

Федеральное государственное бюджетное учреждение
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ имени А.П. КАРПИНСКОГО»

На правах рукописи

КЛЕПИКОВ Игорь Вячеславович

**АЛМАЗЫ ЗАПАДНОГО ПРИУРАЛЬЯ: ДЕФЕКТНО-ПРИМЕСНЫЙ
СОСТАВ, ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ И ВНУТРЕННЕГО
СТРОЕНИЯ**

Специальность 25.00.05 – минералогия, кристаллография

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:
к.г.-м.н. Е.А. Васильев

Санкт-Петербург – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4-9
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ИЗУЧЕННОСТИ АЛМАЗОВ УРАЛА.....	10-30
1.1 Коренные источники алмазов Урала и россыпная алмазоносность	10-18
1.2 Морфология.....	19-24
1.3 Внутреннее строение.....	24-28
1.4 Спектроскопические особенности.....	28-30
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	31-50
2.1 Коллекции алмазов и подготовка образцов	32
2.2 Визуализация внутреннего строения.....	33-34
2.3 ИК-спектроскопия.....	34-42
2.4 Фотолюминесценция.....	42-46
2.5 Электронный парамагнитный резонанс.....	47-48
2.6 Спектроскопия поглощения в видимой области.....	49
ГЛАВА 3. ТИПОМОРФИЗМ АЛМАЗОВ УРАЛЬСКОГО ТИПА.....	51-88
3.1 Особенности морфологии алмазов Красновишерского района.....	51-64
3.2 Особенности ИК-поглощения алмазов Красновишерского района.....	64-69
3.3 Особенности фотолюминесценции алмазов Красновишерского района.....	69-70
3.4 Сравнительный анализ алмазов из аллювиальных россыпей Красновишерского района и Анабаро-Оленекского междуречья.....	71-86
ГЛАВА 4. ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ И ДЕФЕКТНО-ПРИМЕСНЫЙ СОСТАВ НЕКОТОРЫХ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ТИПОВ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА ЗАПАДНОГО ПРИУРАЛЬЯ	89-145
4.1 Внутреннее строение кристаллов алмаза с четырехугольными углублениями из россыпей Красновишерского района.....	89-105
4.2 Особенности дефектно-примесного состава кристаллов алмаза с пирамидами роста граней {100} из россыпей Красновишерского района.....	105-131

4.3 Внутреннее строение и особенности дефектно-примесного состава некоторых морфологических типов кристаллов алмаза из аллювиальных россыпей Красновишерского района.....	132-138
4.4 Внутреннее строение и особенности дефектно-примесного состава некоторых морфологических типов кристаллов алмаза месторождения «Рассольнинская депрессия».....	138-143
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	146-147
СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ.....	148-149
СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	150-152
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	153-167

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. 190 лет назад на Урале был найден первый алмаз. С тех пор велись поиски месторождений, которые привели к обнаружению промышленно алмазоносных аллювиальных россыпей на Среднем и Северном Урале. Морфология алмазов Урала описана насколько возможно полно [Кухаренко, 1955; Орлов, 1973; Шеманина, 1993; Ракин, 2013]. Исследования алмазов Урала методом ИК-спектроскопии проводили Г.К. Хачатрян (2003), Ю.В. Нефедов (2012), В.П. Лютоев (2012), Е.Н. Федорова с коллегами (2013). Исследование люминесцентных особенностей носят фрагментарный характер [Гомон, 1960; Титков и др., 2010; Исаенко, 2016]. Внутреннее строение алмазов Урала изучалось на единичных образцах [Смирнова, 1995; Бескрованов, 2000; Kaminsky, Khachatryan, 2004; Захарченко, Хачатрян, Гречишников, 2006]. Состав включений в алмазах Урала свидетельствует о кимберлитовой природе источника, парагенезис изученных включений преимущественно эклогитовый [Соболев и др., 1971; Laiginhas, 2008; Sobolev et.al., 2015, 2019].

В 90-х годах была разработана концепция нового типа коренных месторождений алмазов Урала [Жуков 1998; 2001, Лукьянова 1997, 2000], согласно которой коренными алмазоносными породами являются флюидно-эксплозивные образования (пирокластиты, туффизиты и их брекчии). Одним из наиболее крупных месторождений этого типа является «Рассольнинская депрессия» в Красновишерском районе. Этот объект промышленно разрабатывался, и его алмазы описаны И.И. Шафрановским (2001); Н.Н.Зинчуком и В.И. Коптилем (2003), И.И. Чайковским (2010). Комплексные структурно-минералогические исследования и сравнение представительных коллекций алмазов из источников этого типа и аллювиальных россыпей не проводились.

В связи с вышеизложенным, является актуальным комплексное изучение и сравнение алмазов из пород различных генетических типов месторождений западного Приуралья.

Цель работы - анализ и генетическая интерпретация минералогических особенностей кристаллов алмаза из месторождений алмазов двух типов западного Приуралья.

Для достижения цели решались следующие задачи:

- исследование и анализ морфологии кристаллов алмаза из двух типов месторождений западного Приуралья на представительных коллекциях;
- исследование кристаллов алмаза методами высокоразрешающей люминесцентной и ИК спектроскопии;
- отбор кристаллов для дальнейшего детального изучения, изготовление плоско-параллельных пластин из выбранных кристаллов и визуализация их внутреннего строения;
- выявление взаимосвязи морфологии и внутреннего строения кристаллов алмаза разного габитуса;
- определение локальных вариаций дефектно-примесного состава по зонам и пирамидам роста кристаллов;
- сравнительный анализ изученных алмазов западного Приуралья с аналогичными алмазами из других регионов мира.

Методы и объекты исследования.

В диссертации приведены результаты исследований более 650 кристаллов алмаза. Изучены 336 кристаллов алмаза месторождения «Рассольнинская депрессия» (далее РД), добытые в 1995—1999 гг., коллекция ООО «Геокарта-Пермь», и 144 кристалла из современных аллювиальных россыпей рек Б. Колчим, Б. Щугор (далее АР) Красновишерского района, коллекция ВСЕГЕИ. Также исследованы кристаллы современных аллювиальных отложений рек Вижай (14 шт.) и Усьва (15 шт.) Горнозаводского района из коллекции ВСЕГЕИ. Кроме этого, были изучены 164 кристалла алмаза из аллювиальных россыпей Анабаро-Оленекского междуречья (далее АОМ), добыты в 1960-70-х г.г., коллекция музея кафедры минералогии СПбГУ. Из кристаллов алмаза было изготовлено более 40 плоско-параллельных пластин.

Особенности дефектно-примесного состава, морфологии и внутреннего строения кристаллов алмаза были изучены с помощью следующих методов:

- ИК-спектроскопии – на спектрометре Vertex 70 с микроскопом Hyperion1000;
- фотолюминесценции (ФЛ) – на спектрометрах Renishaw In Via и Horiba FL3;
- монохромной катодолюминесценции (КЛ) – на СЭМ CamScan MX2500 S;
- электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) – на приборах РЭ 1306/1307 и ELEXSYSE 580;
- спектроскопии поглощения в видимой области (ВО) – на спектрофотометре UV-2550PC;
- оптической микроскопии (ОМ) – на микроскопе Leica M205.

Научная новизна

1) Установлено отличие морфологических особенностей, примесного состава и спектроскопических характеристик кристаллов алмаза из месторождения «Рассольнинская депрессия» и из аллювиальных россыпей западного Приуралья. Показано, что кристаллы месторождения «Рассольнинская депрессия» характеризуются достаточно узким диапазоном разброса данных параметров, что позволяет связывать их с единым коренным источником;

2) Показана ростовая природа четырехугольных углублений на поверхности кристаллов алмаза с пирамидами роста граней {100}. Установлено, что их наличие есть индикатор сложного внутреннего строения кристаллов;

3) В аллювиальных россыпях выявлены 4 группы кристаллов алмаза с пирамидами роста граней {100}. Показано, что эти группы характерны для большинства источников с кристаллами «уральского» типа;

4) Выявлены не наблюдавшиеся ранее системы ФЛ. Установлена приуроченность систем ФЛ 926 и 933 нм к пирамидам роста граней {100} и {111} соответственно. Для группы кубоидов II разновидности по Ю.Л. Орлову установлена интенсивная ФЛ с бесфононными линиями - 800, 820.5, 840, 860, 869 нм.

Практическая значимость. Полученные результаты повышают перспективность района на обнаружение коренных источников кристаллов алмаза. Материалы диссертации могут быть использованы при диагностике бриллиантов, для определения искусственного или природного происхождения алмазов, при поиске алмазных месторождений.

Основные защищаемые положения:

1. Кристаллы алмаза месторождения «Рассольнинская депрессия» отличаются от кристаллов из аллювиальных россыпей Красновишерского района по морфологии, концентрации азотных дефектов и частоте встречаемости систем ФЛ.

Унимодальное распределение концентрации азотных дефектов и сходство морфологических особенностей кристаллов месторождения «Рассольнинская депрессия» есть признак единственности их коренного источника.

2. Четырехугольные углубления на поверхности кристаллов алмаза из россыпей западного Приуралья - это проявление полицентрического регенерационного роста граней $\{111\}$ в направлении $[100]$. Они являются индикатором сложного внутреннего строения кристалла и смены механизма его роста.

3. Для современных аллювиальных россыпей западного Приуралья характерна ассоциация кристаллов алмаза с пирамидами роста граней $\{100\}$:
 1) кубоиды II разновидности по Ю.Л. Орлову; 2) кубоиды с прозрачным ядром и внешней зоной, насыщенной включениями; 3) кристаллы с совместным ростом пирамид граней $\{100\}$ и $\{111\}$; 4) кристаллы с последовательным ростом пирамид граней $\{100\}$ и $\{111\}$. Наличие таких кристаллов - характерный признак источников алмазов с преобладанием кристаллов кривогранных форм.

4. В кристаллах с совместным или последовательным ростом полосы 912 и 933 нм приурочены к пирамидам роста граней $\{111\}$, а полоса 926 нм – к пирамидам роста граней $\{100\}$. В алмазах кубического габитуса II

разновидности по Ю.Л. Орлову впервые установлены линии ФЛ 800, 820.5, 840, 860, 869 нм, которые приурочены к зонам с желтой окраской.

Личный вклад автора. В основу диссертации положены результаты работы автора на протяжении 2014-2019 гг. в магистратуре СПбГУ и аспирантуре ФБГУ «ВСЕГЕИ». Автор принимал непосредственное участие в получении, обработке, интерпретации данных ИК-спектроскопии, фотолюминесценции и ЭПР, проведении морфологического анализа. Также автор принимал участие в изготовлении плоско-параллельных пластин и последующей интерпретации данных по визуализации внутреннего строения кристаллов алмаза.

Степень достоверности результатов исследований обусловлена проведением исследований несколькими современными спектроскопическими методами, используемыми при исследовании алмазов во всем мире, наличием представительных коллекций алмазов и всесторонним анализом ранее проведенных исследований по данной теме, апробацией результатов на конференциях и публикацией результатов в периодических изданиях.

Публикации и апробация результатов работы:

Результаты проведенных исследований обсуждались на различных Всероссийских и Международных конференциях: «Международный Геммологический Конгресс» в Мадриде (2014 г.), XII Международная научно-практическая конференция «Новые идеи в науках о Земле» в Москве (2015 г.), Конференция Российского Минералогического общества в Санкт-Петербурге (2017 г.), V Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Эффективность геологоразведочных работ на алмазы: прогнозно-ресурсные, методические, инновационно-технологические пути ее повышения» в Мирном (2018); конференция «Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского» в Перми (2019 г.), юбилейная Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике, посвященная 50-летию первой школы по люминесценции в Иркутске (2019 г.), научная конференция «Минералогические музеи – 2019. Минералогия вчера, сегодня, завтра» в Санкт-Петербурге; научная конференция «Геммология» в Томске, (2019).

Материалы диссертации опубликованы в 18 работах, из них 8 статей в реферируемых журналах и 10 тезисы докладов Всероссийских и Международных конференций.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из 4 глав, введения и заключения. Общий объем диссертации составляет 167 страниц, в том числе 79 рисунков и 7 таблиц. Список использованной литературы включает 148 наименований.

Благодарности. Автор диссертационной работы выражает глубокую благодарность научному руководителю- к.г.-м.н. Васильеву Е.А. и научному консультанту к.г.-м.н. Лукьяновой Л.И., за помощь на всех этапах выполнения работы и ценные замечания. Искреннюю благодарность хотелось бы выразить руководству ФГБУ «ВСЕГЕИ» за предоставленные коллекции и поддержку в обучении, а также руководству компании ООО «Нью Даймонд Технолоджи» - Хихинашвили Т.Ю., Колядину А.В., Анели И.Д. за помощь в проведении исследований. Отдельное спасибо автор выражает коллективу кафедры минералогии СПбГУ, а особенно куратору музея Г.Ф. Анастасенко за всестороннюю помощь и предоставление для исследований образцов кристаллов алмаза Анабаро-Оленекского междуречья.

Автор признателен д.г.-м.н. Козлову А.В. за ценные замечания и возможность проведения исследований на кафедре минералогии, кристаллографии, петрографии (МКП) Санкт-Петербургского Горного университета. Исследования методом ЭПР проходили в РЦ СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования» под руководством специалиста С.М. Сухаржевского. За получение изображений КЛ автор благодарит Антонова А.В. (центр Изотопных исследований ВСЕГЕИ). За ценные замечания и демонстрацию образцов автор благодарит сотрудников ЗАО «Пермгеологодобыча» В.А. Кириллова, И.П. Тетерина и сотрудников Горного института Уро РАН – д.г.-м.н. И.И. Чайковского и к.г.-м.н. О.В.Коротченкову.

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ИЗУЧЕННОСТИ АЛМАЗОВ УРАЛА

1.1 Коренные источники алмазов Урала и россыпная алмазоносность

История алмазов Урала начинается в начале XIX столетия. В 1823 г. А. Гумбольдт в своем труде «О залеганиях горных пород в обоих полушариях» отмечал явное сходство геологии месторождений Урала и Бразилии (алмазы Бразилии были открыты еще в середине XVIII века) и предполагал открытие алмазов на территории Урала. В своем письме Е. Ф. Канкрину А. Гумбольдт писал: «Урал – истинное Эльдorado, и я твердо убежден в том, что в Ваше министерство будут открыты алмазы в золотых и платиновых россыпях» [Klencke, 1888]. В 1826 г. профессор М. Энгельгардт сделал заключение о том, что «платиновые пески Нижне-Туринских промыслов, принадлежащих Горно-Благодатскому горному округу, представляют поразительное сходство с округами Бразилии, в которых добываются алмазы», что в последствии составило основу его работы «Надежда на открытие алмазов на Урале» [Кухаренко, 1955].

Пятого июля 1829 г. 14-летним Павлом Поповым при промывке проб на золото в Адольфовом логе Крестовоздвиженского прииска (недалеко от пос. Промысел Пермской области) был найден первый уральский алмаз. Изучение и определение найденного камня было проведено управляющим приисков, минералогом Г. Шмидтом. Это случайное обнаружение кристалла еще более укрепило идеи о тесной взаимосвязи алмазоносных и золото-платиновых россыпей. В 1871 г. Н. И. Кокшаров поддерживает мнение М. Эндельгардта и А. Гумбольдта о сходстве россыпей Урала и Бразилии на основании диагностированных им минералов из этих россыпей: «...в россыпях, по р. Санарке находятся эвклаз, розовый топаз, желтый хризоберилл и другие минералы до такой степени сходные с бразильскими ископаемыми, что местность эту я позволил себе в одном из своих сочинений назвать «Русской Бразилией» [Кухаренко, 1955].

В 1830 году для проверки информации об алмазности приисков на Урал прибывают офицер Берг-коллегии Г. Карпов и проф. М. Энгельгардт. Они подтвердили, что прииски алмазны [Чуйко, 2005]. М. Энгельгардту принадлежат и первые предположения о материнских породах (в качестве которых он указал черные доломиты), высказанные им в заметке, опубликованной в Горном журнале «О месторождении алмазов в Хребте Уральском» [Энгельгардт, 1831]. Данное предположение затем было опровергнуто Г. Е. Щуровским, отметившим распространение алмазов на всем протяжении Урала и лишь локальное распространение черного доломита в районе Крестовоздвиженских приисков [Щуровский, 1841]. Первые детальные сведения об уральских алмазах можно найти в капитальном труде Густава Розе (1837). Здесь приводится описание геологического строения и вещественного состава россыпей, особенно Адольфовской россыпи.

Первая концепция алмазности Урала была высказана в 1913 г. Н.К. Высоцким, предположившим генетическую связь алмазных россыпей с дунитовыми массивами платиноносного пояса на основании находок алмазов в платиновых россыпях р. Ис и россыпи демантоидов на р. Бобровке [Высоцкий, 1913]. Эта идея впоследствии была активно поддержана А.А. Кухаренко, который рекомендовал ее в качестве основы поисковых работ на первоисточники алмазов.

С 1938 г. начался новый этап алмазной геологии Урала. В это время правительством СССР был принят ряд постановлений, в результате которых начались активные геологоразведочные работы. При Комитете по делам геологии было создано Алмазное бюро. К участию в исследованиях алмазности Урала привлечены институты ВСЕГЕИ, ВИМС, трест «Золоторазведка». В результате этих работ была подтверждена алмазность известных ранее россыпей — Крестовоздвиженской (1938 г.) и Адольфовской (1939 г.), обнаружены новые россыпи: Кладбищенская (1938 г.) и Среднеполуденская (1939 г.) [Алмазные..., 2011].

В 1947 г. В.С. Трофимовым была высказана идея о том, что алмазность может быть обусловлена малыми (древними) телами, сложенными основными и

ультраосновными породами (типа кимберлитов), которые на западном склоне Урала полностью уничтожены эрозией [Алмазоносные..., 2011].

Однако, безрезультативность поисков коренных месторождений и общая зараженность алмазами кластических толщ различного возраста — от рифея до верхнего палеозоя— породили идею о промежуточном коллекторе. В 1951 г. на основании анализа закономерностей размещения алмазоносных россыпей в аллювиальных отложениях Среднего Урала Н.В. Введенской было высказано предположение о том, что единственным вторичным коллектором уральских алмазов является Такатинская свита среднего девона [Введенская, 2007]. В 1953 г. эта идея была подтверждена работами Среднеуральской экспедиции ВСЕГЕИ, установившей ее алмазоносность на правом берегу р. Вильвы, ниже устья р. Малой Порожней. Значительно позднее В.А. Бурневской были обнаружены выходы песчаников и гравелитов такатинской свиты на водоразделе рек Большого Колчима и Большого Щугора на Северном Урале, а в 1966 г. А.Д. Ишковым проведено их опробование и подтверждена алмазоносность [Ишков, 1970]. Вещественный состав алмазоносных отложений сопоставлялся с древними перемещенными корами выветривания. Выявленные проявления не только не стали источником самостоятельной добычи, но и «сместили» возможное нахождение алмазоносных пород далеко за пределы Западного Урала [Алмазоносные..., 2011].

Основные районы Пермского Предуралья, где выявлены месторождения и рудопроявления алмазов это Вишерский, Горнозаводской и Яйвинский. В наиболее богатом Красновишерском районе было установлено восемь разновозрастных залежей, содержащих алмазы, локализованных среди литифицированных образований докембрия и палеозоя, а также четыре группы рыхлых мезозой-кайнозойских отложений различного генезиса (рисунок 1) [Алмазоносные..., 2011].

В 1994 г. В.Р. Остроумов применил метод морфоструктурного анализа для прогноза коренной алмазоносности Западного Урала. Им были составлены и проанализированы карты, отражающие закономерности распространения

россыпной алмазности, мантийного магматизма, разломной тектоники и морфоструктур, в том числе и локальных. В результате этого анализа выделен ряд локальных прогнозных участков и обоснована необходимость проведения в их пределах поисковых работ на коренные источники россыпных алмазов [Остроумов и др., 1996].

Исследования отобранных в полевых работах образцов были проведены во ВСЕГЕИ сотрудниками отдела геологии месторождений алмазов под руководством Л.И. Лукьяновой. Заключение специалистов ВСЕГЕИ по вещественному составу алмазосодержащих пород (ксенотуффизиты лампроитового ряда) и их возможной эксплозивно-эруптивной природе позволили В.Р. Остроумову получить научное подтверждение своих идей и обосновать необходимость проведения поисковых работ на полигонах прииска Уралалмаз [Алмазоносные..., 2011].

Последующее детальное петрографическое, петрохимическое, геохимическое, минералогическое изучение вещественного состава пород подтвердило их, как минимум, необычность, эндогенный генезис, полимиктовость, полифациальность, высокую степень изменений пород, что, в свою очередь, породило проблемы терминологии и их места в штатных классификациях магматических или иных пород. Термин «туффизит» на данном этапе работ отражал особенности генезиса и вещественного состава данных пород, хотя последующие исследования показали, что туффизиты — лишь фрагмент сложного многофазного флюидо-эксплозивного процесса. Тем не менее, термин был принят на вооружение, вещественный состав и структурные особенности выявленных пород достаточно однозначно и адекватно воспринимались практическими геологами, что позволило оперативно выявить, локализовать и закартировать на территории Колчимского антиклинория 17 новых алмазоносных и потенциально алмазоносных объектов в ранге рудных узлов и полей и оценить их суммарную прогнозно-ресурсную базу по категориям P2 + P3 в 13,5 млн карат [Алмазоносные..., 2011].

Алмазоносные туффизиты – флюидизатно-эксплозивные (интрузивно-пирокластические) производные расплавов кимберлит-лампроитового ряда, формирующиеся в верхних частях флюидо-магматических колонн в результате декомпрессионного вскипания и дегазации магм из-за тектонических нарушений сплошности чехла перекрывающих пород, либо превышения предела их прочности при достижении магмой приповерхностных участков земной коры. Резкий спад давления и температуры приводит к образованию во внутрикоровых условиях вспененных лав и газо-пепловых смесей, которые под высоким давлением внедряются в вышележающие осадочные толщи, формируя породы туффизитового комплекса, в разной мере обогащенные ксеногенным обломочным материалом [Рыбальченко, 2011].

В результате работ с 2002 г. на всех участках выявлены и закартированы комплексы флюидо-эксплозивных пород. Алмазы обнаружены на семи лицензионных участках (на всех, где удалось провести крупнообъемное опробование). Выявлено и локализовано 18 алмазоносных объектов с суммарной прогнозно-ресурсной базой 5270 тыс. карат, в том числе Р1 — 1342 тыс. карат, Р2 — 1284 тыс. карат, Р3 — 2645 тыс. карат. На участке Рассольнинско-Дресвянский открыто, оценено и поставлено на баланс месторождение Ефимовское (С2 — 52,3 тыс. карат); на участке Талица–Благодать — месторождение Рыбьяковское (С2 — 127,8 тыс. карат).

В период с 1995 по 2006 г. в процессе ведения поисковых работ на первоисточники алмазов и региональных геологосъемочных работ на территории Пермской области был выявлен целый ряд полей развития флюидо-эксплозивных образований, перспективных на обнаружение коренных промышленных месторождений алмазов и других видов полезных ископаемых, которые связаны с флюидными процессами. В пределах полей обнаружены многочисленные тела потенциально алмазоносных туффизитов, ксенотуффизитов и туффизитовых брекчий — производных высокоэксплозивных магм щелочно-базит-ультрабазитового состава. Несколько полей развития алмазоносных и потенциально алмазоносных пород расположены в пределах известных районов

россыпной алмазности, в рудоконтролирующих зонах, структурах и геологических контурах, неизвестных ранее [Алмазные..., 2011].

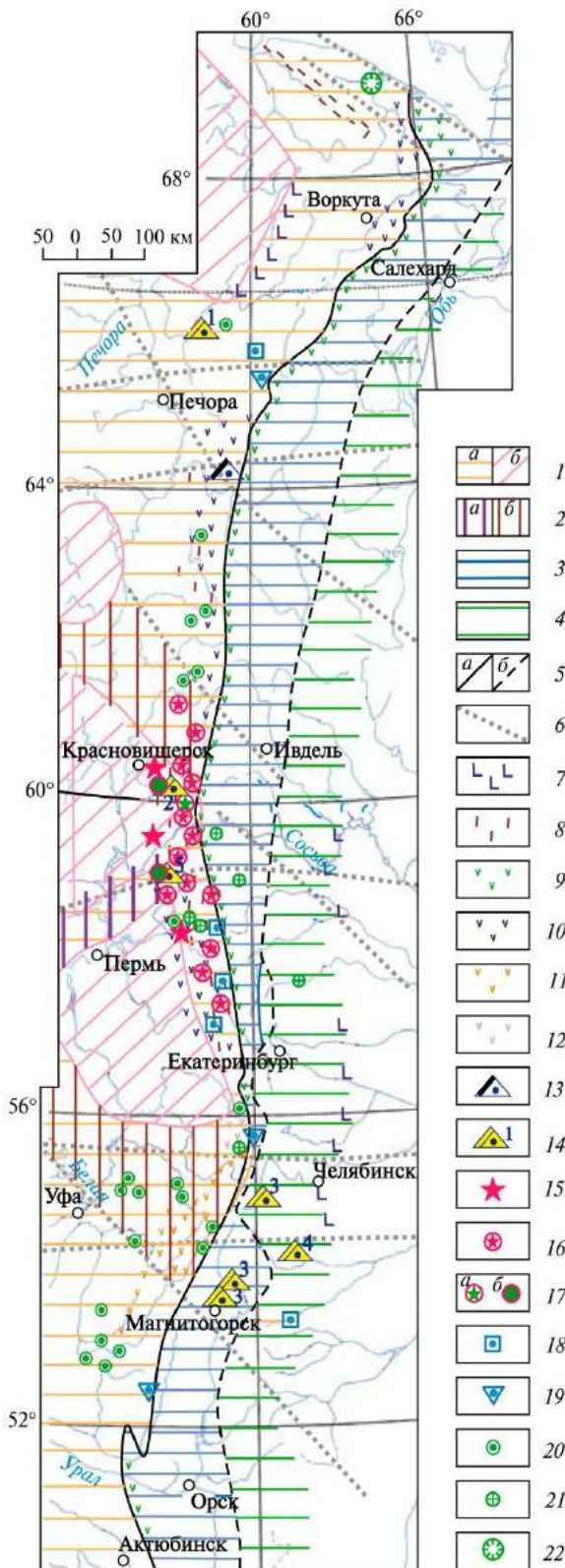


Рис. 1. Схема алмазности Урала [Геология..., 2011]. 1 — области с архейско-раннепротерозойским гранито-гнейсовым фундаментом с глубиной залегания: а — более 5 км, б — 3–5 км; 2 — рифтовые структуры: а — раннего протерозоя, б — раннего рифея; 3 — области палеозойского меланократового с фрагментами гранито-гнейсового фундамента; 4 — области с гранито-гнейсовым фундаментом; 5 — границы мегазон: а — Западно-Уральской и Тагило-Магнитогорской (Главный Уральский надвиг), б — Тагило-Магнитогорской и Восточно-Уральской; 6 — поперечные разломы (наиболее значимые); 7–14 — магматические комплексы рифтогенного режима: 7–12 — базальтовые и трахибазальтовые (7 — раннего триаса, 8 — девона — раннего карбона, 9 — позднего кембрия — ордовика, 10 — позднего рифея — венда, 11 — среднего рифея, 12 — раннего рифея), 13 — кимберлитовые — хартесский комплекс (среднего палеозоя?), 14 — лампроитоподобные — мезозойско-кайнозойские комплексы (1 — шарьюский, 2 — красновишерский, 3 — колымбаевский, 4 — санарский, 5 —); 15–22 — алмазные объекты: 15 — месторождения алмазов в аллювии, 16 — проявления алмазов в аллювии, 17 — проявления алмазов в лампроитоподобных туффизитах, 18 — находки алмазов в терригенных толщах различного возраста, 19 — находки алмазов в метаморфических породах, 20 — единичные находки алмазов в аллювии, 21 — единичные находки алмазов в магматических породах, 22 — алмазные импактиты

Промышленные россыпи Урала [Россыпи алмазов..., 2007] в генетическом отношении разделяют на две главные группы:

- 1) долинные кайнозойские аллювиальные россыпи (реки Бол. Щугор, Бол. Колчим, Сев. Колчим и Чикман);
- 2) неогеновые россыпи эрозионно-карстовых депрессий (Рассольнинская, Вогульская, Ильявожская депрессии и др.).

В свете работ [Анфилогов и др., 2007; Жуков 1998; 2001, Лукьянова и др., 1997, 2000; Рыбальченко и др., 1997, 2011], вторая группа послужила предметом дискуссий, т.к. часть исследователей стали относить такие источники к коренным месторождениям «туффизитового» генезиса.

Россыпи рек Большой Щугор, Большой и Северный Колчим. Россыпи расположены в Красновишерском районе Пермской области и приурочены к долинам одноименных рек (рисунок 2). По строению, петрографическому и минералогическому составу продуктивных отложений однотипны, т.к. расположены в единой геологической обстановке. Реки Бол. Щугор и Бол. Колчим - левые притоки р. Вишера и р. Северный Колчим берут начало с Полюдовско-Колчимского поднятия, в пределах которого отрабатываются древние промышленные россыпи такатинской свиты девона и неогеновые россыпи эрозионно-карстовых депрессий. Содержание алмазов в россыпях колеблется в широких пределах и иногда достигает 256 мг/м³. Среди террасового комплекса промышленные концентрации алмазов установлены в I-IV и в меньшей степени в V надпойменных террасах. Исходя из повышенной крупности алмазов и высокого содержания целых бесцветных индивидов, их стоимость самая высокая среди промышленных месторождений России [Россыпи алмазов..., 2007].

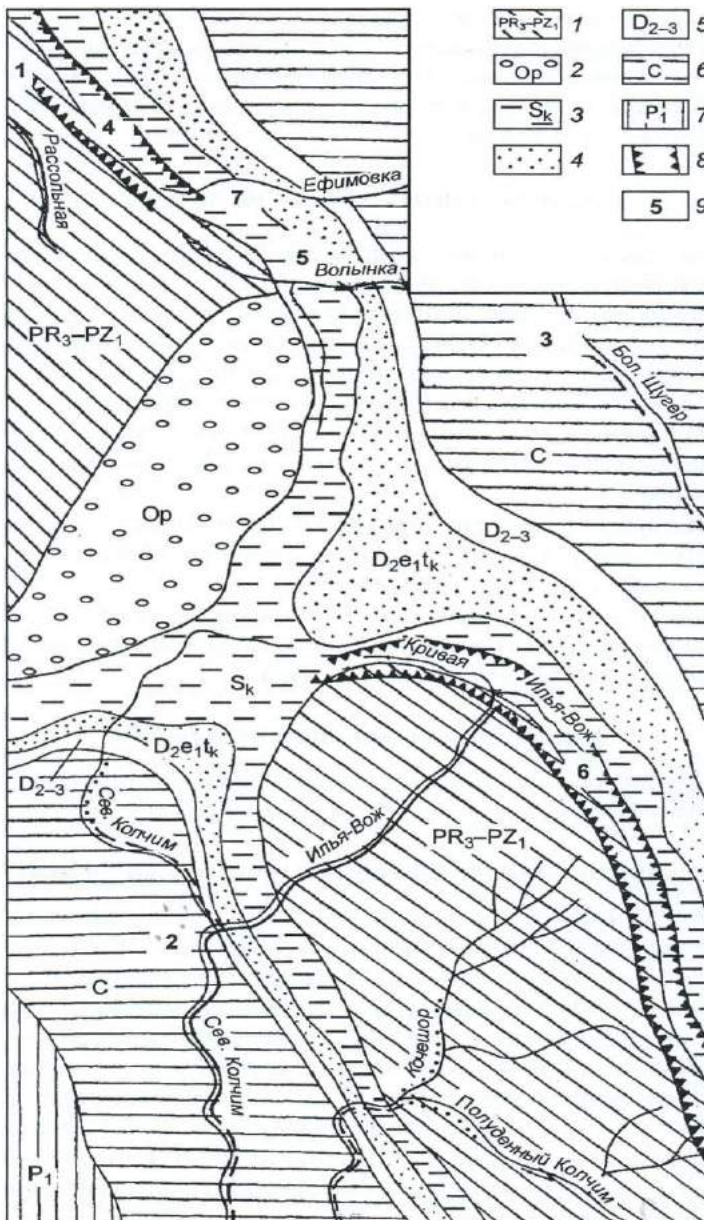


Рис. 2. Схема расположения промышленных россыпей Вишерского алмазоносного района Северного Урала [Россыпи алмазов..., 2007]:

1 - песчаники, алевролиты и аргиллиты чурочной свиты верхнего протерозоя-нижнего палеозоя; 2 - конгломераты и песчаники полудовской свиты ордовика; 3 - доломиты и известняки колчимской свиты силура; 4 - песчаники, гравелиты и конгломераты такатинской свиты среднего девона; 5 - терригенно-карбонатные породы верхнего девона; 6 - известняки, песчаники и алевролиты карбона; 7 - песчаники, гравелиты и известняки нижней перми; 8 - крупные погребенные эрозионно-карстовые депрессии; 9 - промышленные месторождения алмазов: 1 - Больше-Колчимское, 2 - Северо-Колчимское, 3 - Больше-Щугорское, 4 - Рассольнинская депрессия, 5 - Такатинская россыпь Ишковского участка, 6 - Илья-Вожская депрессия, 7 - Вогульская депрессия.

Месторождение Рассольнинская депрессия. Расположено северо-восточнее россыпи Рассольная в эрозионно-карстовой депрессии на вершине левобережного склона долины р. Большой Щугор (рисунок 2). Это месторождение промышленно разрабатывалось и мнения о его генезисе разделяются на 2 группы:

1) Это россыпь, которая сформировалась в долине временного водотока вдоль депрессии на границе закарстованных доломитов колчимской свиты силура с терригенными алмазоносными отложениями базального горизонта такатинской свиты девона. Депрессия древнего мезо-кайнозойского заложения, выполнена главным образом переотложенными продуктами кор химического выветривания неогенового возраста, заполнявшими преимущественно карстовые воронки в

условиях пролювиально-озерного осадконакопления. Россыпь ближнего переотложения, такатинский источник на склонах лога, протяженностью 3 км, четковидной формы, шириной 60-600 м, в среднем 200 м [Россыпи алмазов..., 2007].

