

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 548.582:549.211

КРИВОЛИНЕЙНЫЕ ПОВЕРХНОСТИ РАСТВОРЕНИЯ КАК ОТРАЖЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛА

© 2011 г. В. И. Ракин

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

E-mail: rakin@geo.komisc.ru

Поступила в редакцию 22.03.2010 г.

Дано описание криволинейных поверхностей природного алмаза центральными поверхностями второго порядка: парой плоскостей, эллиптическим цилиндром и трехосным эллипсоидом. Криволинейная форма элементарной поверхности алмаза отражает характеристическую поверхность тензора второго ранга, описывающего свойство устойчивости химических связей атомов на произвольной поверхности кристалла в ходе нормального растворения. Для наглядного отображения формы кристалла предложено использовать диаграммы формы алмаза.

ВВЕДЕНИЕ

Первое количественное описание формы округлых кристаллов россыпных алмазов уральско-бразильского типа было сделано А.Е. Ферсманом с помощью гониометрии [1]. В основу были положены классические кристаллографические представления о многогранниках. Фундаментальные исследования И.И. Шафрановского [2] и А.А. Кухаренко [3], выполненные в духе этой идеи, составили существенный вклад в исследование округлых алмазов. Ими были изучены и детализированы кристаллографические характеристики многогранников, составлены многочисленные таблицы индексов плоских сеток, которыми можно аппроксимировать округлые формы алмаза. Выявлены характерные направления, в которых реализуется кривизна грани и их кристаллографическое значение, установлена связь симметрии алмаза с видом рефлекса от поверхности на кристаллографической проекции. И.И. Шафрановским апробирован метод компликации простых форм для описания протяженного светового рефлекса от поверхности округлого алмаза и выделены 14 условных конусов с осями, совпадающими с четверными и тройными осями симметрии кристалла алмаза. Конусы ограничивают рефлексы от округлых граней додекаэдровидов алмаза. А.А. Кухаренко установил статистические закономерности в частотах появления тех или иных плоских сеток на криволинейных поверхностях алмазов. Тем не менее конечный результат количественного описания формы округлого алмаза не был достигнут. Предложенный И.И. Шафрановским [2, 4] метод компликации плоских форм, слагающих криволинейную поверхность кристалла алмаза уральского типа, технически сложно реализуем, поскольку основан на расчете большого количества взаимо-

связанных параметров: индексов Миллера и центральных расстояний каждой субграни.

Высокопараметрическими экспериментами доказано, что природные алмазы уральско-бразильского типа обладают формой, характерной для условий истинного растворения алмаза при высоких *PT*-параметрах в присутствии воды [5, 6]. Необходимо отметить, что существует важное различие между процессом истинного растворения кристалла, происходящим в термодинамических условиях, в которых кристалл способен достигать равновесия со средой кристаллизации, и процессом травления, которому со стороны среды может подвергаться кристалл, имеющий неравновесную метастабильную в данных термодинамических условиях структуру. Травление метастабильной структуры кристалла — всегда химически неравновесный процесс, который нельзя описать с помощью равновесного состояния. Существующие кинетические и термодинамические теории растворения кристаллов [7], базирующиеся также на идеях плоскогранной кристаллографии (основное понятие теории — “полиэдр растворения”), апробированы главным образом на формах травления кристаллов. Можно предположить, что глубинное растворение алмаза при высоких *PT*-условиях в области стабильности алмаза приводит к иным морфологическим характеристикам по сравнению с результатами травления алмаза в кимберлитовом транспортёре при низких параметрах или в ходе коровых метасоматических, гидротермальных и метаморфических процессов, когда термодинамические условия среды обеспечивают устойчивость структуры графита.

ПРОСТЫЕ ФОРМЫ РАСТВОРЕНИЯ

С помощью параболического гониометра конструкции А.И. Глазова [8] были изучены формы округлых кристаллов алмазов из ряда представительных коллекций природных россыпных алмазов Бразилии (провинции Минас-Жерайс, Мату Гроссу – 264 кристалла), Якутии (Анабарский и Булунский районы – из 1500 предоставленных кристаллов исследован 151 алмаз), Среднего, Северного Урала (Александровский и Красновишерский районы) и Среднего Тимана (общим числом – 37 алмазов). В представительных выборках алмазов из россыпей Якутии (более 1500 кристаллов), годных для морфологического анализа, на гониометре оказалось около 15%. В основном это были кристаллы первой разновидности алмаза по классификации Ю.Л. Орлова [4], а также небольшое количество кристаллов второй, пятой и седьмой разновидностей. На основании опубликованных статистических данных [9–11] трудно определить долю кристаллов из россыпи или трубки, обладающих округлыми формами растворения и подходящих по косвенным признакам для количественного исследования формы.

Ранее было установлено, что основная форма алмаза уральско-бразильского типа, т.е. додекаэдроид с гранным швом, хорошо описывается уравнением поверхности второго порядка – трехосного эллипсоида [12]. Получены формулы расчета параметров поверхностей эллипсоида по гониометрическим данным. В результате последних исследований выделено несколько типов поверхностей второго порядка, закономерно связанных со структурой кристалла алмаза и разделенных явно различимыми ребрами, что, в частности, позволяет уверенно проводить установку округлого кристалла алмаза в гониометре (рис. 1). Эти поверхности можно называть простыми формами растворения алмаза, которые, будучи размноженными операциями симметрии кристалла, формируют его габитус.

