

КРИСТАЛЛОГЕНЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ УНИКАЛЬНОЙ ФОРМЫ АЛМАЗА “МАТРЕШКА” – ЭФФЕКТ ЗАХВАТА АЛМАЗНОГО ВКЛЮЧЕНИЯ ДВОЙНИКОМ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

© 2023 г. А. Д. Павлушин^а, *, Д. В. Коногорова^б, **

^аФГБУН Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН, пр. Ленина, 39, Якутск, 677000 Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Ленинские горы, Москва, 119991 Россия

*e-mail: pavlushin@diamond.ysn.ru

**e-mail: diana-96perm@mail.ru

Поступила в редакцию 30.07.2022 г.

После доработки 08.10.2022 г.

Принята к публикации 20.10.2022 г.

Необычная форма алмаза “Матрешка” в виде футлярообразного кристалла с полостью содержащей свободно перемещающийся в ней кристаллик алмаза привлекла внимание исследователей парадоксальным для мантийного минерала вопросом возникновения, что вызвало оживленные обсуждения и многократные попытки объяснить природу его уникальной формы. Комплексный минералогический и кристаллографический анализ необычного образца и подобных ему находок позволяет утверждать, что его образование является следствием взаимной дезориентации кристаллов во время роста и наличием двойникового срастания между субиндивидами алмаза образующими ядро, и футляр алмаза “Матрешка”. Плоскости двойникового (111) в контактирующих кристаллах ядра и футляра в период одновременного роста находились в субперпендикулярном положении друг к другу. Захваченный алмаз, представляющий внутреннее ядро препятствовал нормальному развитию алмаза ставшего футляром. Футляр алмаза быстро разрастался вдоль собственной двойниковой границы, постоянно генерирующей новые слои роста, что способствовало в ходе метрического отбора его замыканию вокруг захваченного более мелкого двойникового сростка кристаллов. Анализ аналогичных форм кристаллов алмаза из тр. Нюрбинская и других регионов Мира подтверждает онтогенетическую модель их образования как последствия захвата включений алмаза препятствующих ускоренному росту закономерных сростков кристаллов по шпинелевому закону в направлении двойниковой границы.

Ключевые слова: алмаз “Матрешка”, включение алмаза, двойник, кристаллогенезис, кристалломорфология, футлярообразный кристалл

DOI: 10.31857/S001675252303010X, EDN: METAAK

ВВЕДЕНИЕ

Алмаз “Матрешка”, обнаруженный в 2019 г. в якутской кимберлитовой трубке Нюрбинская на горно-обогательном комбинате АК “АЛРОСА”, получил мировую известность как уникальный случай нахождения кристалла алмаза в полости другого более крупного индивида по принципу строения русской деревянной игрушки.

Секрет образования алмаза “Матрешка” может быть раскрыт с помощью тщательного изучения особенностей его кристалломорфологии и онтогенетического анализа и причин их возникновения. Осталась незавершенной логическая цепь выводов, связанная с итогами изучения морфологии этого кристалла в предыдущих исследованиях (Quick, 2019; Коногорова и др., 2019; Wang et al.,

2020; Fritsch, 2021; Павлушин и др., 2021; Бескрованов, 2022). Спорные моменты заключаются в том, что предположение о ранее существовавшей в алмазе волокнистой (Quick, 2019; Wang et al., 2020; Fritsch, 2021) или скелетной (Бескрованов, 2022) промежуточной зоны роста между ядром и футляром осталось не подкрепленным фактическими наблюдениями. Кроме того, отмечено, что на внутренней поверхности полости и находящемся в нем кристалле практически отсутствуют следы растворения, которое, как предполагается, уничтожило ранее существовавшую пористую зону, благодаря растворам, проникшим через отверстия в алмазе (Wang et al., 2020), что также противоречит гипотезе, высказанной самими авторами. Согласно второй, не закреплённой в публикациях гипотезе, — алмаз, заключенный в футляр, был сначала

захвачен другим мантийным минералом и затем оброс следующим кристаллом алмаза, замкнувшим полость, а сам минерал был позднее утрачен. Однако уже при первых результатах исследования эта версия не устояла, поскольку были обнаружены факты, свидетельствующие об отсутствии паузы в кристаллообразовании футляра и заключенного в нем алмаза и периоде их одновременного роста.

Несмотря на несомненную редкость случая в течение трех лет оживленных обсуждений происхождения уникального алмаза и активных поисков его природных аналогов были обнаружены несколько кристаллов с открытыми полостями и заключенными в них алмазами. Их также представляется полезным рассмотреть более подробно в качестве возможных примеров происхождения столь необычной формы алмаза. В первую очередь обращает внимание, что все алмазы, предложенные как аналоги строения и происхождения алмаза-матрешки, также являются двойниковыми сростками, и, очевидно, ведущую роль в образовании столь необычной формы мог сыграть именно сам процесс двойникового кристаллообразования.

В начале 2022 года алмаз “Матрешка” был направлен на дополнительное изучение в Лабораторию комплексного изучения алмазов Вилуйской геолого-разведочной экспедиции АК “АЛРОСА” (ПАО). Целью работы являлась разработка устойчивой онтогенетической модели образования алмаза “Матрешка” и кристаллов аналогичной формы. В задачи исследования, сосредоточенные на обозначенных ключевых моментах алмазообразования, входило проведение ревизии результатов предыдущих аналитических работ и целенаправленное фиксирование кристаллогенетических данных.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Оптическая микроскопия и минералогическое описание алмаза выполнено с помощью бинокля Leica Wild M420 и биноклярного микроскопа Leica M205 с высокочувствительной цифровой видеокамерой Leica DFC 495 под управлением лицензионного ПО “Leica Application Suite” (LAS) version 4.1.0 build 1264.

Изучение окраски алмаза проводилась в диапазоне волн 380–850 нм на спектрофотометре Shimadzu UV2550 с широким диапазоном изменения спектральной щели — от 0.1 до 5 нм.

Съемка спектров фотолюминесценции кристаллов алмазов выполнена с использованием возможностей КР-микроскопа InVia. Источник возбуждения лазер КР-микроскопа, λ 325 нм, мощность 20 мВт.

Регистрация спектров ИК-поглощения в волновом диапазоне 600–4500 см^{-1} проведена методом двухмерного картирования по всей площади алмаза (сетка до 2500 точек) с шагом 50 мкм и с разрешением 2–4 см^{-1} на Фурье спектрометре Tensor-27 фирмы Bruker с микроскопом Hyperion 3000. В качестве внутреннего стандарта было принято собственное поглощение алмаза (Zaitsev, 2001). Концентрации дефектов рассчитаны по методике (Харьков и др., 1998; Boyd et al., 1994, 1995).

С целью изучения внутреннего строения полости в кристалле и морфологии заключенного в ней включения алмаза проведена съемка на рентгеновском микротомографе SkyScan 1272. Реконструкция полученных изображений выполнена в программе NRecon. Для обработки и анализа 3D изображений использована программа CTAnalyser.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Кристалломорфологическое описание алмаза “Матрешка”

Уже в первых работах, посвященных изучению алмаза, обращено внимание, что футляр алмаза и содержащийся в нем подвижный алмаз являются шпинелевыми двойниками. Кроме того, даже при беглом оптическом изучении алмаза “Матрешка” под биноклем обращает внимание присутствие на стенке полости внутри кристалла заметного углубления, покрытого штриховкой, составленной из множества одинаковых по форме замкнутых многоугольных линий (рис. 1а, 1б). Такой же по форме, но выпуклый ступенчатый рельеф с замкнутыми линиями уступов присутствует на ядре алмаза, заключенного в полости. Более детально этот вывод подтверждают опубликованные данные рентгеновской томографии (Коногорова и др., 2020). На изображении индукционной штриховки полученной с помощью томографа видно, что она представляет собой полноценную реплику соседнего кристалла — форма штрихов на алмазном ядре и внутренней полости футляра зеркально совпадает.

Проведено совмещение трехмерных томографических изображений ядра и футляра по следам их совместного роста индукционной штриховки, сохранившейся на внутренней поверхности стенки футляра и на самом включении алмаза (рис. 2а–2в). Алмаз, заключенный в полость, имеет уплощенную форму параллельно собственной плоскости двойникового (111). Характеристика полученных трехмерных изображений позволяет определить, что взаимное положение плоскостей двойникового (111) в ядре и в футляре составляет порядка 75°–80° (рис. 2г).

