладает наиболее простым строением. Трубка Архангельская образована породами одной фазы внедрения, разделенными на кратерную (вулканогенно-осадочные и туфогенные породы) и жерловую (автолитовая кимберлитовая брекчия) фации (Garanin et al., 2021).

Значительно сложнее строение и геологическая история трубки Пионерская, также входящей в состав месторождения им. М.В. Ломоносова. Она образована в результате двух одновременных стадий внедрения: ранней стадии, на которой

возникло южное кимберлитовое тело, и более поздней стадии формирования северного тела, прорывающего южное. В составе северного тела, в свою очередь, можно выделить породы трех фаз внедрения: ксенотуфобрекчии, образующие останцы, автолитовые кимберлитовые брекчии, выполняющие основной объем тела, и массивные кимберлиты, слагающие дайкообразное тело в нижней части диатремы (Первов и др., 2005).

Россыпи Маят, Моргогор, Ыраас Юрях, Эбелях принадлежат бассейну р. Анабар (Якутия). Их геологическая история на сегодняшний день описывается лишь предположительно, коренные источники алмазов россыпей не установлены. Кроме того, диапазон разновидностей по классификации Ю.Л. Орлова (Орлов, 1984) и типоморфных характеристик у алмазов россыпей Анабара значительно шире, чем у алмазов любого из известных коренных месторождений. «Россыпные месторождения северо-востока Сибирской платформы кайнозойского и мезозойского возрастов содержат нетипичный для коренных месторождений Якутии спектр алмазов (северный, или эбеляхский тип: от 5 до 60% – II+V+VII разновидности). Алмазы эбеляхского (северного) типа представлены графитизированными ромбодоэкаэдроиды V разновидности, сростками доэкаэдроидов VII разновидности с легким ($\delta^{13}C$ 23‰) изотопным составом углерода и желтыми кубоидами II разновидности с промежуточным составом углерода ($\delta^{13}C$ 13,6‰)» (Граханов и др., 2013).

В работе (Афанасьев и др., 2011) предполагается пять первоисточников для алмазов россыпей северо-востока Сибирской платформы. Это предположительно среднепалеозойские кимберлиты, докембрийские лампроиты, два источника «неизвестной природы» для кубоидов II–III, а также для алмазов V и VII разновидностей по классификации Ю.Л. Орлова и, наконец, импактный (якутиты). И только последний, импактный тип источника имеет точную географическую локализацию – это Попигайская астроблема. «Убогая алмазоносность найденных кимберлитовых тел преимущественно мезозойского возраста не позволяет идентифицировать их в качестве источников россыпей» (Афанасьев и др., 2011). Для алмазов V и VII разновидностей по классификации Ю.Л. Орлова авторами не просто выделяется отдельный тип источника, но и предполагается, что в нем представлены «только алмазы данной разновидности».

Более конкретные предположения о происхождении «эбеляхского типа» алмазов высказаны в работе (Граханов и др., 2013). Авторы предполагают, что большое количество россыпей со сходными типоморфными характеристиками



Рис. 1. Фотографии отдельных кристаллов алмаза из трубок Заполярная (а), Пионерская (б), россыпей Моргогор (в) и Эбелях (г). Фотографии алмазов приведены в одном масштабе, поле зрения 7×5.2 мм.

алмазов на северо-востоке Сибирской платформы связано с масштабными, захватывающими широкие площади выбросами алмазоносных туфов в средне- и позднеtriasовое время. «Возраст цирконов указывает на две фазы алмазоносных эксплозий – ладинскую и раннекарнийскую. В более позднее время они перерабатывались и перемещались, формируя палеороссыпи. В свою очередь, четвертичные россыпи формировались за счет размыва мезо-кайнозойских промежуточных коллекторов алмазов».

Объекты и методы

В работе использованы данные ИК-анализов, а также покристалльные описания 2451 алмаза, которые были добыты АК «АЛРОСА» (ПАО), а также ее дочерним обществом АО «Алмазы Анабара»: трубка Заполярная – выборка 621 шт.; трубка Архангельская – 186 шт., трубка Пионерская – 376 шт.; россыпи: Майт – 236 шт., Моргогор – 105 шт., Браас Юрях – 565 шт., Эбелях (между ручьями Гусиный и 53) – 362 шт. Примеры алмазов из выборок представлены на рис. 1.