2) В Красновишерском районе были обнаружены туффизиты, ксенотуффизиты и песчаные туфы, выполняющие жилы и субпластовые стратиформные тела, которые контролируются зонами разломов и пологих надвигов. Было выделено более двух десятков тел туффизитов. Они установлены среди осадочных пород на нескольких стратиграфических уровнях: в полях развития пород верхнего рифея, венда, нижнего силура, нижнего и верхнего девона и нижнего карбона. Многие тела сопряжены с россыпными месторождениями алмазов. Одно из таких тел залегает в плотике неоген-четвертичной россыпи алмазов «Рассольнинская депрессия». Ранее эти породы относились к песчаникам и седиментационным брекчиям основания колчимской свиты нижнего силура и принимались за промежуточный коллектор. Здесь на основании геологических наблюдений, результатов петрографического и минералогического изучения пород можно считать установленным развитие многофазной магматической эксплозивной деятельности, в результате которой сформировалось геологическое тело, состоящее из аргиллизитов, ксенотуффизитов, туфовых песчаников и др., приуроченных к зоне углового несогласия между крутозалегаящими терригенными породами кочешорской свиты венда и карбонатными породами колчимской свиты силура, а также к зоне нарушенного тектоникой контакта колчимской и вышележащей такатинской свит. Размер субпластового тела по простиранию до 2 км, по падению 300—700 м при мощности несколько десятков метров [Лукьянова и др., 1997].

Таким образом, на Урале существует не решенная проблема россыпей кристаллов алмаза с неустановленным типом коренного источника. Кроме этого, на Урале существует отдельный генетический тип алмазоносных пород, т.н. «туффизиты» и промышленные месторождения, связанные с этими породами.

1.2 Морфология

Ученые занимаются исследованием морфологии кристаллов алмаза уже на протяжении 150 лет. В целом, кристаллы алмаза разделяются на плоскогранные (преимущественно октаэдры), кривогранные (додекаэдрониды, кубониды и др.) и плоскогранно-кривогранные (переходные) формы. Если рассматривать мировые месторождения алмазов, то кривогранные формы преобладают в россыпных месторождениях, а плоскогранные в месторождениях кимберлитового типа. Но существуют и исключения, например, месторождения Архангельской области, Канады [Kriulina et al., 2012; Криулина и др., 2019; Gurney et al., 2004]. В изучении морфологии кристаллов алмаза большую роль играют скульптурные образования на поверхности кристаллов, степень деформации кристаллов алмаза, характер растворения и коррозии. Отсюда возникает большое количество морфологических классификаций [Орлов, 1973; Ферсман, 1955; Кухаренко, 1955; Бартошинский, 1983].

В 1911 году вышла книга А.Е.Ферсмана и В.М. Гольдшмидта «Der Diamant», в которой содержался уникальный материал по кристалломорфологии алмаза: детальное описание и зарисовки, выделено большинство морфологических разновидностей кристаллов алмаза. В дальнейшем, эта работа стала основанием фундаментальной монографии «Кристаллография алмаза» [Ферсман, 1955], где в полной мере рассмотрены вопросы кристаллографии, минералогии и генезиса алмазов. Уже в то время А.Е.Ферсман выделил формы растворения и роста, детально описал деформации кристаллов алмаза по различным кристаллографическим направлениям, изучение кристаллы на гониометре, рассмотрел аспекты травления, растворения и искусственного получения кристаллов алмаза.

Выдающимся исследователем, который внёс огромный вклад в изучение морфологии кристаллов алмаза, является Ю.Л. Орлов (1926 – 1980). Читая его книгу «Минералогия алмаза» [Орлов, 1973], нельзя не поразиться, как один человек мог столько сделать для развития представлений о генезисе и

морфологии кристаллов алмаза. Его классификация алмазов на X разновидностей (V монокристаллических и V поликристаллических) по сей день широко используется исследователями. Уникальность его классификации в том, что внешняя морфология каждой разновидности подкреплена спектроскопическими особенностями и внутренним строением. Интересным и полезным является тот факт, что Ю.Л. Орлов очень много внимания уделил изучению округлых алмазов из россыпей Северо-востока Сибирской платформы.

Алмазы Урала детально исследуются на протяжении целого столетия. Объектом пристального внимания служила морфология этих кристаллов. В результате такие алмазы были выделены в особый «Уральско-бразильский» морфологический тип, для которого характерно подавляющее преобладание округлых додекаэдроидов. Заведующий кафедрой минералогии СПбГУ (с 1964 по 1987 г.г.) А.А. Кухаренко изучил и описал невероятное количество таких кристаллов алмаза, им разработаны новые методы поиска алмазов, сделано большое количество открытий, связанных с алмазами. На обширной коллекции алмазов Уральских россыпных месторождений, А.А. Кухаренко провел гониометрическое описание алмазов с разной кривизной поверхности, выделил типы деформаций таких кристаллов и описал скульптурные образования на поверхностях кривогранных кристаллов алмаза. Выделенные деформации (уплощение, удлинение по осям второго, третьего и четвертого порядков) по количественному соотношению коррелировали по всем Уральским месторождениям. Также им выделена такая морфологическая разновидность, как «октаэдроид» и описаны псевдогемиморфные кристаллы - плоскогранные с одной стороны и растворенные с другой.

По А.А. Кухаренко, додекаэдроид имеет ромбододекаэдрический габитус и соответствует кривогранному ромбододекаэдру с преломленными по короткой диагонали гранями. Кристаллы, имеющие правильную изометричную форму додекаэдрического габитуса, встречаются редко. Как правило, наблюдается в различной степени выраженная деформация габитуса. В своей выдающейся монографии «Алмазы Урала» [Кухаренко, 1955] автор пришел к выводу, что

подавляющее количество кривогранных кристаллов алмаза образуется в процессе частичного растворения плоскогранных кристаллов (рисунок 3), и только один тип возникает в условиях медленного роста. Образование додекаэдров многие другие исследователи также объясняли растворением плоскогранных индивидов [Ферсман, 1955; Орлов, 1973; Moore, Lang, 1974].

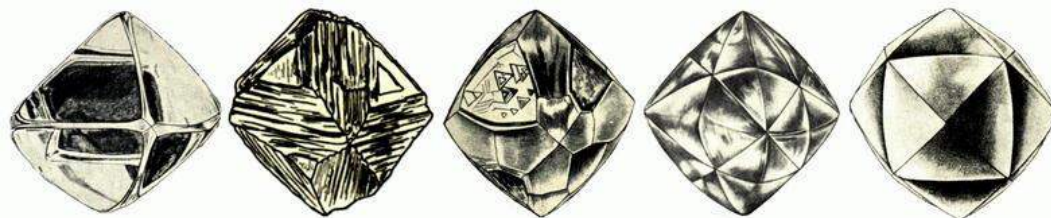


Рис.3. Постепенный переход от плоскогранного октаэдра к кривогранному додекаэдриду по [Кухаренко, 1955].

В настоящее время при исследовании алмазов описание внешней морфологии в большинстве случаев сводится к визуально-микроскопическим наблюдениям. Существует ряд прекрасно иллюстрированных атласов морфологии алмаза, например, «Атлас морфологии алмазов» [Атлас морфологии..., 2001], «Алмазы Тимано-Уральского региона» [Захарченко, Хачатрян, Гречишников, 2006], в которых можно увидеть разнообразие алмазов «Уральского типа».

Помимо визуальных наблюдений морфологии кристаллов при помощи микроскопа, важнейшую роль играют гониометрические исследования. Такие исследования округлых алмазов детально проведены еще А.А. Кухаренко и И.И. Шафрановским, ими составлены таблицы индексов плоских сеток. Но поскольку округлая форма образуется в результате растворения, то гониометрия у округлых алмазов достаточно сложная. Современные гониометрические исследования алмазов Урала проведены В.И. Ракиным [Ракин, 2013]. В его монографии «Морфология алмазов уральского типа» описан авторский метод исследования алмазов на параболическом фотогониометре конструкции А.И. Глазова. Эта методика позволяет получить и интерпретировать интегральную картину световых рефлексов кристаллов (полярный комплекс). Разным видам деструктивных изменений кристаллов (растворение, механическая деградация, травление) соответствуют фотогномограммы с разными узорами. Автором

изучено 2 коллекции алмазов из проявлений и месторождений Вишерского района Урала. Одна из этих коллекций – изученная в данной диссертации коллекция месторождения «Рассольнинская депрессия». Вторая коллекция насчитывала 28 кристаллов. Автором на гномограммах выявлен механический износ ~90% кристаллов, однако отмечено, что степень износа низкая. Также на ~70% кристаллов выявлены признаки травления.

В работах [Khokhryakov, 2000; Хохряков, 2004; Khokhryakov, Palyanov, 2007] представлены результаты экспериментальных исследований по растворению кристаллов алмаза (октаэдров, псевдоромбододекаэдров и кубов) в водосодержащих карбонатных и силикатных расплавах. Авторы установили, что конечной формой растворения всех этих форм является тетрагексаэдроид с определенными параметрами кривизны поверхностей (рисунок 4). Грани октаэдра полностью замещаются округлыми поверхностями уже при степени растворения кристалла 25%, а при дальнейшем растворении просто изменяется кривизна поверхностей. При потере веса 10-15 % ступенчатые псевдоромбододекаэдры приобретают форму округлого тетрагексаэдроида, а при потере веса 45-50 % форма растворения псевдоромбододекаэдра становится близкой к форме растворения октаэдра. При растворении кубических кристаллов, на поверхности граней всегда можно наблюдать множество четырехугольных фигур травления, а в некоторых случаях при интенсивном растворении, на границах блоков образуются глубокие каналы травления, разбивая кристалл. Грани куба замещаются округлыми поверхностями тетрагексаэдроида при сокращении веса кристалла более чем на 50%. Скульптурные особенности на поверхностях кристаллов аналогичны скульптурным особенностям природных растворенных кристаллов. Образование тетрагексаэдроидов может происходить при температурах 1100-1450°C и давлениях 1-5.7 ГПа. Авторами сделан вывод, что растворение кристаллов может происходить как при подъеме алмазов из мантии (при контакте с кимберлитовым и лампроитовым расплавом), так и при нахождении алмазов в мантии.

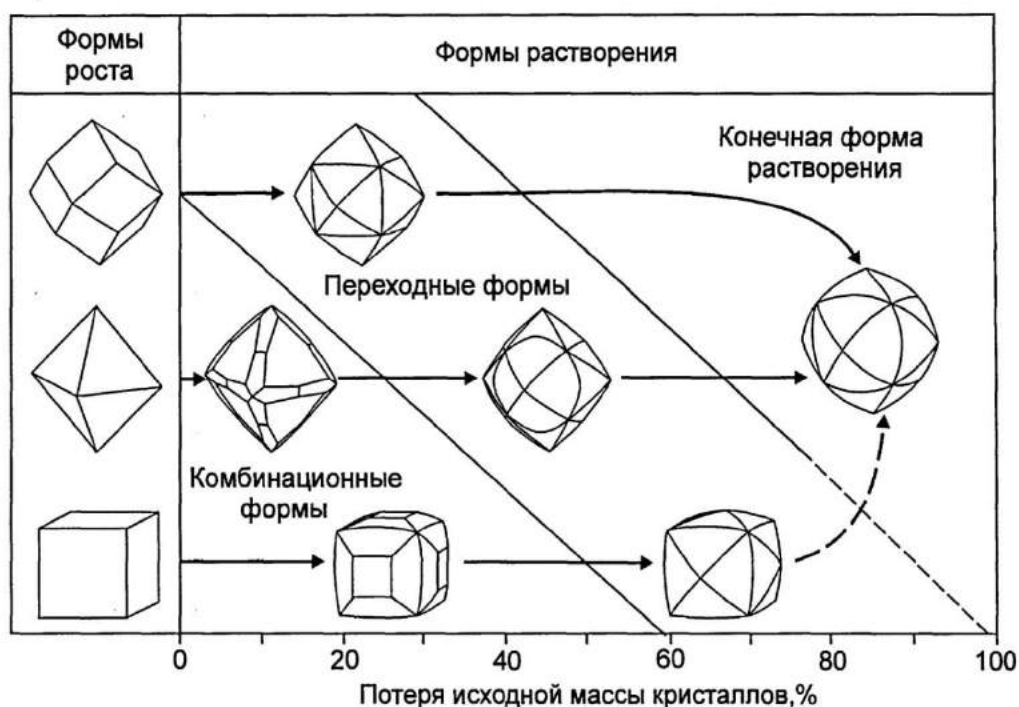


Рис.4. Схема морфологической эволюции кристаллов алмаза различного габитуса при растворении [Хохряков, 2004].

Неотъемлемой частью исследования морфологии округлых алмазов являются скульптуры на поверхности этих кристаллов, которые, как правило, связаны с процессами растворения и травления. В многочисленных экспериментах показано, что при травлении и растворении на поверхности кристаллов образуются треугольные и четырехугольные отрицательные скульптуры. Четырехугольные скульптуры образуются в направлении $[100]$, а треугольные – $[111]$ и развиваются они соответственно на гранях $\{100\}$ и $\{111\}$. Количество, размер и морфология этих углублений зависят от P-T-f(O₂) режима и состава среды [Fedortchouk et al., 2007; Fedortchouk, Canil, 2009; Fedortchouk, 2015]. Треугольные углубления часто связаны с зонами выходов дислокаций на поверхность кристалла [Lang, 1964]. Четырехугольные углубления реже встречаются на поверхности природных алмазов, их так же относят к фигурам травления [Орлов, 1973; Welbourn et al., 1989], и они тоже могут быть связаны с выходом дислокаций [Khokhryakov et al., 2016; Moore, 2009].

Морфологическое описание кристаллов РД коллекции АО «Геокарта-Пермь» ранее проводили Г.И. Шафрановский (2001), Зинчук и Коптиль (2003).

Согласно Зинчуку и Коптилю, среди кристаллов РД (изучен 361 кристалл) доля октаэдров и октаэдроидов 4.8%, скрытослоистых додекаэдроидов 70 %, округлых с шагренью и полосами пластической деформации 18 %, гемиморфных 2 %, кубоидов 0.3%. Типичными для исследованных кристаллов В.И Коптиль считает леденцовую скульптуру, отмечает единичные случаи серповидных трещин и износа «истирания». В алмазах аллювиальных россыпей (коллекции АО «Геокарта-Пермь») Коптиль выделил те же частоты морфологических типов, но отметил повышенную до 20-40% долю кристаллов с истиранием и выкрашиванием ребер. Согласно Шафрановскому (2001), среди кристаллов РД и аллювиальных россыпей 80 % додекаэдроидов, 6 % октаэдроидов, 7 % додекаэдроидов с реликтами граней куба или октаэдра. Г.И. Шафрановский отметил отсутствие на кристаллах РД следов аллювиальной транспортировки. Подробное визуально-микроскопическое изучение коллекции алмазов РД также было проведено в работе [Коротченкова, Чайковский, 2012]. Авторами показано распределение характерных морфологических типов по степени сохранности (при растворении). Также выявлены особенности поверхностей этих кристаллов. Сделан вывод о том, что на изученных алмазах отсутствуют следы механического износа, а фигуры на поверхности образованы в результате взаимодействия кристаллов с агрессивной флюидной средой.

1.3 Внутреннее строение

Существуют два основных механизма роста кристаллов и в частности алмаза – нормальный и тангенциальный [Sunagawa, 1990]. Кристаллы алмаза кубического габитуса растут по нормальному механизму роста с характерной неровной бугорчатой поверхностью, близкой к плоскостям $\{100\}$. Октаэдрические кристаллы растут по тангенциальному механизму с атомно-гладкой поверхностью и преимущественно без дефектов или ступеней. Области кристаллов, которые росли по нормальному механизму, в сечениях имеют волнистую, в пределе – концентрическую зональность, в общем направлении

[100]. Области кристалла, которые росли по тангенциальному механизму имеют чёткую плоско-параллельную зональность в направлении [111]. Плоскогранный рост может происходить путем двумерного зародышеобразования или при помощи дислокационного механизма. Доминирование того или иного механизма роста определяется в основном степенью пересыщения ростовой среды (рисунок 5). Соответственно, кубические алмазы росли при высоких пересыщениях, а октаэдрические при низких [Бескрованов, 2000]. На промежуточной по пересыщению стадии между плоскогранным октаэдрическим и шероховатым кубическим ростом формируются скелетные кристаллы и кристаллы с совместным ростом пирамид граней {111} и {100} [Шафрановский, 1961].

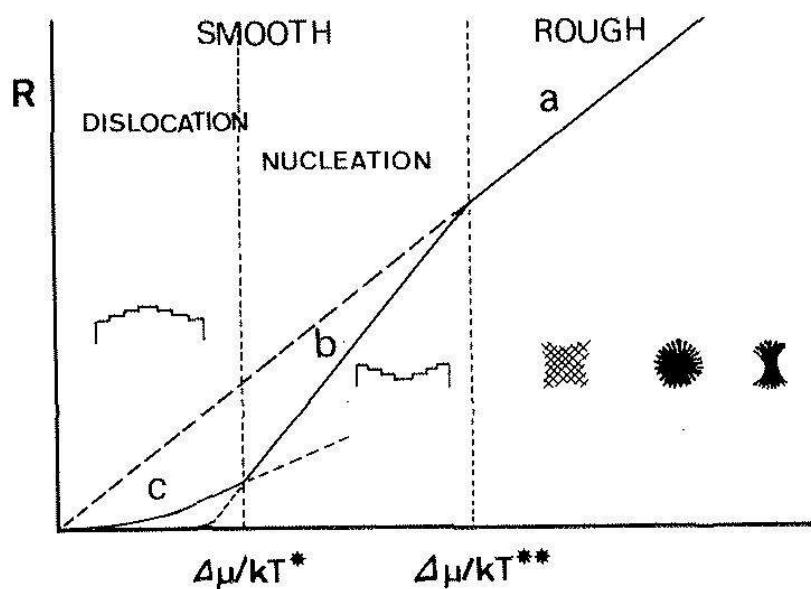


Рис. 5. Диаграмма, иллюстрирующая зависимость морфологии кристаллов алмаза от скорости роста R и пересыщения $\Delta\mu/kT$ [Sunagawa, 1990].

Самой крупной работой по исследованию внутреннего строения кристаллов алмаза является монография В.В. Бескрованова «Онтогения алмаза». В работе исследовано множество кристаллов алмаза из разных регионов (в том числе и Уральские). В кристаллах алмаза автором были выделены три онтогенические области: центральная, промежуточная и периферийная. Каждая область обладает определенными анатомическими особенностями и характерным набором центров, проявляющихся в ИК-поглощении и ФЛ. Эволюция условий образования алмаза в

зависимости от пересыщения, времени и скорости роста по В. В. Бескрованову показана на рисунке 6.

Алмазы, образованные на промежуточном этапе, наиболее широко представлены во всех известных месторождениях, что говорит о наибольшей продуктивности промежуточного этапа. Характерной особенностью их анатомии является проявление зональности часто с чередованием зон растворения и регенерации. Завершение онтогенетического цикла алмазов данного типа может развиваться по трем сценариям (рисунок 6, ж - и).

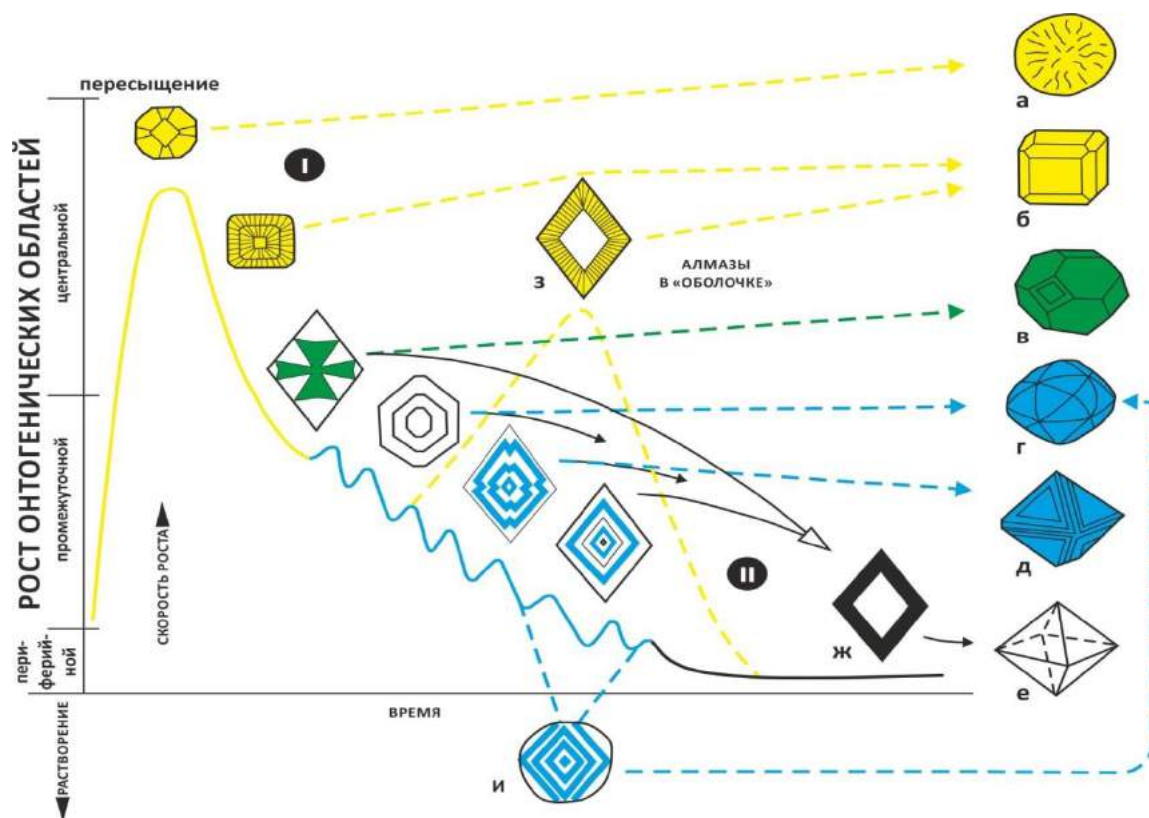


Рис. 6. Кристалломорфологическая эволюция природных алмазов [Бескрованов, 2000]: а – сферокристалл; б – куб с небольшими гранями ромбододекаэдра; в – кубооктаэдр; г – округлая форма; д – грубослоистый, е – острослоистый октаэдр; ж – рост периферийной области; з – регрессивное образование алмазов в оболочке; и – образование округлых кристаллов в результате частичного растворения. I – преимущественно нормальный, II-преимущественно тангенциальный механизмы роста.

В монографии В. В. Бескрованова изучено 6 приполированных пластин из кристаллов алмаза уральских россыпей, некоторые из них входят в состав коллекции АР ФГБУ «ВСЕГЕИ». Также в работе учтены результаты просмотра более 1000 кристаллов ювелирного качества на заводе «Кристалл» (г. Смоленск) с

выявлением особенностей их внутреннего строения при помощи поляризационного микроскопа и ультрафиолетового осветителя по картинам двупреломления и распределения центров ФЛ. Автором сформулирован следующий вывод: «...типоморфными признаками для алмазов из россыпных месторождений Урала являются: а) кривогранные формы кристаллов; б) голубая фотолюминесценция (система N3); в) интенсивная система В2 в ИК-поглощении; г) дополнительные экстрарефлексы типа «шипов» на лауэграммах... Внутренняя морфология уральских алмазов, вероятно, не содержит периферийной области» (рисунок 7).

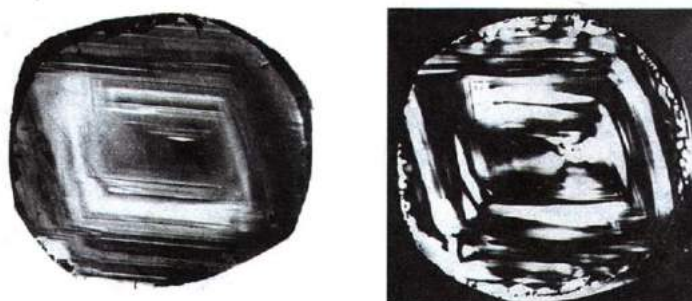


Рис.7. Алмазная пластина 16572, вырезанная по (110) из додекаэдроида деструктивного измененного семейства с октаэдрической зональностью (россыпи Урала). а – поглощение УФ-света; б – двупреломление [Бескрованов, 2000].

В целом, в литературных источниках очень мало работ по исследованию внутреннего строения алмазов Урала. Среди таких работ необходимо отметить работы Е. Н. Смирновой и [Kaminsky, Khachatryan, 2004]. В работе [Смирнова, 1995] приведены типы внутреннего строения алмазов I-IV разновидности с пирамидами роста граней $\{100\}$ на основании изучения алмазов из месторождений России (в частности алмазов Урала). Исследование анатомии 22 уральских додекаэдроидов, приведенное в атласе [Захарченко, Хачатрян, Гречишников, 2006], показало их преимущественно октаэдрическую зональность.

Работы последних десятилетий по исследованию анатомии [Бескрованов, 2000; Davies 1999; Thomson et al., 2014] и высокотемпературным экспериментам по растворению алмаза доказывают, что большинство округлых кристаллов подвергалось растворению. Однако особенности анатомии некоторых кристаллов,

визуализируемые в катодолюминесценции [Harte et al., 1999; Wright 2003; Gaillou et al., 2012] свидетельствуют о возможности ростовой природы округлых форм на отдельных этапах образования кристаллов, которые очень редко проявляются в их морфологии.

Исходя из выше сказанного, можно увидеть, что онтогенез алмазов Урала изучена гораздо слабее, чем их внешняя морфология. Основой изучения генезиса округлых алмазов является исследование анатомии этих алмазов на плоско-параллельных полированных пластинах, т.к. в таком виде становится видна форма роста и ростовая история алмаза, а также появляется возможность установить взаимоотношения скульптур на поверхности кристаллов и их внутреннего строения. Имеющиеся на сегодняшний день литературные данные говорят о том, что большинство округлых кристаллов обнаруживают октаэдрическую зональность во внутреннем строении.

1.4 Спектроскопические особенности

Одни из первых комплексных обобщающих работ по исследованию алмазов из разных регионов мира и в частности Урала методом ИК-спектроскопии это серия публикаций [Kaminsky, Khachatryan, 2001; Khachatryan, Kaminsky, 2003; Kaminsky, Khachatryan, 2004; Хачатрян и др., 2004]. В работах исследованы кристаллы Красновишерского (32 шт.) и Койво-Вижайского (40 шт.) районов Урала. Красновишерские алмазы имеют среднюю $N_{tot} = 858$ ppm, $N_{B1}=30$. А Койво-Вижайские алмазы образуют II популяции: 1) низкоазотные $N_{tot} = 520$ ppm, $N_{B1}=52$; 2) высокоазотные $N_{tot} = 1108$ ppm, $N_{B1}=23$. Выявлено зональное, секториальное и зонально-секториальное строение некоторых Уральских кристаллов и неоднородное распределение в них примесей азота и водорода. Установлено, что алмазы популяции II Среднего Урала близки по параметрам азотных дефектов к алмазам месторождения Ломоносова и Далдыно-Алакитского района Якутии. Алмазы популяции I близки по параметрам азотных дефектов к алмазам района Коромандель (Бразилия).

Самое интересное комплексное исследование [Laiginhas, 2008] включает исследование методом ИК спектроскопии алмазов из промышленной добычи «Уралалмаза» и анализ в них включений. Методом ИК-спектроскопии изучено 93 кристалла и получен широкий диапазон концентраций азота (46-1528 ppm) и доли дефекта V_1 (0-100 %). Встречен один безазотный кристалл. На гистограммах отмечается бимодальное распределение по концентрации азота с максимумами около 100 и 700 ppm. В 72 % кристаллов отмечается полоса 3107 cm^{-1} . Возраст алмазов 1.3 Ga определен по Re-Os соотношению в сульфидных включениях и установлена температура алмазообразования по минеральным геотермометрам в диапазоне 1050—1300 °C, этот диапазон получен также по равновесным изотермам трансформации азотных дефектов.

В работе [Fedorova et al., 2013] приведены результаты исследования ИК – поглощения 100 алмазов из коллекций AP и PД, некоторые из которых изучены в данной диссертации. Авторами выделено две популяции алмазов: 1) $N_A < 350$ ppm, $N_{V1} \approx 20-40$; 2) $N_A = 350-800$ ppm, $N_{V1} \approx 40-60$. Алмазы второй популяции составляют большинство, что совпадает и с исследованиями [Laiginhas, 2008]. Необходимо отметить, что в данной работе алмазы AP и PД изучены как одна общая выборка, что не позволяет увидеть отличий между этими двумя источниками (типами месторождений). Изучение характеристик ИК-поглощения алмазов Урала также приводится в работах [Лютюев и др., 2012; Васильев и др., 2013].

Исследования люминесценции алмазов Урала приведены в работах [Гомон, 1960; Исаенко, 2016]. В последней работе изучено 14 кристаллов. Во всех кристаллах зарегистрирована система N3, в 20% кристаллов зарегистрирована системы N3, в 7% кристаллов система N4, в одном кристалле отмечена линия 490 нм, S1-системы не обнаружено. Люминесценция ювелирных коричневых алмазов Урала описана в работе [Титков и др., 2010]. В таких кристаллах отмечены системы N3, N3 и полоса 491 нм. Также встречены полоса 550 нм, центр N4 и узкие линии 380, 412, 500, 505 нм. В работе [Алмазы..., 2004] описана люминесценция нескольких кристаллов алмаза Горнозаводского района Урала

(Самаринский Лог), выявлены системы N3, H3, 490 нм, а также широкая полоса с максимумом 700 нм с осложнениями в виде линий 618, 629 и 638 нм.

Выводы по главе 1

Анализ литературных данных по изучению алмазов из Уральских месторождений позволяет сформулировать следующие выводы:

- на Урале на сегодняшний день существует два типа источников алмазов: это аллювиальные россыпи (с неустановленными коренными источниками) и месторождения, сопряженные с алмазоносными флюидно-эксплозивными образованиями;

- кристалломорфология алмазов Урала изучена наиболее подробно, габитус подавляющего большинства кристаллов сформирован в результате процессов растворения;

- внутреннее строение алмазов Урала изучено очень слабо, имеющиеся данные говорят о преимущественно октаэдрической зональности во внутреннем строении растворенных кристаллов;

- имеющиеся данные по ИК-спектроскопии (особенности проявления азотных дефектов) алмазов Урала говорят о наличии двух популяций алмазов в этом регионе;

- фотолюминесценция алмазов Урала изучена фрагментарно и недостаточно.

Исходя из этих выводов, автором сформированы основные направления для проведения исследований:

1) Проведение комплексного сравнительного анализа алмазов из аллювиальных россыпей и из месторождений, сопряженных с «туффизитами», современными спектроскопическими методами:

2) Изучение внутреннего строения и дефектно-примесного состава различных морфогенетических групп алмазов месторождений западного Приуралья;

3) Сопоставление кристаллов алмаза месторождений западного Приуралья с кристаллами из других месторождений мира.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Выполнение работ по направлениям, сформированным в главе 1, возможно с помощью исследования представительных коллекций алмазов и применения комплекса современных высокоразрешающих спектроскопических методов:

а) анализ морфологии кристаллов алмаза, сравнение по коллекциям, фотофиксация – визуально-микроскопический метод;

б) исследование особенностей проявления азотных дефектов в кристаллах каждой коллекции, сравнительный анализ данных – метод ИК-спектроскопии;

в) исследование центров свечения в кристаллах алмаза каждой коллекции, их статистическое распределение – метод фотолюминесценции;

г) детальная высокоразрешающая визуализация внутреннего строения на целых кристаллах и пластинах – метод монохромной катодолюминесценции;

д) визуализация внутреннего строения как результат неоднородного распределения центров ФЛ по кристаллу/пластине - метод фотолюминесценции;

е) изучения неоднородности распределение окраски, микровключений и пластической деформации по зонам и секторам кристаллов – оптическая микроскопия;

ж) локальные исследования распределения дефектно-примесных центров в зонах и секторах одного кристалла. Здесь необходимо применение комплексного подхода: сначала визуализация внутреннего строения методами катодолюминесценции, фотолюминесценции и оптической микроскопии, а затем, на основании данных о неоднородности внутреннего строения - проведение ИК; ФЛ - профилирования с помощью современных спектрометров, оснащенных микроскопом;

Дефекты в структуре кристаллов алмаза имеют разную природу происхождения, и проявляются они в различных диапазонах спектра и с помощью различных источников возбуждения [Dischler, 2012]. Они обусловлены особенностями роста или постростовых изменений алмаза, поэтому изучая особенности структуры алмазов, мы можем получать информацию о процессе его

генезиса и дальнейшей «жизни». Все разнообразие дефектов в структуре кристаллов алмаза регистрируется целым комплексом спектроскопических методов: инфракрасной спектрометрии, фотолюминесценции, оптической спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса, рамановской спектроскопии и т.д. Поскольку дефекты так или иначе связаны с процессом роста, то они принимают непосредственное участие в формировании картин внутреннего строения, которые выявляются в оптической микроскопии, аномальном двупреломлении, катодолюминесценции и фотолюминесценции.

2.1 Коллекции алмазов и подготовка образцов

В диссертации приведены результаты исследования и сопоставления более 650 кристаллов алмаза. Первая коллекция - 336 кристаллов алмаза месторождения «Рассольнинская депрессия», добытые в 1995—1999 гг., коллекция ООО «Геокарта-Пермь» (масса кристаллов 0,01-5,15 ст). Вторая коллекция - 144 кристалла из современных аллювиальных россыпей рек Б. Колчим, Б. Щугор Красновишерского района (масса кристаллов 0,01-10,09 ст), а также кристаллы современных аллювиальных отложений рек Вижай (14 шт.) и Усьва (15 шт.) Горнозаводского района, коллекция ФГБУ «ВСЕГЕИ». Третья коллекция - 164 кристалла алмаза из россыпей Анабаро-Оленекского междуречья, добытые в 1960-70-х гг., коллекция музея кафедры минералогии СПбГУ (масса кристаллов 0,01-1,00 ст).

Было изготовлено более 40 плоско-параллельных пластин толщиной 0.4-0.8 мм. Некоторые пластины изготавливались при помощи лазерной распиловки по линии разметки, проведенной через центр кристаллов в направлениях [100], [110]. Далее пластины подвергались полировке на алмазных кругах с алмазным порошком размером 7-10 мкм. Кристаллы малых размеров просто шлифовались с двух сторон до необходимой толщины.