Судя по продольному томографическому срезу, параллельному уплощению алмаза, двойниковая граница протекает на внутренней стенке ка-



Рис. 1. Индукционная штриховка на внутренней стенке полости футляра алмаза “Матрешка”, проходящий свет.

меры по диагонали, параллельно двойниковому шву, выходящему на поверхности футляра (см. рис. 1). На одной из внутренних стенок футляра граница двойникового пересечения пересекает под углом 25° линии индукционной штриховки (рис. 2а). Их прерывание связано с высоким уступом, образованным швом двойникового пересечения между октаэдрическими сегментами алмаза, составляющими футляр. Именно к этой границе двойникового пересечения приурочены выходы из полости в алмазе двух сквозных отверстий, расположенных с противоположных сторон футляра (рис. 2а). Появление сквозных отверстий в футляробразном кристалле ранее интерпретировалось как каналы травления, возникшие в направлении дислокаций роста вдоль двойникового шва (Fritsch, 2021). На изображении томографического среза отчетливо видно, что внутренняя поверхность отверстий расширяется и имеет кристаллографическую форму сечения, параллельную граням октаэдра основного кристалла и поэтому однозначно имеет ростовое происхождение. Собственно, это зазоры между сдвоенными кристаллами алмаза, оставшиеся после завершения роста.

Индукционная штриховка — поверхность одновременно растущих минеральных индивидов, в классическом случае рассматривается как закон кристаллографической индукции, который определяется взаимодействием и геометрией их кристаллографической формы (Ферсман, 1922; Шафрановский, Григорьев, 1948). Ее присутствие служит однозначным доказательством совместного роста кристаллов.

Само наличие индукционной границы между индивидами в алмазе “Матрешка” говорит о некогерентном (незакономерном) положении кристалла-ядра относительно вмещающего его футляра.

Стенки полости в алмазе “Матрешка” имеют плоские поверхности, параллельны граням на самом футляре алмаза и кристаллографически относятся к октаэдру. Внутренние смежные грани образуют четкие входящие углы и ровные линии отрицательных ребер октаэдра. Индукционная розетка расположена на одной из внутренних граней на стенке полости алмаза (рис. 2). Геометрия отпечатка индукционной границы позволяет точно определить первичное положение и взаимную ориентировку ядра и футляра алмаза. Существует зависимость принадлежности и символов граней индукционной штриховки от взаимной кристаллографической ориентировки индивидов (Дементьева, 1963; Чесноков, 1974). Различают индукционные псевдограницы и псевдорребра, составляющие штриховку. Число псевдограней индукционной штриховки определяется количеством взаимодействующих пирамид роста граней индивидов. Форма и симметрия розетки индукционной штриховкой позволяет установить ориентировку индуктирующего кристалла, а трехмерное томографическое изображение облегчает эту задачу. В нашем случае ее форма представляет собой фрагмент полной шестигранной индукционной розетки, прерванной уступом поверхности кристалла, и состоит из четырех оставшихся ясно выраженных секторов, разделенных псевдорребрами через 60° . Возникновение индукционного отпечатка пирамид

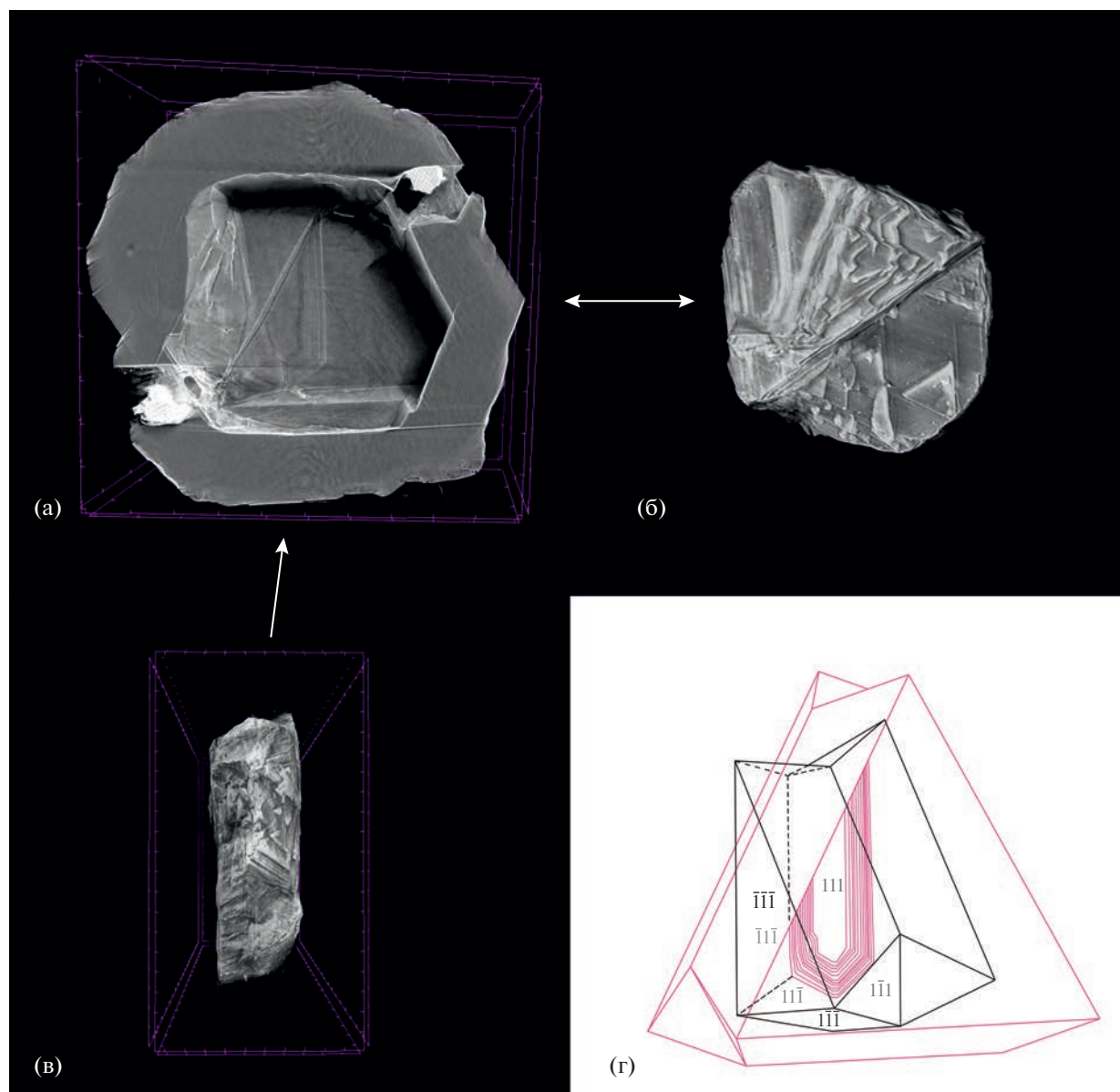


Рис. 2. Схема совмещения томографических изображений футляра и ядра алмаза “Матрешка” по следам совместного роста в виде штриховки граней индукции: (а) продольное сечение футляра алмаз и стенка полости со следами индукции (Коногорова и др., 2020); (б) ядро алмаза со следами индукции; (в) ориентировка алмазного ядра относительно стенки футляра; (г) схема совмещения контактных двойников, слагающих футляр и ядро алмаза с проекцией секторов роста граней октаэдра и розетки, с индукционной штриховки (символы лицевых граней показаны черным цветом, а с противоположной стороны — серым).

роста октаэдрического включения, индуцирующего одиночную грань октаэдра футляра алмаза, отражает взаимодействие пяти граней двойника, изображенного на (рис. 2г). В контакт с поверхностью вступили пирамиды роста первого сегмента октаэдрического двойника: $\langle -11-1 \rangle$; $\langle 11-1 \rangle$; $\langle 1-1-1 \rangle$, и две зеркально симметричные грани второго сегмента двойника, с символами $\langle 1-1-1 \rangle$ и $\langle -11-1 \rangle$. Результат установленной взаимной ориентировки контактировавших кристаллов позволяет говорить о субперпендикулярном положе-

нии плоскостей двойникования (111) футляра алмаза и заключенного в нем включения.