Степень детализации при описании окраски алмазов снижена до минимальной из использованных при описании различных выборок для возможности сравнения максимального числа кристаллов. ИК-спектроскопические исследования алмазов проводились на ИК-Фурье-спектрометре Bruker VERTEX 70 в комплексе с ИК-микроскопом Hyperion 2000. Фотолюминесценция оценивалась визуально при лазерном возбуждении.

Результаты и их обсуждение

Глобальными факторами, определяющими количество центров А в алмазах некоторой фации пород, имеющих общее происхождение и геологическую историю, должны быть условия роста алмазов и их дальнейшая термическая история, определяющая ход процессов агрегации азота. То есть величина концентрации центров А является генетической характеристикой. В то же время собранный фактический материал показывает, что концентрация А-центров в алмазах, в том числе из относительно простых по

строению кимберлитовых трубок или даже для выборки алмазов из пород одной фазы внедрения, подвержена колебаниям в очень широком диапазоне. При достаточной численности выборки в ней можно обнаружить как кристаллы с близкой к нулевой концентрацией А-центров, так и алмазы, в которых она достигает тысячи ppm. Процессы агрегации азота в алмазе имеют диффузионную природу и контролируются давлением, температурой и особенно временем протекания реакций. В условиях верхней мантии либо магматического очага в земной коре, то есть там, где температура и время ее воздействия позволяют процессам агрегации значительно изменять содержание А-центров, все вышперечисленные параметры весьма слабо подвержены локальным флуктуациям. После внедрения алмазоносные трубки остывают в геологическом масштабе времени практически мгновенно. Отметим, что именно это обстоятельство – необходимость значительного промежутка времени для заметного изменения соотношения форм вхождения азота в кристаллическую структура алмаза в результате их агрегации – весьма затрудняет осуществление диффузионных процессов в алмазе в лабораторных условиях. Таким образом, наиболее вероятным объяснением широкой вариабельности концентрации в алмазах центров А являются локальные флуктуации второго контролирующего фактора – содержания и активности азота в ростовой среде.

С другой стороны, влияние глобальных факторов определяет ту среднюю величину, вокруг которой и происходят локальные колебания, и эта средняя точка определяется статистическими методами при условии наличия данных для статистически значимой по количеству кристаллов выборки алмазов. Имеющая генетическое значение информация о среднем содержании А-центров в алмазах не может быть получена с единичных кристаллов, поскольку значение имеет не только и не столько средняя величина концентрации, как ее распределение для значительной по количеству алмазов выборки. Именно это распределение оказывается типоморфным признаком, выявляемым