2.2 Визуализация внутреннего строения

Как показано в главе 1, неоднородность внутреннего строения обусловлена разницей физико-химических свойств в разных зонах и пирамидах роста кристаллов алмаза. Чаще всего различия в этих элементах кристалла глазом не уловимы, а выявляются только с помощью специальных физических методов визуализации, таких как катодолюминесценция, фотолюминесценция и оптическая микроскопия. Наблюдение внутреннего строения в большинстве случаев необходимо производить на вырезанных из центральной части кристалла кристаллографически ориентированных плоско-параллельных пластинах, т.к. в таком случае становится видна вся ростовая история данного индивида. Наиболее распространенные направления изготовления пластин это $[110]$ и $[100]$.

Наблюдение катодной люминесценции производилось методом монохромной катодолюминесценции на сканирующем электронном микроскопе CamScan MX2500 S. Визуализация проводилась на кристаллах и плоско-параллельных полированных пластинах, напыленных золотом. Пучок электронов с высокой плотностью возбуждения бомбардирует поверхность образца и проникает на глубину не более нескольких десятков мкм, формируя контрастную картину катодолюминесценции. Поскольку исследуемые кристаллы в значительной степени были подвержены процессам растворения, тонкие ростовые особенности могут выявляться не только на пластинах, но и непосредственно на поверхности этих кристаллов.

Наблюдение контрастных картин фотолюминесценции можно проводить только на пластинах, т.к. иначе поверхность кристалла мешает визуализации и можно видеть лишь цвет свечения кристалла. Преимуществом этого метода является то, что наблюдение картин ФЛ происходит на весь объем пластины/приполированного образца и при этом возможно идентифицировать оптически активные центры. Облучая исследуемый кристалл монохроматическим светом с длиной волны, характерной для определенного дефектного центра, можно увидеть распределение этого центра по кристаллу [Бескрованов, 2000]. ФЛ

возбуждалась мощными полупроводниковыми лазерами 405 и 450 нм, а также УФ-лампой ($\lambda=365$ нм). Использовались светофильтры краевой 450 нм и синий СС4. Поляризационный микроскоп Leica M205 использовался для фотофиксации картин распределения ФЛ.

Поляризационно-оптический метод детально описан и применен для исследования алмазов в работе [Варшавский, 1968]. Этот метод позволяет получить картины аномального двупреломления. Метод основан на том, что кубические кристаллы изотропны, но в реальных кристаллах дефектно-примесные центры понижают симметрию решетки и вызывают появление анизотропии. Наблюдается это при просмотре в скрещенных поляризаторах и выявляемая таким образом неоднородная картина двупреломления напрямую связана с распределением дефектов и примесей. Недостатком является невозможность наблюдения зональности на пластически-деформированных образцах – ввиду высокого двупреломления всего образца, вызванного механической деформацией. Фотофиксация картин аномального двупреломления проводилась на поляризационном микроскопе Leica M205.

Также микроскоп Leica M205 использовался для фотофиксации в тех случаях, когда особенности внутреннего строения можно было зафиксировать в режиме «на отражение» на белом фоне или в проходящем свете, например, неоднородность распределения окраски или микровключений в разных зонах и секторах кристалла.

2.3 ИК-спектроскопия

Существование ИК-излучения впервые отмечено в научной литературе в 1800 г., но только к концу XIX века появились первые исследования веществ в этом диапазоне спектра электромагнитного излучения. ИК-область обычно рассматривают с красного края видимого спектра, примерно с 14000 см^{-1} . ИК-диапазон разделяется на ближний ($14000\text{-}3600\text{ см}^{-1}$), средний ($3600\text{-}300\text{ см}^{-1}$) и дальний ($300\text{-}20\text{ см}^{-1}$) [Смит, 1982]. В зависимости от исследуемого явления

различают спектры излучения, отражения и спектры поглощения. Электромагнитное излучение характеризуется энергией фотона E , измеряемой в электрон-вольтах (эВ) или длиной волны λ в микрометрах (или нанометрах), а для инфракрасного диапазона общепринятой является шкала в волновых числах ν (см^{-1}), равных числу длин волн в одном сантиметре.

Спектры ИК-поглощения для различных веществ представляют собой «отпечатки пальцев», в том смысле, что в ИК-диапазоне отражаются колебательно-вращательные движения молекул, имеющие свой уникальный ИК-спектр. Кроме того, что поглощение характерно для отдельных групп атомов, его интенсивность прямо пропорциональна их концентрации [Смит, 1982].

В ИК-спектроскопии количественный анализ по спектрам основывается на законах светопоглощения. Основным является закон Бугера-Ламберта-Бера, его удобнее применять в логарифмической форме:

$$A = \lg I_0/I, \quad (1)$$

где A – оптическая плотность, I_0 – интенсивность излучения, входящего в исследуемое вещество, I – интенсивность излучения, прошедшего через вещество [Пентин, Вилков, 2009].

Метод ИК-спектрометрии с Фурье-преобразованием был разработан с целью ускорения процесса сканирования. Это достигается за счет применения интерферометра — оптического прибора, который состоит из фиксированного, подвижного зеркал и светоделителя. Поток ИК-излучения от источника делится светоделителем на два пучка, один из них направляется на подвижное зеркало. Отраженный от этого зеркала пучок интерферирует, имея заданную зеркалом разность хода, с пучком, отраженным от фиксированного зеркала. Далее излучение фокусируется линзами на приемнике, проходя через исследуемый образец. Регистрируемая интерферограмма представляет зависимость сигнала от разности хода пучков и является функцией энергии источника, видоизмененной поглощением образца. Фурье-преобразование полученной интерферограммы дает

результатирующий спектр поглощения исследуемого образца [Тарасевич, 2012; Пентин, Вилков, 2009].

Помимо того, что метод ИК-Фурье спектроскопии является экспрессным (время записи спектра занимает обычно не более 1 мин), он обладает рядом иных достоинств при анализе вещества: 1) получаемые спектры представлены в электронной форме, что позволяет заносить их в базу данных, а также математически обрабатывать и автоматически расшифровывать; 2) калибровка прибора осуществляется автоматически с помощью He-Ne лазера; 3) более чувствительные детекторы, чем в традиционных ИК-спектрометрах, что позволяет исследовать значительно меньшие количества вещества. Дополнительное увеличение чувствительности и локальности исследований обеспечивается за счет использования ИК-Фурье микроскопа [Хачатрян и др., 2011].

В алмазе наблюдается собственное двухфононное поглощение в диапазоне $1500-3500 \text{ см}^{-1}$, неизменное для всех кристаллов. Коэффициенты поглощения в этом диапазоне могут быть использованы как внутренний стандарт при исследовании алмазов малых размеров или неправильной формы для вычисления их толщины d , учета отражения, преломления и рассеяния [Природные и синтетические..., 1986].

Наличие дефектов/примесей в структуре алмаза обуславливает локальное понижение симметрии и наличие полос в однофононной области на ИК-спектрах. Основной примесью, входящей в состав многих дефектов кристаллов алмаза, является азот, его присутствие в алмазах было установлено Кайзером и Бондом методом газовой хроматографии и масспектрометрии [Kaizer et. al., 1959]. Азот образует около двух десятков различных центров. Главные азотные дефекты, которые мы можем наблюдать на спектрах это А, В1, С (также сюда можно отнести В2 и N3 центры), они оптически активные, т.е. проявляются в спектрах поглощения или пропускания в оптическом диапазоне спектра [Природные алмазы..., 1997].

В 1934 году Робертсон, Фокс и Мартин предложили по спектрам поглощения в оптическом диапазоне классифицировать алмазы на 2 типа – I и II. К первому типу были отнесены алмазы с примесями, а ко второму – не содержащие примесей. В дальнейшем эта «физическая классификация алмазов» была доработана и более подробно разделена рядом исследователей (Кайзер, Бонд, Кастерс, Клюев, Бокий и др.), и на сегодняшний день она описывает все разнообразие алмазов по наличию в них примесей, регистрируемых на спектрах поглощения в ИК диапазоне [Природные и синтетические..., 1986] (рисунок 8):

тип IIa — безазотные алмазы, на ИК-спектрах наблюдается только решеточное поглощение алмаза;

тип IIb - полупроводниковые алмазы с одиночными атомами бора в структуре алмаза, обуславливающими голубую окраску разной насыщенности, на ИК-спектрах бор выявляется по ряду полос: 1290, 2460, 2802, 2936 см^{-1} , для бора также существуют формулы расчета концентрации [Collins, Williams, 1971; Fisher, 2009; Karna et al., 2013];

тип Ib — алмазы с низкотемпературными C дефектами (одиночные атомы азота). На ИК-спектрах проявляются в виде ряда полос 1345, 1135, 1100 см^{-1} . Такой тип характерен для желтых синтетических алмазов, а среди природных кристаллов для редких желтых кубоидов и оболочек алмазов «в рубашке»;

тип IaA — алмазы с дефектами A (пара атомов азота в позиции замещения), на ИК-спектрах этот дефект характеризуется системой полос 1282, 1215, 1100 и 484 см^{-1} с главным пиком 1282 см^{-1} .

тип IaB — с высокотемпературными дефектами B1 (четыре атома азота в структуре плюс вакансия), на ИК-спектре проявляется в виде системы полос поглощения 1132, 1175, 1100, 1010 и 780 см^{-1} , пик-1175 см^{-1} ;

тип IaAB – смешанный тип, алмазы с A и B1-дефектами.

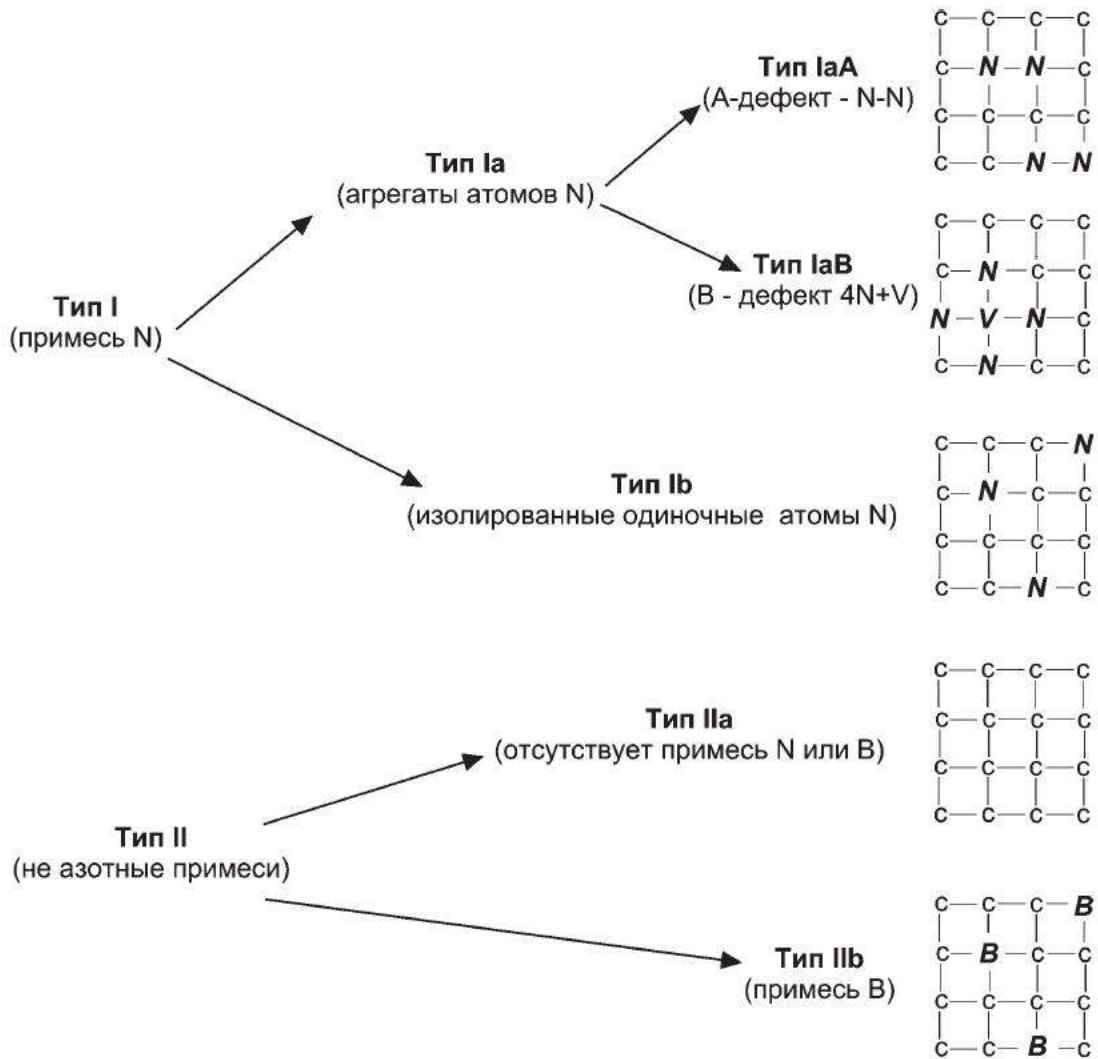


Рис. 8. Схема физической классификации алмазов [Breeding, Shigley, 2009; Исаенко, 2016].

Экспериментально установлено, что азот от одиночных атомов в структуре (C-дефект) агрегируется в пары атомов, находящихся в соседних позициях (A-дефект) при температурах отжига 1500-1900°C (в зависимости от условий эксперимента). Далее пары атомов агрегируются в четыре атома азота в структуре плюс вакансия (B1-дефект) при температурах 2100-2500°C. Дополнительно при отжиге могут образовываться дефекты, состоящие из трех атомов азота и вакансии (N3 дефект). [Dobrinets, Vins, Zaitsev, 2013]. Необходимо отметить, что в природных условиях процессы отжига происходят при более низких температурах, т.к. это компенсируется длительным временным интервалом отжига – он может длиться миллионы лет.

Также часто при формировании В1 дефекта образуются В2 дефекты - двумерные кластеры межзельных атомов углерода («плейтелитс») в плоскости (100) (рисунок 9). В ИК-области дефект В2 проявляется полосами поглощения с максимумами 1370 и 1430 см^{-1} . Главная полоса-1370 см^{-1} [Woods, 1986; Jones et al., 1992; Goss et al., 2003]. При температурах, превышающих 2500 °С «плейтелитс» распадаются с образованием дислокационных петель и воидитов [Dobrinets, Vins, Zaitsev, 2013].

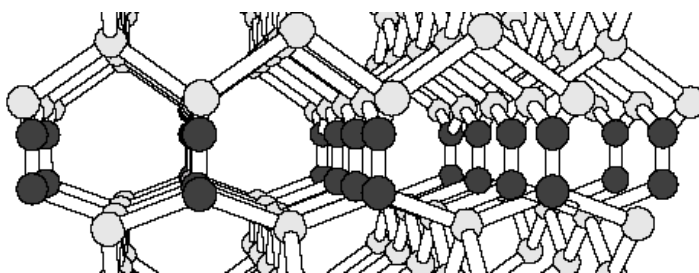


Рис. 9. Фрагмент возможной структуры центра В2. Смещенные атомы-черные кружки [Goss, 2003].

Водород – еще один элемент, присутствующий в структуре большинства природных алмазов. Полоса 3107 см^{-1} на ИК-спектрах является главной, но существует и множество дополнительных линий. Эти линии связываются с валентными деформационными колебаниями С-Н, и на данный момент предположительно расшифрована сложная структура центра 3107 см^{-1} - это тригональный центр N_3VH с тремя атомами азота, одним атомом водорода и вакансией [Goss et al., 2014] (рисунок 10).

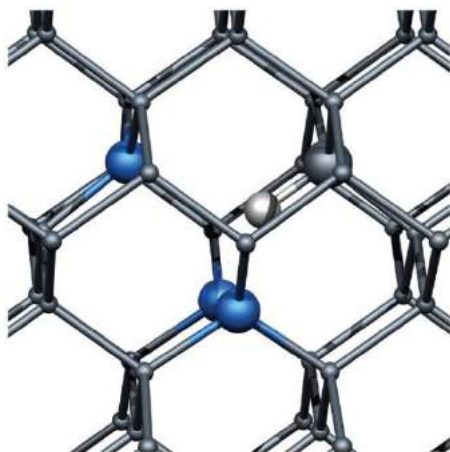


Рис. 10. Модель центра N_3VH , крупным серым показан атом углерода, синим прилегающие к нему атомы азота, белым атом водорода, маленькие серые – атомы углерода в своей стандартной позиции [Goss et al., 2014].

Основы определения концентраций дефектов в алмазах по спектрам поглощения в ИК диапазоне базируются на факте стабильности формы полос поглощения, индуцируемых основными дефектами, установленном экспериментально [Природные и синтетические..., 1986]. Общий контур спектра поглощения алмазов в однофононной области представляет суперпозицию спектров, индуцируемых отдельными дефектами (рисунок 11).

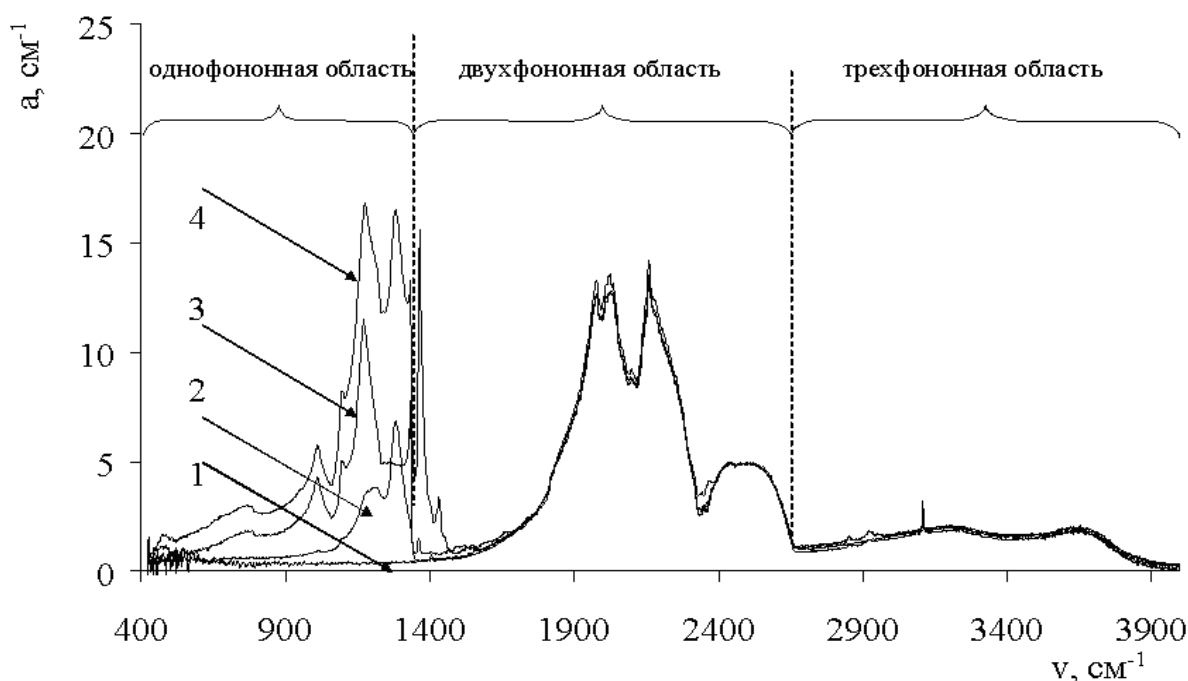


Рис. 11. Спектры ИК-поглощения алмазов различных типов: 1) тип IIa 2) IaA 3) IaB 4) IaAB по [Природные и синтетические..., 1986].

В конце прошлого столетия были установлены коэффициенты пропорциональности для расчета концентраций основных азотных дефектов, проявляющихся на спектрах ИК-поглощения [Boyd et al., 1994; 1995]. Например, в алмазе чистого типа IaA было проведено исследование интенсивности поглощения полосы 1282 cm^{-1} А-дефекта и затем вычисления остаточного давления высвобождающегося азота при сжигании алмаза. Далее эти данные были использованы для вычисления коэффициента в алмазах типа IaB. В результате получены зависимости:

$$N_A = \delta_A \times k_{A1282} = [16,5 \pm 1 \text{ at. ppm/cm}^{-1}] \times k_{1282}, \quad (2)$$

где N_A – концентрация азота в форме А-дефекта, ppm;

δ_A – коэффициент пропорциональности между коэффициентом поглощения и концентрацией азота в форме А-дефекта;

k_{A1282} – значение коэффициента поглощения на частоте 1282 см^{-1} для А-дефекта;

$$N_B = \delta_B \times k_{B1282} = [79,4 \pm 8 \text{ ат. ppm/см}^{-1}] \times k_{1282}, \quad (3)$$

где N_B – концентрация азота в форме В-дефекта, ppm;

δ_B – коэффициент пропорциональности между коэффициентом поглощения и концентрацией азота в форме В-дефекта;

k_{B1282} – значение коэффициента поглощения на частоте 1282 см^{-1} для В-дефекта.

Для расчёта спектров алмаза смешанного IaAB типа Е. В. Соболевым и Ю. А. Ключевым предложено применять разложение суммарного ИК-спектра с обозначением контуров, соответствующих А- и В-системам полос. Г.Б. Бокий и Ю. А. Ключев [Природные и синтетические..., 1986] предлагают формулы для расчёта коэффициентов поглощения 1282 см^{-1} , отвечающего А-дефекту и 1175 см^{-1} , соответствующего В-дефекту:

$$k_{A1282} = 1,2 \times k_{1282} - 0,49 \times k_{1175} \text{ для А-дефекта}, \quad (4)$$

$$k_{B1282} = 1,2 \times k_{1175} - 0,51 \times k_{1282} \text{ для В-дефекта}, \quad (5)$$

где k_{1282} – коэффициент поглощения при волновом числе 1282 см^{-1} ;

k_{1175} – коэффициент поглощения при волновом числе 1175 см^{-1}

Сравнения кристаллов типа IaAB из различных месторождений проводится по анализу распределения доли В1 дефектов и общей концентрации азота [Taylor et al., 1990; Mendelsohn et al., 1995; Mendelsohn et al., 1995; Milledge, 1995], коэффициенту поглощения полосы 3107 см^{-1} [Хачатрян, 2009], коэффициенту поглощения и положению максимума полосы В2 [Богуш, 2004; Богуш и др., 2009].

Метод ИК-спектроскопии принят в качестве основного метода изучения алмазов Урала, т.к. он позволяет количественно определить концентрации структурных примесей, провести локальные исследования кристаллов по зонам роста и далее сравнить полученные данные с алмазами из других регионов.

Спектры ИК-поглощения регистрировались на спектрометре Vertex 70 с микроскопом Hyperion1000 при разрешении 2 см^{-1} , усреднении от 32 до 200 сканов в диапазоне от 600 до 7000 см^{-1} . Спектры оптической плотности нормировали по собственному двухфонному поглощению, концентрацию азота в форме дефектов А (N_A) и В1 (N_{B1}), общую концентрацию (N_{tot}) вычисляли по известным коэффициентам пропорциональности [Boyd et al., 1994, 1995]. Помимо концентрации дефектов А и В1 определяли коэффициент поглощения полосы В2 (α_{B2}) и положение ее максимума (Γ_{B2}), коэффициент поглощения полосы 3107 см^{-1} (α_{3107}), коэффициент поглощения С-дефекта (α_C).

2.4 Фотолюминесценция

Свечение вещества, возникающее при переходе молекул из возбужденного состояния в основное, называют люминесценцией, а если возбуждение происходило за счет поглощения электромагнитного излучения в оптической области, то испускание излучения в процессе релаксации называют фотолюминесценцией. Поскольку наиболее заселенным является основное электронное состояние, то при облучении наблюдаются полосы поглощения, связанные с переходами молекул с этого уровня на колебательные подуровни того или иного возбужденного состояния. В возбужденном состоянии избыток колебательной энергии может теряться в результате межмолекулярных столкновений и других переходов-происходит колебательная релаксация (к.рел) и возвращение в основное состояние. Различают флуоресценцию и фосфоресценцию. Флуоресценция наблюдается при переходе между состояниями, имеющими одинаковую мультиплетность, обычно между синглетными первым возбужденным состоянием и основным $S_1 \rightarrow S_0$ (рисунок 12). Возможные безызлучательные переходы между различными электронными состояниями одной и той же мультиплетности называют внутренней конверсией (вн. к) и обозначают, как любые безызлучательные переходы, волнистой стрелкой $S_2 \rightsquigarrow S_1$. Возможны и безызлучательные переходы между электронными состояниями

разной мультиплетности, называемые интеркомбинационной конверсией (ин. к). Оптические переходы между электронными состояниями разной мультиплетности, обычно нижним возбужденным триплетным и основным синглетным $T_1 \rightarrow S_0$ приводят к явлению фосфоресценции [Пентин, Вилков, 2009].

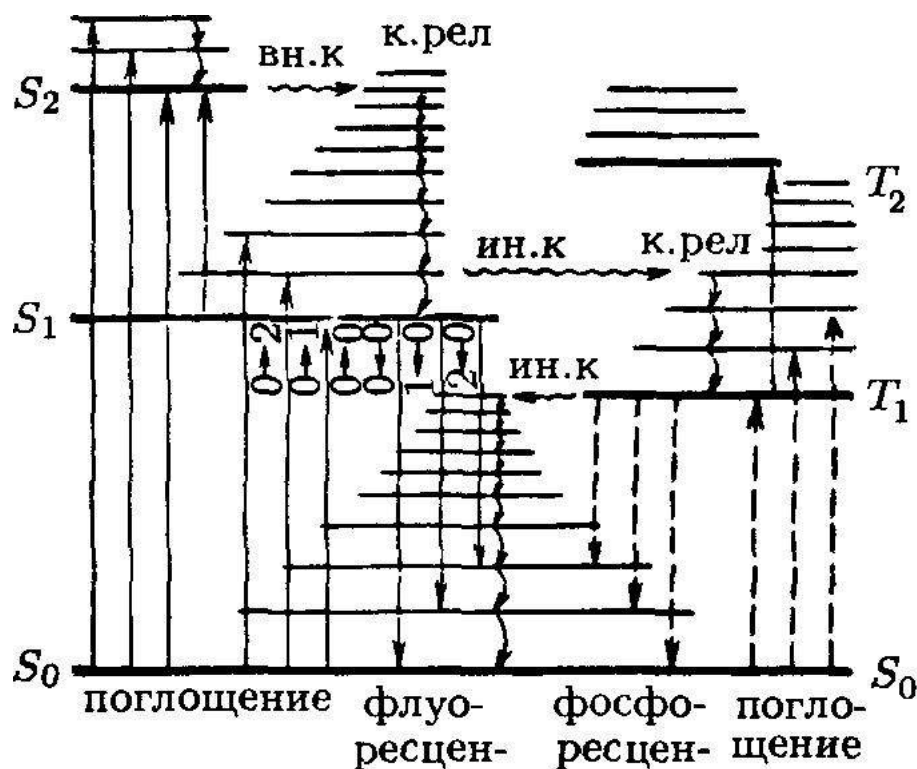


Рис.12. Схема энергетических уровней и переходов между ними для молекул люминесцирующего вещества. Запрещенные по спину переходы с поглощением и фосфоресценцией указаны пунктирными стрелками, а разрешенные (поглощение, флуоресценция) — сплошными стрелками [Пентин, Вилков, 2009].

При исследовании алмазов широко применяется фотолюминесцентная (ФЛ) спектроскопия, с помощью которой выявляется большое количество систем различной природы [Природные алмазы..., 1997; Zaitsev, 2001; Yelisseyev, Kanda, 2007; Dishler, 2012; Dobrinets, Vins, Zaitsev, 2013]. Преимуществом этого метода является большое количество систем люминесценции, высокая чувствительность в выявлении примесных и собственных дефектов кристаллической структуры, а недостатками — качественный характер исследования, сильное взаимодействие дефектов, неоднородное распределение центров люминесценции по объему

кристаллов. ФЛ алмазов исследуется как визуально по цвету свечения, так и с помощью серийных регистрирующих спектрометров.

В результате взаимодействия возбуждающего светового излучения с оптическими электронами дефектного центра алмаза и колебаниями его собственной кристаллической решетки в спектрах свечения появляется электронно-колебательная полоса, спектральные характеристики которой определяются особенностями электронного строения дефекта. Основной особенностью ФЛ алмазов является наличие в спектрах серий полос, связанных с тем или иным дефектом. Важнейшей характеристикой является положение максимума бесфононной линии. Бесфононная линия получила такое название по причине того, что колебания кристаллической решетки не участвуют в процессе ее образования [Геммология..., 2008].

Методом фотолюминесценции диагностируется множество дополнительных дефектно-примесных центров, которые не выявляются с помощью метода ИК-спектроскопии. Наличие ФЛ-систем или же их процентное соотношение по выборкам кристаллов часто могут являться типоморфными признаками для алмазов. Существует ряд основных ФЛ центров, обуславливающих цвет свечения кристаллов алмаза, а также множество дополнительных [Zaitsev, 2001; Dishler, 2012]:

Дефект N3. Самый распространенный ФЛ-центр в природных алмазах, обуславливает голубу ФЛ. Бесфононная линия 415,2 нм. Модель: три замещающих атома азота, образующих треугольник в плоскости (111) плюс вакансия. Парамагнитен.

Дефекты N3 и N4 ответственны за желто-зеленую флюоресценцию алмазов. Они возникают в результате пластической деформации или при облучении (нейтронами или электронами) с последующим отжигом при $T \geq 800^{\circ}\text{C}$.

Дефект N3. Модель: два атома азота и две вакансии, расположенные по разные стороны от атомов азота. Считается производной от A-дефекта. Второй вариант: два одиночные атома азота разделены вакансией. Встречается в любых

азотсодержащих алмазах. В спектре ФЛ проявляется в виде серии полос с главной линией 503,2 нм.

Дефект H4. Модель: два атома азота и две вакансии как у H3-центра, но вакансии здесь расположены с одной стороны от пары атомов азота. Альтернативный вариант: четыре атома азота и две вакансии, в нейтральном зарядовом состоянии. Рассматривается как производный от В1-центра. В спектре ФЛ главная линия – 496,2 нм.

S-центры, как правило, обуславливают желтую ФЛ в алмазах.

Дефект S3 (496,7 нм). Сложный дефект, состоящий из атомов Ni и N. Встречается в природных алмазах кубо-октаэдрического габитуса и в синтетических алмазах. Образуется в результате высокотемпературного отжига.

Дефект S2. Сложный дефект, состоящий из атомов Ni, N и вакансий. Главные линии 523,3; 489,1; 477,6 нм. Встречается как в природных, так и в синтетических алмазах. Образуется в результате высокотемпературного отжига. Парамагнитен.

Дефект S1. Возможная модель: одиночный атом азота и вакансия. Парамагнитен, встречается только при наличии C-дефекта. Характерен для природных алмазов типа Ia+Ib. Главные линии: 503,2; 510,3.

Центр 575 нм. Модели: а) атом азота, смещенный из узла решетки в направлении [100] вблизи вакансии, расположенной в центре тетраэдра; б) ассоциация вакансии с ближайшим атомом азота, в нейтральном зарядовом состоянии NV⁰. Встречается в любых азотсодержащих алмазах. Бесфононная линия 575,5 нм.

Полоса 603,5 нм. Ni-содержащий дефект, встречающийся совместно с полосой 700,5 нм в желтых природных Ni-содержащих алмазах.

Центр 635 нм. Выявлена в оранжево-коричневых кубоидах Анабаро-Оленекского междуречья. Характеризуется бесфононной линией 635,1 нм и широкой полосой фононных повторений с максимумом в области 720 нм.

Центр 637 нм. Комплекс «азот-отрицательно заряженная вакансия». Распространен во всех азотсодержащих алмазах, наиболее интенсивен в природных и синтетических алмазах типа Ib. Бесфононная линия 637,1 нм.

Полоса 640 нм. Связана с примесью Ni. Часто встречается вместе с центром 700.5 нм.

Центр 700.5 нм. Никель-азотный центр. Встречается в Ni-содержащих алмазах типа Ia (желтых, серых, кубо-октаэдрического габитуса).

Дефект GR1. Модель дефекта: изолированная нейтральная вакансия. Образуется при облучении алмаза частицами высокой энергии. Главные линии 744,5 и 741 нм. Не коррелирует с содержанием примеси азота.

Полоса 788 (787) нм. Встречается в желтых алмазах типа Ia и алмазах кубо-октаэдрического облика. Интенсивность пика коррелирует с центром S2, а также характерно присутствие систем N2, N3.

Дублет 884.9 и 883.2 нм. Встречается как в природных, так и синтетических алмазах. Связан с примесью Ni. Общая модель: Ni⁺ в интерстиции, ослабленный в направлении [111]. Исчезает при нагреве свыше 1700 °C.

Полосы 933.4 и 911.4 нм. Редкие системы, отмечены в алмазах типа Ia при низких температурах. Природа не установлена.

Полоса 926 нм. Преимущественно встречается в благородных алмазах типа Ia, но может присутствовать и в природных не благородных. Становится отчетливо виден при высокотемпературном нагреве (около 2000°C).

Спектры ФЛ регистрировались на спектрометре Renishaw In Via при 77 К при возбуждении лазерами 488 и 785 нм, объективы X5, X50 в диапазоне 490—1050 нм, и на модульном спектрофлуориметре Horiba FL3 с двойными монохроматорами возбуждения и регистрации, при комнатной температуре с возбуждением светом ксеноновой лампы мощностью 450 Вт.

2.5 Электронный парамагнитный резонанс

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) позволяет обнаруживать и исследовать активные парамагнитные центры при очень низких концентрациях вещества (10-13 г/моль на образец), не разрушая и не видоизменяя исследуемое вещество. С помощью ЭПР можно быстро и надежно определять валентные состояния парамагнитных примесей и тип химической связи, характерной для данного минерала. ЭПР является практически единственным методом, позволяющим устанавливать наличие и структуру радиационных электронно-дырочных центров в минералах различного генезиса. ЭПР относится к группе явлений, составляющих область физики, называемую радиоспектроскопией. Отличительная особенность указанных явлений состоит в том, что они сопровождаются излучением или поглощением электромагнитной энергии в диапазоне радиочастот [Гончаров, Зорина, Сухаржевский, 1986].

В подавляющем большинстве случаев магнитный момент электронной оболочки обусловлен ее спином (примерно 99 % суммарного магнитного момента), а орбитальный угловой момент дает лишь небольшой вклад. Резонансное поглощение электромагнитной энергии такими системами в постоянном магнитном поле называют электронным спиновым резонансом или электронным парамагнитным резонансом.

Основные характеристики спектров ЭПР:

1) Ширина и форма линии. Ширина линии поглощения является одним из параметров, характеризующим условия поглощения, и определяется разбросом энергетических уровней, занимаемых неспаренными электронами. Она отражает реальные взаимодействия электронов с окружением.