Элементарную криволинейную поверхность кристалла, ограниченную ребрами, будем называть гранью по аналогии с гранями полиэдра. Наиболее распространенный тип поверхности – трехосный эллипсоид I типа (рис. 1, рефлекс 4) – максимально точно описывает додекаэдроид с гранным швом как предельную и стационарную форму растворения пирамиды роста граней октаэдра кристалла алмаза. Эллипсоид II типа редко встречается, наблюдается иногда одновременно с ним на одном и том же кристалле и, вероятно, локализуется на пирамиде роста граней куба. Обычно эллипсоид II типа представлен на кристалле алмаза не одной гладкой поверхностью, а совокупностью поверхностей на параллельно ориентированных бугорках. Не отвергаем возможность, что он является просто удачной аппроксимацией

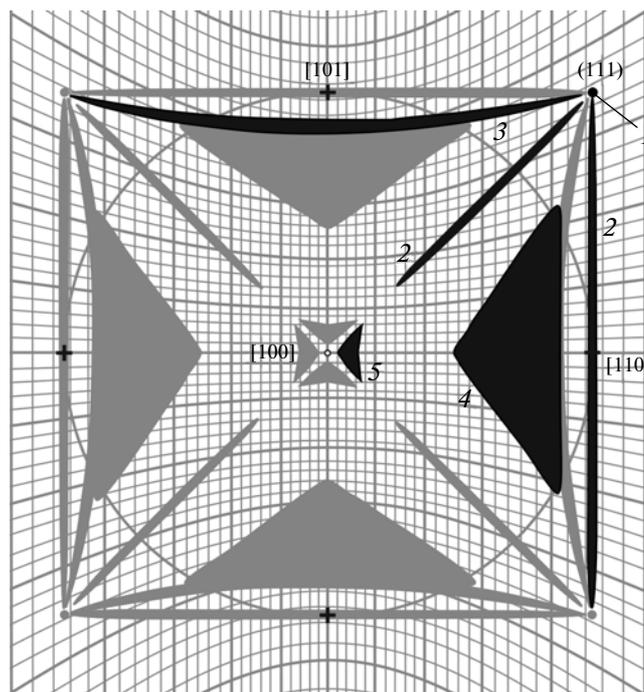


Рис. 1. Обобщенная гномоническая проекция рефлексов пяти криволинейных простых форм растворения кристалла алмаза на фоне сетки Хилтона. Рефлексы отражают поверхности кристалла алмаза в пределах телесного угла $4\pi/6$ ср вокруг оси четвертого порядка. Насыщенным цветом выделены фундаментальные (базовые) поверхности: 1 – октаэдр, 2 – эллиптический цилиндр, 3 – эллиптический конус, 4 – эллипсоид I типа, 5 – эллипсоид II типа.

мацией одной из поверхностей механического износа на кристалле алмаза.

Далее под эллипсоидом будем понимать только эллипсоид I типа, если специально не оговаривать конкретный случай. Эллиптический цилиндр является начальной формой растворения ребер октаэдра и располагается между рефлексами соседних граней октаэдра на гномонической проекции. Октаэдрические грани также можно считать формами растворения, поскольку они долго сохраняются в габитусе кристалла при растворении.

Все типы поверхностей, кроме конуса, являются центральными и могут составить основу классификации форм растворения алмаза, тогда как эллиптический конус представляет собой переходную форму от эллиптического цилиндра к эллипсоиду. Он не совпадает своей осью с осями симметрии кристалла алмаза и этим отличается от условных круговых конусов И.И. Шафрановского. Эллиптический конус (рис. 2) располагается относительно структуры кристалла таким образом, что его вершина лежит на ребре октаэдра исходного кристалла, а поверхность конуса вписана в двугранный угол, образованный смежны-

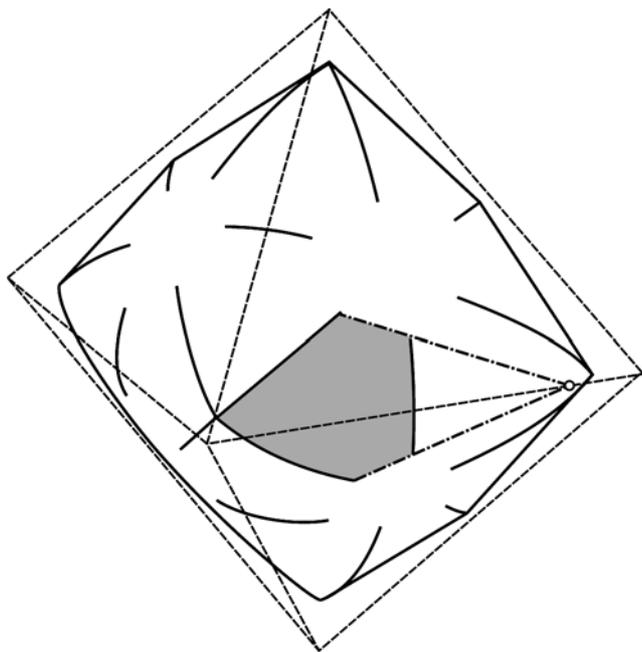


Рис. 2. Ориентация базовой поверхности эллиптического конуса (выделено цветом) на кристалле алмаза. Форма первичного октаэдра отмечена пунктирной линией. Точка на ребре октаэдра соответствует вершине конуса.

ми гранями октаэдра. Размножая одну поверхность конуса (рис. 2) с помощью элементов симметрии кристалла алмаза, получаем 24 грани. Вокруг одной четверной оси располагаются две группы по четыре конуса, ориентированные в противоположных направлениях. Обычный угол между осями конусов и четверной осью кристалла для рефлекса 3 составляет около 30° , а угол между поверхностью конуса 3 и его осью в плоскости симметрии (010) кристалла составляет 16° (рис. 1). В правильной кристаллографической установке по форме рефлекса можно рассчитать параметры уравнения эллиптического конуса, если знать дополнительно линии сопряжения поверхностей конуса со смежными гранями октаэдра (рис. 2, штрихпунктирные линии). В форме узких криволинейных рефлексов конус встречается редко. Обычно световые дуги конуса гораздо шире по сравнению с узкими рефлексами цилиндра и поэтому их проще, но менее точно можно описать не уравнением эллиптического конуса, а уравнением центрального эллипсоида.