Видимая область спектра и природа окраски алмаза “Матрешка”

Визуально цвет футляра алмаза “Матрешка” был оценен как алмаз с зеленым нацветом, а цвет включения алмаза определен как бледно-желтый (Коногорова и др., 2020). Исследователями (Wang et al., 2020; Fritsch, 2021) также было обра-

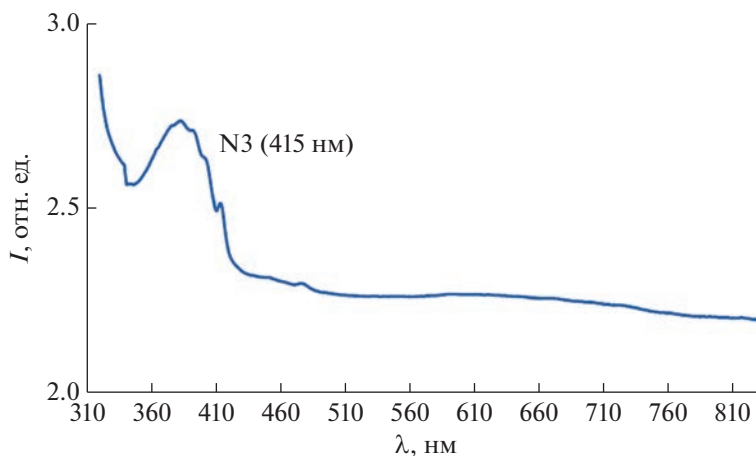


Рис. 3. Спектр видимой области алмаза "Матрешка".

щено внимание на пятна пигментации, сконцентрированные непосредственно у дефектов внутри полости алмаза. Так, по описанию (Wang et al., 2020), — "кристалл имеет чистый зеленый цвет с небольшими темно-зелеными пятнами излучения в неглубоких трещинах по краям, если смотреть с верхней части кристалла".

Наличие зеленой окраски у алмаза было объяснено воздействием естественной радиации благодаря проникновению радиоактивных растворов в полость алмаза и его облучению альфа-частицами урана (Wang et al., 2020; Fritsch, 2021). Из этого утверждения оставалось неясно, почему футляр алмаза приобрел зеленый цвет, а включение алмаза при предположительно равных условиях воздействия радиации осталось желтым. Сам вывод авторами предположения о радиационной природе окраски, к сожалению, был сделан без документального подтверждения наличия в спектре поглощения видимой области ответственных за ее появление дефектов GR1 — 741 нм. При выполнении съемки спектров на базе АК "АЛРОСА" в 2019 г. (Коногорова и др., 2020) и при повторном изучении алмаза в 2022 г. с целью ревизии ранее полученных авторами результатов данные дефекты также не были обнаружены. В спектре видимой области футляра алмаза и его включения отчетливо фиксируется только один дефект — N3 415 нм (рис. 3).

Необходимо подчеркнуть, что измеренный прибором спектр видимой области соответствует истинному цвету алмаза и, как оказалось, противоречит субъективной визуальной оценке его окраски, воспринимаемой наблюдателем как "зеленый" оттенок цвета. Наличие выявленного N3 дефекта подтверждает присутствие компонента спектра, который фиксируется как желтый цвет, присутствующий у футляра, и заключенного в нем алмаза. Желтый нацвет алмаза, как правило, связан с наличием примеси азота в структуре кри-

сталла в виде N3 дефекта (Соболев, 1969; Зайцев и др., 1982).

Мы можем заключить, что ошибка в визуальной оценке цвета связана с наличием зеленых пятен пигментации, которые находятся непосредственно на стенках полости и переотражаются в самом алмазе, а характер пятен может быть связан с отложениями минеральных или химических пигментов, в том числе обнаруженных ранее в отверстиях алмаза солей сульфата бария (Коногорова и др., 2020). Истинная окраска включения совпадает с цветом футляра алмаза и соответствует желтому цвету спектра.

Фотолюминесценция

При исследовании люминесценции алмаза с помощью лазера, с длиной волны 337 нм, у алмаза установлено однородное розово-сиреневое свечение слабой интенсивности (Коногорова и др., 2020). Данное свечение связывают с наличием $(NV)^0$ и $(NV)^-$ дефектов в структуре кристалла (Соболев, Лисовайн, 1972). Одинаковая характеристика свечения футляра и алмаза-узника также говорит о близости дефектно-примесного состава и условий образования.

Получены новые спектры фотолюминесценции алмаза в 6 точках, однако, все показатели соответствуют установленному ранее набору дефектов (Коногорова и др., 2020). В спектре отчетливо фиксируется N3 дефект (415 нм), представляющий собой три атома азота и вакансию, и характерен для большинства природных алмазов. Установлены N3 (H4) дефекты, которые представляют собой вакансию азота и образуются в результате посткристаллизационного отжига (Davies, 1970). Максимум в спектре около 610 нм, предположительно является $(NV)^0$ и $(NV)^-$ дефектами (Соболев, Лисовайн, 1972).

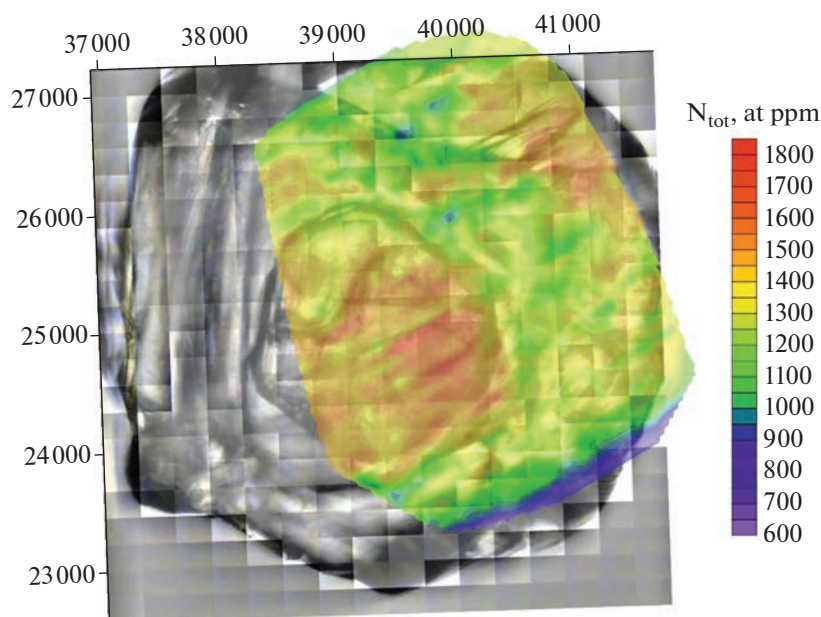


Рис. 4. Распределение суммарной концентрации азота (N_{tot}) в алмазе “Матрешка”.

Инфракрасная спектроскопия

Методом инфракрасной спектроскопии проведено интегральное картирование с одной стороны уплощенной поверхности алмаза “Матрешка” (рис. 4). В результате установлено высокое содержание структурной примеси азота 1250 at. ppm, при локально измеренных максимальных значениях — 1820 at. ppm и минимальных — 589 at. ppm (табл. 1).

Модальное значение содержания B1-дефекта составляет — 40%, при максимальном значении 64% и минимальном 28%. Повышенное содержание B1-дефекта, говорит о длительном нахождении алмаза в высокотемпературных условиях (Chrenko et al., 1970). Содержание структурной примеси водорода низкое, его модальное значение 2 cm^{-1} , при максимальном значении 4 cm^{-1} .