2) Интегральная интенсивность. При регистрации спектра величина эффекта пропорциональна площади под кривой поглощения. Потому правомерно ввести величину интегральной интенсивности, пропорциональной площади под кривой поглощения. Т.о., интегральная интенсивность спектра ЭПР пропорциональна числу парамагнитных частиц в образце, что дает возможность

использовать метод для определения концентрации парамагнитных микропримесей в минералах.

3) g -фактор. Этот параметр определяет положение спектра. При постоянной энергии кванта $h\nu$ величина g -фактора определяет значение напряженности магнитного поля H_0 , при котором наблюдается резонансная линия.

$$g = h\nu / (\beta H_0) = 0.71445\omega / H_0, \quad (6)$$

где $h = 6.6262 \times 10^{-34}$ Дж.с, $\beta = 1.1654 \times 10^{29}$ Дж/(А/м), ω -данная частота кванта в МГц, H_0 -резонансное поле в Э. [Гончаров, Зорина, Сухаржевский, 1986].

С помощью данного метода была исследована только выборка из коллекции Анабаро-Оленекского междуречья. Исследования проводились в «Лаборатории ЭПР-спектроскопии природных соединений» кафедры квантовых магнитных явлений физического факультета СПбГУ и в лаборатории ЭПР Ресурсного Центра СПбГУ «Магнитно-Резонансные методы исследования» под руководством специалиста С.М.Сухаржевского.

Сначала выборка из 21 кристалла алмаза была исследована в произвольной ориентации на модифицированном приборе РЭ 1306/1307 (X-диапазон) с компьютерным управлением при комнатной температуре. Условия эксперимента: мощность $P_{mv} = 1.5$ мВ; модуляция $V_{mod} = 1$ Гс; $\Delta V_{scan} = 120$ Гс, рабочая частота $F_{свч} = 9389,4$ МГц; мощность на приборе $P_{свч} = 20$ Дб; число шагов-4К; время записи-4 минуты, 200 накоплений в точке. Съемка каждого кристалла проводилась 2 раза, второй раз кристалл поворачивался на небольшой угол (около 30°). Дальнейшие детальные исследования 10 кристаллов алмаза проводились на приборе нового поколения ELEXSYSE580 (X-диапазон) фирмы Bruker при комнатной температуре, а также при температурах ниже комнатной. Предварительная ориентировка кристалла проводилась на бинокляре, далее образец нужным кристаллографическим направлением наклеивался на кристаллоносец и помещался в прибор. Вращение образца производилось в одной плоскости на 180° , шаг вращения составлял 10° .

2.6 Спектроскопия поглощения в видимой области

Спектроскопия поглощения в видимой области использовалась для изучения окраски некоторых кристаллов алмаза и распределения дефектно-примесных центров по площади пластин.

Исследование производилось на двухлучевом спектрофотометре UV-2550PC фирмы Shimadzu. Спектры поглощения регистрировались в диапазоне 190-800 нм, при спектральном разрешении 1 нм. Исследование проводилось с диафрагмированием пучка до области 1 мм с конденсором X8.

Выводы по главе 2.

- В работе изучено 3 представительные коллекции алмазов общей численностью 650 кристаллов (40 кристаллов выбрано для изготовления плоско-параллельных пластин);

- визуализацию внутреннего строения кристаллов алмаза лучше всего проводить на пластинах, вырезанных через центр кристалла, с помощью комбинации методов катодолюминесценции и фотолюминесценции;

- ИК-спектроскопия - основной метод исследования кристаллов алмаза, позволяет исследовать закономерности проявления множества азотных дефектов в структуре, вычислять концентрацию азота и температурные условия пребывания алмазов, проводить сравнения по регионам, а также позволяет анализировать дефекты, связанные с водородом;

- ФЛ – более сложный метод исследования, но он позволяет изучать центры свечения в кристаллах алмаза и визуализировать внутреннее строение кристаллов алмаза с помощью распределения этих центров в объеме кристаллов;

- ЭПР - метод исследования тонкой структуры парамагнитных дефектов в кристаллах алмаза.

- спектроскопия поглощения в видимой области – метод изучения центров, обуславливающих окраску кристаллов алмаза.

Применение комплекса рассматриваемых методов при исследовании и сравнении кристаллов алмаза позволит провести всестороннее современное исследование, получить новые данные и восполнить пробелы в исследованиях алмазов западного Приуралья.

ГЛАВА 3. ТИПОМОРФИЗМ АЛМАЗОВ УРАЛЬСКОГО ТИПА

Как показано в главе 1, на Урале существует два типа источников кристаллов алмаза сложного генезиса: современные аллювиальные россыпи и месторождения, связанные с алмазоносными флюидно-эксплозивными образованиями. В данной работе изучаются коллекция алмазов из аллювиальных россыпей Красновишерского района и коллекция алмазов из месторождения «Рассольнинская депрессия» - как два ярчайших представителя этих типов месторождений. Анализ кристаллов из этих источников проводился исследователями, но на данный момент комплексные структурно-минералогические исследования этих кристаллов и сопоставление представительных коллекций алмазов из источников разного типа методами ИК и люминесцентной спектроскопии не проводилось. В связи с этим, автором были изучены и сопоставлены особенности морфологии, ИК-спектроскопии и фотолюминесценции кристаллов алмаза из россыпей Красновишерского района и месторождения «Рассольнинская депрессия». Такой анализ позволяет, во-первых, сравнить эти источники между собой, а во-вторых, провести сравнение алмазов западного Приуралья с алмазами из других регионов России и Мира. Россыпи Анабаро-Оленекского междуречья являются, наверное, самым похожим объектом с россыпями Урала. Поэтому в данной главе приведены также данные исследований кристаллов алмаза из россыпей Анабаро-Оленекского междуречья и приведен сравнительный анализ кристаллов из этих двух регионов.

3.1. Особенности морфологии алмазов Красновишерского района

Кристаллы алмаза из россыпей Красновишерского района. Как и было установлено ранее [Кухаренко, 1955], среди кристаллов преобладают округлые кристаллы «уральского (бразильского)» типа - их в этих источниках около 65 %. Подчиненное количество октаэдрических кристаллов, и что особенно интересно, обнаружено 12 % кристаллов с четырехугольными углублениями на поверхности.

Также встречены единичные кристаллы сложной комбинационной формы. Образцы из Горнозаводского района по морфологическим особенностям близки к кристаллам AP.

Ряд октаэдр-октаэдроида. В коллекции AP встречено 35 кристаллов, в которых в той или иной степени можно зафиксировать признаки октаэдрического огранения. Среди них 5 плоскогранных кристаллов, встречаются сростки, и подавляющее большинство (21 шт.) – это полицентрические октаэдры с грубоступенчатым строением граней. Ступени имеют либо тригональную, либо дитригональную форму. По степени растворения кристаллы заполняют весь ряд от плоскогранного октаэдра к октаэдроида по [Кухаренко, 1955], и далее переходят к додекаэдроидам с реликтами граней октаэдра. Также встречаются неоднородно растворенные кристаллы с разных сторон, т.н. гемиморфные кристаллы. Окраска кристаллов бесцветная, коричневая, желтоватая. Масса кристаллов не превышает 0,4 ст.

На поверхности граней часто присутствуют треугольные фигуры травления, линии скольжения, а на растворенных поверхностях каплевидные бугорки, сноповидная штриховка.

В верхнем ряду на рисунке 13 представлены октаэдрические кристаллы алмаза без значительных следов растворения: плоскогранный кристалл (рис.13, а), октаэдр со ступенчатым строением граней (рис.13, б), с дитригонально-ступенчатым строением граней (рис.13, в), кристалл с грубоступенчатым строением граней (рис.13, г). А в нижнем ряду приведены растворенные аналоги октаэдрических кристаллов: октаэдроида (рис. 13, д), октаэдроида с впадинами в вершинах (рис. 13, е), октаэдроида с блочно-ступенчатым строением граней (рис. 13, ж), сильно растворенный октаэдроида с неровным рельефом, сформировавшимся за счет растворения октаэдрических ступеней (рис. 13, з).

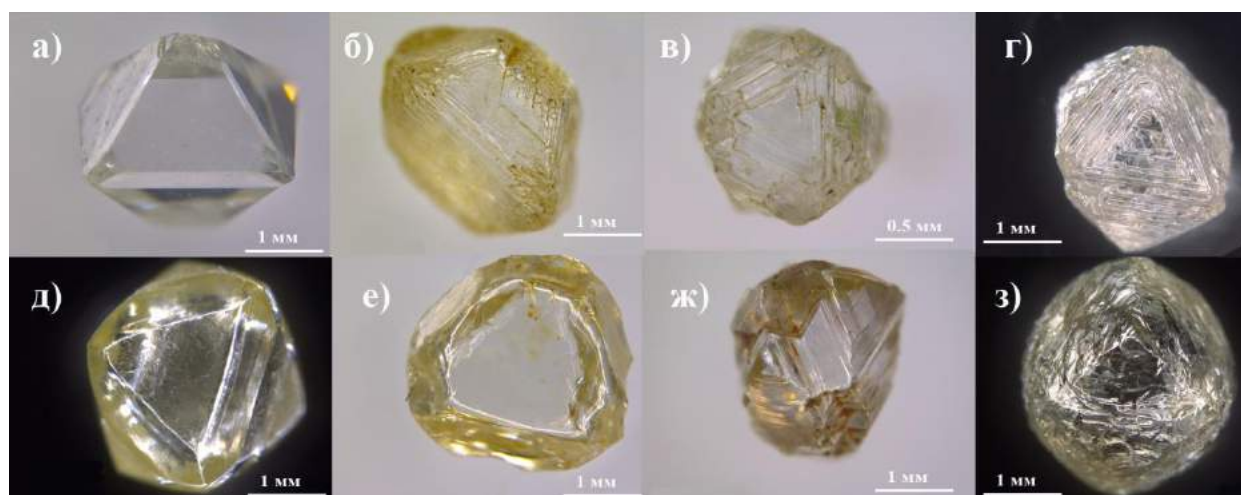


Рис. 13. Морфология кристаллов ряда октаэдр-октаэдройд из россыпей Красновишерского района. Октаэдры: а) плоскогранный, б) со ступенчатым строением граней, в) с дитригонально-ступенчатым строением граней, г) с грубоступенчатым строением граней. Октаэдройды: д) округлый, е) с впадинами в вершинах, ж) с блочно-ступенчатым строением граней, з) с неровным рельефом октаэдрических ступеней.

Додекаэдройды представляют большую часть коллекции - более 70 кристаллов. Это округлые растворенные кристаллы, часто уплощенные/удлиненные по кристаллографическим осям второго и третьего порядков. Окраска кристаллов желтоватая, коричневатая, зеленоватая и бесцветная. Масса кристаллов колеблется в пределах от 0,03 до 1,20 ст.

На рисунке 14 в верхнем ряду представлены додекаэдройды: уплощенный по оси второго порядка (рис.14, а), удлиненный по оси третьего порядка (рис. 14, б), уплощенный по оси третьего порядка (рис.14, в), а также «классические», относительно изометричные додекаэдройды (нижний ряд).

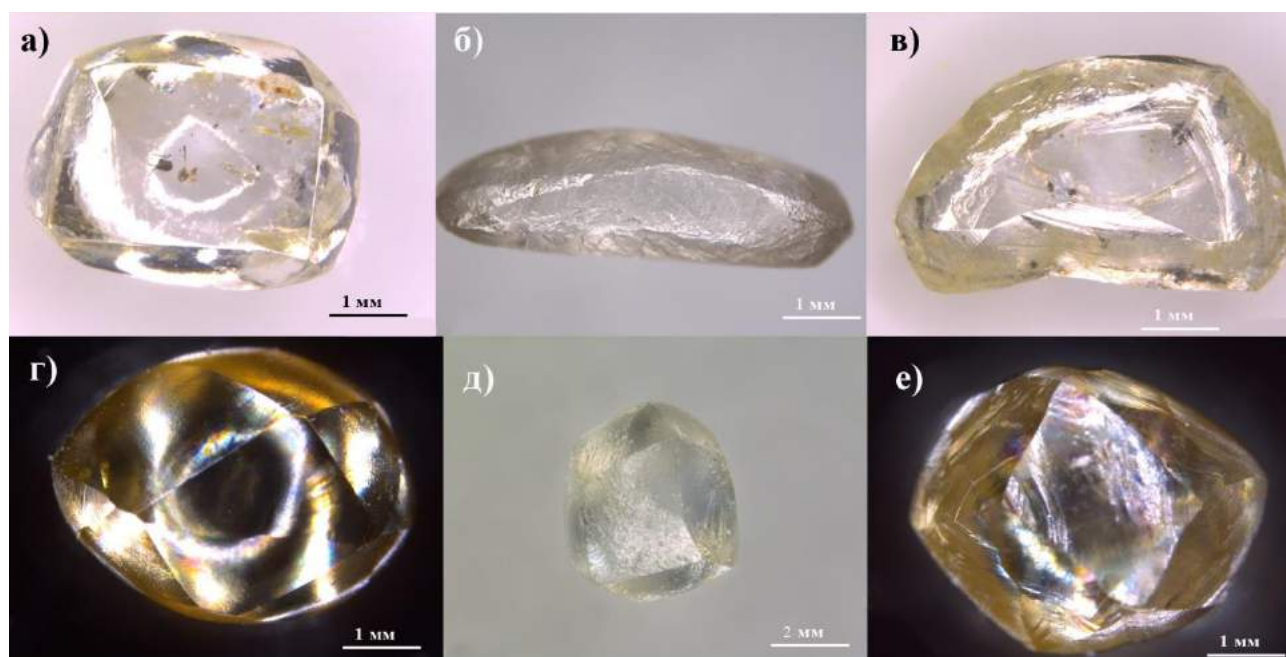


Рис. 14. Додекаэдрониды из россыпей Красновишерского района: а) уплощенный по оси второго порядка, б) удлиненный по оси третьего порядка, в) уплощенный по оси третьего порядка, г, д, е) изометричные.

В многообразии додекаэдронидов имеются отличия: в скульптурах, форме и строении поверхности, в степени деформации этих кристаллов. На одном кристалле с очень выраженной деформационной штриховкой отмечены игольчатые каналы травления по линиям пересечения плоскостей двойникования (каналам Розе). Каналы травления имеют глубину от 0.1 до 0.9 мм, маркируются гексагональными ямками при выходе на поверхность (рисунок 15).

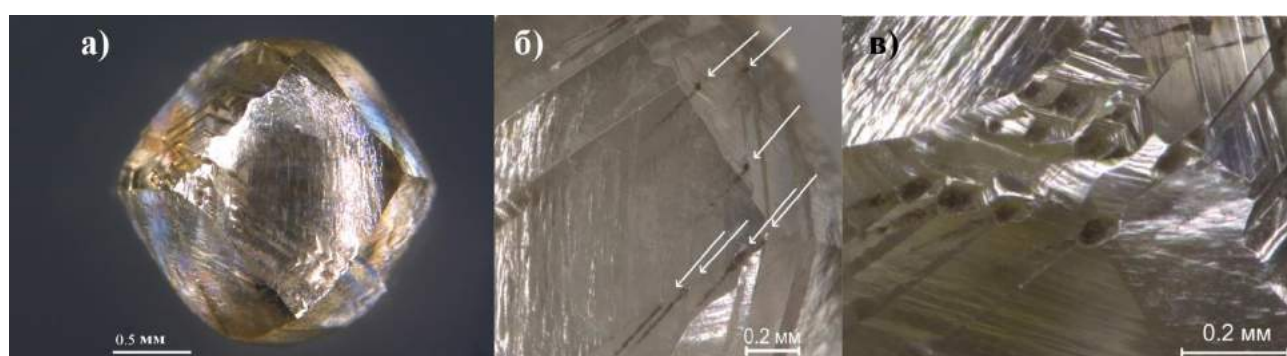


Рис. 15. а) общий вид кристалла 16-658 с развитой деформационной штриховкой; б) каналы травления по линиям пересечения плоскостей скольжения (показаны стрелками); в) гексагональные ямки на выходе каналов травления.

На поверхности додекаэдронидов из коллекции АР отмечаются следующие виды скульптурных образований: леденцовая скульптура, черепитчатая

скульптура, дисковая скульптура, четырехугольные и треугольные фигуры травления, каналы травления. Леденцовая скульптура встречается часто и хорошо проявлена, кристаллы с леденцовой представляют собой «оплавленные» по ребрам индивиды и имеют характерный яркий жирный блеск на ребрах (рисунок 16, а). Черепитчатая скульптура диагностируется по ступенчатой поверхности додекаэдроида, кристалл как будто состоит из множества мелких черепиц, размер и форма которых, вероятно, зависят от внутреннего строения кристалла и характера травления/растворения (рисунок 16, б).

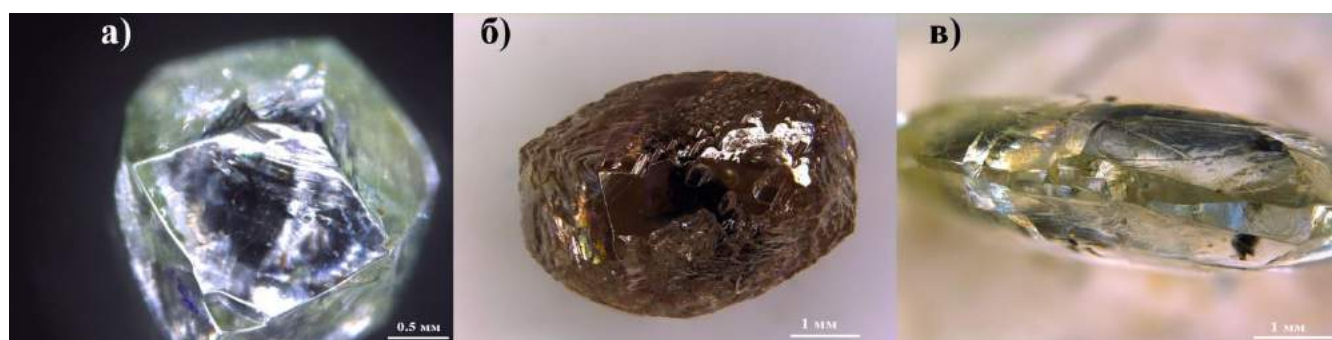


Рис. 16. Виды скульптур на поверхности додекаэдроидов из россыпей Красновишерского района: а) леденцовая, б) черепитчатая, в) дисковая.

Дисковая скульптура представляет собой т.н. «диски» или кольца, распространенные по поверхности кристаллов (рисунок 16, в). Эти диски имеют как положительную форму в рельефе поверхности, так и отрицательную (рисунок 17), различной глубины/высоты. Также они могут иметь абсолютно разную площадь. В кристалле 122-76 в донных частях отрицательных дисков обнаруживается прямолинейная ростовая зональность. Вокруг дисков наблюдается множество маленьких треугольных фигур травления, и интересен тот факт, что эти треугольники распространяются в разные стороны от гранного шва кристалла 122-76 (рис. 17, б). Такое расположение фигур травления говорит о том, что травление происходило уже после полного растворения кристалла.

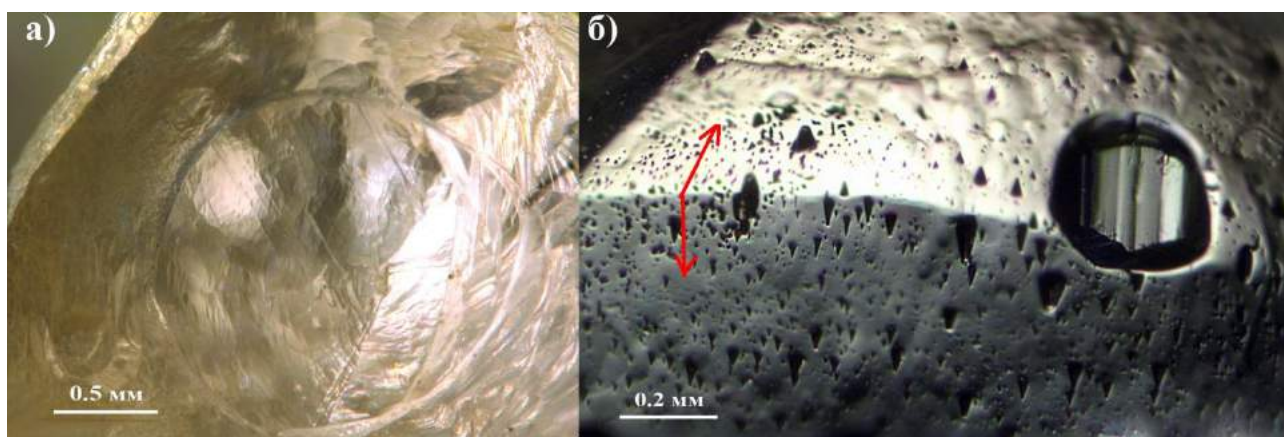


Рис. 17. Фрагменты поверхности кристаллов с дисковой скульптурой: а) положительная форма, б) отрицательная форма (стрелками показано распространение треугольных фигур травления от гранного шва).

На всех кристаллах отмечены каплевидные бугорки, а также часто отмечаются линии скольжения. Вокруг выходов кристаллографических осей во многих кристаллах наблюдается штриховка.

Тетрагексаэдрониды представляют собой сложную и немногочисленную группу, но такие кристаллы являются достаточно редкими среди месторождений Мира. Это кристаллы изначально кубо-октаэдрического облика, впоследствии претерпевшие значительное растворение (рисунок 18). Морфология кристаллов близка к додекаэдроидам, что осложняет их выделение. Как правило, на таких кристаллах наблюдается сонахождение реликтов граней куба и октаэдра, что часто соответствует четырехугольным и треугольным углублениям на местах расположения граней этих простых форм (рис. 18, г, д). По площади распространения преобладают четырехугольные углубления. (рис. 18, а, д, е) Форма кристаллов часто изометричная, напоминает «футбольный мяч» (рис. 18, б, д). Один кристалл не обнаружил на своей поверхности четырехугольных и треугольных углублений, вместо этого наблюдаются впадины на месте реликтов граней куба (рис. 18, б). Окраска кристаллов желтоватая (рис. 18, в), коричневатая (рис. 18, а, б, д), бесцветная (рис. 18, г, е). Все кристаллы прозрачные. Масса кристаллов 0,20-1,39 ст.

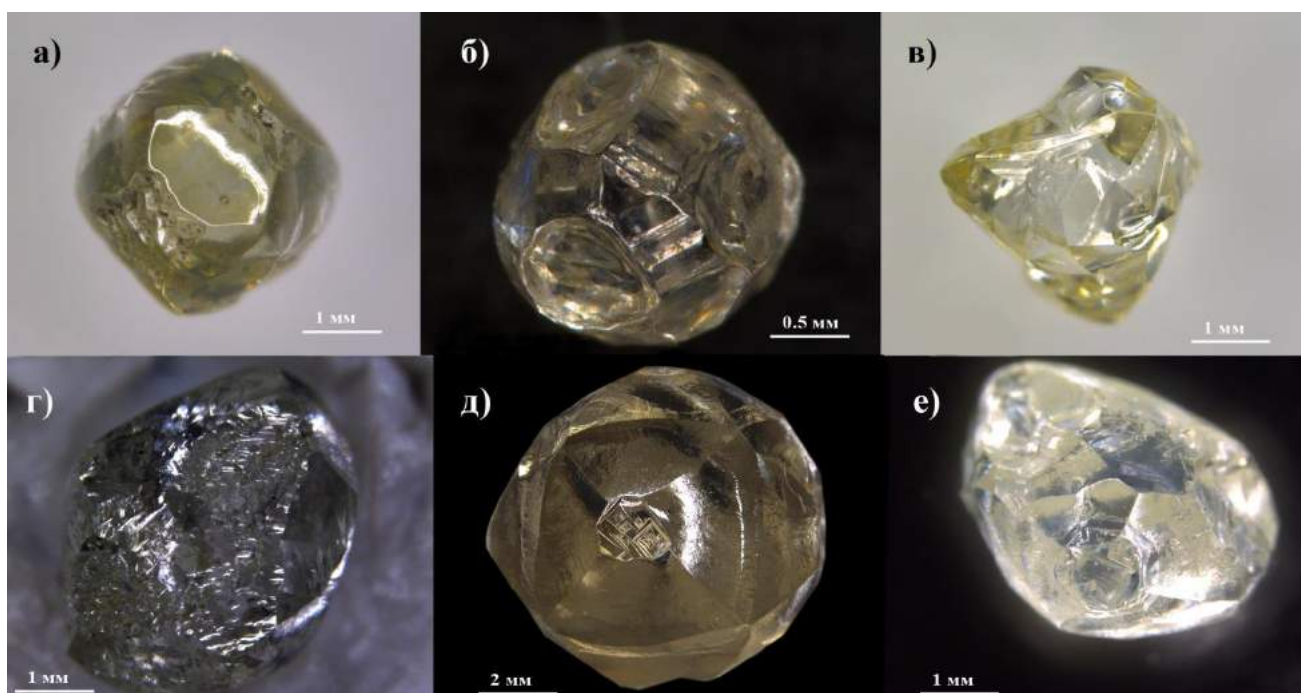


Рис. 18. Тетрагексаэдрониды из россыпей Красновишерского района: а) коричневатый с четырехугольными углублениями, б) с впадинами на месте реликтов граней куба, в) желтоватый с четырехугольными углублениями, г) с сонахождением четырехугольных и треугольных углублений, д) изометричный, е) бесцветный с четырехугольными углублениями.

На поверхности тетрагексаэдронидов помимо четырехугольных и треугольных углублений отмечается сеть ромбических трещин рядом с гранными швами (рисунок 19).

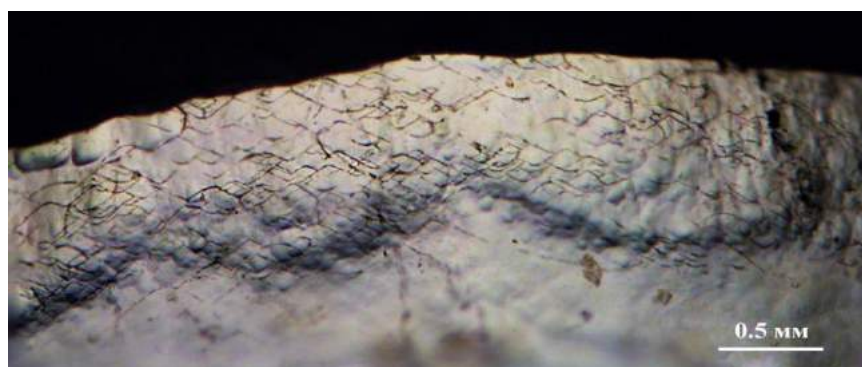


Рис. 19. Узор ромбических трещин на тетрагексаэдрониде рядом с гранным швом.

Кубониды. Как видно на рисунке 20, эта группа представлена кристаллами, имеющими кубический габитус (рис. 20, а, в, г, е), а также значительно растворенными кубами или их фрагментами, имеющими габитус додекаэдрониды (рис. 20, б, д). Кристаллы в разной степени растворены и разной степени сохранности. Как правило, на кубониде наблюдается множество четырехугольных

углублений (рис. 20, в-е). Четырехугольные углубления локализируются на поверхностях, которые не затронуты растворением и являются реликтами ростовых форм. На кривогранных поверхностях такие углубления не встречаются. Некоторые кристаллы прозрачны, а некоторые насыщены микровключениями. Окраска желтая, серая, коричневая. Масса кристаллов 0,20-1,03 ст.

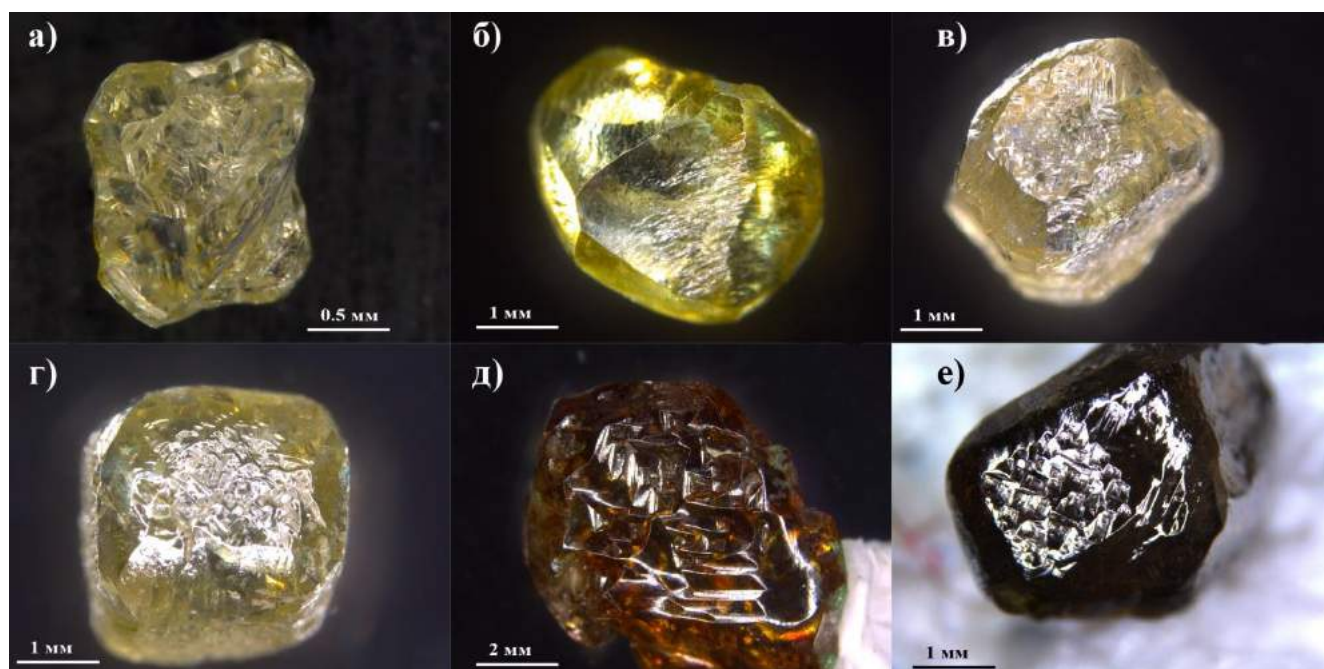


Рис. 20. Кубоиды из россыпей Красновишерского района: а) кубоид со скошенной вершиной, б) растворенный фрагмент кубоида, в) кубоид, г) кубоид, д) значительно растворенный кубоид с четырехугольными углублениями, е) кубоид.

Группа безазотных кристаллов рассматривается отдельным морфологическим типом (4 шт.). Для них характерен полицентрический рост. При их растворении на поверхности развиваются тетрагональные, разнонаправленные тригональные и гексагональные ямки травления (рисунок 21). Ранее было показано, что при растворении на гранях $\{111\}$ образуются обратноориентированные тригональные ямки [Хохряков и др., 2002]. По-видимому, это справедливо только для октаэдрических кристаллов, а в безазотных индивидах с полицентрическим ростом возможны разнообразные скульптуры растворения, в том числе разнонаправленные тригональные, и как их комбинация — гексагональные ямки.

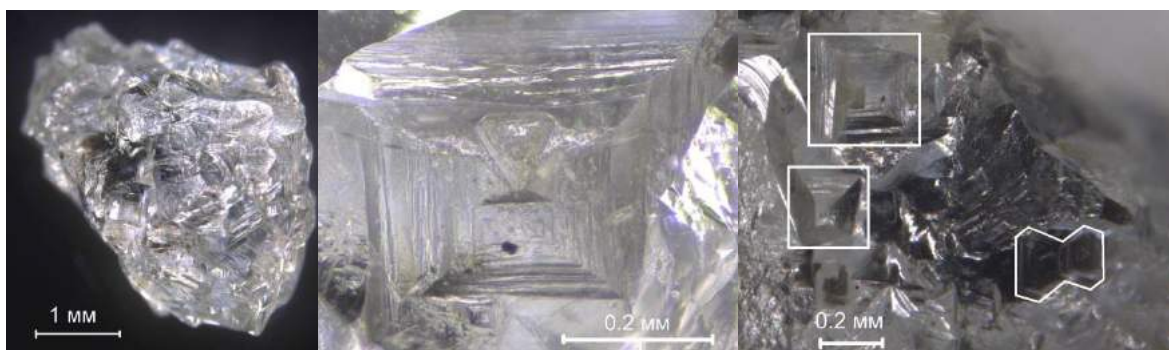


Рис. 21. Общий вид безазотного кристалла 614-66, фрагмент поверхности с тригональной фигурой на стенке тетрагональной ямки и фрагменты поверхности с тетрагональными, гексагональными, разнонаправленными тригональными ямками (их контуры обведены).

При значительном растворении безазотные кристаллы имеют сложную вытянутую форму и напоминают форму «зуба», фигуры травления на таких кристаллах, как правило, уже не проявлены (рисунок 22).

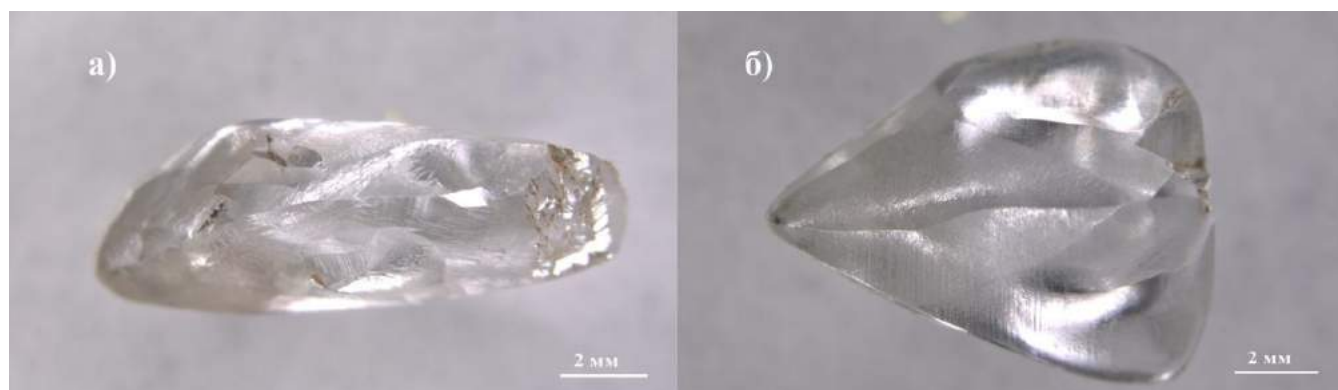


Рис. 22. Сильно растворенные безазотные кристаллы из россыпей Красновишерского района, напоминающие «зуб акулы».