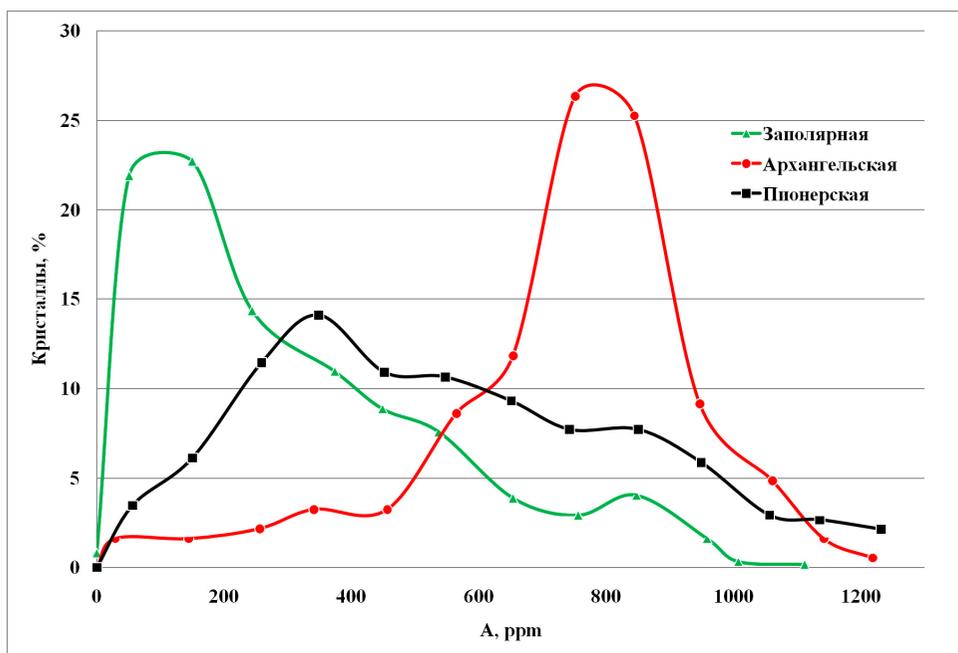


Рис. 2. Гистограммы распределения кристаллов алмаза по содержанию центров А для трубок Заполярная (количество образцов $n = 621$), Архангельская ($n = 186$) и Пионерская ($n = 376$).

при статистически значимом объеме выборки и характеризующим алмазоносный объект в целом.

На рис. 2 представлены гистограммы распределения кристаллов алмаза по содержанию центров А для кимберлитовых трубок Заполярная, Архангельская и Пионерская. Первое, что стоит отметить, это наличие одного явно выраженного максимума в распределении, положение которого различно для выборок из разных трубок и характеризует те самые глобальные факторы влияния внешних условий на содержание центров А, описанные выше. Следует также особо отметить, что согласно нашим исследованиям (Вяткин и др., 2022,) это распределение – устойчивая характеристика, которая сохраняется для выборок алмазов, полученных с разных по глубине горизонтов одной трубки. Вторая закономерность, проиллюстрированная на рис. 2, – связь выраженности максимума распределения и сложности, стадийности формирования кимберлитовой трубки. Гистограмма распределения для наиболее простой по геологической истории и структуре трубки Архангельская в сравнении с гистограммой распределения для двухстадийной и многофазной трубки Пионерская – хорошее тому подтверждение.

Однако даже для многостадийной по геологической истории трубки Пионерская, алмазы которой сформировались в несколько этапов, подверглись более длительному высокотемпературному отжигу и воздействию мантийного

метасоматоза, их распределение по содержанию центров А имеет лишь один явно выраженный максимум. Предположительно это происходит потому, что алмазы разных стадий формирования трубки не могут радикально различаться друг от друга по преобладающему их содержанию. Время, прошедшее между стадиями и фазами внедрения, в течение которого для кристаллов поздних фаз, в отличие от уже внедрившихся, продолжались процессы агрегации азота, все же не настолько велико. Также и материал поздних фаз поступал из того же магматического резервуара и вряд ли мог сильно отличаться по диапазону содержания азота, полученного кристаллами алмаза при росте.

Качественно иную картину можно наблюдать при сравнении распределения кристаллов алмаза по содержанию центров А для россыпей Анабара (Якутия). На рис. 3 представлены гистограммы такого распределения для россыпей Маяк, Моргор, Браас Юрях и Эбелях.

Главным отличием от рассмотренного ранее набора распределений для кимберлитовых трубок является наличие трех явно выраженных максимумов, причем их положения близки для разных россыпей. Такой характер распределения интерпретируется нами как отражение наличия нескольких коренных источников формирования алмазных россыпей Анабара. Это разделение впервые было обнаружено при изучении алмазов россыпи Эбелях (Вяткин и др., 2022,) и различия

