

УДК 546.26

**О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА ВНУТРИ КРИСТАЛЛОВ
АЛМАЗОВ**

Г. А. ГУРКИНА, И. Н. ИВАНОВСКАЯ, Ф. В. КАМИНСКАЯ, Э. М. Г. АЛИМОВ

Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов, Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР, Москва

Кристаллы алмазов обычно имеют зональное строение, которое проявляется в неравномерном распределении примесей, дефектов, напряжений и других физико-химических и кристаллографических свойств по объему кристалла.

Представляло интерес исследовать, не связаны ли с этой зональностью какие-либо особенности внутрикристаллического распределения изотопов углерода. Это могло бы послужить лучшему пониманию механизма образования алмазов.

СТРОЕНИЕ ИССЛЕДОВАННЫХ АЛМАЗОВ

Для исследования были выбраны три главных морфологических типа кристаллов алмаза: плоскогранный октаэдр, октаэдр-ромбододекаэдр переходного типа и куб. Эти кристаллы и вырезанные из них пластины были исследованы по методике [1].

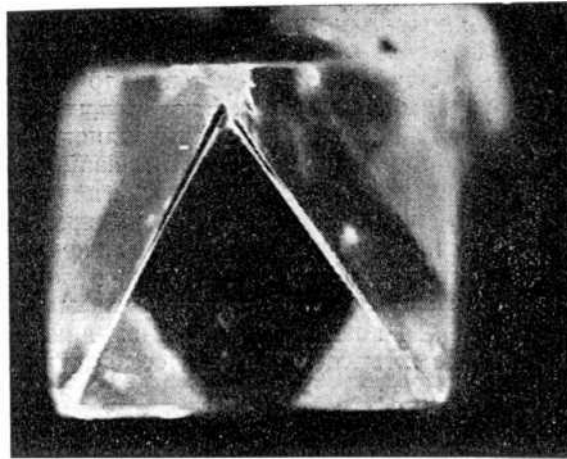


Рис. 1. Внешний вид плоскогранного октаэдрического кристалла алмаза № 8, увел. 18

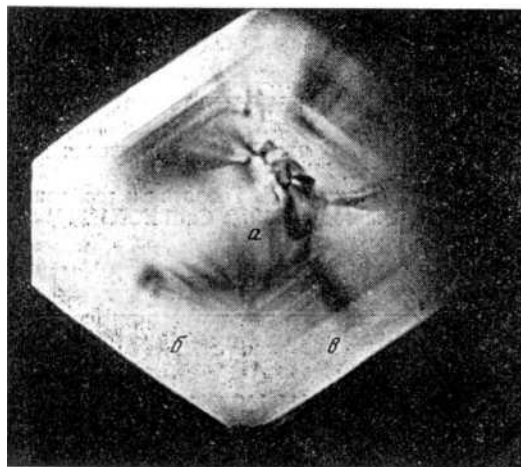


Рис. 2. Аномальное дупреломление пластинки кристалла № 8, вырезанной по (110) *a*, *б*, *в* — участки зон, подвергнутые изотопному анализу

Кристалл № 8 из трубки «А» — типичный плоскогранный октаэдр, бесцветный, почти изометричный, характеризующийся равномерно распределенной по объему голубой люминесценцией (рис. 1). Рентгенопографией кристалла было установлено наличие дислокаций, также равномерно распределенных во внутренней и внешней его частях. В то же время характер аномального дупреломления алмаза обнаруживает его тонкую зональность с сохранением октаэдрической формы (рис. 2). При этом на рис. 2 можно выделить две основные внутренние зоны кри-



Рис. 3. Внешний вид кристалла алмаза № 7 переходной формы (октаэдр-додекаэдр), увел. 18