Кристаллы алмаза IV разновидности. Кристаллы имеют темно-зеленую до черного окраску, а также шероховатую поверхность. Обнаружено 2 таких образца (рисунок 23). Один кристалл представляет собой практически идеальный сфероид с шероховатой поверхностью, и его масса составляет 10,09 ст (рис. 23, а). Второй кристалл из аллювиальных отложений реки Щугор имеет массу 0,31 ст и комбинационную форму - наблюдается развитие поверхностей $\{111\}$, $\{100\}$, $\{110\}$ (рис. 23, б). В классификации Ю.Л. Орлова [Орлов, 1973] такие кристаллы относятся к IV разновидности, при этом сказано, что форма кристалла, как правило, комбинационная и в предельном случае может трансформироваться в

сферическую. Отмечено также, что в месторождениях Урала такие кристаллы не наблюдались.

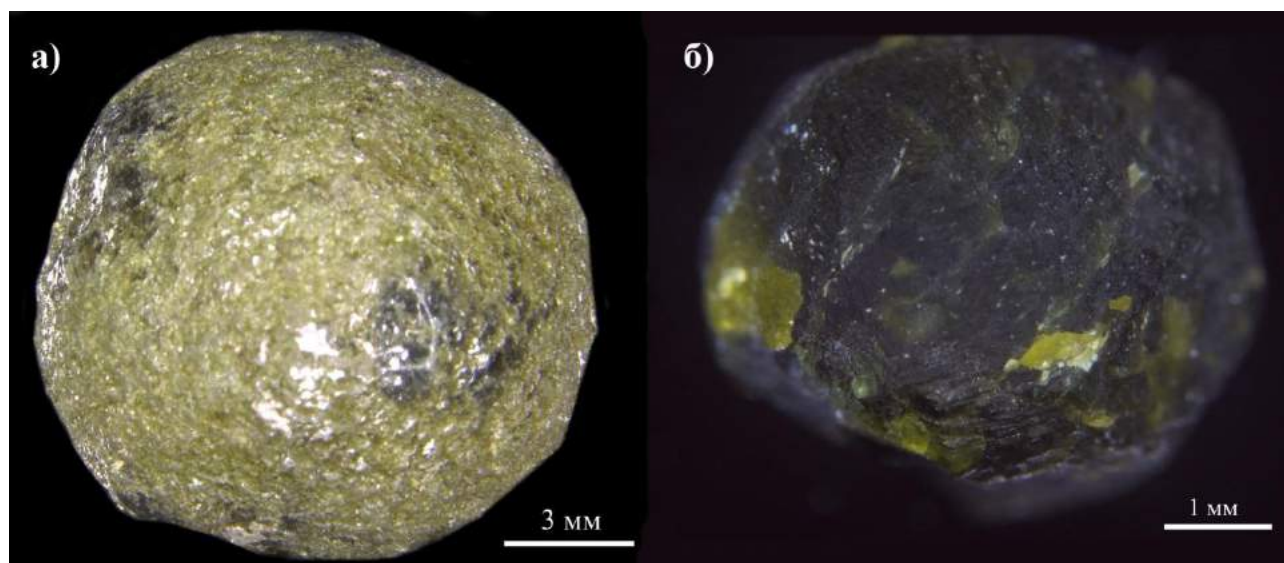


Рис. 23. Кристаллы алмаза IV разновидности по классификации Ю.Л. Орлова из россыпей Красновишерского района.

На алмазах AP встречаются следы механического износа в форме: а) выкрашивания ребер, б) серповидных трещин, в) матировки (рисунок 24).

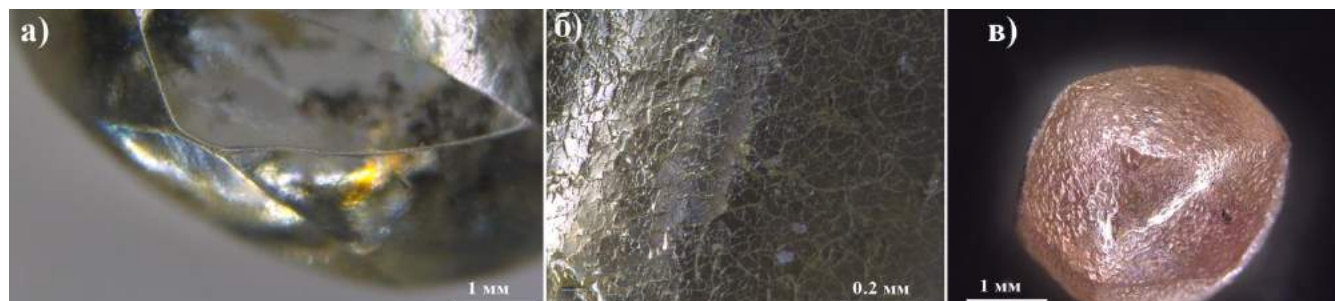


Рис. 24. Следы механического износа на поверхности кристаллов алмаза из россыпей Красновишерского района: а) выкрашивание ребер, б) серповидные трещины, в) матовая поверхность.

Кристаллы алмаза из месторождения «Рассольнинская депрессия». В коллекции РД доля округлых кристаллов достигает 84 %, содержание октаэдров и октаэдроидов около 9 %, обнаружен один кристалл с реликтами граней куба, что соответствует наблюдениям В. И. Коптиля и Г. И. Шафрановского. В целом, кристаллы этой коллекции более однородны по цвету (в основном, это бесцветные кристаллы) и морфологии (нет такого разнообразия форм и разновидностей, как в коллекции AP). Что касается поверхности кристаллов, то

здесь сильнее проявлены признаки агрессивного травления и растворения, а именно каналы и фигуры травления, коррозионная скульптура и желобчатость.

Ряд октаэдр-октаэдровид

В коллекции РД встречено 44 кристалла: октаэдров, октаэдровидов и кристаллов, в которых отмечаются признаки октаэдрического ограничения. Необходимо отметить, что все кристаллы растворены в той или иной степени, нет плоскогранных кристаллов. Полностью преобладают октаэдровиды и встречаются псевдогемиморфные кристаллы. На подавляющем большинстве кристаллов встречаются треугольные фигуры травления, каналы травления и штриховка. Окраска кристаллов бесцветная, иногда встречаются коричневатые индивиды. Масса кристаллов 0,02-0,64 ст.

На рисунке 25 представлены октаэдровиды из коллекции РД: грубоступенчатый с впадинами в вершинах (рис.25, а), с четырехугольными углублениями в вершинах (рис.25, б), с множеством треугольных углублений на гранях и впадинами в нескольких вершинах (рис.25, в), с тонким полицентрическим строением граней (рис.25, г), псевдогемиморфный кристалл – плоскогранный с одной стороны и растворенный с другой (рис.25, д,е).

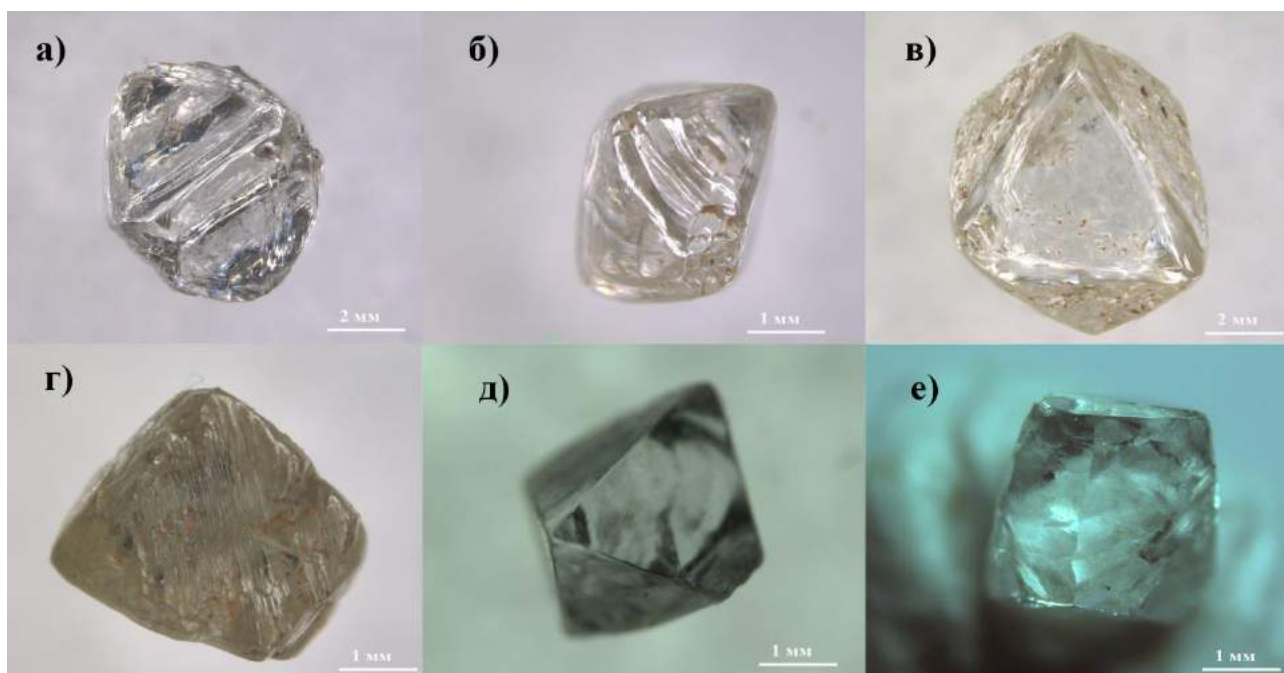


Рис.25. Октаэдровиды из месторождения «Рассольнинская депрессия»: а) грубоступенчатый, б) с четырехугольными углублениями в вершинах, в) с

треугольными углублениями на гранях и впадинами в вершинах, г) с полицентрическим строением граней, д, е) псевдогемиморфный.

Додекаэдрюиды. Суммарное количество додекаэдрюидов составляет 270 шт. Это округлые растворенные кристаллы, часто уплощенные/удлиненные по кристаллографическим осям второго и третьего порядков. Подавляющее большинство кристаллов бесцветные (встречаются коричневатые), масса достигает 5,00 ст. На поверхностях додекаэдрюидов сильно проявлены следы травления и растворения, также отмечено много обломков додекаэдрических кристаллов и кристаллов со сколами

Аналогично коллекции АР, в коллекции РД отмечены те же морфологические разновидности додекаэдрюидов. На рисунке 26 в верхнем ряду представлены додекаэдрюиды: уплощенный по оси второго порядка (рис.26, а), удлиненный по оси третьего порядка (рис. 26, б), уплощенный по оси третьего порядка (рис.26, в), а также «классические», относительно изометричные додекаэдрюиды (рис. 26, нижний ряд).

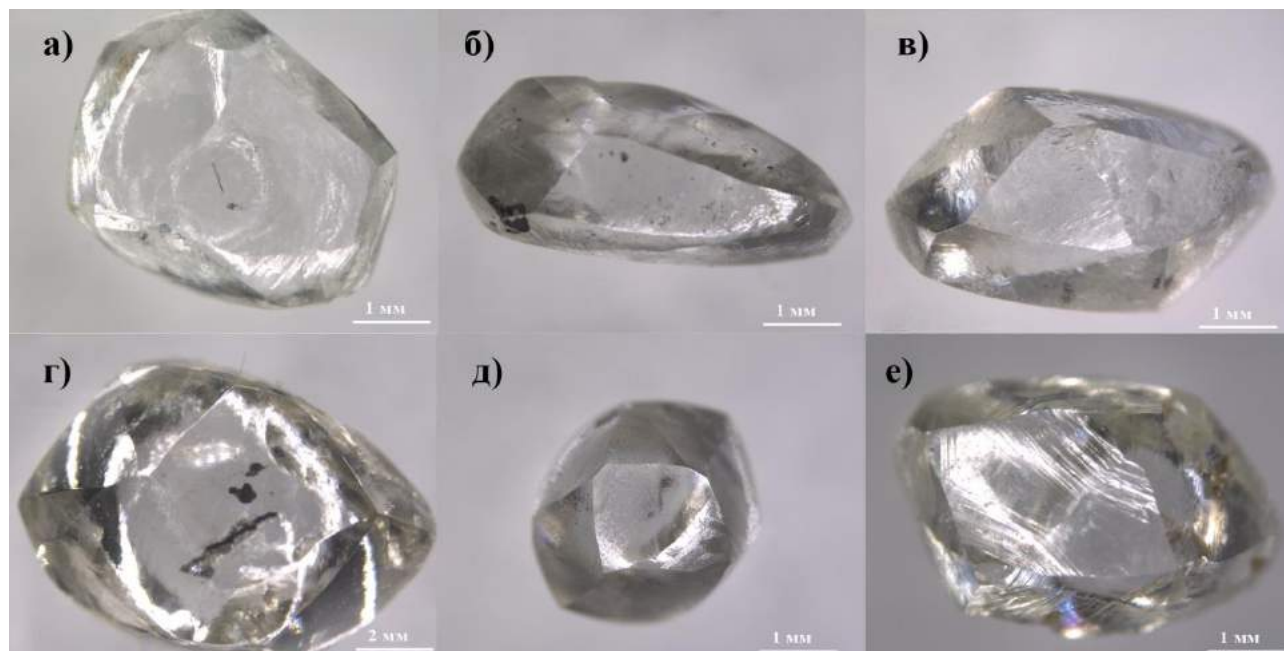


Рис. 26. Додекаэдрюиды из месторождения «Рассольнинская депрессия»: а) уплощенный по оси второго порядка, б) удлиненный по оси третьего порядка, в) уплощенный по оси третьего порядка, г, д, е) изометричные.

Кубоиды. В коллекции РД встречен единственный кристалл кубического габитуса № 20599 массой 0,24 ст (рисунок 27). Кристалл имеет коричневую

окраску, как следствие пластической деформации. Поверхность кубоида ясно выражена с одной стороны и усеяна множеством четырехугольных углублений (рис. 27, а). Другие стороны кристалла не обнаруживает реликтов граней куба, они округлые и пронизаны каналами травления (рис. 27, б).

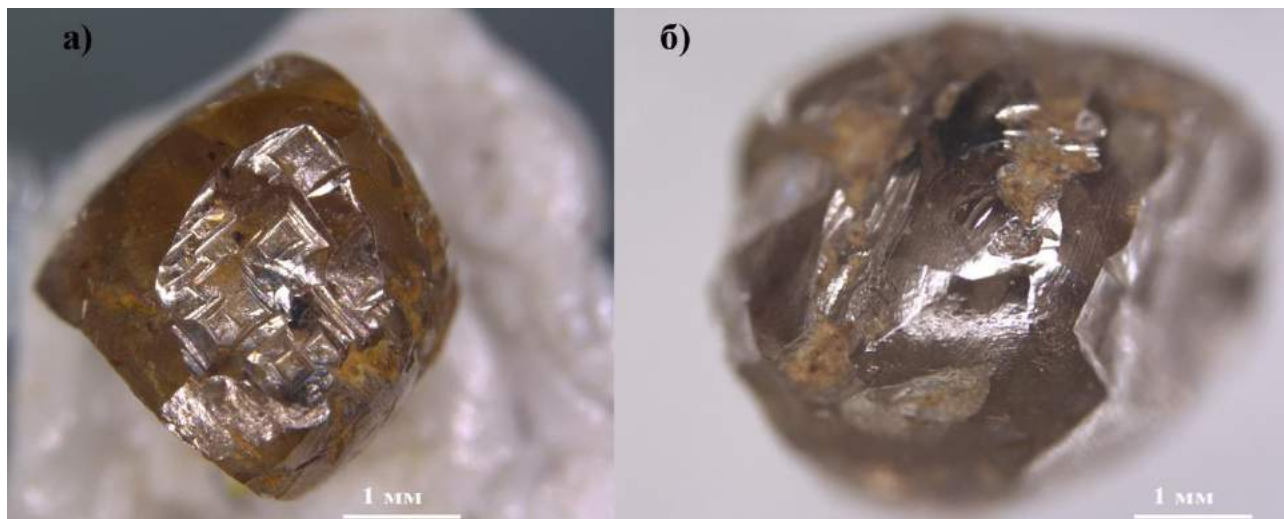


Рис. 27. Единственный кубоид из месторождения «Рассольнинская депрессия»: а) поверхность кубоида с множеством четырехугольных углублений, б) округлая поверхность другой стороны кристалла.

На алмазах РД выкрашивание ребер и матировка не обнаружены, отдельные серповидные трещины отмечены на двух кристаллах. Леденцовая скульптура на алмазах РД встречается реже и выражена слабее. Как показано на рисунке 28, для кристаллов из этого источника характерны следы коррозии (рис. 28, а, б) и травления (рис. 28, в).

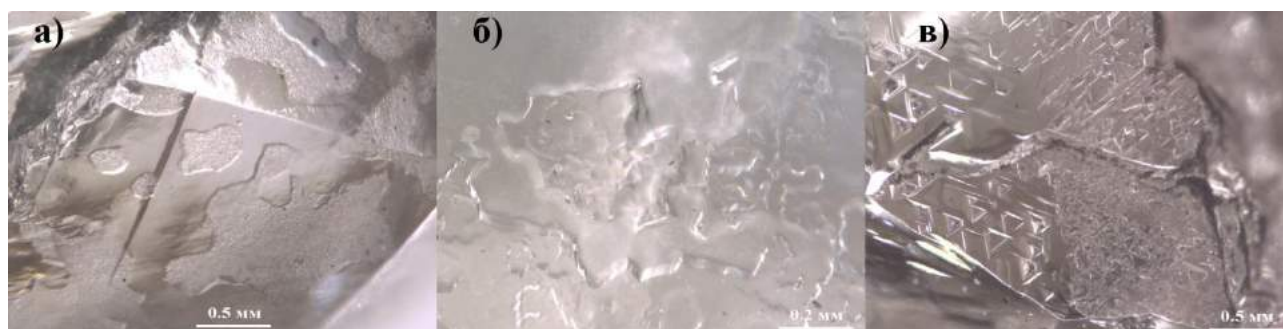


Рис. 28. Следы коррозии (а,б) и травления (в) на кристаллах алмаза из месторождения «Рассольнинская депрессия».

Результаты морфологического описания сведены в таблице 1. В коллекции РД фрагменты кристаллов составляют 6.7 %, в коллекции АР 2 %. Выборка АР

резко отличается высокой долей кубоидов и кристаллов с четырехугольными углублениями, их суммарное количество 12 %. В коллекции AP также 4 % кристаллов редких форм (безазотные индивиды и кристаллы IV разновидности). Пятая часть кристаллов AP имеет серповидные трещины и леденцовую скульптуру, что резко контрастирует с единичными кристаллами с этими особенностями из РД.

Таблица 1.

Морфологические особенности кристаллов алмаза Рассольнинской депрессии и современных аллювиальных россыпей Красновишерского района

Источник	Октаэдры, октаэдровиды, %	Додекаэдровиды, %			Кубоиды, %	Серповидные трещины, %
		Реликты граней октаэдра	Идиоморфные	Реликты граней куба		
Рассольнинская депрессия	9	4	80	0.3	–	1
Аллювиальные россыпи	16	9	57	10	2	20

Таким образом, алмазы аллювиальных россыпей Красновишерского района характеризуются более широким разнообразием морфологических типов кристаллов. Кристаллы AP и РД имеют значительные отличия по степени механического износа и скульптурам на поверхности.

3.2. Особенности ИК-поглощения алмазов Красновишерского района

Распределение кристаллов РД и AP по концентрации азота и доле азота в форме дефектов В1 приведено на рисунке 29. В выборке РД нет безазотных кристаллов типа Па по физической классификации. Также в выборке этого источника не обнаружены кристаллы с предельно низкой или высокой долей азота в форме дефектов В1 — типов IaA и IaB. Основная часть кристаллов располагается в области 30—60 % по степени агрегации и 400—900 ppm по общей концентрации азота. Выборка AP разительно отличается тем, что кристаллы занимают весь диапазон диаграммы и распределены достаточно равномерно.

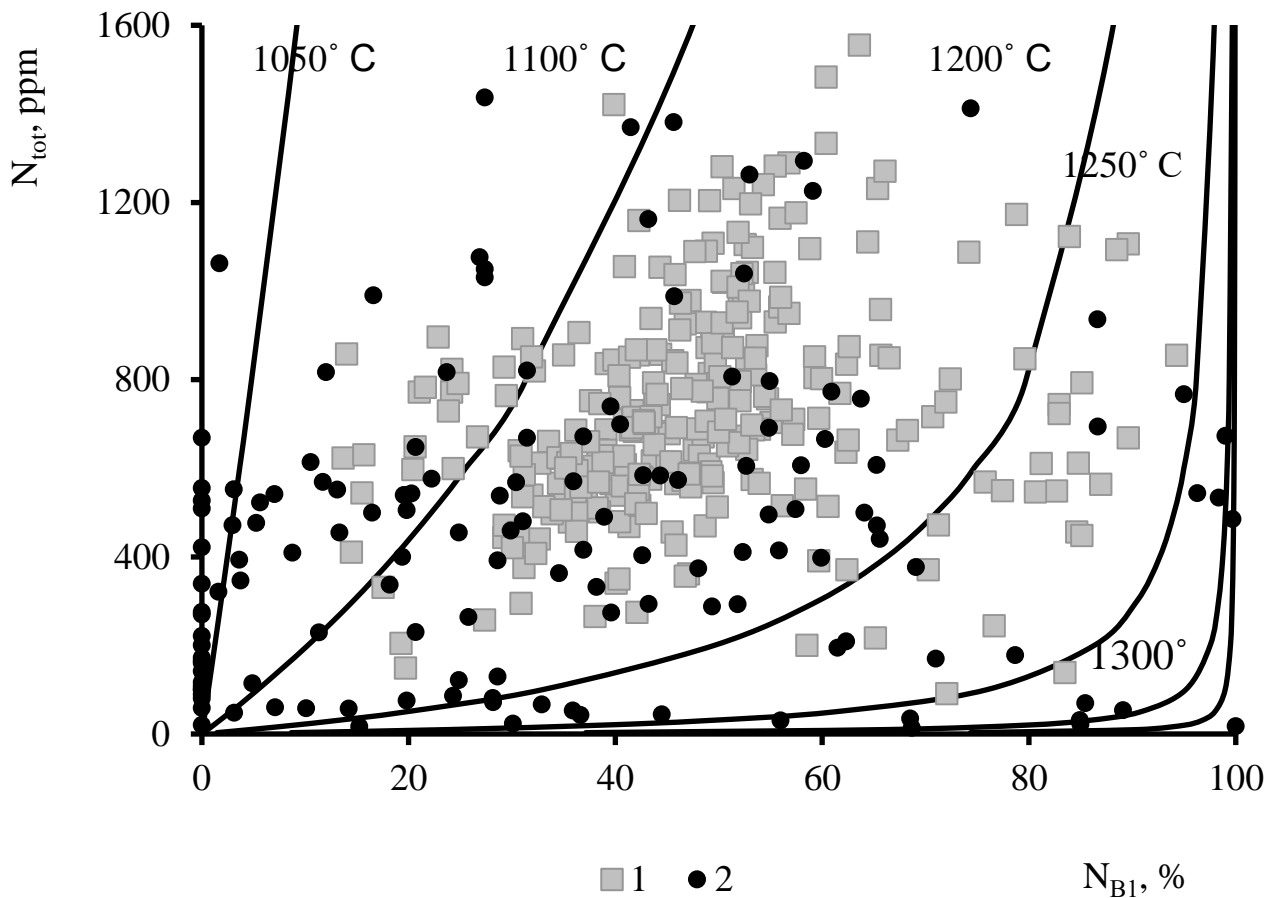


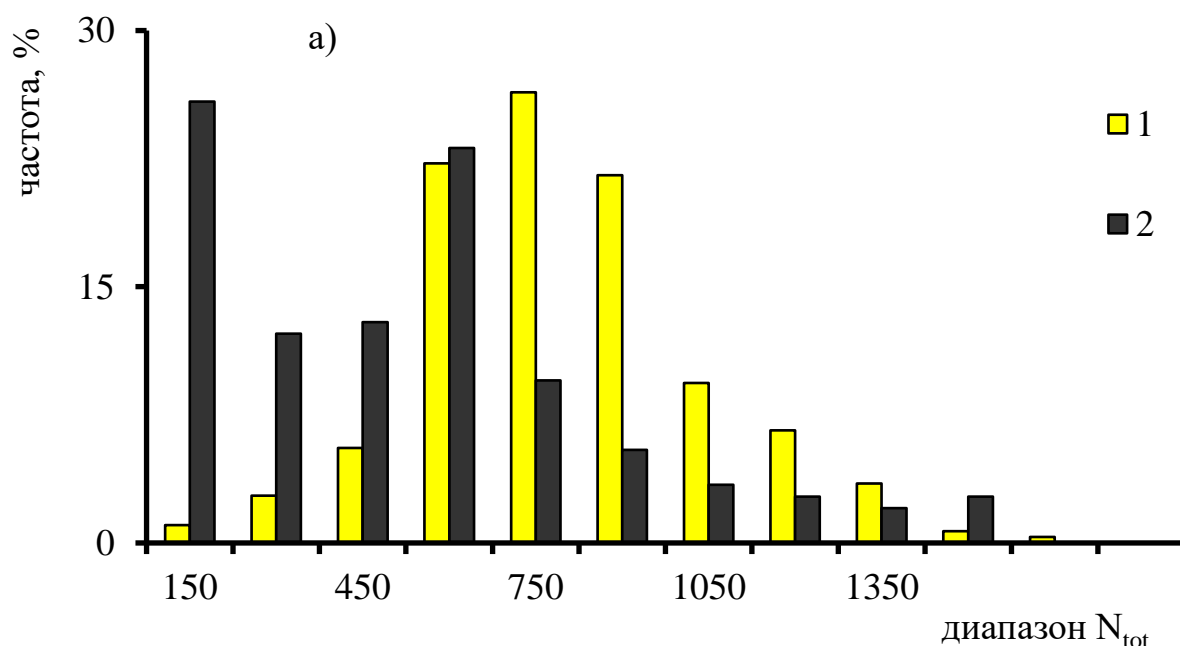
Рис. 29. Распределение кристаллов Рассольнинской депрессии (1) и аллювиальных россыпей (2) по концентрации азота N_{tot} и доле азота в форме дефектов В1, N_{B1} . На диаграмму вынесены изотермы, соответствующие времени отжига 3 млрд лет [Taylor et al., 1990].

Из кристаллов АР только половина располагается в той же области диаграммы, где расположено большинство кристаллов РД. В выборке АР 4 кристалла (3 %) безазотных типа Па, 20 образцов (14 %) типа IaA без дефектов В1 и В2 и 4 кристалла (3 %) типа IaB. Соответственно по модельной температуре эти кристаллы занимают диапазон от 1000 до 1400 °С (рис. 29).

Как показано на рисунке 30, кристаллы РД имеют близкое к нормальному унимодальное распределение по концентрации азота (рис. 30, а). В выборке АР четверть кристаллов имеют N_{tot} менее 150 ppm и около 45 % кристаллов с пониженным относительно РД содержанием азота. Распределение по коэффициенту поглощения полосы водородсодержащего дефекта [Goss et al.,

2014] α_{3107} имеет логнормальный характер, у кристаллов РД смещено в сторону больших значений (рис. 30, б). У кристаллов РД среднее арифметическое α_{3107} составляет 2.8 см^{-1} , мода 1.1 см^{-1} ; у кристаллов АР эти значения 1.1 и 0.44 см^{-1} соответственно. Меньшее значение среднего α_{3107} в выборке АР по сравнению с РД соответствует меньшей концентрации азота. Максимальные значения α_{3107} в кристаллах РД составили $17, 24, 25, 29 \text{ см}^{-1}$, в выборке АР — 10 и 14 см^{-1} . Соотношение общей концентрации азота и α_{3107} имеет сложный нелинейный характер (рис. 30, в).

Большая часть кристаллов АР октаэдрического габитуса отличается содержанием азота менее 600 ppm , по доле азота в форме В1 распределение равномерно. Додекаэдрониды АР с реликтами граней октаэдра по анализируемым параметрам близки к октаэдрическим кристаллам. Среди додекаэдронидов с реликтами граней куба есть кристаллы типа IaA, но есть и индивиды с долей азота в форме В1 дефектов более 40% и один кристалл с N_{B1} более 95% . Всего в выборке АР отмечено 12% кубонидов и кристаллов с реликтами граней куба, из них половина относится к типу IaAB. Часть этих кристаллов желтые за счет поглощения системы N3. В выборке РД значимых отличий по концентрации азота и степени агрегации между додекаэдронидами, октаэдронидами и октаэдрами не отмечено.



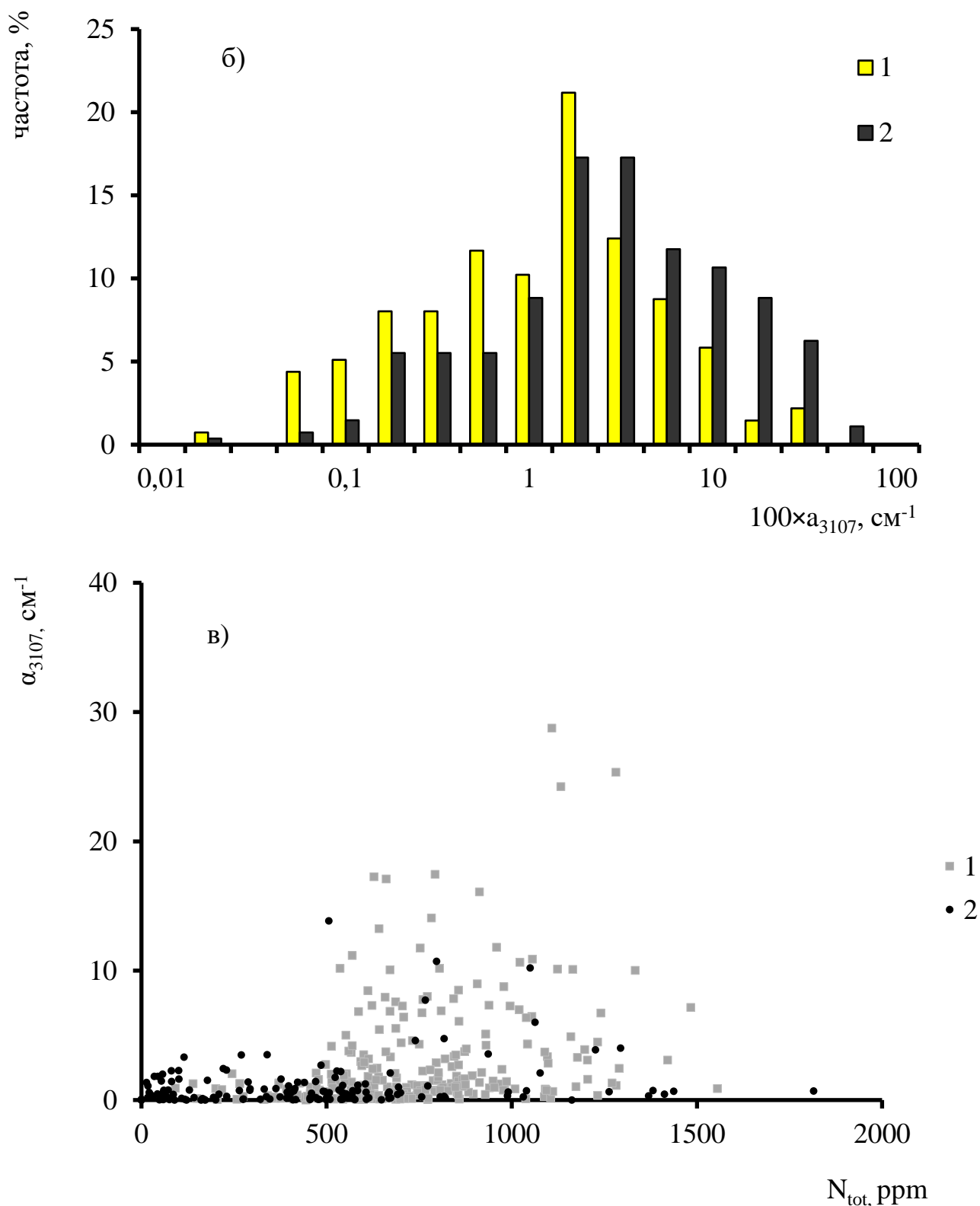


Рис. 30. Распределение кристаллов Рассольнинской депрессии (1) и аллювиальных россыпей (2): а — по концентрации азота N_{tot} ; б — по коэффициенту поглощения полосы водородсодержащего дефекта V_3NH в полулогарифмических координатах; в - соотношение общей концентрации азота и α_{3107} .

Среди 14 кристаллов реки Вижай 5 шт. (35 %) относятся к физическому типу IaA, 2 шт. близки к типу IaV1, один образец низкоазотный. У трех образцов величина α_{B2} более 27 см^{-1} , у двух образцов α_{3107} более 22 см^{-1} . Среди 15 кристаллов выборки из реки Усьва три кристалла (20 %) относятся к типу IaA, один относится к типу IaV1. Кристаллы этих типов не обнаружены среди 336 образцов РД.

Полученные результаты показывают однородность выборки РД по концентрации азота и доле азота в форме V1 дефектов. По распределению азотных дефектов исследованная коллекция AP в целом соответствует данным работы [Fedorova et al., 2013]. В этой работе была исследована часть кристаллов коллекций AP, не проанализированная в представляемом исследовании, и 61 кристалл РД. Некоторые отличия представляемых результатов от данных работы [Fedorova et al., 2013], в особенности по количеству низкоазотных кристаллов, связаны с тем, что в ней не проводилось разделение кристаллов из РД и AP, распределения строились по всем образцам. Полученные нами результаты показывают однородность выборки РД по распределению концентрации азота с максимумом при 725 ppm. Настолько же однородным распределением характеризуются только алмазы из трубок Интернациональная и XXIII съезда КПСС Мирнинского кимберлитового поля [Атлас коренных..., 2015]. Для остальных коренных месторождений Якутской алмазоносной провинции, а также Архангельской алмазоносной провинции [Палажченко, 2008; Хачатрян и др., 2008] характерен большой разброс значений как по концентрации азота, так и по доле V1 дефектов. Т. е. по характеру распределения концентрации азотных дефектов РД аналогична единичным (и уникальным) месторождениям. В полигенном россыпном месторождении с алмазами из нескольких коренных источников сложно ожидать такого компактного распределения характеристик. В выборке AP — до 45 % кристаллов с меньшей, чем в выборке РД, концентрацией азота и существенно большим диапазоном доли дефектов V1 и соответственно значением модельной температуры. Кристаллы из россыпей рек Вижай и Усьва по спектроскопическим характеристикам и морфологическим особенностям

близки к алмазам AP, но обладают еще большей дисперсией характеристик азотных дефектов.