На первый взгляд из полученной картины интегрального картирования распределения азота (рис. 4) может показаться, что алмаз имеет зональное строение, и суммарное содержание его

структурной примеси увеличивается от периферии к центру, что характерно для большинства природных алмазов при проявлении зональности в плоских срезах кристаллов. Но очевидно, на результате сказался рельеф и внутреннее строение алмаза, что в целом отражает его морфологическую неоднородность. Заметно, что максимумы значений содержания азота ($N_{\text{tot}} = 1800 \text{ at. ppm}$) приходятся на области кристалла, где совмещаются по положению его внутреннее ядро и стенка футляра или существенно увеличивается толщина алмаза (рис. 4). Следовательно, полученные данные говорят о том, что алмаз-футляр и алмаз-узник имеют одинаковое содержание структурной примеси азота и образовались в одинаковых условиях. Закономерностей в распределении других дефектов (% B, CH и т.д.) не выявлено.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В обсуждении природы необычного алмаза необходимо учесть два ключевых момента в особен-

Таблица 1. Дефектно-примесный состав алмаза “Матрешка” (Коногорова и др., 2020)

Параметр	A, at. ppm	B, at. ppm	N_{tot} , at. ppm	B%, %	B2, cm^{-1}	RzB2, cm^{-1}	CH, cm^{-1}	Положение CH, cm^{-1}
Макс.	1180	750	1820	64	26	1376	4	3107
Мин.	215	291	589	28	6	1363	0	3107
Мод. знач.	792	520	1250	40	18	1367	2	3107

Примечания. A, at.ppm — содержание азота в форме A-дефектов; B1, at.ppm — содержание азота в форме B1-дефектов; N_{tot} , at.ppm — суммарное содержание структурной примеси азота (A+B1); B% — процентное содержание B1-дефектов в общем содержании азота (N_{tot} , at. ppm); B2, cm^{-1} — содержание азота в форме B2-дефектов; RzB2, cm^{-1} — положение пика B2-дефекта; CH, cm^{-1} — содержание водорода; Положение CH, cm^{-1} — положение пика водорода.

ностях морфологии кристалла “Матрешки”, которые ранее были известны широкой аудитории, и могли стать решающими факторами образования необычного строения, но до сих пор не учитывались для объяснения причин его возникновения. Первое, — это следы совместного роста футляра и алмаза, заключенного в его полости (Коногорова и др., 2020). Второе, — двойниковое срастание кристаллов, слагающих футляр алмаза, а также наличие признаков двойникования у обнуженного в нем включения алмаза.

Озвученная ранее как ведущая версия образования алмаза “Матрешка” заключается в том, что алмаз—узник исполнял роль ядра его роста, а дальнейшая последовательность предполагала нарастание волокнистого слоя алмаза, ориентированного волокнами перпендикулярно ядра, а в заключении происходил рост октаэдрического футляра алмаза (Wang et al., 2020; Fritsch, 2021; Бескрованов, 2022). Подобие формы роста футляра и заключенного в нем алмаза выдвигалось как доказательство их ранее существовавшего параллельного взаимного положения и последовательного развития из единого центра роста (Fritsch, 2021). Предполагалось также, что последующее растворение алмаза через отверстия, возникшие на месте дислокаций в массивной оболочке алмаза, уничтожило скелетную зону и, таким образом, освободило внутренний кристалл.

Как было показано, рост включения в алмазе “Матрешка” полностью запечатлен на внутренней стенке его футляра. Наличие между субиндивидами индукционных граней однозначно свидетельствует о периоде их совместного, одновременного роста. Этот выявленный факт противоречит гипотезе о последовательном росте ядра и оболочки и периоде волокнистого роста, разделяющего эти периоды (Fritsch, 2021). Признаков наличия реликтов волокнистой области, предположительно находившейся между яром и футляром алмаза, в ходе исследования также обнаружено не было. На алмазном ядре и внутренней поверхности полости отсутствуют следы растворения в виде тригональных ямок травления, что подчеркивали и ранее (Wang et al., 2020). Более того, на поверхности внутреннего кристалла имеются только признаки слоевого механизма роста граней октаэдра, и на это также обратил внимание Э. Фритч (Fritsch, 2021). Действительно, судя по хорошо выраженным скульптурам в виде ступеней слоев тригональной формы граней октаэдра и симметричным положительным треугольным вициналям, рельеф на алмазе—включении относится исключительно к ростовой поверхности. Редкие обратные ориентированные относительно грани октаэдра тригональные ямки травления, обнаруженные лишь на внешней поверхности футлярвидного кристалла, свидетельствуют, что он подвергся весьма незначительному растворению и идея о

том, что волокнистая зона внутри футляра кристалла была полностью растворена, не находит подтверждения и представляется совершенно не состоятельной. Внутри камеры полости алмаза затруднена диффузия, а циркуляция флюида через сквозные отверстия диаметром 0.1–0.2 мм, пролегающие в алмазе, также представляется сомнительной.

На наш взгляд, возникновение отверстий в алмазе связано не с травлением, а особенностями роста двойникового сростка кристаллов слагающих футляр. Само наличие сквозных отверстий в футляре алмаза “Матрешка” защищало его целостность от перепадов давления в окружающей среде и возникновения избыточного гидростатического давления внутри полости алмаза, что могло привести к взрывному уничтожению оболочки или к его импловивному разрушению при резком снижении давления в полости относительно наружного пространства вмещающей среды. В то же время при наличии в полости жидкой и/или газообразной флюидной фазы перепады гидростатического давления могли способствовать удалению твердых минеральных частиц, содержащихся в полости алмаза и выносившихся возникшими реактивными потоками, проходящими сквозь отверстия в футляре. Кроме вымывания частиц из полости эти потоки могли способствовать активной дезинтеграции устойчивых минералов мантийных парагенезисов, ассоциирующих с алмазом.

Свободно перемещаться кристалл внутри алмаза стал лишь после его отрыва от внутренней поверхности полости футляра вдоль индукционной границы срастания, что обычно легко происходит между кристаллами совместного роста, например, в друзовых сростках.

Итак, вокруг захваченного во время роста шпинелевым двойником кристалла возникла замкнутая полость. Разумеется, полость в кристалле не была пустой и была заполнена другими мантийными минеральными фазами. На момент извлечения из кимберлитовой руды в полости алмаза также вероятно находилось минеральное вещество, но оно было окончательно утрачено при обработке в агрессивных средах обогащательной фабрики. Обнаруженные в отверстиях алмаза порошковатые отложения барита (Коногорова и др., 2020), по-видимому, являются продуктами химических реакций.

Природа окраски алмаза “Матрешка” в зеленый оттенок цвета может помочь ответить на вопрос о минеральном составе материала, находившегося в его полости и оставившего следы пигментов на ее стенках и в мелких трещинах. В данном случае подразумевается аллохроматическая окраска алмаза, связанная с присутствием окрашивающих посторонних примесей. При

спектроскопическом исследовании алмаза не обнаружено дефектов, ответственных за “радиационную” зеленую окраску и ее происхождение связано с техногенными факторами.

Сульфаты и нитраты металлов, придавшие зеленую окраску алмазу образуются при взаимодействии минералов с серной, азотной, фтороводородной и соляной кислотами рабочего раствора, бихромата калия, последовательно применяемых в процессе массовой очистки алмазосодержащего концентрата в цехе доводки. Зеленый цвет имеют водорастворимые сульфаты и нитраты никеля(II), сульфат железа(II), а также гидроксиды и карбонаты хрома(III). Все перечисленные соединения могут быть и продуктами реакции с природными минералами, и прежде всего с сульфидами. Последовавшее за этим проникновение окрашенного насыщенного солями раствора в полость и трещины алмаза сопровождалось возникновением пигментной окраски в кристалле, что мы и наблюдаем в алмазе “Матрешка”.