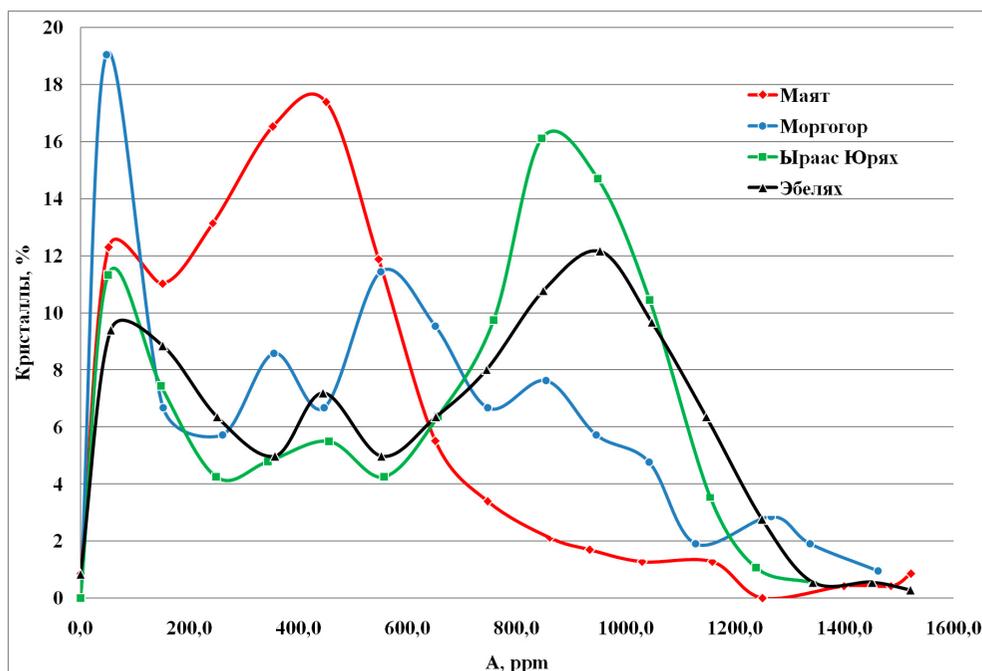


Рис. 3. Гистограммы распределения кристаллов алмаза по содержанию центров А для россыпей Анабара: Майат ($n = 236$), Моргогор ($n = 105$), Браас Юрях ($n = 565$), Эбелях ($n = 362$).

по типоморфным характеристикам между алмазами, содержания А-центров в которых образуют на гистограмме максимумы, были настолько заметны, что позволили выделить три генетические группы, предположительно связанные с коренными месторождениями – первоисточниками формирования россыпей.

Алмазы, отвечающие первому максимуму на гистограмме (с центром в области 65 ppm), отличаются максимальной долей люминесцирующих кристаллов, причем резко увеличен процент люминесценции, отличной от голубой, а также зональной. Среди алмазов группы максимальна доля кристаллов, подверженных пластической деформации, и, как следствие, увеличена доля коричневых и розовых алмазов. Мало в процентном отношении количество кристаллов серой окраски. В плане габитуса кристаллов большинство составляют кривогранные додекаэдроидами, при этом ламинарных додекаэдровидов больше, чем додекаэдровидов уральского типа. Доля плоскогранно-кривогранных форм (октаэдр, октаэдр-додекаэдр, октаэдр-ромбододекаэдр) составляет 10–15%. По значительной части типоморфных характеристик эта генетическая группа близка к выделенному (Афанасьев, 2011; Зинчук, Коптиль, 2003) первоисточнику лампроитового типа, но нами к ней также отнесено и «избыточное»

количество алмазов II разновидности по классификации Ю.Л. Орлова, характерное для алмазов россыпей Анабара. Суммарное же количество алмазов V и VII разновидностей по сравнению с другими группами мало.

Алмазы, относящиеся ко второму максимуму гистограммы (центр ~ 440 ppm), имеют заметную (до 30%) долю нелюминесцирующих кристаллов, в то время как количество кристаллов с цветной, отличной от сине-голубой, а также зональной люминесценцией резко снижено. В этой группе максимально количество бесцветных и весьма прозрачных алмазов. Также максимальна (до 20%) доля плоскогранно-кривогранных форм. Кривогранные додекаэдроидами во всех трех генетических группах россыпных алмазов Анабара составляют большинство кристаллов, но при этом, в отличие от первой группы, в остальных двух – додекаэдровидов уральского типа в среднем вдвое больше, чем ламинарных. Кристаллы V и VII разновидностей во второй группе практически не встречаются. В разделениях, предложенных в работах (Афанасьев, 2011; Зинчук, Коптиль, 2003), алмазы этой группы соответствуют «кимберлитовому» типу первоисточника.