Рассмотрим круговые конусы, построенные И.И. Шафрановским, на стереографических проекциях алмазов [2]. Заметим, что конус – это поверхность, касательная к сфере по линии параллели. И.И. Шафрановский установил два типа конусов: первые ориентированы по четверным осям кристалла алмаза (шесть конусов), вторые – по тройным (восемь конусов). На гномонической

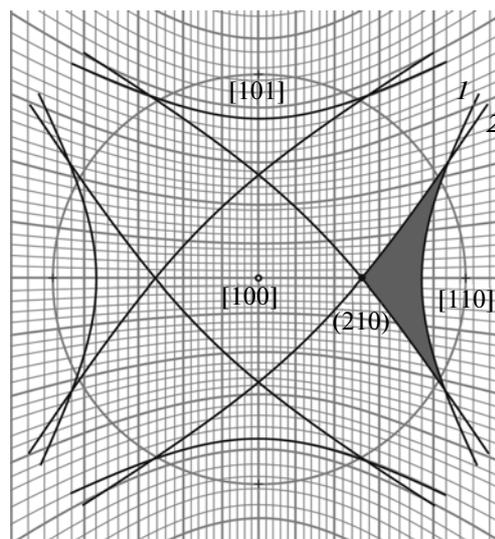


Рис. 3. Конусы первого (1) и второго (2) типа по И.И. Шафрановскому [2] на кристаллах алмаза в гномонической проекции. Угол образующей кругового конуса 1 составляет 38° , а конуса 2 – 15° . Заливкой выделен рефлекс от элементарной грани додекаэдрида.

проекции в стандартной установке дугообразный рефлекс от поверхности конуса первого типа по И.И. Шафрановскому следовал бы точно по любой из параллелей сетки Хилтона (рис. 3). Согласно расчетам, угол между образующей и осью кругового конуса (четверная ось) должен превышать $35^\circ 16'$. Поэтому на гномонической проекции кристалла алмаза в стандартной установке рефлекс от поверхности такого конуса выглядел бы как линия с кривизной большей, чем кривизна параллели $35^\circ 16'$, на которой располагаются рефлексы граней (111) и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ кристалла алмаза (рис. 1, 3). Однако такие линии на гномограммах световых рефлексов кристаллов алмазов ни разу не наблюдались. Рефлекс от конуса второго типа также должен укладываться на параллель сетки Хилтона в не стандартной установке кристалла алмаза по оси третьего порядка. По расчетам угол образующей относительно тройной оси должен составлять меньше $19^\circ 28'$. Например, в стандартной кристаллографической установке дуга, проходящая через рефлекс от плоской сетки (210) на гномонической проекции, должна соответствовать конусу второго типа с углом образующей около 15° (рис. 3, линия 2). Действительно, противоположные стороны соседних треугольных рефлексов эллипсоида (рис. 3) можно аппроксимировать такой дугой, но переходя от кристаллографической проекции к реальному кристаллу, можно убедиться, что на кристалле алмаза каждый из восьми конусов второго типа выражается не одним, а шестью параллельно ориентированными конусами, располагающимися симметрич-

но вокруг тройной оси и предоставляющими по одному фрагменту узкой криволинейной поверхности вдоль криволинейных ребер на кристалле. Точно так же каждый из шести конусов первого типа на кристалле алмаза представляет собой не один, а четыре параллельно ориентированных конуса, каждый из которых предоставляет по одной узкой полоске поверхности на кристалле вблизи гранного шва.

Таким образом, по И.И. Шафрановскому линии, ограничивающие треугольные рефлексы от поверхности кристалла алмаза уральско-бразильского типа на кристаллографической проекции (рис. 1, поверхность 4), можно обобщенно описать круговыми конусами двух типов, ориентированных по четверной и тройной осям с определенными углами между образующей и соответствующей осью симметрии алмаза (рис. 3). При такой аппроксимации, во-первых, сторона основания равнобедренного треугольника должна быть неестественно изогнута и не похожа на отрезок прямой, во-вторых, основная криволинейная поверхность алмаза, за исключением приреберных областей, остается геометрически неопи-санной. Необходимо также отметить, что данный подход не применим для поверхностей других типов, наблюдаемых на кристаллах алмаза.

ТЕНЗОР УСТОЙЧИВОСТИ

Наблюдения криволинейных поверхностей природного алмаза показывают, что формы растворения кристалла должны подчиняться законам симметрии кристаллической решетки, также как и формы роста. Однако процесс растворения не является “симметричным” процессу роста. Хорошо известно, что плоскогранные формы роста кристаллов обусловлены не только термодинамически, т.е. энергетической выгодой при минимизации поверхностной энергии, но и кинетически – наиболее распространенным в природе дислокационным механизмом роста [13]. Дислокационный холмик роста при этом часто не принимается во внимание, хотя угол между его вицинальными гранями и базовой кристаллографической плоскостью составляет от нескольких угловых минут до нескольких градусов. В отличие от плоских граней растущего кристалла криволинейные поверхности растворяющегося кристалла, образующиеся в более неравновесных условиях, можно считать результатом процесса растворения по наиболее распространенному нормальному механизму (отрыв частиц по направлению нормали к поверхности). Для описания округлой формы растворения кристалла можно привлечь математический аппарат поверхностей второго порядка.

Введем особую динамическую характеристику кристалла – тензор устойчивости химических связей между молекулами (строительными еди-

ницами) на поверхности кристалла при нормальном растворении.

В первично однородной недосыщенной кристаллорастворяющей среде стекающий с кристалла поток вещества \mathbf{J} , направленный по нормали к поверхности, можно связать с диффузионным потоком в среде \mathbf{J}_D в непосредственной близости к кристаллу выражением

$$\mathbf{J} = T\mathbf{J}_D, \quad (1)$$

где T – тензор устойчивости химических связей.

Компоненты векторов и полевого тензора связаны уравнением $J_i = \sum_j T_{ij} J_{Dj}$.