Включения сульфидов зафиксированы в самом алмазе “Матрешка” (Коногорова и др., 2020). Они сконцентрированы в области двойникового шва основного кристалла и расположены вдоль плоскости (111) в виде цепочек включений, что указывает на активное поглощение твердых сульфидных примесей в ходе роста алмазного футляра и синхронного с ним образования стенок ограненной полости. Сульфидные включения пирротина, пентландита, халькопирита обычны для алмаза и в то же время легко растворимы в кислотах по сравнению с другими мантийными минералами — оливином, гранатом без ущерба сохраняющими первичный состав даже в виде включений, выходящих на поверхность алмаза. Кроме того, отмечено, что среди твердых включений в алмазах из кимберлитовых трубок Нюрбинская и Ботуобинская Накынского кимберлитового поля резко преобладают именно графит-сульфидные включения (18.1–20.6%) (Шаталов и др., 2002). Все перечисленное позволяет предполагать, что полость в алмазе также была заполнена ассоциирующими с ним сульфидными минералами, содержащими железо, медь и никель. Наличие массовых включений сульфидов и сульфидных оторочек вокруг включений силикатов, главным образом оливина (Field, 1979), предполагает кристаллизацию природных алмазов при участии металл-сульфидных расплавов (Smith et al., 2016). На основании экспериментальных данных (Жимулев и др., 2012; Cherupov et al., 2020) и установленным в алмазе “Матрешка” графит-сульфидных включений можно предположить, что они отражают вероятные условия роста в металл-сульфид-углеродных расплавах при относительно низких *P-T* параметрах, отвечающих верхней мантии Земли.

Установленное субперпендикулярное взаимное положение двойниковых границ в футляре алмаза “Матрешка” и в захваченном им двойниковом сростке включения также оказало существенное влияние на аномальное развитие алмаза в ходе роста. Обращает внимание и то, что входящий угол между сдвоенными индивидами расположен на месте контакта футляра с алмазом-узником. Более крупный индивид имеет преимущество в росте за счет возникновения вокруг его поверхности расширенного диффузионного пространства и усиленной концентрационной конвекции. Это вызывает диффузионное голодание более мелкого индивида и подавляет его рост.

По восстановленному прежнему положению алмаза-узника в футляре можно со всей определенностью заключить, что и сам захваченный кристалл препятствовал развитию вмещающего алмаза, расположившись на фронте роста его двойниковой границы.

Граница двойникового, пролегающая в пределах кристалла-узника, также вызвала его ускоренный рост, доминирующий в одном направлении, и уже сам захваченный двойниковый кристалл препятствовал нормальному развитию алмаза. В месте его захвата двойниковым сростком образовался входящий угол, сложенный гранями октаэдра, постепенно оформившийся в полость, ограниченную кристаллографическими поверхностями роста. На внутренние плоские и ровные стенки и четкие входящие углы в полости обращали внимание все исследователи алмаза “Матрешка” (Wang et al., 2020; Fritsch, 2021), но их идеально правильная форма никак не вписывалась в концепцию ее появления как результат растворения. Очевидно, ростовая модель образования алмаза “Матрешка” удовлетворительно все объясняет и устраняет это явное противоречие.

Находки алмазов, аналогичных строению кристаллов типа “Матрешка”

Следует отметить, что тр. Нюрбинская в целом отличается от других большим количеством двойниковых сростков среди агрегатов алмаза (Шаталов и др., 2002). В россыпи Нюрбинская их содержание составляет 16% (Кедрова и др., 2022). В 2022 году в Накынском кимберлитовом поле из трубки Нюрбинская ожидаемо извлечен новый алмаз типа “матрешка” (рис. 5а). На первый взгляд это не совсем полноценный по строению оригинальный алмаз “Матрешка”, но, безусловно, настоящий его прототип, отражающий все подробности образования оригинального кристалла. Алмаз представляет собой уплощенный шпинелевый двойник типа “macle”. Треугольная вершина двойника с входящим зеркальным углом при границе двойникового по (111) имеет глубокую выемку с нависающими над ней краями.

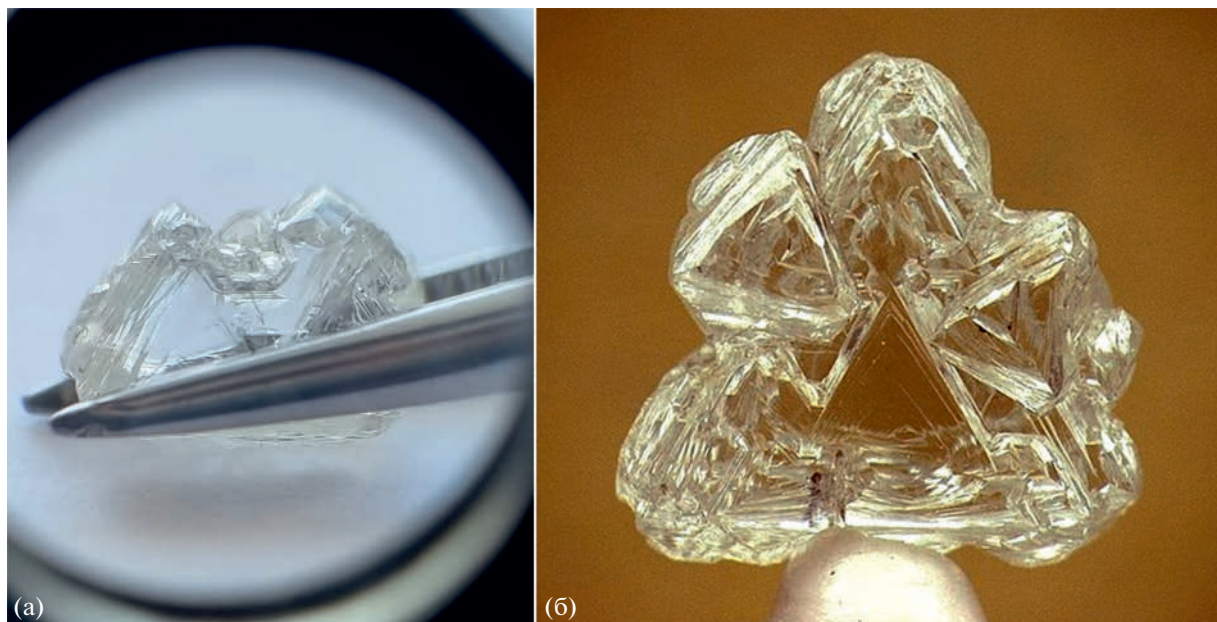


Рис. 5. Прототипы алмаза типа “матрешка” из тр. Нюрбинская в виде шпинелевых двойников с захваченными во время роста мелкими двойниковыми сростками: (а) захваченный двойник свободно перемещается в открытой полости алмаза; (б) шпинелевый двойник с двумя захваченными двойниковыми сростками в углублениях поверхности (фото из открытых источников, ALROSA’s Telegram Page).

В ней также заключен двойниковый сросток кристаллов алмаза, имеющий возможность, не выпадая, свободно перемещаться в пространстве впадины. Найденный экземпляр прекрасно демонстрирует возможность захвата незакономерно ориентированного индивида алмаза кристаллом, быстро растущим в направлении границы двойникования.

Известно, что границы двойникования служат непрерывным генератором новых слоев роста, превосходя в скорости развития другие направления и грани алмаза, благодаря чему его контактные шпинелевые двойники обычно приобретают в ходе кристаллизации резко уплотненную форму. Из сложившейся картины изучения алмаза, следует, что двойниковый сросток захватил более мелкий индивид, оказавшийся на пути роста плоскости двойникования, постепенно огибая его границы новыми тангенциальными слоями роста граней октаэдра. Возникновение полости в кристалле происходит за счет препятствующего его росту индивида и постепенно вокруг захваченного кристалла образуется футлярообразная ограненная кристаллическая постройка, которая также быстро замыкает пространство в направлении ускоренного роста двойниковой границы неуспевающую зарастить алмазом камеру, содержащую алмаз-узник. Далее диффузия в полости футлярообразного двойника прекращается, и дальнейшее ее зарастание становится невозможным. Футлярообразный кристалл мог подвергаться лишь травлению его внешней поверхности, что мы наблюдаем в

виде редких обратно ориентированных ямок и сноповидной штриховки на ребрах сдвойникованных октаэдрических индивидов.