3.3. Особенности фотолюминесценции алмазов Красновишерского района

При комнатной температуре и возбуждении 360 нм (Xe лампа) зарегистрированы спектры ФЛ 85 кристаллов РД и 140 кристаллов AP. При этих условиях в спектрах ФЛ всех кристаллов РД проявляется и доминирует система N3, в спектрах 75 % образцов регистрируются системы N3 или N4. Широкая бесструктурная полоса люминесценции с максимумом около 545 нм, обусловленная центрами S1, S2 и S3, зарегистрирована в спектрах 10 % кристаллов, такая же доля кристаллов, в спектрах которых регистрируется система с бесфононной линией около 582 нм и фононными повторениями при 605 и 626 нм. В выборке AP система N3 регистрируется в спектрах 95 % кристаллов, доминирует в спектрах 80 % образцов. Широкая полоса ФЛ центров S1, S2 и S3 регистрируется в спектрах 16 % кристаллов AP, доминирует в спектрах 10 % кристаллов. Из кристаллов AP, в спектрах ФЛ которых регистрируется ФЛ систем S1, S2 и S3, кубоиды или додекаэдрониды с реликтами граней куба составляют 40 %, остальные — додекаэдрониды. В спектрах ФЛ 85 % кубоидов и додекаэдрониды с реликтами граней куба регистрируется система N3. Намного разнообразнее набор систем люминесценции при возбуждении лазером 488 нм и температуре кипения жидкого азота. При этих условиях часто регистрируются широкие полосы люминесценции с максимумами при 720 и набором фононных повторений при 610, 618.5, 627, 636, 645.5, 655.5 нм (энергия фонона 0.029 эВ) и с максимумом около 900 нм и фононными повторениями при 729, 754, 779, 810, 838, 873 нм (энергия фонона 0.055 эВ). В таблице 2 приведены частоты встречаемости наиболее интенсивных систем люминесценции: N3, N4, GR1 и 575 нм, полос 700.3, 797, 926, 933 нм при возбуждении 488 нм.

Таблица 2.

Набор систем в спектрах ФЛ (возбуждение 488 нм) кристаллов алмаза месторождения «Рассольнинская депрессия» и современных аллювиальных россыпей Красновишерского района

Источник/ Полоса люминесценции	H4	H3	GR1	575 нм	787 нм	926 нм	933 нм	max 720*	max 900*
Частота встречаемости, %									
Рассольнинская депрессия	11	63	33	5	64	22	66	23	45
Аллювиальные россыпи	11	86	25	12	23	13	15	23	8

Примечание. *max 720, max 900 — широкие полосы люминесценции с максимумами при 720 и 900 нм.

Как видно в таблице 2, частота встречаемости первичного радиационного дефекта — вакансии (GR1) в обеих выборках близки, как и частоты встречаемости азотно-вакансионных дефектов H3, H4. В два раза отличается частота встречаемости дефекта NV (575 нм). Значительные различия наблюдаются по частотам встречаемости полос 787, 933 нм, широкой полосы с максимумом около 900 нм. Разница по частоте встречаемости этих систем в выборках AP и РД даже превышает отличия между ними в 45 % по концентрации азота.

Первое защищаемое положение: Кристаллы алмаза месторождения «Рассольнинская депрессия» отличаются от кристаллов из аллювиальных россыпей Красновишерского района по морфологии, концентрации азотных дефектов и частоте встречаемости систем ФЛ.

Унимодальное распределение концентрации азотных дефектов и сходство морфологических особенностей кристаллов месторождения «Рассольнинская депрессия» есть признак единственности их коренного источника.

3.4. Сравнительный анализ алмазов из аллювиальных россыпей Красновишерского района и Анабаро-Оленекского междуречья

Для проведения сравнительного анализа была исследована коллекция алмазов из аллювиальных отложений Анабаро-Оленёкского междуречья, а также собраны и проанализированы литературные данные по алмазам из данного региона. Несмотря на большое количество установленных кимберлитовых тел в пределах Лено-Анабарской субпровинции, россыпи, сформированные за счет прямого размыва коренных источников, отсутствуют [Россыпи алмазов..., 2007]. Промышленная алмазоносность зафиксирована в D, C, T, J, N отложениях, а также в долинных кайнозойских образованиях. Основные россыпные месторождения алмазов приурочены к площадям развития анабарской свиты кембрийской системы, что обусловлено ее сильной закарстованностью. Как показано в работе [Граханов, 2000], россыпи севера Якутии имеют сложную многостадийную историю формирования: коренной источник - древний коллектор - неогеновый коллектор - коллектор четвертичных погребенных долин и надпойменных террас - современные русловые россыпи.

При сравнении было сопоставлено 2 коллекции алмазов – из россыпей АОМ – реки Чоппо, Хатыгын-Юелэтэ, Маят, Некекит, Хадыга (127 шт.) и АР – реки Большой Колчим и Большой Щугор (144 шт). Был проведен комплексный анализ морфологии кристаллов алмаза, особенностей их ИК-поглощения и фотолюминесценции. Также исследованы особенности ЭПР-спектров алмазов Анабаро-Оленекского междуречья и внутреннее строение некоторых индивидов.

Морфология. Было проведено визуально-микроскопическое изучение 127 кристаллов алмаза Анабаро-Оленёкского междуречья. Кристаллы представлены октаэдрами, октаэдроидами, додекаэдроидами, кубоидами и сростками кристаллов алмаза, что соответствует ранее проведенным исследованиям [Горина, 1974]. При этом, как и в случае с кристаллами АР, в представленной выборке преобладают кристаллы додекаэдрического облика (таблица 3). На рисунке 31 представлены удлиненные по L3 (б, в), уплощенный по L3 (е), изометричный (д),

сложно-деформированный (а) додекаэдройды, и кубоид II разновидности по Ю.Л. Орлову (г). Также было установлено, что для кристаллов алмаза из аллювиальных отложений Северо-востока Сибирской платформы характерны бесцветные (а,е), дымчатые (д), розовые (б), коричневые (в), желтые (г) тона окраски, представленные на рисунке 31.

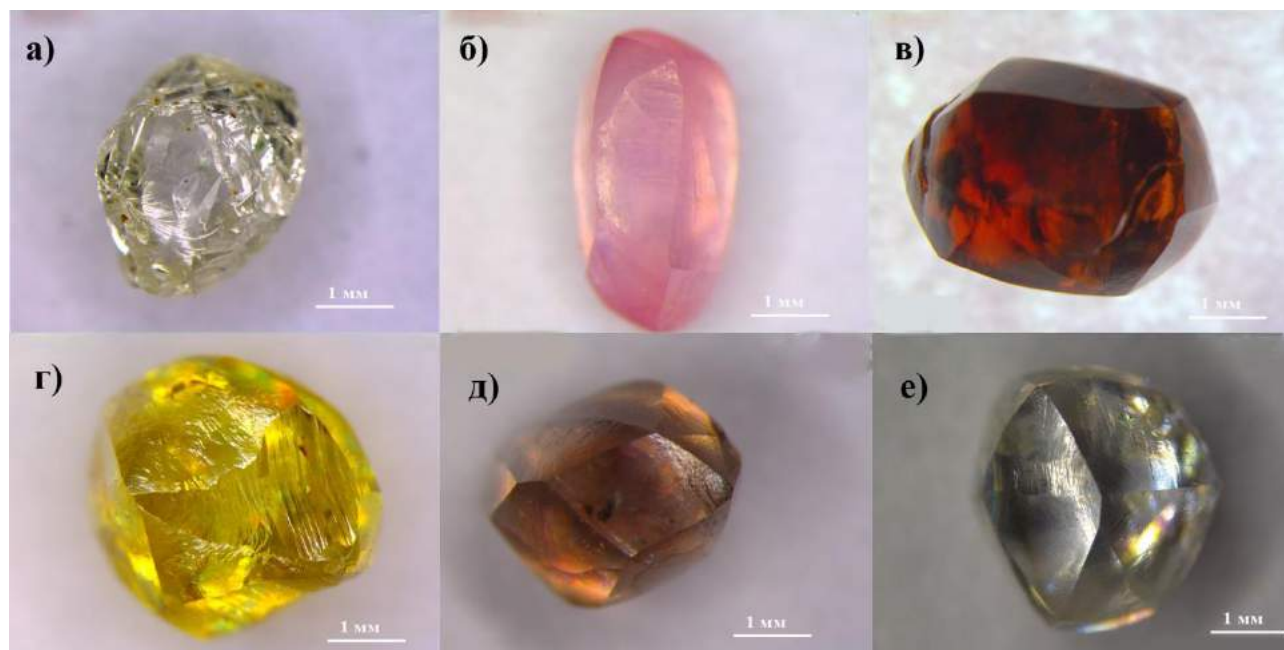


Рис. 31. Кристаллы «уральского типа» из аллювиальных россыпей Анабаро-Оленёкского междуречья: а) бесцветный додекаэдройд, б) удлинённый розовый додекаэдройд, в) удлинённый коричневый додекаэдройд, г) желтый кубоид, д) коричневый додекаэдройд, е) бесцветный додекаэдройд.

Таблица 3.

Распределение кристаллов из современных аллювиальных россыпей Красновишерского района и Анабаро-Оленекского междуречья по морфологии.

Источник	Октаэдры, октаэдройды, %	Додекаэдройды, %	Кубоиды, %
Анабаро-Оленекское междуречье	22	70	8
Россыпи Красновишерского района	16	66	12

Морфология кристаллов обоих регионов (рисунок 32, таблица 3) характеризуется подавляющим преобладанием додекаэдройдов, далее следуют кристаллы октаэдрического габитуса. Отдельно отмечается присутствие желтых

кубоидов II разновидности по классификации Ю.Л. Орлова в обеих коллекциях и кристаллов с четырехугольными углублениями (АОМ-8%, АР-12%). Отличительной особенностью Уральской коллекции является незначительное присутствие тетрагексаэдроидов (Рис. 32, е), а коллекции Анабара кристаллы V и VII разновидности по классификации Ю.Л. Орлова, деталиные исследования которых проведены в работах [Рагозин, 2002; Ragozin et al., 2009] (Рис. 32, а).

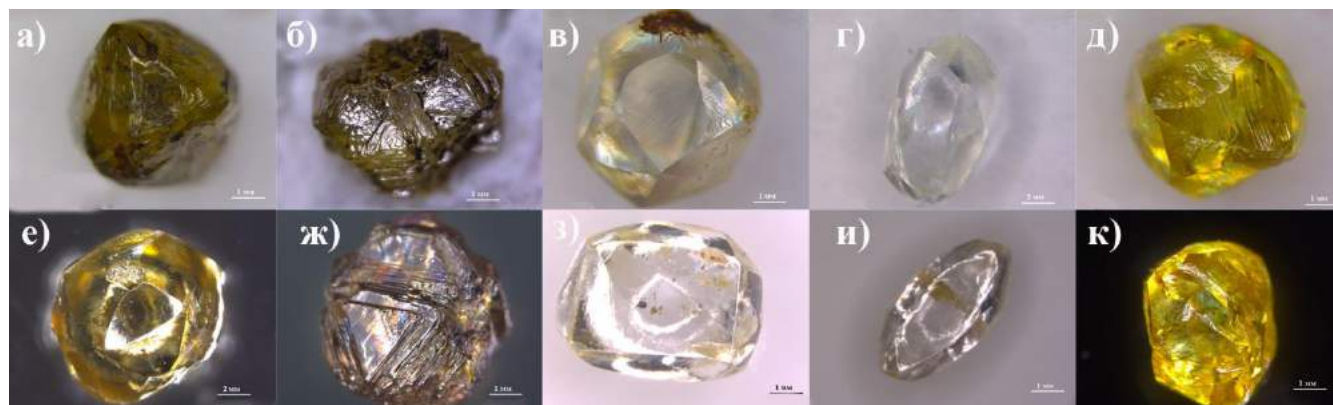


Рис. 32. Морфологические типы кристаллов из россыпей Анабаро-Оленекского междуречья (верхний ряд) и Красновишерского района Урала (нижний ряд): а) октаэдрокд V разновидности по классификации Орлова, б,ж) октаэдрокды; в,з) додекаэдрокды, г, и) удлиненные додекаэдрокды, д, к) кубокды II разновидности по классификации Орлова; е) тетрагексаэдрокд.

Для додекаэдрокдов АОМ характерны аналогичные кристаллам АР виды скульптур на поверхности граней, такие как разнообразные фигуры травления (треугольные, шестиугольные, четырехугольные), каплевидные бугорки, серповидные трещины, линии скольжения, дисковидная скульптура (рис.33, а), коррозионная матировка (рис. 33, б) и др. На округлых поверхностях додекаэдрокдов линии скольжения проявляются отчетливо в виде штриховки. У некоторых додекаэдрокдов на поверхности отчетливо видны следы механического износа кристалла, проявляющиеся в виде истертости ребер или полной истертости поверхности алмаза (рис.33, в).

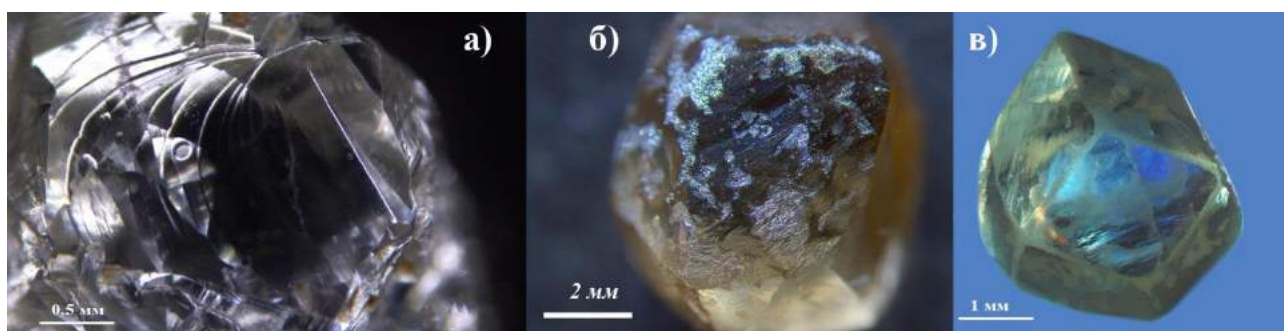
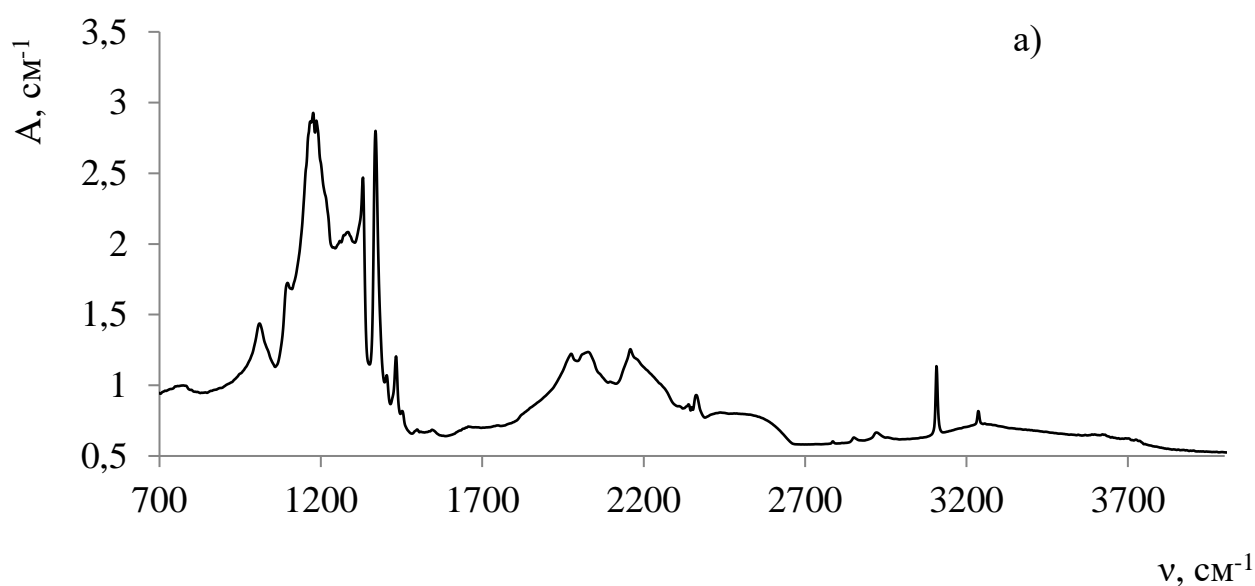


Рис. 33. Скульптуры на поверхности граней додекаэдров из аллювиальных россыпей Анабаро-Оленёкского междуречья: а) дисковая скульптура, б) коррозия, в) механический износ.

ИК-спектроскопия. Проведенные исследования показали, что согласно физической классификации подавляющее большинство алмазов коллекции АОМ относятся к типу IaAB, т.е. азот присутствует в форме А и В дефектов. На рисунке 34 представлены спектры оптической плотности двух кристаллов из данной выборки, демонстрирующие разброс значений концентрации азота и степени агрегации азотных дефектов. В спектре кристалла ПР 157 отмечается только система А, отсутствуют полосы В1 и В2, в то время как в кристалле 276 отмечается только система В1, что указывает на кардинальные отличия в их термической истории. Эти кристаллы представляют крайние случаи трансформации азотных дефектов в ряду А – В1 и В2.



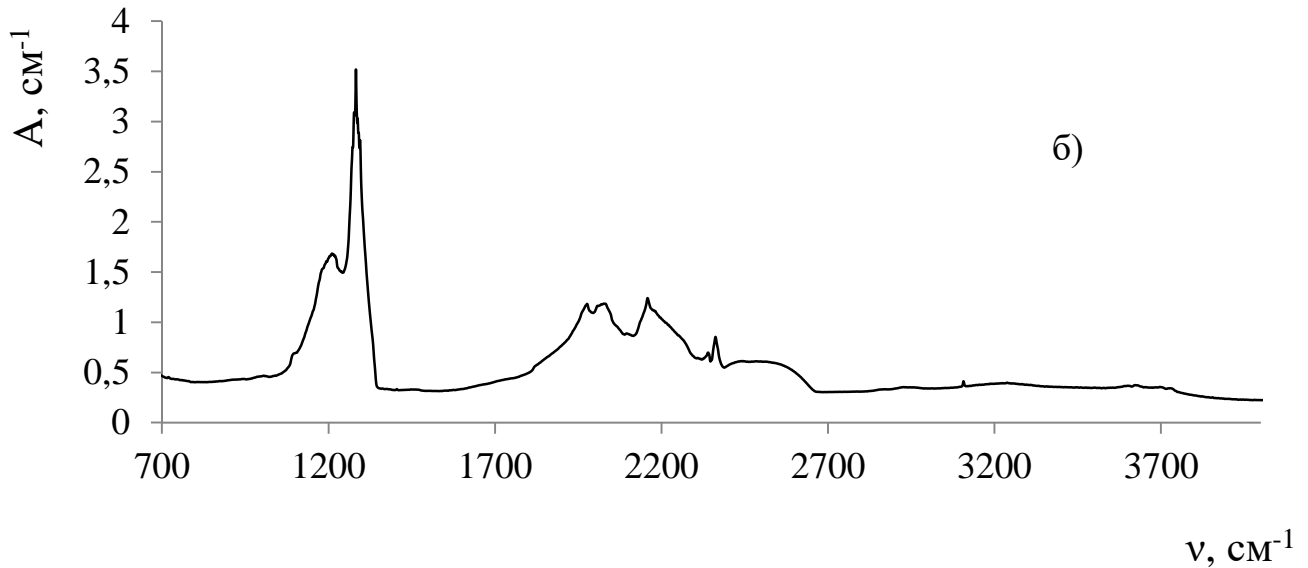


Рисунок 34 – Спектры оптической плотности двух кристаллов, характеризующиеся максимальным разбросом значений величины концентрации азота и степени агрегации азотных дефектов: 276 (а) и ПР 157 (б)

Распределение кристаллов исследованных коллекций по концентрации азота и доле азота в форме V1 представлено на диаграмме Тейлора - рисунок 35. Видно, что кристаллы исследованных коллекций занимают весь диапазон диаграммы и в целом распределены равномерно.

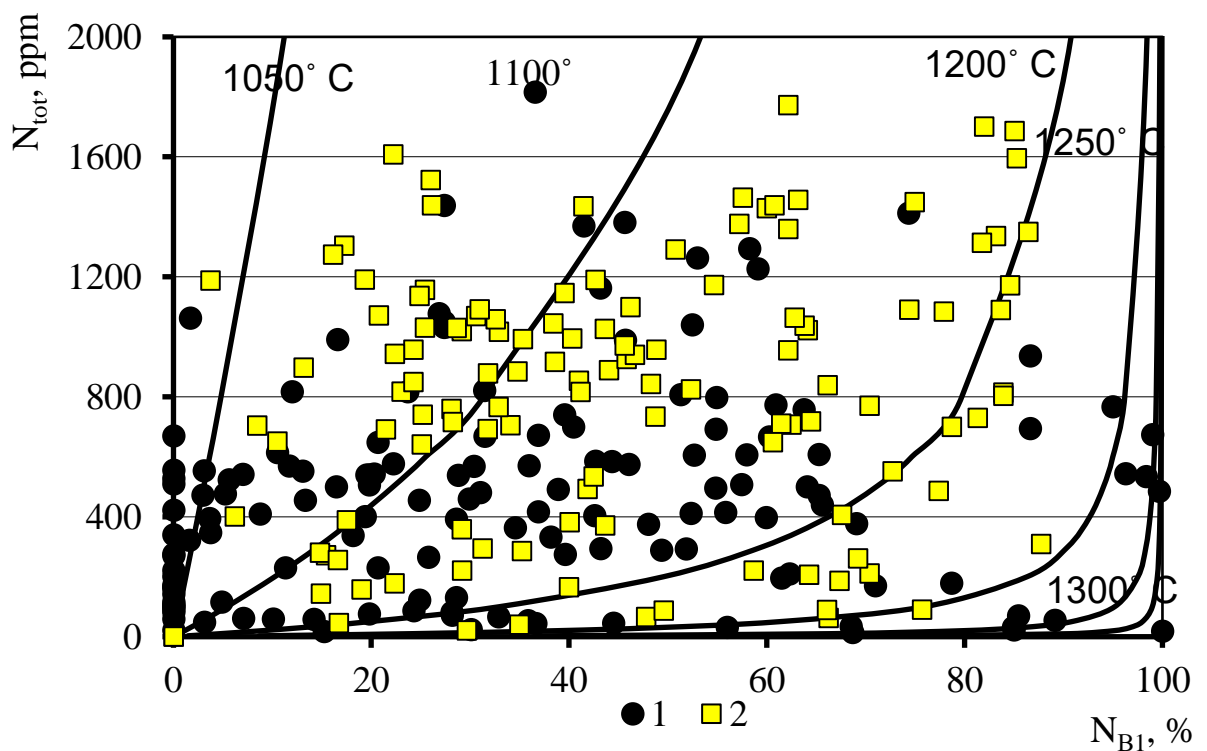


Рис. 35. Диаграмма Тейлора для двух исследованных коллекций алмазов: россыпи Анабаро-Оленекского междуречья (желтые маркеры) и Западного Приуралья (черные маркеры).

Обе выборки кристаллов характеризуются бимодальным распределением. Кристаллы АОМ обладают повышенными значениями концентрации азота, что отмечалось и ранее [Шацкий и др., 2011]. Распределение коллекции АОМ имеет две моды с максимумами 400 и 1200 ppm (рисунок 36). При общей тенденции понижения встречаемости кристалла с повышением концентрации азота выделяется высокоазотистая группа кристаллов с содержаниями свыше 2500 ppm. Распределение коллекции АР имеет 2 моды с максимумами 150 и 600 ppm (рис. 36), отмечается небольшое количество кристаллов с содержанием азота около 1500 ppm. В обеих коллекциях встречаются безазотные кристаллы и кристаллы с высокой долей в форме дефекта В1.

Гистограмма распределения алмазов Анабаро-Оленекского междуречья по степени агрегации азотных дефектов (рисунок 37) показывает бимодальное распределение со значением мод 40 и 80 %, тогда как в кристаллах АР унимодальное распределение с модой 40 %.

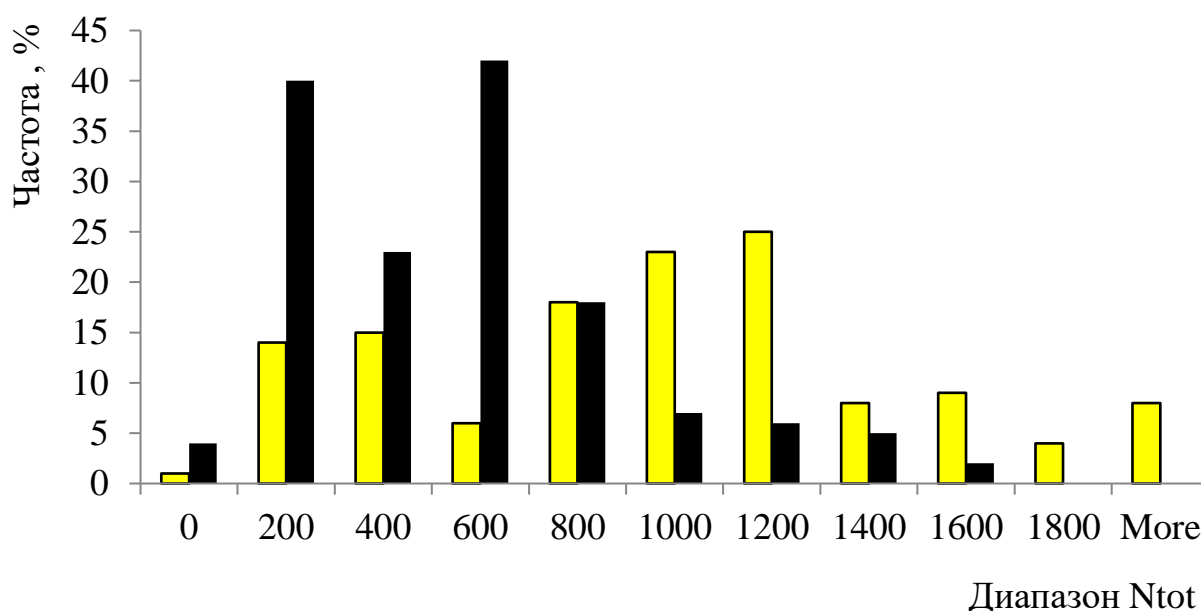


Рис. 36. Распределение кристаллов Анабаро Оленекского междуречья (показано желтым) и аллювиальных россыпей Красновишерского района (показано черным) по концентрации азота N_{tot} .

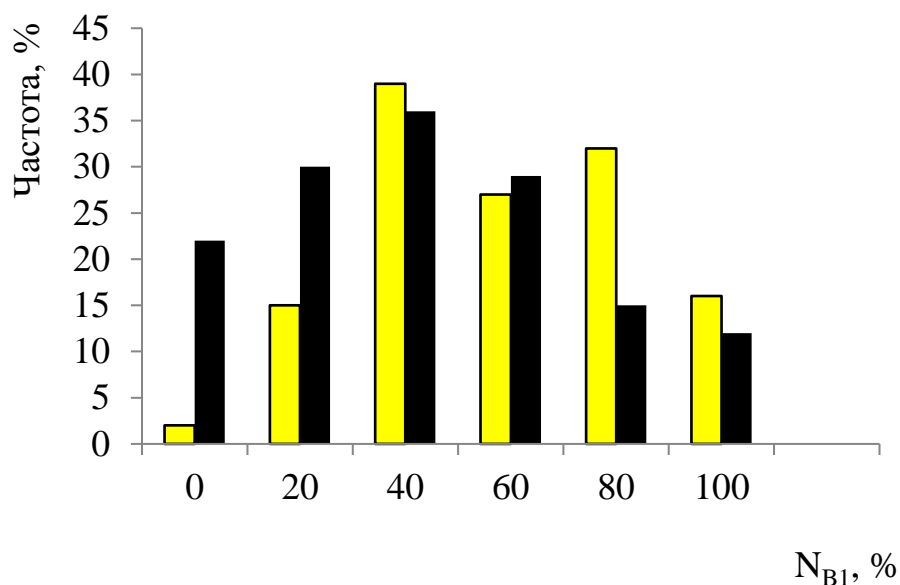


Рис.37. Гистограмма распределения алмазов Анабаро-Оленекского междуречья (показано желтым) и Красновишерского района (показано черным) по степени агрегации азотных дефектов N_{B1} .

Диаграмма распределения коэффициентов поглощения систем В2 и В1 для алмазов АОМ и АР, представленная на рисунке 38 показывает, что основная масса кристаллов обеих коллекций характеризуется прямо пропорциональным соотношением коэффициентов поглощений центров В1 и В2, т.е. кристаллы являются «упорядоченными» [Woods, 1986]. Однако, часть кристаллов не имеет системы В2, что говорит о разрушении этих дефектов вследствие естественного отжига при относительно повышенной температуре. Алмазы без системы В2 могут характеризоваться сверхглубинным происхождением. В коллекции АОМ наблюдаются крайне высокие коэффициенты поглощения В1 и В2-дефектов с максимальными значениями 70.6 см^{-1} и 88.8 см^{-1} соответственно, что является исключительной особенностью этой выборки кристаллов алмаза. Коллекция АР характеризуется в 2 раза более компактным распределением.

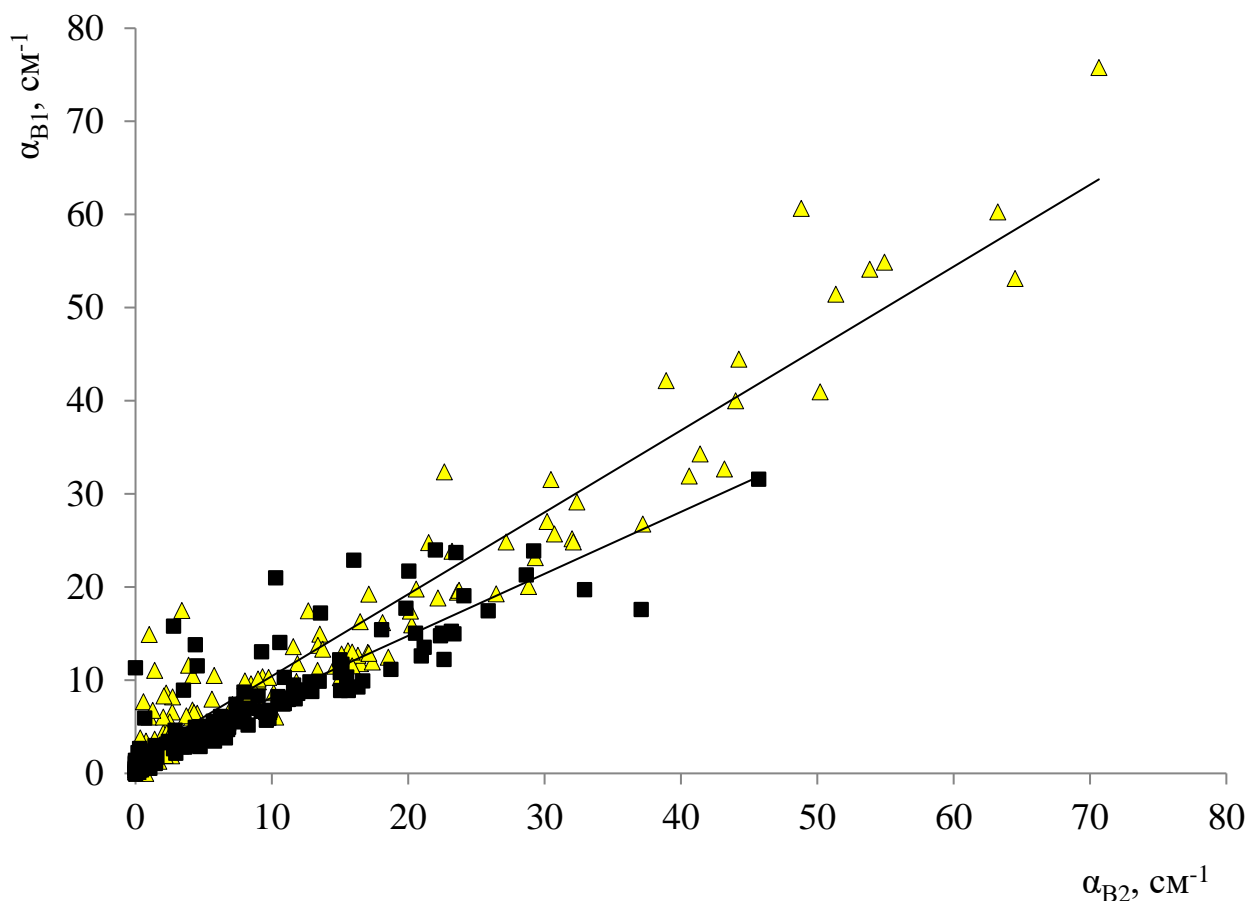


Рис.38. Соотношение дефектов V1 и V2 в алмазах из аллювиальных россыпей Анабаро-Оленекского междуречья (желтые маркеры) и Красновишерского района (черные маркеры).

Фотолюминесценция. В спектрах ФЛ кристаллов коллекции АОМ при комнатной температуре и возбуждении 290, 350, 500 нм (Xe лампа) обнаружены следующие системы излучения: N3 - с бесфононной линией 415, 3 нм (95 кристаллов, 100% от общей выборки); N4 - с бесфононной линией 344.2 нм (72 кристалла, 75% от общей выборки), N3- с бесфононной линией 503.2 нм (41 кристалла 43% от общей выборки); полоса 575 (7 кристаллов. 7%, от общей выборки), система 637 (8 кристаллов 9% от общей выборки). В спектре люминесценции одного кристалла регистрируется система GR-1 с бесфононной линией 740.6 нм. В целом эти данные похожи на результаты исследования кристаллов из россыпей Красновишерского района при исследовании с возбуждением 360 нм (Xe лампа).