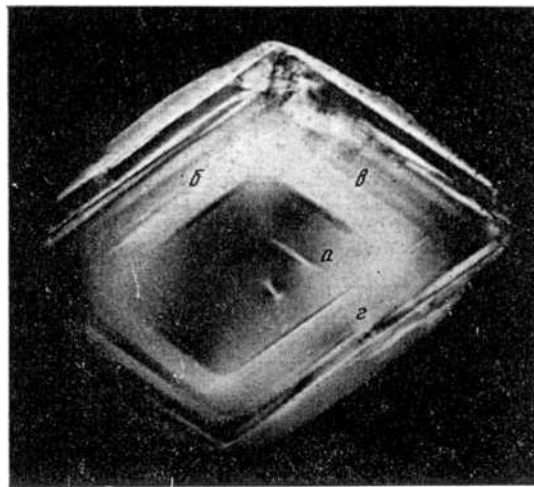


Рис. 4. Аномальное двупреломление пластинки кристалла № 7, вырезанной по (ПО)
a, б, г — участки зон, подвергнутые изотопному анализу

сталла: центральную (темное ядро) и внешнюю (светлую). Исследование микропримесей в кристалле алмаза № 8 методами нейтронно-активационного анализа (авторадиография и инфракрасной спектроскопии) показало равномерное распределение по его объему Ni, Co, Ca, Na, Si, Ba, Mg, Mn, N и наличие внутри кристалла микропримесей хрома. Лишь в приповерхностной зоне толщиной 50—100 мкм фиксируется повышение концентрации этих элементов, за исключением азота. Последний (особенно в форме B2) в приповерхностной зоне характеризуется пониженным содержанием по сравнению с основным объемом кристалла. Для

исследования изотопного состава алмаза из пластинки кристалла, вырезанной по (110), были сколоты две октаэдрические грани и одновременно тем самым высвобождено ядро (рис. 2).

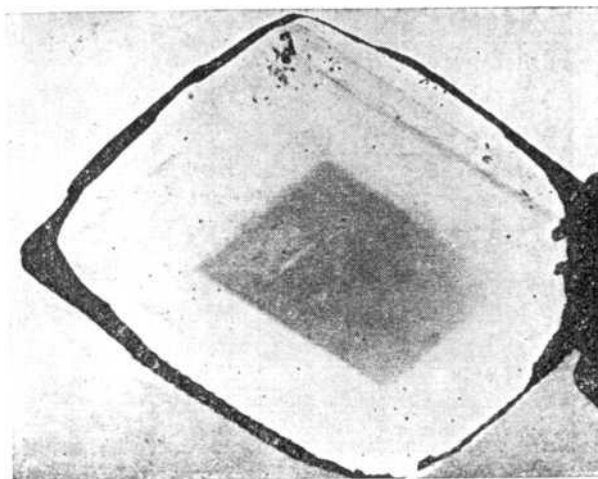


Рис. 5. Фотолюминесценция ($\lambda = 365$ нм) пластинки кристалла № 7, вырезанной по (110)

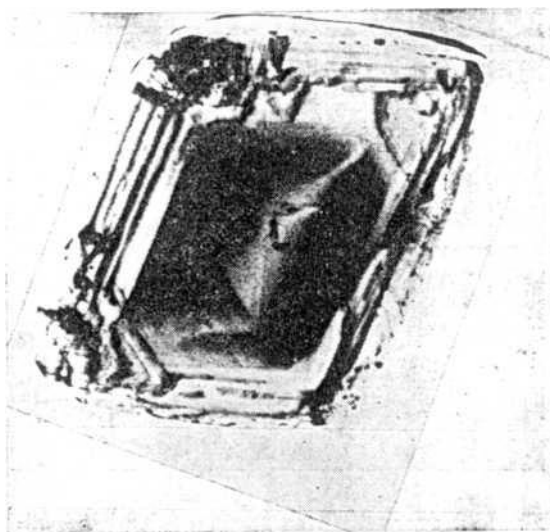


Рис. 6. Рентгенограмма пластинки кристалла Кя 7, вырезанной по (110)

Следует отметить, что исследование изотопного состава углерода выделенных физическими методами зон дает более определенную основу для оценки внутреннего распределения изотопов в кристалле, чем частичное сожжение [2] или исследование произвольных обломков кристалла [3].