Кристалл в виде сростка шпинелевых двойников изображенный на (рис. 5б) обнаружен АК “АЛРОСА” в 2020 г. Из подробностей морфологии и положения слоев роста октаэдрических граней видно, что два более мелких двойниковых сростка были захвачены во время роста более крупным шпинелевым двойником. Вокруг включений двойников торцы ступеней роста основного кристалла образуют глубокие хорошо ограненные полости. Причиной неполного замыкания слоев роста может быть дефицит питающей их рост кристаллообразующей среды, возникшей вокруг захваченных индивидов, а также их дезориентированное положение относительно кристалла хозяина, препятствующее его полноценному развитию. Отмеченные углубления в кристаллах более известны как “ростовые щели”. Их морфология и происхождение тщательно изучены на примере опытов выращивания кристаллов из растворов (Воробьев, 1990). Выяснено, что они появляются между близко расположенными друг к другу индивидами во время их роста. Основная причина этого явления — взаимное угнетение конкурирующих в росте из-за питания близко расположенных друг к другу кристаллов и диффузионное голодание, возникающее в общем кристаллизационном дворике. Замечено также, что более крупные индивиды кристаллов создают собственное более широкое диффузионное поле,

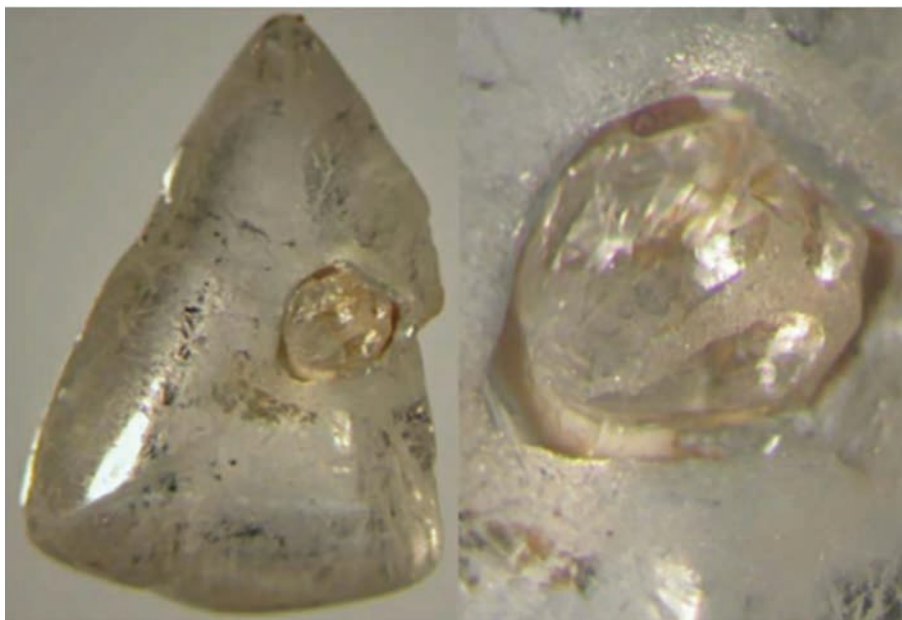


Рис. 6. Шпинелевый двойник алмаза с полостью, вмещающей захваченный свободно перемещающийся в ней кристалл (фото из открытых источников Rapaport news, diamonds.net, 2021 г.)

что ведет к истощению среды вблизи более мелкого соседнего индивида. Захват мелкого индивида и консервация общего двора кристаллизации в полости более крупного кристалла с возникновением футлярного строения также вполне объяснимо в связи возникшим в нем диффузионным голоданием и обеднением питающей среды. Обращает внимание также, что двойниковые границы в захваченных сростках кристаллов близки к параллельному положению к границе двойникования алмаза-хозяина.

Следующая находка также была сделана благодаря возросшему интересу к алмазу “Матрешка” в 2021 г. компанией India Bore Diamond Holdings в западной Австралии. Обнаруженный алмаз подобного типа представляет собой треугольный шпинелевый двойниковый сросток кристаллов “maele” весом 0.844 карата и содержит в открытой ограненной полости подвижный алмаз весом 0.001 карат (рис. 6). Алмаз из аллювиальной россыпи Эллендейл имеет кривогранную поверхность типичного додекаэдроиды уральского типа с явными признаками природного растворения и следами механического износа. Заключенный в полости алмаз также демонстрирует все перечисленные морфологические признаки, характерные для алмаза типа “матрешка”.

Практически полной морфологической копией алмаза “Матрешка”, судя по описанию строения и формы, был ранее отмеченный коллекционный алмаз с мелким алмазом, заключенным внутри его замкнутой полости (Kammerling et al., 1995). Это плоский, треугольный, слегка корич-

невато-серый шпинелевый двойник типа “maele” весом 1.09 карат с подвижным треугольным включением двойника алмаза, который обладает теми же спектральными характеристиками в УФ-видимом диапазоне, что и основной алмаз. Обращает внимание, что в полости с заключенным кристаллом, в отличие от алмаза “Матрешка” отсутствовали каналы, соединяющие пустую камеру с поверхностью, и авторы исследования предположили, что ранее ее заполнял газ, вышедший позднее через возникшую трещину. Характерно, что полость в этом алмазе имеет треугольную форму и расположена вдоль плоскости двойникования основного кристалла.

Показательно, что все перечисленные близкие по своему строению аналоги алмаза “Матрешка” объединяет наличие двойникового срастания по (111), это подчеркивает и обращает наше внимание как на исключительно важный и решающий фактор возникновения алмазов подобной формы. Вот и следующая находка кристалла бесцветного алмаза весом 0.87 карат, содержащего подвижный кристаллик зеленого цвета, не является исключением (Renfro, Kolvula, 2020). Судя по фото и видео, на поверхности алмаза отчетливо наблюдаются полосы полисинтетического двойникования, пересекающие открытую полость с заключенным алмазом, что лишний раз доказывает причастность явления двойникования к возникновению полостей с захваченными ими во время роста алмазами.

Предыдущие исследователи также обратили внимание на двойниковое срастание в алмазе

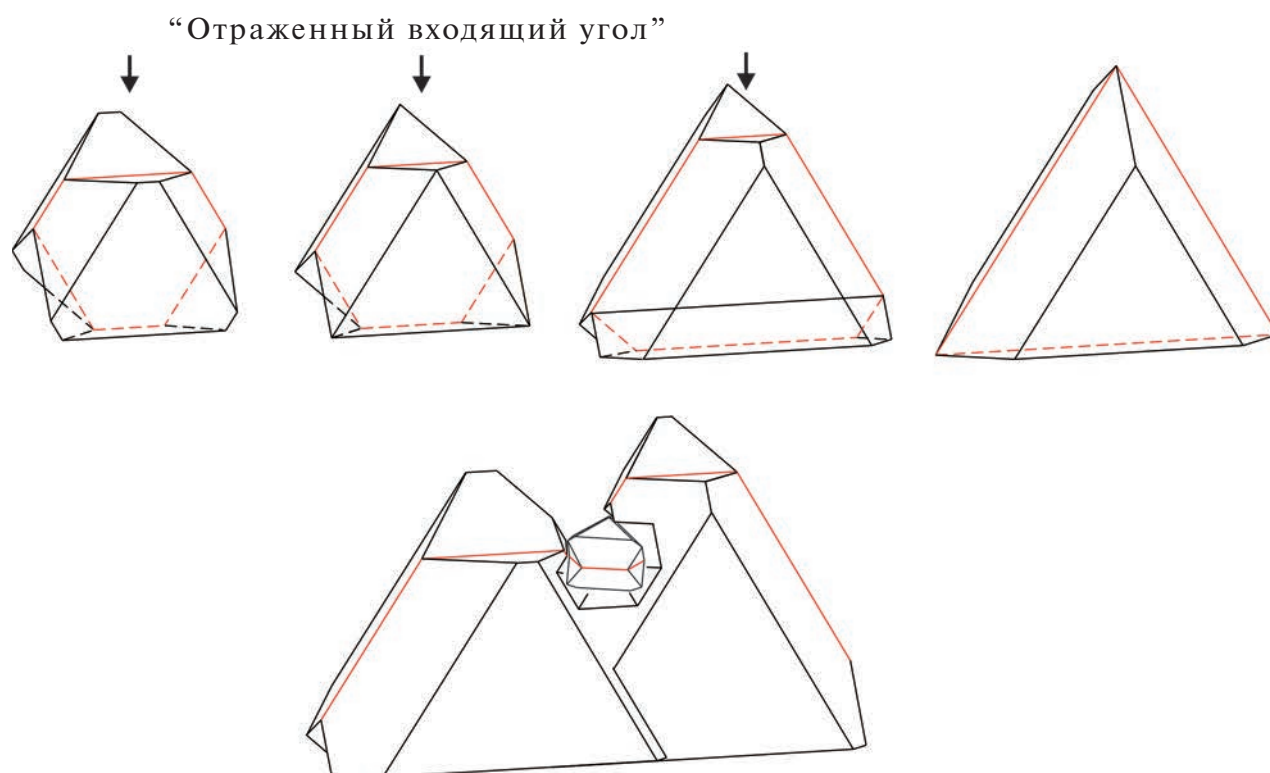


Рис. 7. Схема развития шпинелевого двойника октаэдрических кристаллов алмаза и модель захвата двойникового сростка фронтом роста двойниковой границы, пролегающей на месте “отраженного входящего угла” образованного гранями октаэдра (границы двойникования по (111) выделены красной линией).