Наконец, наиболее богатые А-центрами алмазы, ответственные за появление на гистограмме распределения максимума с центром около 900 ppm, – это группа кристаллов, сильно отличаю-

щаяся от любуемых добываемых сегодня на коренных месторождениях мира. Ее характерными признаками являются: наибольшая доля алмазов серой окраски, а также нелюминесцирующих и практически полное отсутствие кристаллов, люминесцирующих в отличных от голубых тонах; снижение доли плоскогранно-кривогранных кристаллов и монокристаллов вообще, резкое увеличение содержания алмазов V и VII разновидностей по классификации Ю.Л. Орлова, а также кристаллов с групповыми и многочисленными включениями графита и в значительной степени ожелезненных.

В табл. 1 приведены процентные доли кристаллов по наиболее характерным для различных генетических групп признакам. Следует отметить, что разделение алмазов четырех россыпей на генетические группы и отдельный их сравнительный анализ представляет собой слишком большое количество материала для того, чтобы уместить его в объеме одной публикации, в таком формате результаты исследований будут публиковаться позднее. Процентные доли в табл. 1 – это отношения обладающих той или иной типоморфной характеристикой кристаллов ко всей выборке соответствующей россыпи. Однако преобладания разных генетических групп, которые можно увидеть на распределениях на рис. 3, неизбежно проявляются в относительном увеличении (или уменьшении) процентной доли кристаллов с соответствующими типоморфными признаками.

Доли плоскогранно-кривогранных форм (октаэдр, октаэдр-додекаэдр, октаэдр-ромбододекаэдр), монокристаллов и бесцветных ал-

мазов закономерно максимальны для россыпи Маят, имеющей наиболее сильный максимум второй группы (центр ~ 440 ppm). Для алмазов россыпи Браас Юрях сильнее проявлены типоморфные признаки третьей группы: самая высокая доля кристаллов V и VII разновидностей по классификации Ю.Л. Орлова, максимальное содержание полидвойников и сростков, а также в значительной степени ожелезненных алмазов. Доля кристаллов II разновидности по классификации Ю.Л. Орлова, а также люминесцирующих, в том числе в отличных от сине-голубых тонах, алмазов закономерно максимальна для россыпи Моргогор. Максимальные доли кристаллов серой окраски, нелюминесцирующих алмазов, а также кристаллов с групповыми и многочисленными включениями графита характерны для выборок россыпей Браас Юрях и Эбелях.

Следует, однако, отметить, что генетические группы выделены статистическим методом, что не исключает попадания отдельных кристаллов из боковых «хвостов» распределения одной группы в соседнюю (Вяткин и др., 2022₂). Вероятность таких перекрытий должна учитываться при интерпретации результатов.

На примере рис. 3 также можно проиллюстрировать среднее количество кристаллов одного месторождения, для которых желательно определить концентрацию центров A для выявления статистических закономерностей в их распределении. Это количество составляет в среднем две сотни кристаллов. Гистограммы распределения, составленные с использованием данных для выбо-

Таблица 1. Типоморфные признаки генетических групп (%) для выборок россыпей Анабара

Типоморфный признак	Маят	Моргогор	Браас Юрях	Эбелях
Плоскогранно-кривогранные	13.1	12.0	6.4	12.6
II разновидности по Орлову	3.8	4.4	2.3	0.9
V и VII разновидностей по Орлову	7.6	32.7	32.9	16.9
Монокристаллы	88.6	61.7	63.5	64.5
Полидвойники и сростки	7.2	11.3	25.5	22.1
Бесцветные	70.3	67.3	66.5	68.1
Коричневые и розовые	16.1	9.7	15.2	7.4
Серые	7.2	6.1	14.7	15.1
Нелюминесцирующие	6.4	2.9	25.3	34.5
С цветной и зональной люминесценцией	16.5	29.6	15.0	10.5
С многочисленными включениями графита	15.3	24.0	28.0	44.6
Со значительной степенью ожелезнения	8.1	11.4	40.9	10.4