Часто принимают, что в диффузионных условиях роста или растворения кристалла градиент концентрации в непосредственной близости к поверхности всегда направлен по нормали к ней. Однако это не является обязательным условием, так как градиент концентрации на поверхности кристалла может обладать тангенциальной компонентой, что подтверждается интерферометрическими наблюдениями концентрационного диффузионного поля вокруг растущего или растворяющегося кристалла [13, 14]. Одновременно с векторным уравнением (1) на поверхности кристалла справедливо также скалярное уравнение баланса вещества

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \mathbf{J}_D = P, \quad (2)$$

где $\nabla \mathbf{J}_D$ – дивергенция плотности потока диффузии. В правой части (2) скалярное производное вещества не должно зависеть от системы координат. Эту особенность при нормальном растворении можно выразить в виде суммы диагональных элементов производной потока растворения \mathbf{J} , имеющей смысл дивергенции: $P = \nabla_n \mathbf{J} = \sum_i \frac{dJ_i}{dx_i}$.

Вдали от кристалла выполняются еще два уравнения: уравнение диффузии Фика

$$\mathbf{J}_D = -D\nabla c, \quad (3)$$

и уравнение баланса вещества

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \mathbf{J}_D = 0, \quad (4)$$

которые на удалении от кристалла, в частности при отсутствии дополнительных граничных условий, кроме очевидных, приводят к решению поля диффузии в виде центрально-симметричного нестационарного поля с предельной группой симметрии $\infty\infty m$. Совокупность четырех дифференциальных уравнений (1)–(4) в системе “поверхность кристалла – среда” определяет процесс растворения кристалла в идеализированных диффузионных условиях.

В безразмерных компонентах тензора устойчивости T второго ранга скрыто различие в энергии связей между атомами, находящимися на поверхности кристалла, ориентированной тем или иным образом относительно структуры кристалла. Учитывая, что вектор плотности потока растворения \mathbf{J} всегда направлен по нормали к поверхности, форму кристалла можно отождествить с характеристической поверхностью тензора устойчивости:

$$\sum_{i,j} T_{ij} x_i x_j = 1. \quad (5)$$

В ходе растворения форма кристалла меняется и компоненты полевого тензора также испытывают изменения. В конечном итоге кристалл алмаза стремится к предельной форме додекаэдроида с гранным швом, а компоненты тензора достигают некоторых предельных значений, общих для всей поверхности алмаза.

Известно, что симметрия любого полевого тензора формально не связана с симметрией кристалла [15]. Учитывая типы наблюдаемых поверхностей на кристалле алмаза (рис. 1), можно утверждать, что тензор устойчивости для алмаза T должен быть симметричным и полярным. Для кристалла алмаза не все шесть компонентов симметричного и полярного тензора в главной системе координат будут независимы, а максимально три из них. Кроме того, ориентация главной системы координат тензора относительно кристаллографической системы координат может быть определена тремя углами Эйлера. В случае алмаза для определения ориентации главной системы координат тензора нужны два угла, которые удобно назвать полярным и азимутальным. Таким образом, в идеализированных диффузионных условиях компоненты тензора устойчивости кристалла формально могут содержать пять независимых параметров.

В математической форме уравнения (5) можно представить несколько центральных поверхностей второго порядка, наблюдаемых на округлых алмазах, – пару параллельных плоскостей (границ октаэдра), эллиптический цилиндр и эллипсоид (рис. 1). Уравнениями (5) описываются также вогнутые поверхности однополосного гиперболоида и гиперболического цилиндра, которые гипотетически могут отражать формы растворения кристаллов других минералов.

В главной системе координат тензор устойчивости алмаза представляется в диагональном виде ($T_1 > T_2 > T_3$ – диагональные компоненты тензора). Пронумерованные в порядке уменьшения компоненты тензора определяют ориентацию полярного и азимутального углов при переходе в кристаллографическую систему координат. Тензор

$$T = \begin{vmatrix} T_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix},$$

описывающий параллельные плоскости в главной системе координат, при повороте в плоскости симметрии $(01\bar{1})$ алмаза на полярный угол $54^\circ 44'$ определяет грани октаэдра и принимает вид:

$$T = \begin{vmatrix} T_1/3 & -T_1/3 & -T_1/3 \\ -T_1/3 & T_1/3 & T_1/3 \\ -T_1/3 & T_1/3 & T_1/3 \end{vmatrix}. \quad (6)$$

Происходит ли растворение вещества с грани октаэдра кристалла алмаза по нормальному механизму – неизвестно, однако формально тензор устойчивости для грани октаэдра может быть представлен в виде (6).

Криволинейные поверхности цилиндра или эллипсоидов в кристаллографической системе координат описываются тензором

$$T = \begin{vmatrix} f_1 & 0 & f_4 \\ 0 & f_2 & 0 \\ f_4 & 0 & f_3 \end{vmatrix},$$

где f_i – функции независимых компонентов тензора T_1, T_2, T_3 и угла поворота α' главной системы координат относительно кристаллографической системы координат в плоскости (010) . Тензор

$$T = \begin{vmatrix} T_1 & 0 & 0 \\ 0 & T_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix},$$

описывающий эллиптический цилиндр в главной системе координат, с поворотом на полярный угол 45° в плоскости (010) (вокруг оси y) преобразуется к виду:

$$T = \begin{vmatrix} T_1/2 & 0 & T_1/2 \\ 0 & T_2 & 0 \\ T_1/2 & 0 & T_1/2 \end{vmatrix},$$

а эллипсоид I типа, соответствующий тензору

$$T = \begin{vmatrix} T_1 & 0 & 0 \\ 0 & T_2 & 0 \\ 0 & 0 & T_3 \end{vmatrix},$$

в кристаллографической системе координат определяется тензором

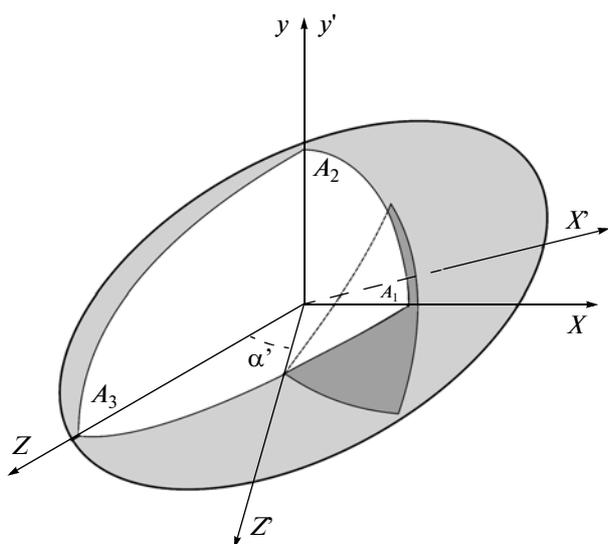


Рис. 4. Ориентация характеристического эллипсоида в кристаллографической системе координат алмаза (x', y', z'). Темным цветом показан фрагмент поверхности эллипсоида, слагающий элементарную грань додекаэдроид алмаза.