“Матрешка” (Fritsch, 2021), но трактовали это как более широкую возможность для активного растворения кристаллов и возникновения каналов травления вдоль ростовых дислокаций, расположенных в области границы двойникования и образования полостей растворения.

Роль двойникования в образовании кристаллов типа “Матрешка”

Факт резко уплощенной формы большинства контактных двойников срастания октаэдрических кристаллов алмаза шпинелевому закону типа “maclés” настолько нагляден и хорошо известен, что ему посвящено множество работ. Выводы о причинах ее возникновения трактуются однозначно (Ферсман, 1955; Кухаренко, 1955; Орлов, 1984; Бартошинский, Квасница, 1991; Abduriyim, Kitamura, 2002). Установлено, что двойниковая граница, а особенно входящий угол, образованный зеркально отраженными гранями октаэдра, является энергетически более благоприятным местом для двумерного зарождения новых слоев роста, чем плоская грань кристалла, благодаря чему многие двойники имеют облик треугольной пластины различной толщины, а входящий угол нередко полностью исчезает из огранки. Явление быстрого зарастания входящего угла контактного

шпинелевого двойника октаэдров в трех направлениях через 120° известен как “эффект отраженного входящего угла” (“re-entrant corner effect”) (Hartman, 1956), в результате сростки часто принимают треугольную форму (рис. 7). Если входящий угол всего один, то сросток кристаллов удлиняется во время роста в эту сторону и приобретает в итоге уплощенную форму. Таким образом, само присутствие плоскости двойникования в алмазе “Матрешка” уже способствовало укоренному росту и замыканию футляра вокруг захваченного им индивида. Если учесть, что рост доминировал в направлении одного входящего угла двойниковой границы, это имеет смысл рассматривать как ведущую причину захвата алмаза основным кристаллом и образования незамкнутой полости. Известно также, что захват алмазом мантийных сингенетических минералов особенно активно осуществляется в направлении границы двойникования закономерных сростков типа “maclé” (Соболев и др., 2020) и сопровождается образованием характерного скопления включений в плоскости (111).

Судя по нашим наблюдениям, эффективный захват включений алмаза границей двойникования происходит двумя способами. Первый способ захвата алмаза двойниковой реализован в алмазе “Матрешка” и особенно ярко в рассмотрен-

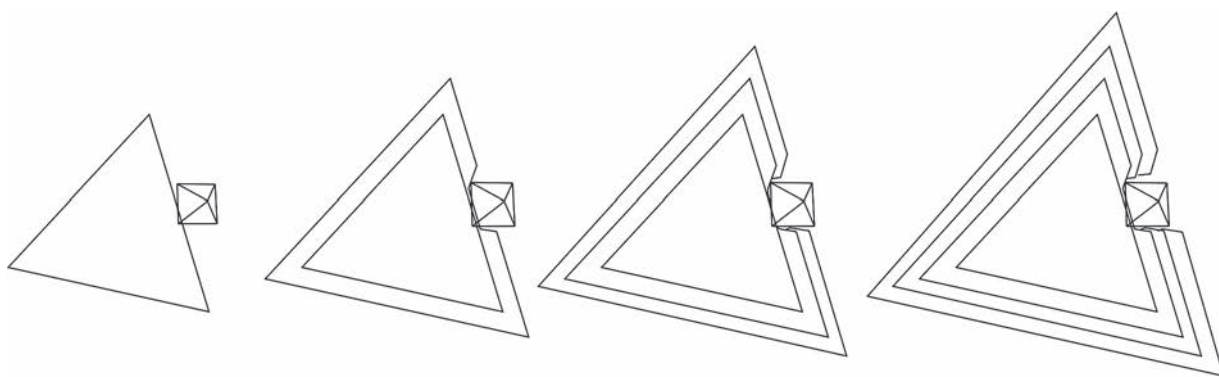


Рис. 8. Схема захвата индивида алмаза двойниковой границей двугранного внешнего угла во время роста шпинелевого двойника, и образование полости вокруг кристалла.

ном выше его прототипе из трубки Нюрбинская. В этом случае захват алмаза происходит на месте входящего угла образованного гранями октаэдра зеркально отраженными в плоскости двойникования (111) закономерного сростка кристаллов (рис. 7). Вполне закономерным является то, что в отмеченных случаях захвата плоскости границ двойникования алмазе-хозяине и в алмазе-узнике ориентированы друг к другу субперпендикулярно.

Еще одна сложившаяся принципиальная схема захвата включения алмаза шпинелевым двойником отличается тем, что он осуществляется границей двойникования в направлении внешнего двугранного угла. При возникновении препятствия в виде новообразованного кристалла алмаза по направлению фронта быстрого роста двойниковый контакт между его кристаллическими сегментами исчезает, рост вокруг захваченного индивида существенно замедляется (рис. 8), тогда как свободная часть фронта роста продолжает ускоренно разрастаться вокруг включения. В результате, на пути ускоренно развивавшейся границы двойникования алмаза-хозяина в месте контакта с алмазом-узником возникает прерывание сплошности двойникового шва в виде хорошо ограненной лакуны параллельной двойниковой плоскости симметрии (111), которую мы видим в шпинелевом двойнике описанном Р. Каммерлингом и др. (1995), и среди примеров кристаллов с небольшими полостями вокруг включений (Renfro, Kolvula, 2020).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По данным спектроскопических исследований видимой области, инфракрасном диапазоне и фотолуминесценции алмаз “Матрешка” характеризуется однородным дефектно-примесным составом, а, следовательно, футляр алмаза и заключенный в нем кристалл образовались одновременно и в одинаковых мантийных условиях.

По установленному положению алмаза-узника в футляре алмаза “Матрешка” можно с полной уверенностью заключить, что захваченный кристалл препятствовал развитию вмещающего алмаза, расположившись на фронте его роста и провоцируя, таким образом, между ними метрический отбор, и появление кристаллографически ограненного входящего угла. Сам факт наличия индукционной границы между захваченным алмазом и вмещающим его футлярообразным кристаллом свидетельствует, что они соприкасались, и в течение этого периода их рост происходил одновременно. А самое важное, это говорит об отсутствии между ними предполагаемой волокнистой или пористой скелетной зоны роста как основного условия механизма возникновения алмаза “Матрешка” и показывает несостоятельность ранее озвученной альтернативной гипотезы (Quick, 2019; Wang et al., 2020; Fritsch, 2021).

Для алмаза “Матрешка” и его аналогов определено два механизма захвата включений алмаза посредством быстрого роста алмаза-хозяина в направлении границы двойникования встретившей препятствующий развитию сингенетический или ранее образованный кристалл. Они различаются типом двойниковой границы, представляющей собой входящий либо внешний угол, образованный зеркальными гранями октаэдра компонентов шпинелевого двойника.

Значительную роль в торможении роста двойниковой границы и возникновению полости вокруг захваченного алмаза играет наличие у него двойниковой границы, что усиливает сопротивление росту алмаза-хозяина. Субперпендикулярное взаимное положение плоскостей двойникования в алмазе хозяине и захваченном им сростке кристаллов алмаза является основным условием возникновения форм роста типа “алмаз-матрешка”.