рок кристаллов с превышением этого количества, являются безусловно информативными, если же данных меньше, кривая распределения постепенно утрачивает однозначность интерпретации, что можно заметить для выборки россыпи Моргогор ($n = 105$). Кроме того, предполагается, что выборка, предназначенная для ИК-исследований, является репрезентативной, отражает соотношения долей кристаллов различного типа данного месторождения.

Заключение

Концентрация центров А в кристаллах алмаза определяется не только основными факторами, такими как содержание и активность азота в ростовой среде и продолжительность пребывания в высокотемпературных условиях до внедрения алмазоносных тел в приповерхностные области земной коры, значительное влияние оказывают локальные колебания условий. Определяющее влияние основных факторов выявляется при построении распределения по содер-

жанию А-центров для статистически значимого ($n \geq 100-200$ шт.) количества кристаллов. Такое распределение несет генетическую информацию: положение его максимума различно для различных коренных источников; уширение максимума распределения может свидетельствовать о многостадийности становления трубки. Наличие нескольких выраженных максимумов в случае россыпного месторождения говорит о полигенности ее формирования, о различных первоисточниках сноса. Этот вывод подтверждается целым рядом различий в типоморфных характеристиках кристаллов, принадлежащих к разным максимумам распределения для алмазных россыпей Анабара.

Финансирование

Коллектив авторов благодарит АК ПАО «АЛРОСА» за предоставленную возможность исследований и публикации данного материала.

Работа выполнена в рамках НИР МГУ им. М.В. Ломоносова, ФГАНУ ЦИТиС 121061600049-4.

Список литературы:

- Афанасьев В.П., Лобанов С.С., Похиленко Н.П. и др. Полигенез алмазов Сибирской платформы // Геология и геофизика. 2011. Т. 52. Вып. 3. С. 335–353.
- Вяткин С.В., Криулина Г.Ю., Гаранин В.К. Алмазы трубки Удачная: изменение характеристик с глубиной и постмантийная эволюция // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. 2022₁. Вып. 3. С. 45–53.
- Вяткин С.В., Криулина Г.Ю., Гаранин В.К. Алмазы из россыпи Эбелях (Анабар, Якутия): новые данные о их разделении по первоисточникам // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. 2022₂. Вып. 4. С. 84–92.
- Граханов С.А., Смелов А.П., Егоров К.Н. и др. Новый тип коренных источников алмаза Якутии // Наука и образование. 2013. Вып. 4(72). С. 12–18.
- Зинчук Н.Н., Коптиль В.И. Типоморфизм алмазов Сибирской платформы. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2003. 603 с.
- Костровицкий С.И., Спеццус З.В., Яковлев Д.А. и др. Атлас коренных месторождений алмазов Якутской кимберлитовой провинции. Мирный: ООО «МГТ», 2015. 480 с.
- Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. М.: Наука, 1984. 221 с.
- Первов В.А., Богомолов Е.С., Ларченко В.А. и др. Rb–Sr-возраст кимберлитов трубки Пионерская (Архангельская алмазоносная провинция) // ДАН. 2005. Т. 400. Вып. 1. С. 88–92.
- Титков С.В., Ширяев А.А., Зудина Н.Н. и др. Дефекты в кубических алмазах из россыпей северо-востока Сибирской платформы по данным ИК-микроспектроскопии // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. Вып. 1–2. С. 455–466.
- Харькив А.Д., Зинчук Н.Н., Крючков А.И. Коренные месторождения алмазов мира. М: Недра, 1998. 556 с.
- Dischler B. Handbook of spectral lines in diamond. Berlin: Springer Verlag, 2013. 467 p.
- Garanin V., Garanin K., Kriulina G., Samosorov G. Diamonds from the Arkhangelsk Province, NW Russia. Springer International Publishing AG, Switzerland, 2021. 248 p.