Кристалл № 7 из трубки «А» — бесцветный, имеет форму, переходную от плоскогранного октаэдра к ромбододекаэдру. Его грани характеризуются груболаминарным «строением» в результате нарастания пластин округло-тригональной и дитригональной форм; на месте ребер

наблюдаются комбинационные поверхности, вершины нечеткие (рис. 3). Зональность его строения наглядно проявляется в картинах аномального двупреломления (рис.-4), рентгенотопографии (рис. 5) и фотолюминесценции (рис. 6). Центральная зона кристалла характеризуется ярко-



Рис. 7. Скульптура поверхности кристалла алмаза № 70 кубического габитуса, увел. 100

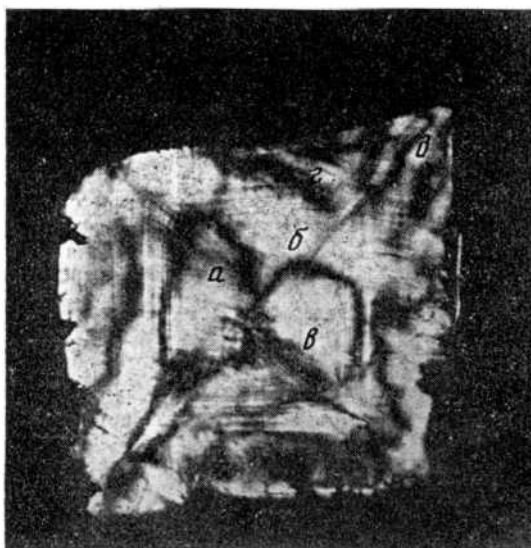


Рис. 8. Аномальное двупреломление пластинки кристалла № 70, вырезанной по (100) *a, б, в, г, д* — участки зон, подвергнутые анализу

голубой люминесценцией; внешняя зона люминесцирует в тех же тонах, но весьма слабо. По данным нейтронно-активационного анализа и инфракрасной спектроскопии, состав микропримесей во внутренней зоне (ядре) кристалла № 7 близок составу и распределению микропримесей в кристалле № 8. Внешняя зона по сравнению с внутренней характеризуется повышенным содержанием примесей Са, Na, Си, Ва, Mg, Mn. Одновременно во внешней зоне в целом отмечается пониженное содер-

жание Ni, Co и N в форме *B2*. Во внешней зоне кристалла габитусалмаза трансформируется от октаэдрического к ромбододекаэдрическому. Для исследования изотопного состава из части кристалла № 7 по направлению спайности (111) были сколоты три пластинки внешней зоны; одновременно обособилось его ядро (рис. 4).

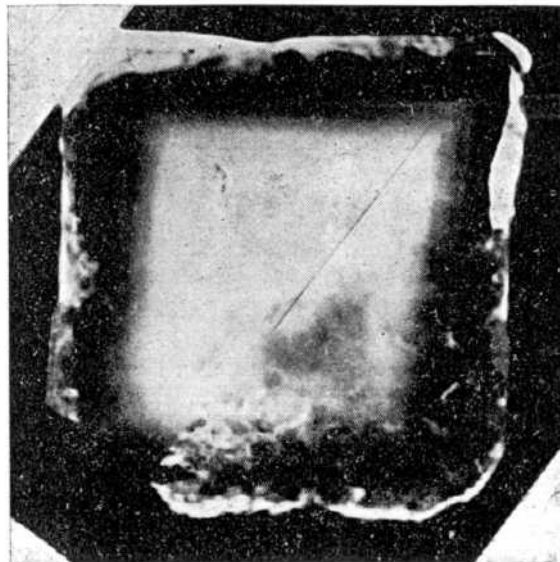


Рис. 9

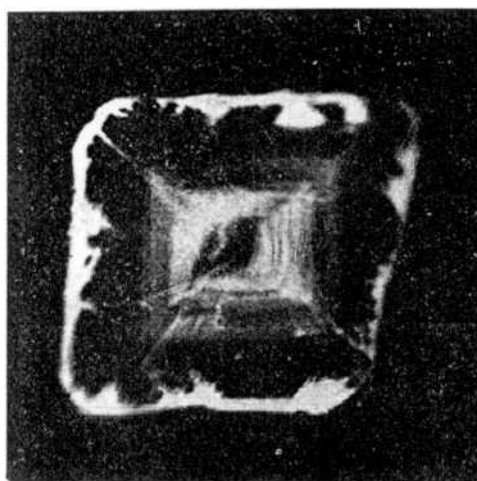


Рис. 9. Фотолюминесценция ($\lambda = 365$ нм) пластинки кристалла № 70, вырезанной по (100)