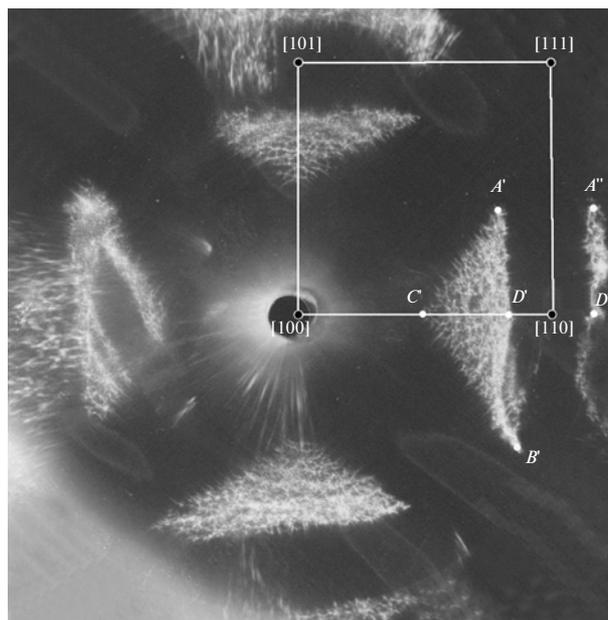


Рис. 5. Фотономограмма кристалла алмаза – предельного додекаэдроид в стандартной кристаллографической установке. Выделены характерные точки треугольного рефлекса.

$$T = \begin{vmatrix} T_1 \cos^2 \alpha' + T_3 \sin^2 \alpha' & 0 & (T_1 - T_3) \cos \alpha' \sin \alpha' \\ 0 & T_2 & 0 \\ (T_1 - T_3) \cos \alpha' \sin \alpha' & 0 & T_3 \cos^2 \alpha' + T_1 \sin^2 \alpha' \end{vmatrix}. \quad (7)$$

Угол поворота главной системы координат тензора относительно кристаллографической связан с половинным углом при гранном шве додекаэдроид выражением $\alpha' = 45^\circ + \alpha$ (рис. 4). Эллипсоид II типа описывается также тензором вида (7) с другими значениями компонентов T_i , а угол поворота α' в той же плоскости (010) составляет до 10° . Смена условий растворения приводит к изменению не только компонентов T_i , но и угла α' . Тензоры (6) и (7) получены в результате поворотов главной системы координат вокруг разных осей. Угол ориентации оси поворота главной системы координат в кристаллографической системе координат можно назвать азимутальным. Будем его отсчитывать от оси $\langle 010 \rangle$. Так, для получения тензора (6) азимутальный угол должен составлять 45° , а для получения тензора (7) – 0° .

Обобщенная форма, описывающая единым масштабно-инвариантным способом кристаллы разных размеров, может быть получена, например, путем деления всех компонентов тензора на наибольший компонент T_1 : $t_i = T_i/T_1$. Таким образом, число параметров обобщенной простой формы уменьшается на единицу.

На практике удобнее пользоваться относительными параметрами поверхностей второго порядка (рис. 4). Поскольку величины $A_i = 1/\sqrt{T_i}$ выражают полуоси эллипсоида и эллиптического цилиндра как характеристических поверхностей тензоров, то будут справедливы следующие равенства: $a_i = A_i/A_1 = 1/\sqrt{t_i}$. Используя масштабно-инвариантный вид представления формы кристалла с помощью относительных величин, обобщенную форму додекаэдроид с гранным швом алмаза уральско-бразильского типа, описываемую фундаментальным эллипсоидом I типа (7), можно выразить фигуративной точкой в “фазовом пространстве” трех независимых переменных (a_2, a_3, α) или в проекциях на плоскости в координатах $(a_2, a_3), (a_2, \alpha), (a_3, \alpha)$.

По местоположению и угловым размерам светового треугольника (рис. 5) на гномонической проекции нетрудно вычислить параметры обобщенного эллипсоида a_2, a_3, α , пользуясь следующими формулами:

$$a_2 = 1/\sqrt{2 \operatorname{tg} \beta}, \quad a_3 = \sqrt{\operatorname{tg}(\varepsilon - \alpha)/\operatorname{tg} \gamma}, \quad (8)$$

где $\varepsilon = 45^\circ$ – угол между направлениями $[100]$ и $[110]$ в кристалле алмаза, α – половинный угол

Таблица 1. Простые формы растворения алмаза уральско-бразильского типа

Простая форма	Число параметров простой формы	Описание
Октаэдр (О)	1	Кристаллографическая форма {111}. Входит только в состав комбинированных форм растворения
Эллиптический цилиндр (Ц)	2	Ромбодекаэдр, входит в комбинированную форму (ОЦ), а также ограничивает ямки травления и поверхности отрицательного рельефа
Эллипсоид I (Э ₁)	4	Додекаэдр с гранным швом. Наиболее часто встречающаяся форма растворения алмаза. Предельная форма растворения алмаза
Эллипсоид II (Э ₂)	4	Тетрагексаэдр. Редко наблюдаемая форма, но чаще на кристаллах кубического облика

между точками D' и D'' рефлексов, β – угловое расстояние между точками A и D , γ – угол между точками C и D . Формулы (8) получены с учетом малого угла α , являются приближенными и отражают идеализированный додекаэдр с гранным швом (24-гранник).