Сдвойникованные кристаллы типа “матрешка” с элементами футляроподобного строения фактически являются типоморфной особенно-

стью алмазов из тр. Нюрбинская Накынского кимберлитового поля. Об этом свидетельствует ряд находок, интегрированных в шпинелевые двойники включений алмаза с элементами строения полостей и ростовых щелей, окружающих кристаллы-узники. Их образование связано с ростовыми особенностями возникновения двойниковых сростков и механизмом захвата включений индивидов алмаза границей двойникования. Судя по интеграции в сростки множества двойников можно предполагать, что в мантийном очаге, происходила массовая кристаллизация двойниковых сростков, как правило, означающая высокую скорость роста индивидов и повышенные пересыщения в алмазобразующей среде.

Авторы благодарят за поддержку и помощь в работе сотрудников компании АК "АЛРОСА" (ПАО): главного эксперта ЕСО Л.А. Демидову, сотрудников Вилуйской ГРЭ Л.Д. Бардухинова, Т.В. Кедрову, И.В. Глушкову, А.Н. Липашову, О.В. Данилову. Выражаем признательность за ценные замечания к статье д. г.-м. н. Е.И. Жимулеву и д. г.-м. н. А.А. Чепурову.

Работа выполнена в рамках темы НИР ИГАБМ СО РАН и индивидуального учебного плана аспиранта геологического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бартошинский З.В., Квасница В.Н. (1991) *Кристалломорфология алмаза из кимберлитов*. Киев: Наукова думка, 172 с.
- Бескованов В.В. (2022) О возможном механизме образования алмаза-матрешки. *Геология и минерально-сырьевые ресурсы северо-востока России, Материалы XII Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 65-летию Института геологии алмаза и благородных металлов СО РАН*. Изд.: СВФУ, Якутск, 283-286.
- Воробьев Ю.К. (1990) *Закономерности роста и эволюции кристаллов минералов*. М.: Наука, 184 с.
- Дементьева Г.И. (1963) Об индукционных поверхностях на кристаллах. *Записки Всесоюзного минералогического общества*. 92(4), 420-433.
- Жимулев Е.И., Чепуров А.И., Синякова Е.Ф., Сонин В.М., Чепуров А.А., Похиленко Н.П. (2012) Кристаллизация алмаза в системах Fe—Co—S—C и Fe—Ni—S—C и роль металл-сульфидных расплавов в генезисе алмазов. *Геохимия*. (3), 227-239.
- Zhimulev E.I., Chepurov A.I., Sinyakova E.F., Sonin V.M., Chepurov A.A., Pokhilenko N.P. (2012) Diamond crystallization in the Fe—Co—S—C and Fe—Ni—S—C systems and the role of sulfide-metal melts in the genesis of diamond. *Geochem. Int.* 50(3), 205-216.
- Зайцев А.М., Гиппиус А.А., Вавилов В.С. (1982) Люминесценция азотсодержащих примесно-дефектных комплексов в ионно-имплантированных слоях природного алмаза. *Физика и техника полупроводников*. 16(3), 397-403.
- Зинчук Н.Н., Коптиль В.И. (2003) *Типоморфизм алмазов Сибирской платформы*. М.: Недра, 603 с.
- Кедрова Т.В., Богуш И.Н., Зинчук Н.Н., Бардухинов Л.Д., Липашова А.Н., Афанасьев В.П. (2022) Россыпи алмазов Накынского кимберлитового поля. *Геология и геофизика*. 63(3), 291-302.
- Коногорова Д.В., Ковальчук О.Е., Бардухинов Л.Д. (2020) Уникальный алмаз из трубки Нюрбинская (Накынского кимберлитовое поле, Западная Якутия, Россия). *Природные ресурсы Арктики и Субарктики*. 25(2), 45-55.
- Кухаренко А.А. (1955) *Алмазы Урала*. М.: Госгеолтехиздат, 516 с.
- Орлов Ю.Л. *Минералогия алмаза*. Изд. 2-е. М.: Наука, 1984, 170 с.
- Павлушин А.Д., Бардухинов Л.Д., Коногорова Д.В. (2021) Алмазные раритеты: Китайский фонарик. *Наука из первых рук*. 92(3/4), 44-53.
- Соболев Е.В., Лисовайн В.И. (1972) О природе свойств алмазов промежуточного типа. *ДАН СССР*. 204(1), 88-90.
- Соболев Н.В. (1969) О природе желтой окраски алмаза. *Геология и геофизика*. (12), 1518.
- Соболев Н.В., Сереткин Ю.В., Логвинова А.М., Павлушин А.Д., Угапьева С.С. (2020) Кристаллографическая ориентировка и геохимические особенности минеральных включений в алмазах. *Геология и геофизика*. 61(5-6), 774-793.
- Ферсман А.Е. (1922) Элементы разграничения двух одновременно кристаллизующихся веществ. *ДАН СССР*, серия А, 1922, 7-8.
- Ферсман А.Е. (1955) *Кристаллография алмаза*. Л.: Издательство АН СССР, 567 с.
- Харьков А.Д., Зинчук Н.Н., Крючков А.И. (1998) *Коренные месторождения алмазов мира*. М.: Недра, 554 с.
- Чесноков Б.В. (1974) *Относительный возраст минеральных индивидов и агрегатов*. М.: Недра, 104 с.
- Шаталов В.И., Граханов С.А., Егоров А.Н., Сафьянинов Ю.В. (2002) Геологическое строение и алмазность древних россыпей алмазов Накынского кимберлитового поля якутской алмазоносной провинции. *Вестник Воронежского университета. Геология*. (1), 185-201.
- Шафрановский И.И., Григорьев Д.П. (1948) О поверхностях соприкосновения кристаллических индивидов. *Записки Всесоюзного минералогического общества*. 77(3), 185-193.
- Abduriyim A., Kitamura M. (2002) Growth morphology and change in growth conditions of a spinel-twinned natural diamond. *J. Cryst. Growth*. 8, 237-239.
- Boyd S.R., Kiflawi I., Woods G.S. (1994) The relationship between infrared absorption and the A defect concentration in diamond. *Philos. Mag.* 69(6), 1149-1153.
- Boyd S.R., Kiflawi I., Woods G.S. (1995) Infrared absorption by the B nitrogen aggregate in diamond. *Philos. Mag.* 72, 351-361.
- Chrenko R.M., Strong H.M., Tuft R.E. (1971) Dispersed paramagnetic nitrogen content of large laboratory diamonds. *Philos. Mag.* 23(182), 313-318.

- Davies G. (1970) Aggregation of Nitrogen in Diamond. *Nature*. **228**, 758.
- Fritsch E. (2021) Revealing the formation secrets of the Matryoshka diamond. *J. Gemmology*. **37**(5), 528-533.
- Chepurov A., Sonin V., Dereppe J.-M., Zhimulev E., Chepurov A. (2020) How do diamonds grow in metal melt together with silicate minerals? An experimental study of diamond morphology. *European J. Mineralogy*. **32**, 41-55.
- Field E.J. (1979) *The properties of diamond*; Academic Press: London; N.Y., 674 p.
- Hartman, P. (1956): On the morphology of growth twins. *Z. Krist.* **107**, 225-237.
- Kammerling R.C., Koivula J.I., Johnson M.L., Fritsch E. (1995). Gem News: Diamond with mobile diamond inclusion. *Gems & Gemology*. **31**(3), 204.
- Quick, D. (2019) World-first “Matryoshka diamond” found in Russia. *New Atlas*, accessed 15 December 2020.
- Renfro N., Koivula J.I. (2020) G&G Micro-World: Diamond with mobile green diamond inclusion. *Gems & Gemology*. **56**(1), 141.
- Smith E.M., Shirey S.B., Nestola F., Bullock E.S., Wang J., Richardson S.H., Wang W. (2016). Large gem diamonds from metallic liquid in Earth’s deep mantle. *Science*. **354**(6318), 1403-1405.
- Vins V.G., Eliseev A.P. (2010) Effect of annealing at high pressures and temperatures on the defect-admixture structure of natural diamonds. *Inorganic Materials. Applied Research*. **4**, 303-310.
- Wang W., Yazawa E., Persaud S., Myagkaya E., D’Haenens-Johansson U., Moses T.M. (2020). Lab Notes: Formation of the “Matryoshka” diamond from Siberia. *Gems & Gemology*. **56**(1), 127-129.
- Zaitsev A.M. (2001) *Optical properties of diamond: A data handbook*. Springer, Berlin Heidelberg, 502.