Рис. 10. Распределение примеси азота в форме Л-центра в пластине кристалла № 70, вырезанной по (100) УФ-топография ($\lambda = 300$ нм)

Рис. 10

Кристалл № 70 — куб из трубки «У» — полупрозрачный, сероватый, с неровной бугристой поверхностью и характерной для алмазов кубического габитуса скульптурой поверхности (рис. 7). Его внутреннее строение (типичное для кристаллов кубического габитуса) характеризуется большим количеством дислокаций (10^8 — 10^9 см⁻²), равномерно распределенных по всему объему кристалла. Картина зональности двупреломления этого алмаза (рис. 8) менее четкая, чем для кристаллов № 8 и 7.

Однако она заметна и достаточно ясно проявляется в фотолюминесценции кристалла (рис. 9). Ядро кристалла № 70 люминесцирует ярко-желтым цветом. Поверхностная зона (на рис. 9 темная) обладает ярко-голубой люминесценцией. Зональное строение алмаза № 70 выражено также в распределении азота (*A*-центр), фиксируемого по поглощению в полосе 1282 см⁻¹ (рис. 10). В центральной части кристалла содержание азота, представленного здесь только в форме центра *A*, минимально. Оно возрастает по направлению к внешней зоне, сопровождаясь также появлением и увеличением концентрации азота в форме *B1*. По данным нейтронно-активационного анализа, для центральной зоны, обедненной примесью азота, отмечается наличие примесей Ni, Co, Ca, Na, Cu, Ba, Mg, Mn. Во внешней зоне концентрации этих элементов относительно меньше. Для определения изотопного состава из пластинки, вырезанной по (100), были отпилены части внешней зоны и высвобождено ядро кристалла № 70. Большой размер ядра позволил разбить его на три части и проанализировать каждую из них в отдельности (рис. 8).

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА

Подготовку алмазов к масс-спектрометрическому анализу производили путем окисления их в токе кислорода по обычной методике [4]. Полученную CO₂ анализировали на масс-спектрометре Varian-MAT- 230 с точностью 4-0,01% (±0,1%). Результаты анализов в таблице даны

Изотопный состав углерода алмазов

Индекс зоны *	Характеристика анализируемого материала	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ PDB
<i>Кристалл № 8. Октаэдр</i>		
<i>a</i>	Внутренняя часть	-6,8
<i>b</i>	Внешняя зона	-6,7
<i>в</i>	То же	-6,6
<i>z</i>	Среднее	-6,7
<i>Кристалл № 7. Октаэдр-ромбододекаэдр</i>		
<i>a</i>	Внутренняя часть	-7,7
<i>b</i>	Внешняя зона	-7,5
<i>в</i>	То же	-7,2
<i>z</i>	»	-7,2
	Среднее	-7,4
<i>Кристалл 70. Куб</i>		
<i>a</i>	Внутренняя часть	-9,0
<i>b</i>	То же	-8,9
<i>в</i>	То же	-8,9
<i>z</i>	»	-8,8
<i>д</i>	Пригранная часть внешней зоны	-8,8
	Приреберная часть внешней зоны	-8,9
	Среднее	-8,9

* Индексы зон соответствуют обозначениям на рис. 2, 4, 8.

в величинах $\delta^{13}\text{C}$ (‰) представляющих собой отклонение в тысячных долях (промилле) $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ образцов от $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ стандарта PDB.

Кристаллы № 8 (октаэдр) и 70 (куб), имеющие минимально выраженное изменение изотопного состава углерода по профилю, характеризуются однородностью внутреннего строения по данным рентгенотопографии. При этом первый обладает равномерной по всему объему голубой люминесценцией, тогда как у второго интенсивное голубое свечение в ультрафиолетовой внешней зоне сменяется в ядре ярко-желтой люминесценцией. Кристалл № 8 характеризуется равномерным распре-

делением всех элементов-примесей, включая азот. В кристалле № 70 содержание азота значительно возрастает к периферии при отрицательной корреляции с содержаниями других элементов. Причем главная примесь—азот находится в различных формах; В кристалле № 8 он присутствует в *A*-, *B1*- и *B2*-центрах, тогда как в кристалле № 70 (особенно в центральной его части) он находится почти исключительно в форме центра *A*.