ФОРМЫ РАСТВОРЕНИЯ КРИСТАЛЛА АЛМАЗА

Количества независимых параметров, описывающих четыре основные простые формы растворения алмаза, приведены в табл. 1. Часто форма кристалла алмаза представлена комбинацией разных поверхностей. Например, эллиптический цилиндр в большинстве случаев встречается совместно с октаэдром. Комбинаторное число всех форм растворения алмаза, включающих простые и комбинированные формы, за исключением самостоятельной простой формы октаэдра, составляет 14 вариантов. Учитывая все возможные соотношения площадей поверхностей, формально получаем 63 формы растворения алмаза, среди которых, конечно, не все формы встречаются в природе.

Иногда форма рефлексов от кристалла алмаза в той или иной мере закономерно искажена (рис. 5). Проявляющаяся асимметрия может быть связана с анизотропией процесса растворения в сферически несимметричном концентрационном поле.

Рассмотрим два общих случая понижения симметрии: обдув неподвижного кристалла растворяющим флюидом и вращение кристалла в ходе растворения. Вращение или обдув не должны сказываться в симметрии рефлексов послойно растущего кристалла, но влияют на облик кристалла. Растворение алмаза происходит иначе, и симметрия анизотропной среды обязана проявляться в форме рефлексов.

Согласно принципу П. Кюри, симметрия $m\bar{3}m$ внешней формы кристалла алмаза при обдуве (∞mm) может трансформироваться в пять групп симметрии: $4mm$, $3m$, $mm2$, m , 1 . Первые три груп-

пы получаются при совпадении оси обдува с осями четвертого, третьего и второго порядков структуры алмаза. Последние два случая реализуются, либо когда ось обдува находится в одной из плоскостей симметрии алмаза, но не совпадает ни с одной из осей симметрии структуры (m), либо для оси обдува общего положения (1). Свидетельством обдува кристалла может быть форма алмаза, описываемая термином “двуликий Янус”, свидетельствующая о разных условиях растворения двух сторон кристалла [11].

При вращении кристалла вокруг осей четвертого, третьего и второго порядков симметрия полного комплекса рефлексов криволинейных поверхностей кристалла алмаза может понижаться соответственно до $4/m$, $\bar{6}$, $2/m$. А когда ось вращения кристалла не совпадает ни с одной из осей симметрии алмаза, во внешней форме кристалла исчезают все элементы симметрии, кроме центра инверсии, и группа симметрии поверхности понижается до $\bar{1}$. Однако вращение кристалла легко выявляется по исчезновению в форме отраженных рефлексов в первую очередь плоскостей симметрии, тогда как при обдуве, наоборот, вначале исчезают оси симметрии, а плоскости сохраняются.

Группа симметрии поверхности кристалла устанавливается после анализа формы всех рефлексов, что представляет собой достаточно трудную задачу. Но часто более важно установить, какой из двух общих случаев реализуется: обдув или вращение кристалла. Решить это можно по одной гномограмме.

Понижение симметрии сопровождается разделением одной простой формы на несколько разных форм со своими наборами параметров. Нетрудно установить, что в каждом конкретном случае число простых форм будет разным (табл. 2).

Кристалл алмаза, рефлексы от граней которого приведены на рис. 5, можно отнести к группе симметрии $4/m$ как результат вращения кристалла против часовой стрелки вокруг четверной оси. Форма кристалла в данном случае определяется четырьмя разными элементарными эллипсоида-

ми, два из которых представлены восемью симметричными гранями и два — четырьмя. Любая из четырех простых форм растворения описывается своим набором параметров. Для каждой из первых двух форм поворот главной системы координат тензора устойчивости относительно кристаллографической не ограничивается одним полярным углом α' (рис. 4). В результате воздействия роторного концентрационного поля происходит дополнительный азимутальный поворот тензора на небольшой угол ϕ порядка нескольких градусов в другой плоскости. Элементарная поверхность, вырезаемая линиями ребер из эллипсоида, при симметричном преобразовании $4/m$ уже теряет свою единственную плоскость симметрии. Вследствие вращения кривизна прилегающих к одному ребру смежных участков симметричных граней будет существенно различна, что на гномонической проекции кристалла алмаза выражается разными длинами боковых сторон $A'C'$ и $C'B'$ треугольного рефлекса (рис. 5). Величина угла ϕ в системе координат кристалла связана с величиной ротора диффузионного поля. Вторые две формы с кратностью четыре характеризуются одним полярным поворотом главной системы координат тензора, но на разные углы α' . Таким образом, кристалл-додекаэдронид алмаза с внешней симметрией $4/m$ будет описываться четырьмя обобщенными простыми формами растворения, определяемыми в сумме 14 параметрами. Аналогичный анализ по группам симметрии можно выполнить для всех простых форм кристаллов алмаза (табл. 2).

Среди изученных якутских алмазов из одной россыпи эффект понижения симметрии формы кристалла в результате обдува отмечается у 18% кристаллов и только у 2.8% отмечается понижение симметрии, характерное для вращающегося кристалла. Во второй россыпи 15% изученных кристаллов демонстрируют обдув, а кристаллы с эффектом вращения не установлены. В коллекции бразильских алмазов симметрия обдува отмечалась у 29% кристаллов, вращения — у 8.5%.

СТАТИСТИКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЛИпсоИДА

Поскольку на одном кристалле алмаза существует до 24 симметрично эквивалентных элементарных поверхностей эллипсоида, а на одной гномограмме представлены сразу четыре рефлекса, то возможно проводить усреднение параметров эллипсоида при отсутствии диссимметризации формы.