Электронный парамагнитный резонанс. Среди 26 исследованных кристаллов алмаза АОМ были бесцветные или желтоватые кристаллы алмаза I

разновидности (12 кристаллов); желтые кубоиды II разновидности (4 кристалла); октаэдрон V разновидности (1 кристалл); пластически деформированные кристаллы алмаза коричневой окраски разного тона и насыщенности (9 кристаллов). Эти кристаллы имеют свои характерные особенности, хорошо проявляющиеся в спектрах-ЭПР.

Согласно ЭПР-классификации алмазов [Минеева и др., 1996] все образцы разделились на 3 типа по спектрам-ЭПР: **1 тип** – с преобладанием P1 центра (C-дефект), 4 кристалла; **2 тип** – с преобладанием P2 центра (N3 дефект) 13 кристаллов; **3 тип** – с преобладанием центра N2 (центр пластической деформации), 8 кристаллов. В одном кристалле не обнаружено парамагнитных центров.

Практически все кристаллы алмаза I разновидности обнаружили присутствие парамагнитного центра P2, соответствующего N3 дефекту (рисунок 39). Также во многих кристаллах этой разновидности обнаруживался P1 парамагнитный центр, соответствующий C-дефекту. Интенсивность импульсов C-дефекта была очень слабой, что говорит о низкой концентрации этого дефекта в данных кристаллах.

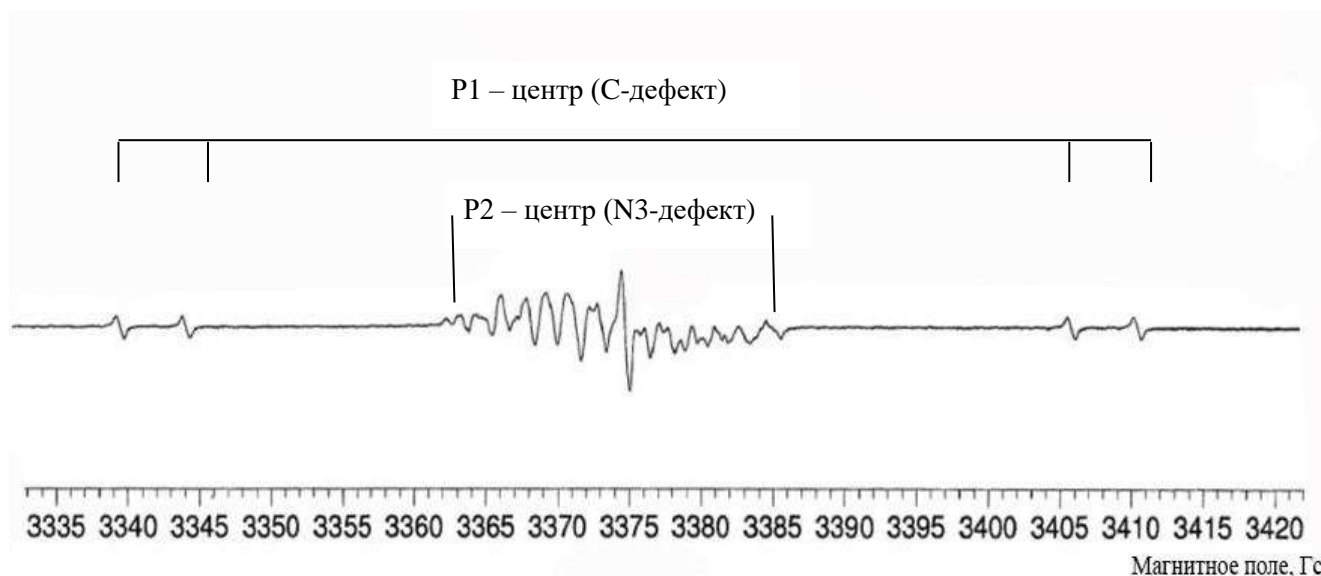


Рис.39. ЭПР-спектр кристаллов алмаза I разновидности с преобладанием P2 центра.

Кубоиды II разновидности по Ю.Л. Орлову обладали спектрами с полностью преобладающим P1 центром (разной интенсивности), как показано на рисунке 40. Присутствие C-дефекта в относительно больших количествах

является характерной особенностью желто-оранжевых кубоидов этой разновидности [Минеева и др., 2013].

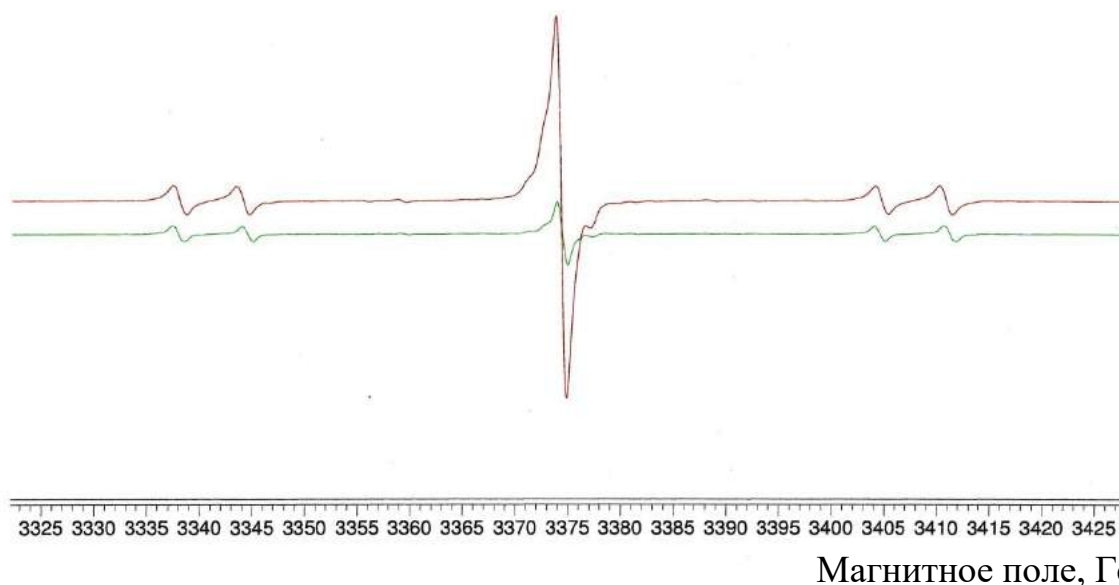


Рис.40. ЭПР-спектры кубоидов II разновидности с преобладанием P1 центра.

Один кубоид оранжево-коричневого цвета в своем спектре-ЭПР содержал дополнительные линии, не обнаруженные в литературных данных. Они характеризовались широким интервалом параметров ЭПР и низкой интенсивностью. Также при значении поля 3118 Гс была обнаружена еще одна линия, не известная автору из литературных данных (рисунок 41).

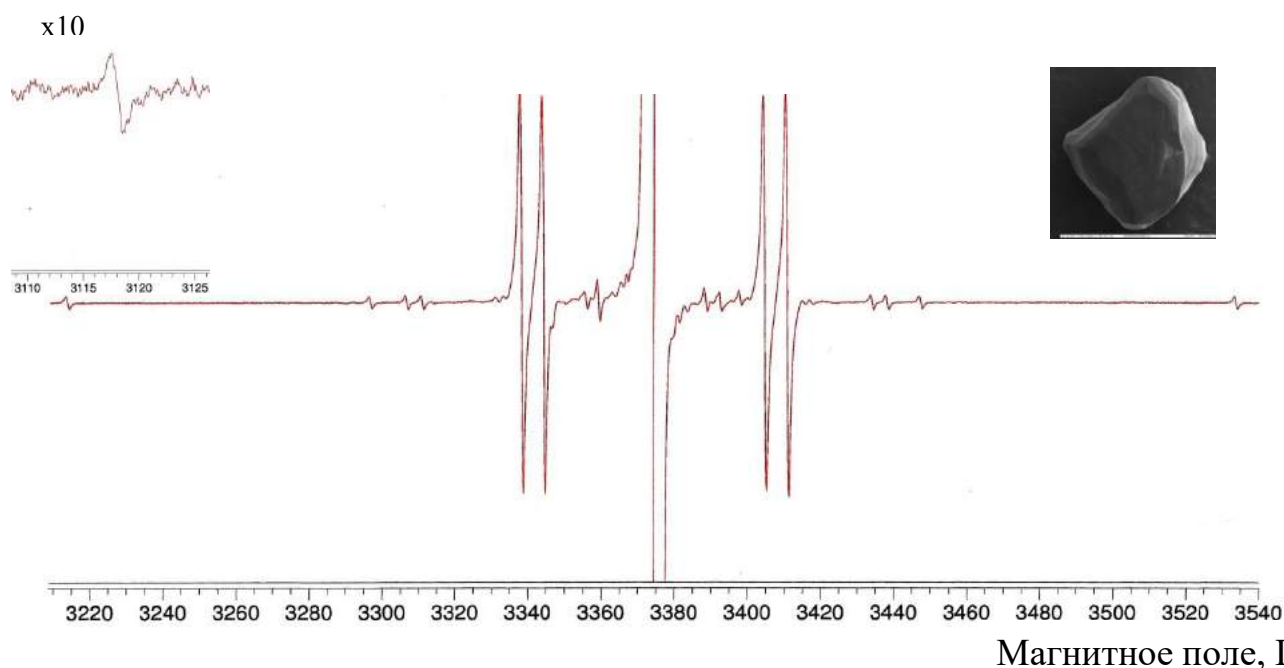


Рис.41. ЭПР-спектр оранжево-коричневого кубоида II разновидности с дополнительными линиями.

Известно, что коричневую, розовую и дымчатую окраски алмаз приобретает в результате пластической деформации. Было исследовано 9 кристаллов коричневой окраски разного тона и насыщенности. В большинстве кристаллов был выявлен N2 парамагнитный центр - центр пластической деформации [Минеева и др., 2009]. На рисунке 42 приведено сравнение спектров-ЭПР трех кристаллов алмаза, получивших свою окраску в результате пластической деформации. Розовый кристалл алмаза практически не обнаруживает сигнала-ЭПР, дымчатый кристалл алмаза обладает характерным N2 парамагнитным центром, а красно-коричневый кристалл алмаза обладает самым интенсивным импульсом с N2-центром в структуре. В структуре красно-коричневого кристалла алмаза также присутствуют дополнительные центры, требующие более детального изучения.

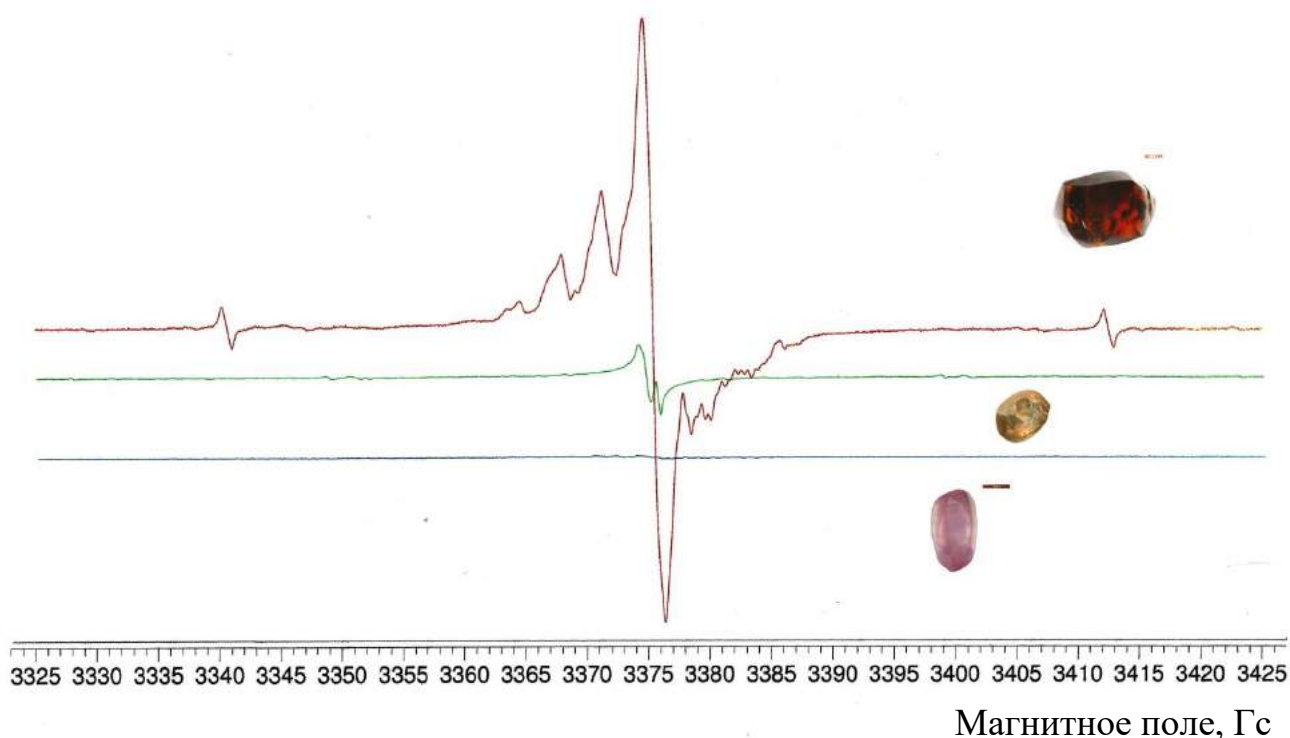


Рис. 42. ЭПР-спектры пластически деформированных кристаллов алмаза различной окраски.

Таким образом, с помощью метода ЭПР выявлены парамагнитные центры N2, C, N3 в кристаллах алмаза Анабаро-Оленекского междуречья, обнаружены неизвестные автору из литературных данных линии в спектре-ЭПР кубоида II

разновидности и частично исследована розово-коричневая окраска кристаллов алмаза из данного региона.

Особенности внутреннего строения и дефектно-примесного состава. Были изучены следующие кристаллы (рисунок 43): бесцветный додекаэдр с четырехугольными углублениями №63, желтый кубоид II разновидности по классификации Ю.Л. Орлова № 370, желтый октаэдр с полицентрическим строением граней и крупными впадинами в вершинах № m582, а также сложно-деформированный кристалл №498 (рисунок 46).

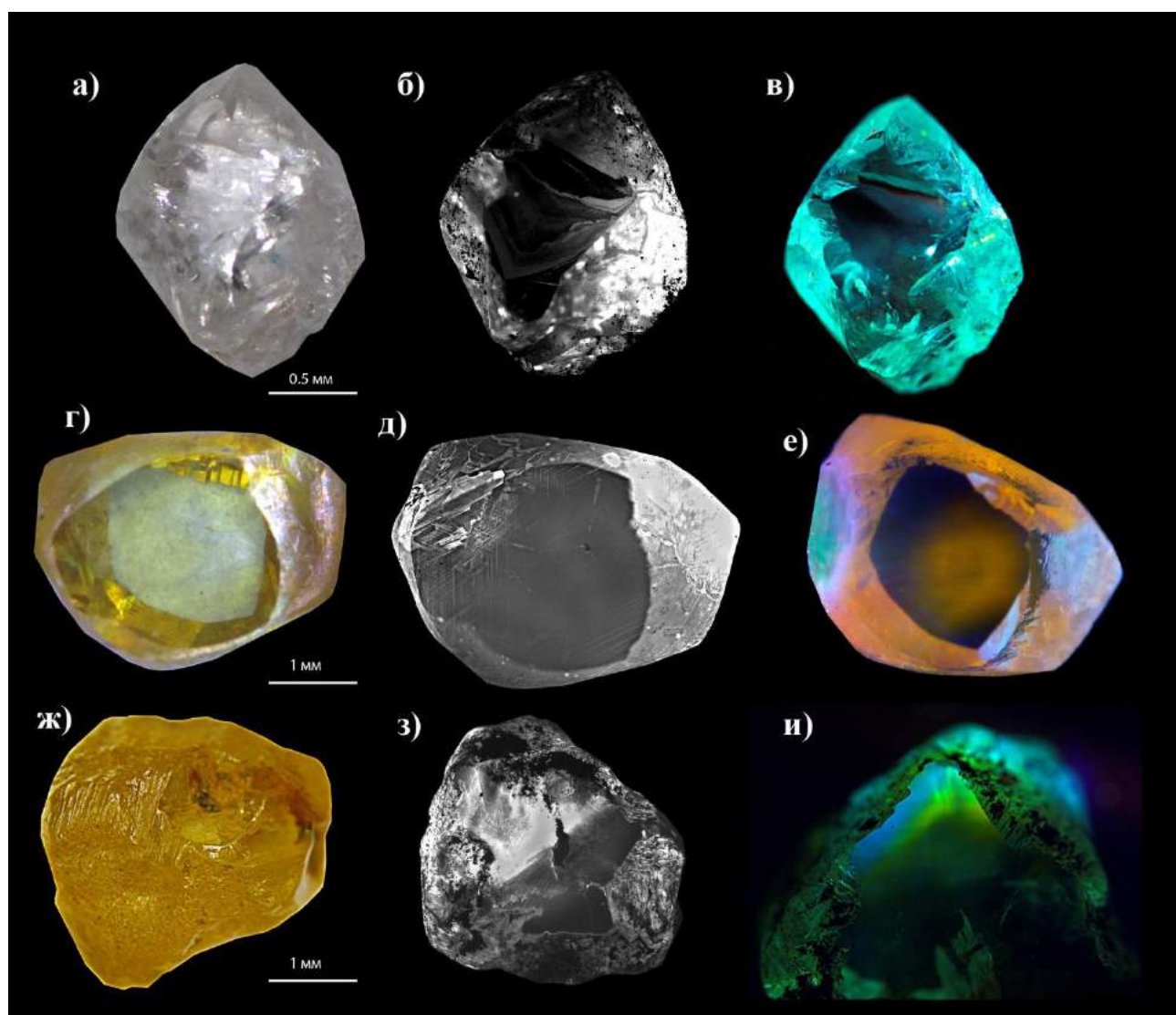


Рис. 43. Внешняя морфология и внутреннее строение кристаллов Анабаро-Оленекского междуречья: кристалл №63 а) общий вид, пришлифованный фрагмент, б) КЛ изображение, в) ФЛ изображение; кристалл №370 пришлифованный г) ОМ фото, д) КЛ изображение, е) ФЛ изображение; кристалл № m582 ж) общий вид, пришлифованный фрагмент - з) КЛ изображение, и) ФЛ изображение.

Бесцветный додекаэдроид № 63 с четырехугольными углублениями (рис. 43, а-в) обнаружил сложное неоднородное внутреннее строение – наблюдается чередование зон, насыщенных микровключениями и без таковых. В целом кристалл обладает зеленовато-голубой ФЛ, но граница зон с включениями и без маркируется красной ФЛ. Центральная контрастная зона без включений, проявляющаяся в КЛ, характеризуется пониженной концентрацией азота ($N_{\text{tot}}=99$ ppm), отсутствием полос В2 и СН. В остальной части кристалла, насыщенной микровключениями, N_{tot} составляет около 300 ppm, появляется система В2, полоса карбонатов 880 см^{-1} и СН (рисунок 44).

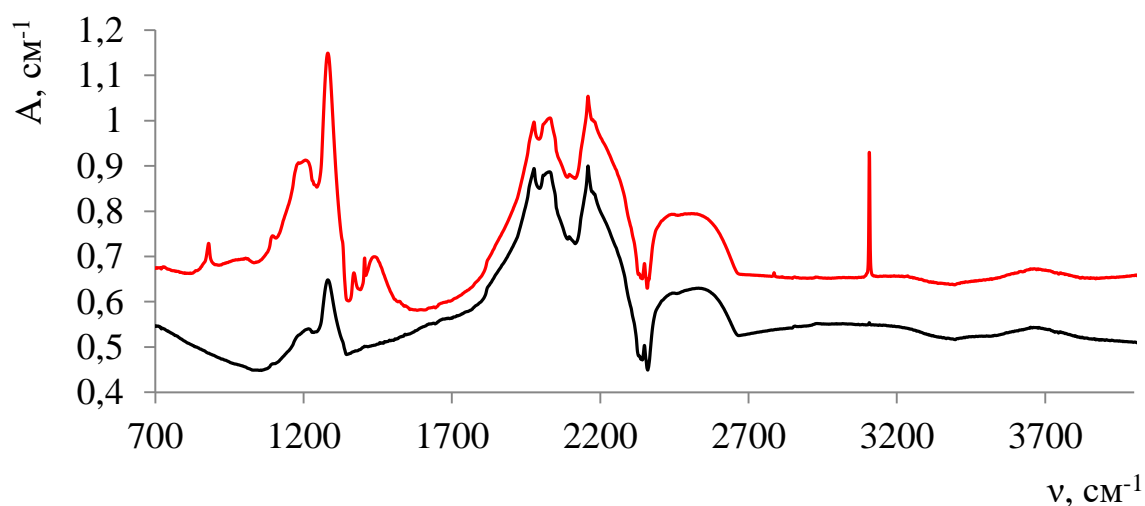


Рис. 44. Спектры ИК-поглощения центральной (черный) и периферийной (красный) частей кристалла № 63.

Желтый кубоид второй разновидности по классификации Ю.Л. Орлова № 370 имеет достаточно равномерную желтую окраску и четырехугольные углубления на поверхности. Визуализация внутреннего строения продемонстрировала наличие кубического ядра, выделяющегося по яркой желтой ФЛ и слабо выраженному силуэту в КЛ. Также на кристалле отчетливо диагностируются следы эпигенетической пластической деформации. В спектрах ФЛ данного кристалла присутствуют системы 575 и 637 нм (рисунок 45). По ИК-спектрам кристалл является однородным типа IaA с $N_{\text{tot}}=170$ ppm.

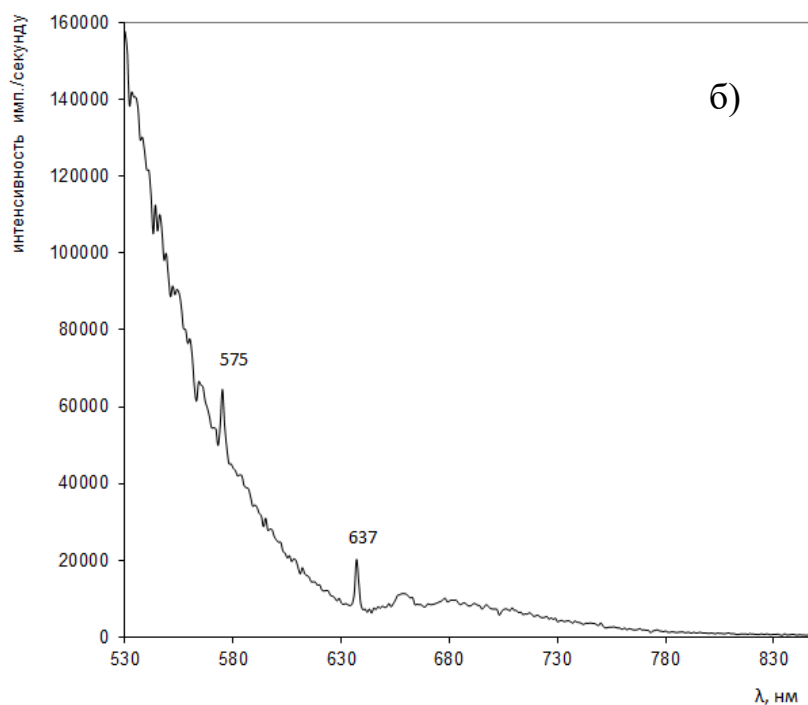
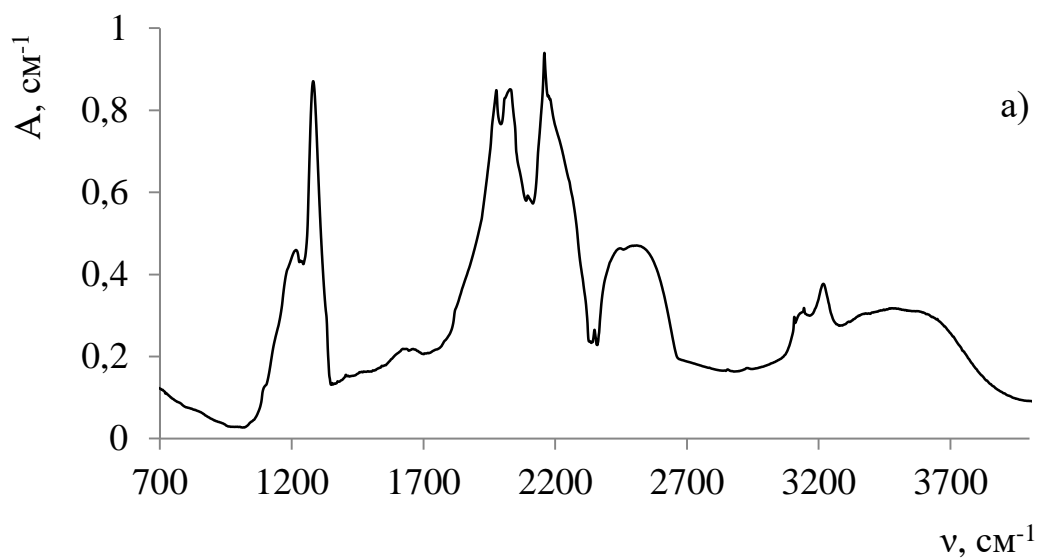


Рис. 45. Спектроскопические особенности кубоида №370 II разновидности по классификации Ю.Л. Орлова: а) ИК-спектр б) спектр ФЛ с полосами 575 и 637 нм (возбуждение 500 нм).

Желтый октаэдроксид с полицентрическим строением граней и крупными впадинами в вершинах № m582 во внутреннем строении не обнаружил отчетливой зональности, кроме следов пластической деформации (КЛ изображение). Возможно, потому что кристалл был сошлифован на незначительную толщину. Однако, на ФЛ изображении отчетливо видно, что

желто-зеленая ФЛ сменяется голубой во внешней зоне кристалла. Кроме того, в этом кристалле методом ЭПР зарегистрирован С-центр.

Сложно-деформированный кристалл №498 демонстрирует зонально-блочное строение центральной зоны (рис. 46, б). В отдельных блоках видна четкая октаэдрическая зональность. В центральной блочной зоне кристалла высокая степень агрегации азотных дефектов – 62-69 % и концентрация азота составляет 1075-1607 ppm. А на периферии этого кристалла фиксируется уменьшение данных параметров в 2 раза (рис. 46, в).

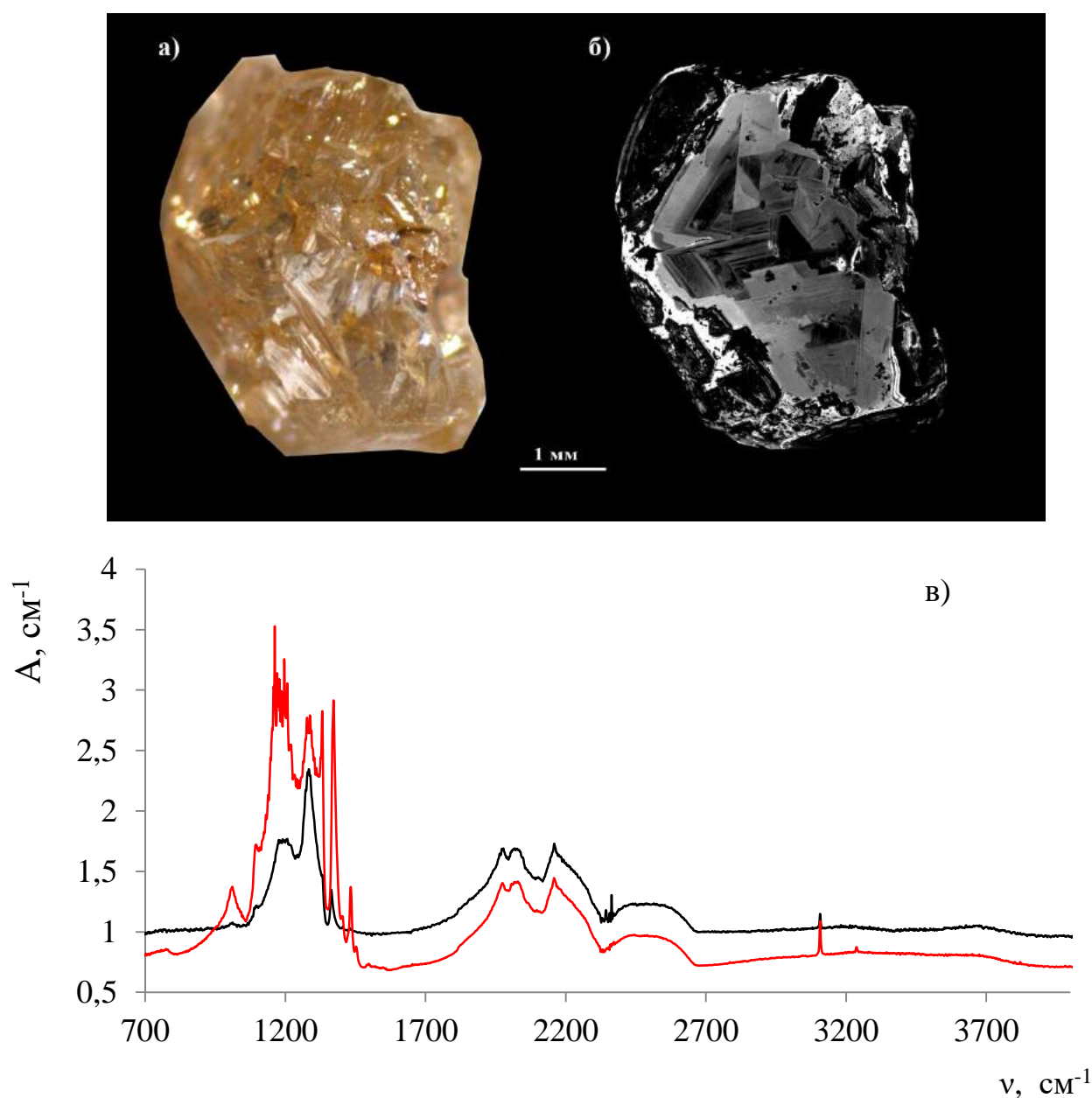


Рис. 46. Сложно-деформированный кристалл №498: а) общий вид, б) КЛ пришлифованного фрагмента, в) спектры ИК-поглощения центральной (красный) и периферийной частей кристалла (черный).

Таким образом, кристаллы алмаза из аллювиальных отложений Анабаро-Оленекского междуречья и Западного Приуралья являются очень сходными по своим морфологическим и спектроскопическим особенностям. Распределения по особенностям ИК-спектров говорят о вероятной множественности коренных источников россыпей. Данные, полученные при сравнении 2х коллекций между собой, говорят о том, что кристаллы этих коллекций можно рассматривать как алмазы, относящиеся к источникам одного генетического типа.

Выводы по главе 3:

1. В коллекции РД доля округлых кристаллов достигает 84 %, содержание октаэдров около 9 %, по классификации Орлова представлены кристаллами только I разновидности. А кристаллы алмаза АР представлены октаэдрами, додекаэдрами, тетрагексаэдрами и кубоидами, по классификации Орлова — кристаллами I, II и IV разновидности. Округлых кристаллов «уральского (бразильского)» типа в АР около 65 %.
2. На алмазах АР встречаются следы механического износа в форме: а) выкрашивания ребер, б) серповидных трещин, в) матировки, также для них характерна леденцовая скульптура. На алмазах РД выкрашивание ребер и матировка не обнаружены, отдельные серповидные трещины отмечены на двух кристаллах. Леденцовая скульптура на алмазах РД встречается реже и выражена слабее.
3. Морфологическое разнообразие коллекции АР также проявляется и более широким диапазоном спектроскопических особенностей. В алмазах аллювиальных россыпей Красновишерского и Горнозаводского районов есть как безазотные кристаллы физического типа IIa, так и алмазы типов IaA и IaB₁, представляющие крайние случаи по условной шкале модельной температуры. В алмазах РД кристаллы физического типа IIa, IaA и IaB₁ не обнаружены.

4. Коллекция AP характеризуется бимодальным распределением концентрации азота с модами 150 и 600 ppm, тогда как коллекция PД одномодальным с максимумом 725 ppm.
5. По распределению центров ФЛ кристаллы AP и PД во многом похожи. Но в спектрах ФЛ кристаллов AP частоты встречаемости полос 787, 933 нм составляют 23 и 15 %, а в спектрах кристаллов PД соответственно 64 и 66 %, а также в два раза отличается частота встречаемости дефекта NV (575 нм).
6. В алмазах AP отмечено 12 % кристаллов с фрагментами граней куба и производных от куба форм растворения. В алмазах PД обнаружен только один кристалл с фрагментами граней куба. Некоторые кристаллы кубического габитуса относятся к типу IaV1 по физической классификации, а другие к типу IaA+Ib. Кубоиды имеют спектры ФЛ с набором разнообразных систем: N3, H3, H4, S1, S2, S3. Необходимо их дальнейшее детальное исследование.

Сравнительный анализ кристаллов алмаза из россыпей Красновишерского района и Анабаро-Оленекского междуречья позволил сделать следующие выводы:

7. Кристаллы алмаза из аллювиальных отложений Анабаро-Оленекского междуречья и Красновишерского района Урала являются очень сходными по своим морфологическим и спектроскопическим особенностям;
8. Среди типоморфных групп кристаллов, необходимо отметить в коллекции Красновишерского района группу тетрагексаэдроидов, а в коллекции Анабаро-Оленекского междуречья кристаллы V и VII разновидности;
9. Кристаллы Анабаро-Оленекского междуречья характеризуются бимодальным распределением концентрации азота (400 и 1200 ppm) и степени его агрегации (40 и 80 %), а также большим интервалом значений коэффициентов поглощения дефектов B1 и B2. Они являются более высокоазотистыми и высокотемпературными, чем алмазы из россыпей Красновишерского района.

10. По спектрам ЭПР кристаллы Анабаро-Оленекского междуречья разделяются на 3 типа. В спектре коричневатого кубоида II разновидности обнаружен необычный центр, не встреченный в литературных данных.
11. Распределения по особенностям ИК-спектров говорят о вероятной множественности коренных источников россыпей в этих регионах. Но кристаллы можно рассматривать как алмазы, относящиеся к источникам одного генетического типа.