Кристалл № 7 (октаэдр-додекаэдр переходного типа) по изменению физико-химических свойств во внутренней и внешней зонах близок кристаллу № 70, хотя его октаэдрическое ядро однотипно с кристаллом № 8. Изменение изотопного состава от центра к периферии этого кристалла, по-видимому, является значимым. В отличие от двух других кристалл № 7 имеет неоднородное строение. Внутренняя зона кристалла имеет октаэдрические очертания и обладает однородным строением с наличием в центре напряженной области размером 15 мкм. Внешняя зона кристалла, имеющая микрizonaльное строение, образована слоями различной степени дефектности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зональность минералов чаще всего рассматривается как свидетельство тех или иных изменений параметров внешней среды, имевших место в процессе роста кристалла. Подобные изменения могут сопровождаться в принципе изменениями изотопного состава углерода. Это возможно по двум причинам. Во-первых, вследствие колебаний изотопного состава углерода в среде в течение роста кристалла, во-вторых, как результат увеличения или уменьшения фракционирования изотопов при изменении внешних условий. Вариации изотопного состава в общем случае могут быть нерегулярными по сечению кристалла.

Результаты исследования распределения изотопов углерода внутри кристаллов алмазов показывают отсутствие связи изотопного состава с зональностью. Иначе говоря, факторы, обусловившие зональность кристаллов, не были связаны с процессами, контролирующими вариации изотопного состава. Это может свидетельствовать о весьма стабильных условиях роста кристалла, несмотря на его зональность [8—7].

Возможен также в принципе другой подход, исходящий из гипотезы кавитационного механизма синтеза алмазов [8, 9]. Зональность строения в этом случае имеет, очевидно, иную природу. С другой стороны, изотопные различия углерода в отдельных зонах, очевидно, не должны быть велики в силу самого механизма синтеза. Если таковые различия и имеют место, то вследствие радиальных градиентов изотопное распределение должно приобрести регулярный характер от центра к периферии кристалла.

Сказанное относится к зональным однородным кристаллам. В неоднородных кристаллах, обладающих ясно выраженным ядром и оболочкой, в принципе возможно различие изотопного состава внутренней и внешней части, поскольку внешняя часть может быть результатом повторного процесса алмазообразования, например по механизму, описанному в [10], либо в результате возобновления равновесной кристаллизации алмаза после образования ядра или в результате наращивания его в метастабильных условиях.

Авторы благодарят С. Ф. Махова за проведение масс-спектрометрических измерений и Н. Б. Бархударян, Д. С. Гафитуллину и В. И. Смирнова за определение примесного состава алмазов.

Поступила в редакцию 26
февраля 1979 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Годлевский А. И., Гуркина Г. А.* Всес. минерал, о-во, ч. 106, вып. 6, 1977.
2. *Кропотова О. М., Гриненко Ф. А., Безруков Г. Н.* *Геохимия*, №8, 1967.
3. *Ковальский В. В., Галимов Э. М., Прохоров В. С.* Докл. АН СССР, т. 203, № 2, 1972.
4. *Галимов Э. М.* Геохимия стабильных изотопов углерода. «Недра», М., 1968.
5. *Соболев В. С.* Геология и геофизика, № 1, 1964.
6. *Аншелес О. М.* Докл. АН СССР, т. 101, № 6, 1955.
7. *Moore M., Long A. R.* Magasine, v. 26, № 6, 1972.
8. *Галимов Э. М.* Изв. АН СССР. Сер. геол., № 1, 1973.
9. *Galimov E. M.* Nature, v. 243, № 5407, 1973.
10. *Галимов Э. М.* В сб.: Очерки современной геохимии и аналитической химии. «Наука», М., 1972.