Были получены функции распределения параметров эллипсоида по всем элементарным граням наиболее изометричного додекаэдроида из бразильской коллекции (рис. 6). Эмпирические кривые аппроксимированы функциями логариф-

Таблица 2. Число простых форм растворения, присутствующих на одном кристалле алмаза, с учетом принципа П. Кюри

Явление, симметрия среды	Группа симметрии кристалла	Простые формы эллипсоида*	Простые формы цилиндра*	
Диффузия, $\infty\infty m$	$m\bar{3}m$	1_{24}	1_{12}	
	$\bar{1}$	12_2	6_2	
	$2/m$	6_4	$2_2 + 2_4$	
	$4/m$	$2_8 + 2_4$	$1_4 + 1_8$	
Диффузия и вращение кристалла, ∞m	$\bar{6}$	4_6	$1_6 + 1_6$	
	Диффузия и обдув кристалла, mm	1	24_1	12_1
		m	12_2 или $8_1 + 8_2$	$2_1 + 5_2$ или $4_1 + 4_2$
		$mm2$	$4_2 + 4_4$	$2_1 + 1_2 + 2_4$
	$3m$	4_6	$2_3 + 1_6$	
	$4mm$	$4_4 + 1_8$	3_4	

* Индексом показан порядок простой формы (число симметрично эквивалентных граней).

мически нормального распределения методом наименьших квадратов. Математическое ожидание (МО), среднеквадратичное отклонение (СКО) и коэффициент вариации распределений составляют:

Параметр	МО	СКО	СКО/МО
a_2	1.43	0.13	0.090
a_3	2.80	0.13	0.046

Таким образом, вариации формы эллипсоида на гладком округлом кристалле не превышают 10% для относительного параметра a_2 и 5% — для a_3 . Точность измерения углов в параболическом гониометре составляет 1° и недостаточна для расчета вариации угла α , но по приближенным оценкам она также не превышает 10%.

На примере бразильских алмазов ранее было установлено, что округлые поверхности кристаллов, добытых из разных россыпей, различного возраста и геологической обстановки, в целом хорошо описываются логарифмически нормальным законом распределения всех обобщенных параметров эллипсоида [16]. Статистические расчеты по модели логарифмически нормального закона распределения, выполненные по россыпным округлым алмазам уральско-бразильского типа из Бразилии, Якутии и Урала, а также по округлым алмазам из трубки Интернациональной (Якутия), приведены на рис. 7. Так, в выборку 1 вошли 57 бразильских россыпных алмазов, группу 2 составили 103 кристалла из двух россыпей Якутии, выборка 3 объединяет 23 кристалла

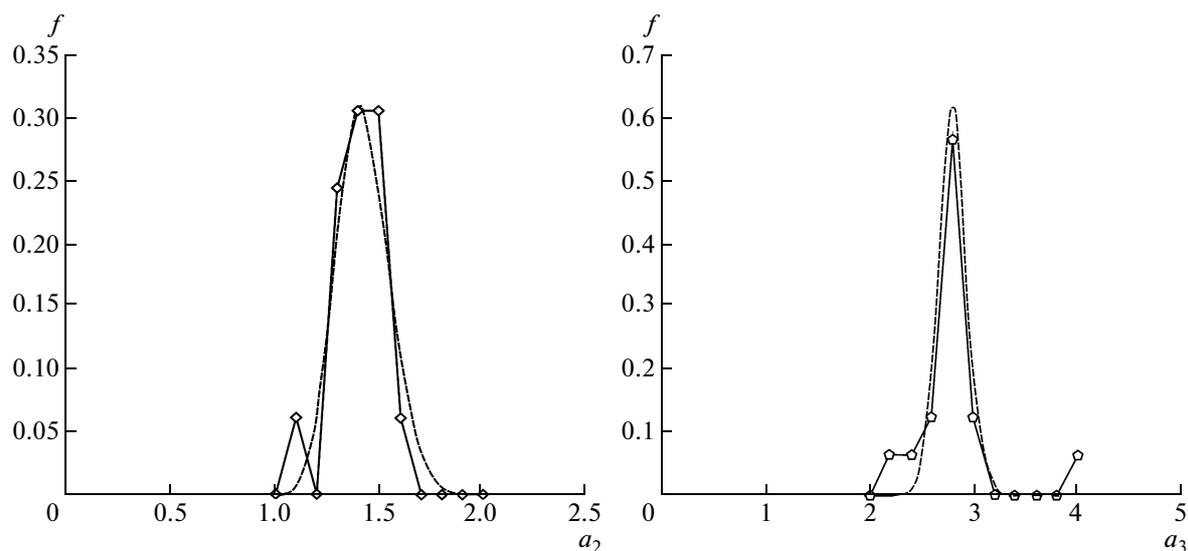


Рис. 6. Функции распределений относительных параметров a_2 и a_3 эллипсоидов граней додекаэдроида алмаза из бразильской коллекции. Пунктирными линиями показаны функции логарифмически нормальных распределений.

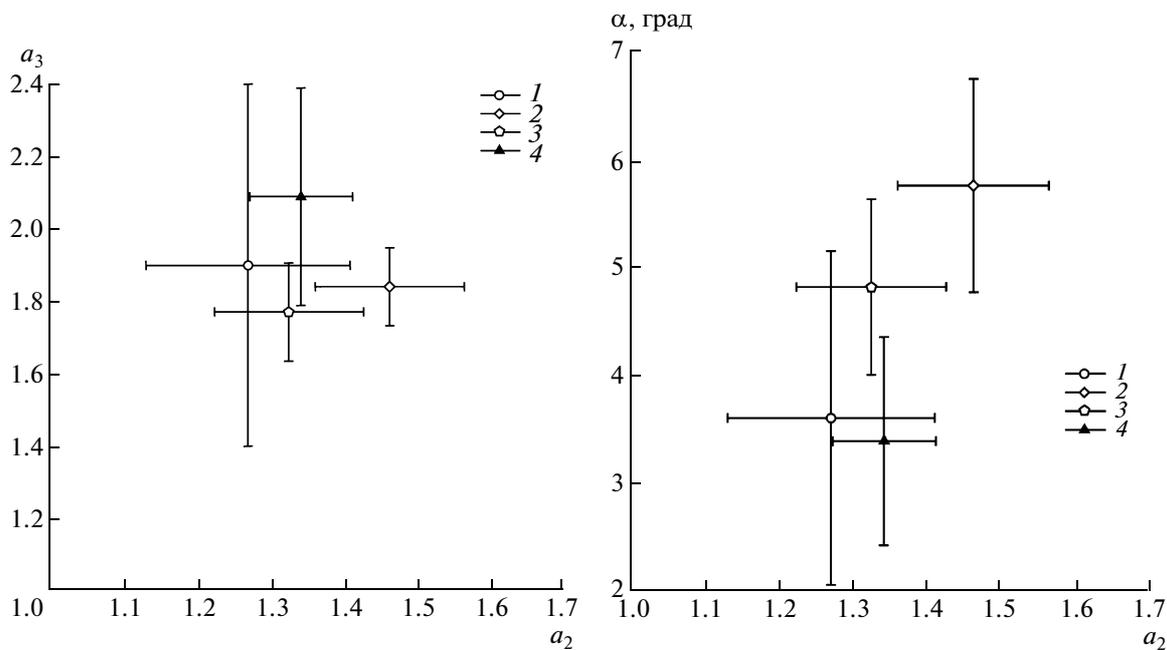


Рис. 7. Диаграммы формы алмазов. Поля образованы математическим ожиданием и среднеквадратичным отклонением логарифмически нормальных распределений параметров формы алмазов, рассчитанных по гониометрическим данным алмазов в совокупностях бразильских (1), якутских (2) и уральских (3) россыпных алмазов и жильных кристаллов из трубки Интернациональная, Якутия (4).

двух месторождений Урала, в группу 4 вошли 16 округлых алмазов из кимберлитовых жил, секущих трубку Интернациональная.

Статистические данные, приведенные на рис. 7, позволяют сделать следующие выводы. Небольшое по площади поле 2 россыпных алмазов Якутии, построенное по алмазам из двух россыпей, расположенных в 500 км друг от друга, свидетельствует о сходных условиях образования

форм растворения. Небольшая площадь поля свидетельствует о том, что первичный процесс растворения алмазов из обеих россыпей характеризуется малыми коэффициентами вариации, что говорит о длительности и, вероятно, стационарности первичного глобального процесса растворения в масштабах Якутской провинции. Поле бразильских алмазов наоборот иллюстрирует широкие вариации форм кристаллов, добытых в

двух соседних штатах, что может быть связано как с нестационарными условиями растворения, так и разнообразием геологических обстановок при растворении кристаллов. При этом растворение якутских алмазов, очевидно, происходило в иных условиях по сравнению с бразильскими, которые обрели другую округлую форму. Небольшая выборка уральских алмазов размещается на одной линии между якутскими и бразильскими россыпными алмазами и компактна на фазовой диаграмме в той же мере, как совокупность якутских алмазов. При этом алмазы из кимберлитовых жил трубки Интернациональная выбиваются из общей тенденции для россыпных алмазов на обеих диаграммах. По ряду не приведенных в данной работе признаков изученные рефлексы кимберлитовых алмазов обусловлены в основном последним завершающим этапом растворения регенерационного рельефа, который сформировался на округлых первичных формах растворения алмаза. В результате криволинейные кристаллы алмаза округлого облика, имеющие сложную неровную поверхность, при гониометрических исследованиях демонстрируют иной тип поверхности, который возможно образован в условиях термодинамической стабильности структуры графита в кимберлитовом транспортере не при истинном растворении, а при травлении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, “исключительное однообразие в отношении геометрии алмазных додекаэдров независимо от их местонахождения”, отмеченное И.И. Шафрановским [2], можно объяснить свойствами полевого динамического тензора второго ранга, отвечающего за устойчивость химических связей на произвольной поверхности алмаза в ходе нормального растворения. На основе значений компонентов тензора, вычисляемых по форме светового рефлекса на гониометре, можно проводить классификацию алмазов уральского-бразильского типа и решать проблемы минералогии и геологии природных алмазоносных объектов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы Президиума РАН (№27,

09-П-5-1028) и гранта Президента РФ (НШ-3266.2008.5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ферсман А.Е. Кристаллография алмаза. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 566 с.
2. Шафрановский И.И. Алмазы. М.: Изд-во АН СССР, 1953. 154 с.
3. Кухаренко А.А. Алмазы Урала. М.: Госгеолиздат, 1955. 510 с.
4. Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. М.: Наука, 1973. 222 с.
5. Хохряков А.Ф., Пальянов Ю.Н. // Минерал. журн. 1990. Т. 12. № 1. С. 14.
6. Хохряков А.Ф., Пальянов Ю.Н., Соболев Н.В. // Докл. РАН. 2002. Т. 384. № 5. С. 670.
7. Хейман Р.Б. Растворение кристаллов. Теория и практика. Л.: Недра, 1979. 272 с.
8. Глазов А.И. Методы морфометрии кристаллов. Л.: Недра, 1981. 147 с.
9. Аргунов К.П. Обзор характеристик алмазов из месторождений Урала, Красноярского края, Иркутской и Архангельской областей. Якутск: Изд-во Якутского ун-та, 2001. 206 с.
10. Захарченко О.Д., Махин А.И., Хачатрян Г.К. Атлас типоморфных свойств алмазов Восточно-Европейской платформы (месторождение им. М.В. Ломоносова). М.: ЦНИГРИ, 2002. 75 с.
11. Афанасьев В.П., Ефимова Э.С., Зинчук Н.Н., Коптиль В.И. Атлас морфологии алмазов России. Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 2000. 298 с.
12. Ракин В.И. // Докл. РАН. 2004. Т. 394. № 6. С. 808.
13. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. Современная кристаллография. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980. Т. 3. 408 с.
14. Ракин В.И. Голографометрия кристаллообразующих сред. Л.: Наука, 1990. 96 с.
15. Шувалов Л.А., Урусовская А.А., Желудев И.С. и др. Современная кристаллография. Физические свойства кристаллов. М.: Наука, 1981. Т. 4. 496 с.
16. Ракин В.И., Петровский В.А. // Алмазы и благородные металлы Тимано-Уральского региона. Материалы Всерос. совещ. Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 118.