ГЛАВА 4. ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ И ДЕФЕКТНО-ПРИМЕСНЫЙ СОСТАВ НЕКОТОРЫХ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ТИПОВ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА ЗАПАДНОГО ПРИУРАЛЬЯ

Как было показано в главе 1, изучение внутреннего строения кристаллов алмаза Уральских месторождений имеет фрагментарный характер и освещено в литературных источниках далеко не полностью. Имеющиеся данные показывают, что типичные для этого региона додекаэдроиды, составляющие более половины от общего объема кристаллов, в большинстве своем являются растворенными октаэдрическими кристаллами [Бескрованов, 2000; Захарченко, Хачатрян, Гречишников, 2006]. Но, как установлено еще в прошлом веке, некоторые додекаэдроиды могут иметь отличительные особенности на поверхности граней, а также сложную нестандартную геометрическую форму. Кроме того, помимо додекаэдроидов, в Уральских месторождениях также встречаются кристаллы иной формы. В данной главе проведено исследование внутреннего строения разнообразных морфологических типов кристаллов алмаза из россыпей Красновишерского района и месторождения «Рассольнинская депрессия», которые выделяются из общей массы кристаллов по кристалломорфологическим особенностям.

4.1. Внутреннее строение кристаллов алмаза с четырехугольными углублениями из россыпей Красновишерского района

Группа кристаллов с четырехугольными углублениями является отличительной для коллекции АР, так как в коллекции РД отмечен только один кристалл с квадратными ямками (см. главу 3). Эти кристаллы оказались очень разнообразными по морфологии – они представлены тетрагексаэдроидами, октаэдроидами и додекаэдроидами (рисунок 47). Проявление четырехугольных углублений на поверхности тоже весьма разнообразно – от единичных углублений на кристалле до почти полного заполнения поверхностей кубоидов.

Результаты изучения взаимоотношений четырехугольных углублений на поверхности 20 кристаллов алмаза AP с внутренним строением приведены в данной главе.

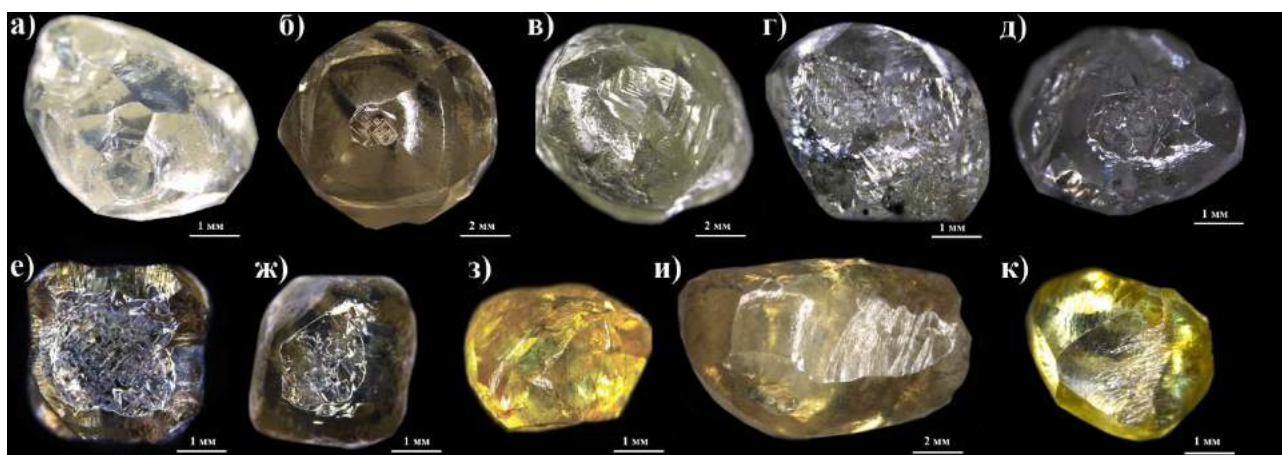


Рис. 47. Общий вид кристаллов с четырехугольными углублениями. Верхний ряд - кристаллы I разновидности: а – кубоид 29-76; б – тетрагексаэдроид 123-76; в – додекаэдроид 122-76; г – додекаэдрид 615-66; д – октаэдроид 612-66. Нижний ряд – кристаллы II разновидности: е – кубоид 600-66; ж – кубоид 601-66; з – додекаэдроид 610-66; и – додекаэдроид 123-76; к – додекаэдроид 158-76.

По классификации Ю.Л. Орлова [Орлов, 1973], двенадцать кристаллов относятся к I разновидности, восемь – ко II разновидности. Четырехугольные углубления присутствуют на поверхности всех отображенных кристаллов. На 6 кристаллах отмечены и треугольные, и четырехугольные углубления. В некоторых кристаллах ступенчатые углубления имеют четкие ребра и плоские стенки. В некоторых кристаллах стенки имеют кривизну, выполаживаются при выходе на поверхность. В ряде случаев очевиден вторичный характер углублений – это каналы травления, глубоко проникающие в кристалл.

Из 10 кристаллов, изображенных на рисунке 47, было изготовлено 10 плоско-параллельных пластин. Во всех пластинах, вырезанных через центр кристаллов по $\{100\}$ обнаружены волнистые ростовые слои в общем направлении $[100]$ или, как крайний случай таких слоев, – концентрическая зональность (рисунок 48). Далее для простоты изложения такие части алмаза с волнистой ростовой зональностью в направлении $[100]$ будем называть «пирамидами роста граней $\{100\}$ » [Миронов, 2001].

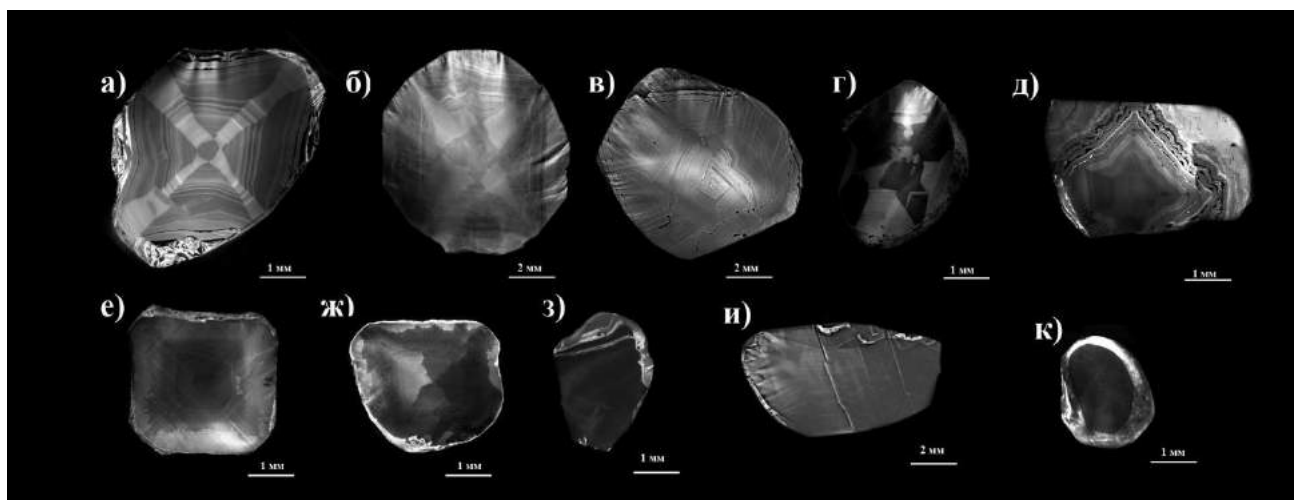


Рис. 48. КЛ изображения пластин: а – кубоид 29-76; б – тетрагексаэдроид 123-76; в – додекаэдроид 122-76; г – додекаэдрид 615-66; д – октаэдроид 612-66. Нижний ряд – кристаллы II разновидности: е – кубоид 600-66; ж – кубоид 601-66; з – додекаэдроид 610-66; и – додекаэдроид 123-76; к – додекаэдроид 158-76.

Совместное нахождение пирамид роста граней $\{111\}$ и $\{100\}$ отмечено в 3 пластинах. В англоязычной литературе такие кристаллы обозначаются «mixed-habit» [Skuzovarov et. al., 2017]. Во внутреннем строении четырех кристаллов преобладают пирамиды роста граней $\{100\}$. Эти образцы имеют кубический габитус, их поверхность сформирована неровными поверхностями, близкими к плоскостям $\{100\}$. В пластине из кристалла 122-76 отмечена последовательная смена: слои $\{111\}$ в центре кристалла сменяются концентрической зональностью пирамид роста граней $\{100\}$, а во внешней части кристалла опять появляются плоско-параллельные слои $\{111\}$.

Во внешней части всех пластин отмечены плоско-параллельные слои $\{111\}$ по направлению $[100]$. На рисунке 49 (а, б) показаны торцевые фрагменты вырезанных пластин и фрагмент кристалла 612-66 при просмотре в направлении $[100]$ (рис. 49 е), на которых отчетливо видны четырехугольные углубления, и с ними сопоставлены изображения КЛ приповерхностных слоев. Как видно на рисунке 49 (г - е), внешняя часть кристаллов состоит из слоев $\{111\}$. Стоит отметить, что в других частях кристалла, где отсутствует октаэдрическая зональность, нет четырехугольных углублений. Толщина зон и число слоев полицентрического роста граней $\{111\}$ меняются в широких пределах.

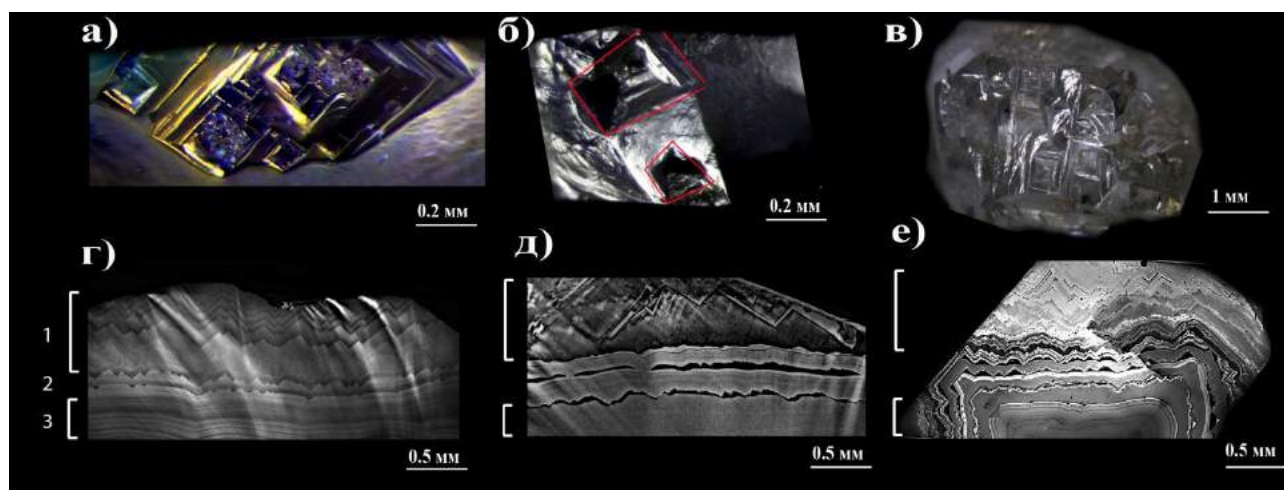


Рис. 49. Фрагменты поверхности с четырехугольными углублениями и внутреннее строение внешних зон в сечении кристаллов 123-76 (а – ОМ, г – КЛ), 122-76 (б – ОМ, д – КЛ) и 612-66 (в – ОМ, е – КЛ). 1 – октаэдрическая зональность, 2 – промежуточная стадия, 3 – криволинейная зональность.

Пластины из кристаллов I разновидности 29-76, 123-76, 122-76, 615-66, 612-66. В этих кристаллах остались только реликты центральных частей поверхностей кристаллов кубического габитуса с четырехугольными углублениями. Сами углубления ступенчатые, с округленными ребрами. В кристаллах 123-76, 615-66, 612-66 наблюдаются как треугольные углубления в направлении $[111]$, так и четырехугольные в направлении $[100]$.

В кристалле 615-66 есть и пирамиды роста граней $\{111\}$, и пирамиды роста граней $\{100\}$. На поверхности этого кристалла участки с треугольными углублениями почти стыкуются с участками с четырехугольными углублениями (рис. 47, г). Это согласуется с внутренним строением – крупные сектора пирамид роста граней $\{111\}$ с прямолинейной зональностью стыкуются с криволинейными секторами пирамид роста граней $\{100\}$, занимая приблизительно равный объем в объеме кристалла (рис. 48, г).

Кристалл 612-66 – бесцветный октаэдроид, с одинаковым по площади развитием треугольных и четырехугольных углублений (рис. 47, д). В сечении этого кристалла видно преимущественное развитие пирамид роста граней $\{100\}$ в центральной части. На этом этапе кристалл имел вид скелетного куба. Затем началось чередование слоёв с концентрической зональностью пирамид роста граней $\{100\}$ и плоско-параллельной зональностью слоёв $\{111\}$. Затем видны

слои с признаками многократного растворения и регенерации. Внешние зоны сложены мелкоступенчатыми плоскопараллельными слоями $\{111\}$ (Рис.49 в, е). В результате чередования этапов роста и последующего растворения сформировался кристалл, который при просмотре в направлении $[111]$ соответствует октаэдроиду, а в направлении $[100]$ – кубоиду.

Образец 123-76 – это желтовато-коричневый прозрачный кристалл массой 278 миллиграмм, изометричный равномерно растворенный тетрагексаэдроид с шестью реликтами граней куба, покрытыми тетрагональными ямками, и двумя реликтами граней октаэдра с тригональными ямками травления (Рис. 47, б). Эти морфологические особенности кристалла объясняются его сложным зонально-секториальным внутренним строением. В центральной части кристалла наблюдаются пирамиды роста граней куба и октаэдра (Рис 48, б). Для пирамид роста граней октаэдра характерна тонкая прямолинейная зональность, а для пирамид роста граней куба – волнистые зоны. В средней части кристалла пирамиды роста граней куба начинают преобладать – доминируют слоистые волнистые зоны с общей кубической ориентировкой, пирамиды октаэдра сужаются или вовсе выклиниваются. Отмечается неравномерное развитие пирамид октаэдра - только две достигают поверхности кристалла. В приповерхностной части кристалла волнистая зональность пирамид роста граней $\{100\}$ сменяется четкой многослойной зональностью по $\{111\}$ (рис.49 а, г). Переход постепенный: в нескольких слоях плавная линия начинает прерываться треугольными уступами, а далее уже начинают формироваться полностью «зигзагообразные» слои по $\{111\}$. Эта зональность видна в КЛ поверхности этого растворенного кристалла (рисунок 50 а, б), как в прочем и многих других. Четырехугольные углубления имеют четкую форму и ступенчатость только на гипсометрическом уровне развития октаэдрической зональности, а ниже, где располагается криволинейная кубическая зональность – переходят в сильно изъеденную и шероховатую поверхность. Кристалл примечателен совместным ростом граней куба и октаэдра, а также переходом от кубической зональности к октаэдрической на завершающей стадии роста. Совместный рост пирамид граней

{111} и пирамид роста граней {100} может происходить только в очень стабильных условиях, в узком диапазоне давления, температуры и пересыщения, при одинаковой скорости роста граней октаэдра и граней куба [Sunagawa, 1990]. На протяжении периода совместного роста пирамид граней {111} и пирамид роста граней {100}, в ростовой среде было высокое пересыщение и только в конце произошло его значительное снижение, в результате чего появились и стали увеличиваться грани октаэдра.

На КЛ изображении поверхности кристалла 29-76 с совместным нахождением пирамид роста граней {111} и {100} в направлении [100] видна очень контрастная зональность. Эта зональность соответствует сечению поверхностью растворения ростового рельефа. На этой поверхности четырехугольные углубления только частично соответствуют поверхностной КЛ зональности (рис. 50 ж, з). В этом кристалле вторичные четырехугольные углубления травления наложены на первичный ростовой рельеф.

Образец 122-76 – прозрачный кристалл массой 158 миллиграмм со сложной морфологией растворения. Это искаженный додекаэдроид с двумя реликтами граней куба, на его поверхности есть дисковидные фигуры травления (рис. 47, в; рис.17, б). Внутреннее строение этого кристалла раскрывает как смену механизма, так и дискретность роста. В ядре кристалла присутствуют розетковидные включения. В центральной части кристалла видна прямолинейная зональность тангенциального роста граней октаэдра, которая затем сменяется криволинейными поверхностями пирамид роста граней куба (рис 48, в). Во внешней части кристалла, как и в образце 123-76, появляется зубчатая зональность ориентации {111}. Четырехугольные углубления отмечаются только в области с зональностью по {111} (рис. 49, б, д). В этом кристалле выделяются две узкие, темные в КЛ зоны, опоясывающие весь кристалл (Рис 48, в; рис. 49, б,д). Видно, что эти зоны секут ростовые поверхности, т.е маркируют границы растворения. Темная КЛ этих зон связана, по-видимому с низкой концентрацией азота в них. Поверхность кристалла так же есть поверхность растворения, так как сечет ростовые зоны регенерации. Наличие нескольких границ растворения с

последующей регенерацией в этом кристалле показывает, что его растворение происходило при условиях термодинамической устойчивости алмазов, но не в результате действия неких постгенетических процессов на глубинах менее 150 км. Постмагматическое растворение кристаллов отмечено в трубке Краснопресненская, 70% алмазов которой в зоне внедрения долеритового силла имеют признаки растворения [Атлас коренных..., 2015].

Два индивида 123-77 и 122-76 раскрывают два крайних случая стадийности роста кристалла алмаза. В образце 123-76 виден продолжительный совместный рост граней куба и октаэдра, кристалл 122-76 интересен последовательной сменой механизмов роста: тангенциальный (октаэдр)-нормальный (кубоид)-тангенциальный. Кристалл с последовательной сменой от кубической зональности к октаэдрической описан также и в коллекции Ичетью [Васильев и др, 2017]. Присутствие в затравочной области кристаллов «кубического» алмаза есть одно из положений онтогенической концепции В. В. Бескрованова (2000), и особенность показанная во многих работах, посвященных алмазообразованию [Haggerty, 1986; Sunagawa, 1990]. Условием зародышеобразования является высокое пересыщение по углероду, и соответственно высокая скорость роста, образование алмаза с большим количеством структурных нарушений, включений и напряжений. Этот этап не может длиться долго, поэтому кристаллы на этой стадии не вырастают большими. Исследованные индивиды отличает сильное развитие первой зоны, выросшей при высоком пересыщении. Вторая и третья онтогеническая зона (по В. В. Бескрованову) в этих кристаллах развиты слабо. Примечательно, что после октаэдрического роста при близким к равновесным условиям, может опять наступать этап роста по нормальному механизму с криволинейной зональностью, то-есть было увеличение пересыщения.

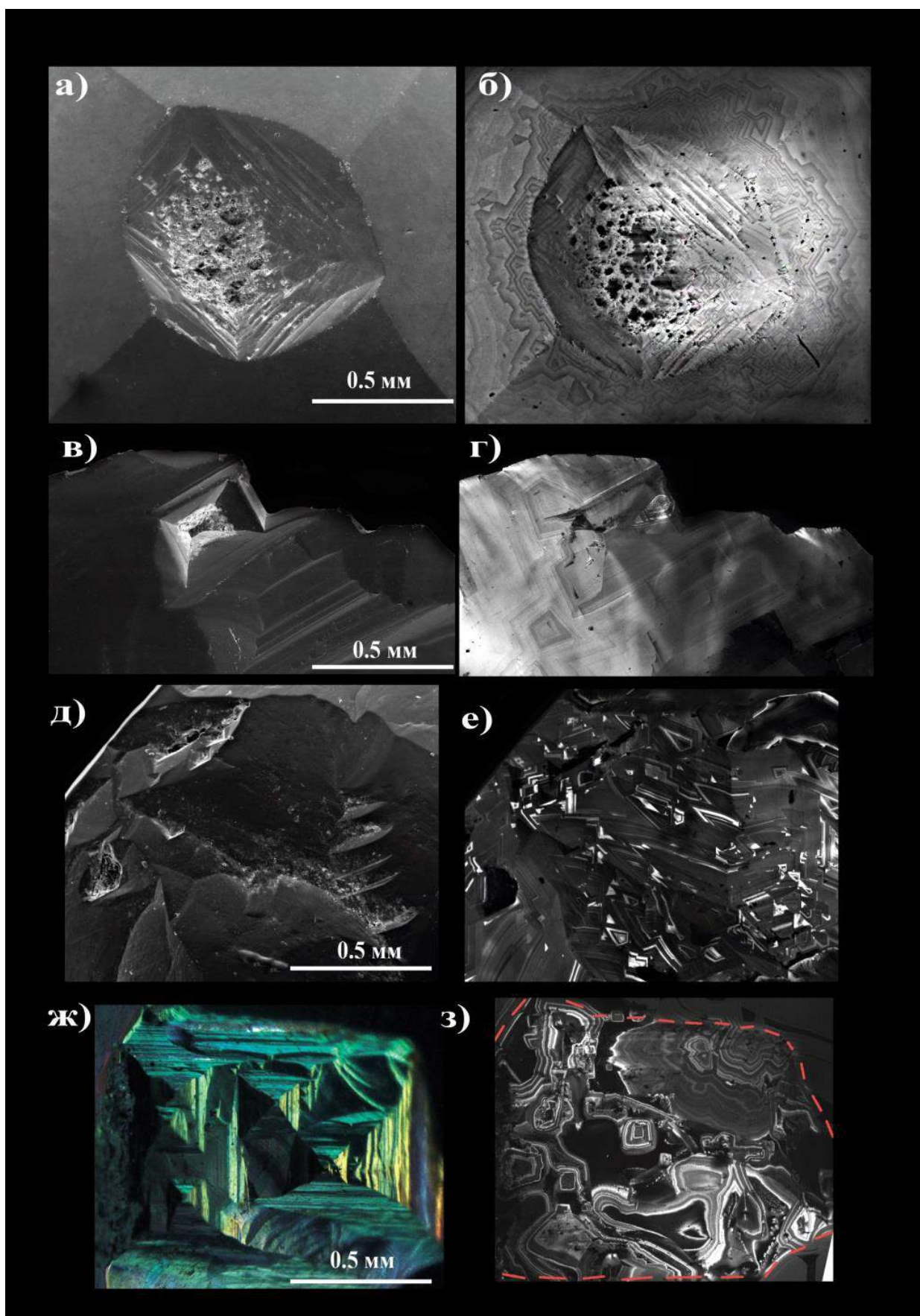


Рис. 50. Фрагменты рельефа и КЛ изображений естественной поверхности кристаллов с четырехугольными углублениями 123-76 (а – BSE, б – КЛ), 126-76 (в – BSE, г – КЛ), 610-66 (д – BSE, е – КЛ) и 29-76 (ж – ОМ, з – КЛ).

Пластины из кристаллов II разновидности 600-66, 601-66, 610-66, 126-76, 605-66, 223-76.

Образцы 601-66 и 600-66 являются целыми кубоидами, растворение затронуло только ребра, поверхность кристаллов покрыта четырехугольными углублениями. Во внешней части пластин 601-66 и 600-66 наблюдается тонкая зональность, слабо контрастная в КЛ.

Образец 126-76 – это растворенный обломок. На поверхности образца обнаружена только пара четырехугольных углублений (рис. 47, з). И только в этой области обнаружена контрастная линейная зональность $\{111\}$ (рис. 50, в, г). Основной объем кристалла однороден во внутреннем строении.

Образец 610-66 (рис. 47, з) имеет неправильную форму, на его поверхности есть единичные четырехугольные и треугольные углубления. В КЛ пластины выявляются пирамиды роста граней $\{100\}$ и во внешней части линейная зональность $\{111\}$. Четырехугольные углубления на поверхности соответствуют области пластины с зональностью $\{111\}$ (рис. 47, з). На КЛ изображении поверхности видны вицинальные слои с октаэдрической зональностью (рис 50, д, е). Гладкая поверхность этого кристалла в КЛ имеет очень контрастную зональность, образованную сечением ростового рельефа.

Кристаллы 605-66 и 223-76 (рисунок 51) отдельно выделяются из группы кристаллов II разновидности, т.к. во внутреннем строении этих кубоидов обнаружены фрагменты с секториальным внутренним строением. В общем пространстве роста пирамиды граней $\{100\}$ проявляются фрагменты с «лучами», исходящими из одной точки (рис. 51, в, ж). При этом, такие лучи видны как на КЛ снимке поверхности целого кристалла 605-66 (рис. 51, б), так и на КЛ снимке плоско-параллельной полированной пластины из кристалла 223-76 (рис.51, е). Кристаллы с таким внутренним строением отмечены в трубке Орапа [Timmerman et.al., 2018]. Оба кристалла прозрачны, в коричневом кристалле 223-76 наблюдается множество микровключений, расположенных цепочками и стрелами в направлении $[111]$ (рис.51, з). Кристалл 605-66 очень показателен с точки зрения возникновения октаэдрической зональности поверх пирамид роста граней $\{100\}$.

На выходах осей третьего порядка этого растворенного кристалла наблюдается нарастание вицинальных октаэдрических пластин, контрастно проявляющееся в КЛ (рис.51, г).

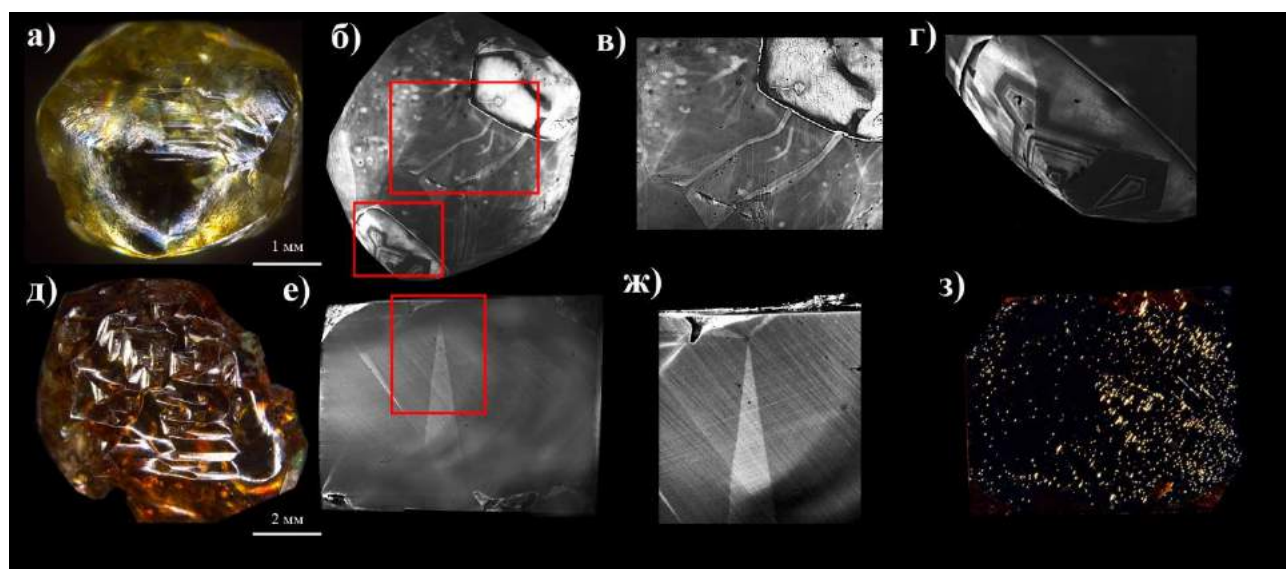


Рис. 51. Кристалл 605-66: а) общий вид, б) КЛ-изображение поверхности (красным показаны увеличенные фрагменты), в) увеличенный фрагмент в КЛ с секториальным внутренним строением, г) увеличенный фрагмент в КЛ с нарастанием октаэдрических пластин; и кристалл 223-76: д) общий вид, е) КЛ-изображение пластины (красным показан увеличенный фрагмент), ж) увеличенный фрагмент в КЛ с секториальным внутренним строением, з) распределение микровключений в пластине (проходящий свет).

Поверхность кристаллов 46-76, 159-76, 606-66, 642-66, 667-66. Поскольку изученные кристаллы в значительной степени были подвержены процессам растворения, тонкие ростовые особенности выявляются не только на пластинах, но и непосредственно на поверхности этих кристаллов. На рисунке 52 представлены изображения морфологии некоторых целых кристаллов алмаза с четырехугольными углублениями, их снимки во вторичных электронах и КЛ поверхности. В катодлюминесценции проявляется очень контрастная и необычная зональность, созданная процессами роста, растворения и пластической деформации. Кристалл 46-76 (рис. 52, а-в) является хорошо сформированным додекаэдром с леденцовой скульптурой, у которого в направлении [100] отмечаются четырехугольные углубления. В КЛ (рис. 52, в) отчетливо видно, что внешняя часть кристалла представлена прямолинейной октаэдрической

зональностью. Кристалл 159-76 (рис.52, г-е) имеет очень интересную морфологию – при просмотре в направлении $[111]$ виден октаэдроид (рис.52, г), при просмотре в направлении $[100]$ - кубоид, а с одной стороны в направлении $[110]$ - додекаэдроид (рис.52, д). КЛ поверхности показывает сложное внутреннее строение этого кристалла – неоднородное растворение с одной стороны обнажает аморфную однородную (вероятно кубическую) серую в КЛ зону, за ней следует переходный этап с чередованием темной и светлой криволинейной зональности и во внешней части кристалла сформирована зональность полицентрического роста граней $\{111\}$. Желтый обломок додекаэдроиды 606-66 (рис. 52, ж, и) с единичным тетрагональным углублением на поверхности в КЛ обнаружил массивную октаэдрическую контрастную зональность. Кристалл 642-66 (рис. 52, к-м) является коричневым пластически-деформированным октаэдроидом с четырехугольными углублениями. Внутренне строение в КЛ обнаружило контрастную октаэдрическую зональность с сильно деформированными блоками. Кристалл 667-66 (рис. 52, г-е) – это обломок додекаэдроиды с сонахождением четырехугольных и треугольных углублений. В КЛ видна тонкая зональность в направлении $[111]$, разные деформированные блоки – с прямолинейной и криволинейной зональностью, линии пластической деформации.

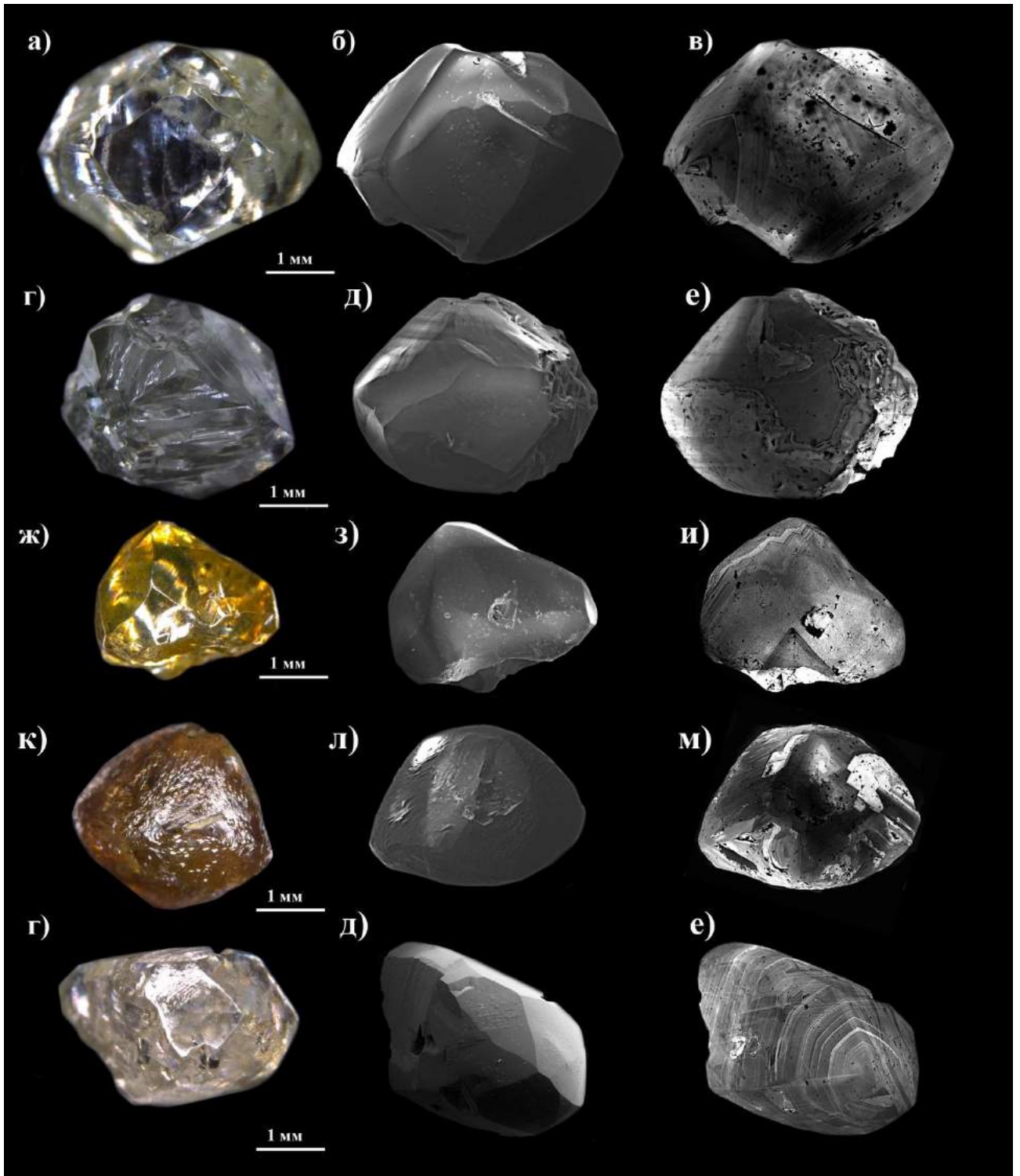


Рис. 52. Изображения морфологии и внутреннего строения по поверхности кристаллов алмаза с четырехугольными углублениями (левый столбец), их BSE снимки (средний столбец) и КЛ (правый столбец): 46-76 (а-в), 159-76 (г-е), 606-66 (ж-и), 642-66 (к-м), 667-66 (г-е).

Во внутреннем строении всех исследованных кристаллов и пластин присутствуют области как нормального, так и тангенциального роста. При начале тангенциального роста образуется множество мелких ступеней роста слоёв $\{111\}$ по общему направлению $[100]$. На этом этапе в огранении кристалла появляется комбинационная штриховка. Кристаллы на этом этапе имеют кубический габитус, но их поверхность сформирована рельефом слоев $\{111\}$ – это пирамидки, углубления, мелкоступенчатые октаэдрические положительные формы. При дальнейшем росте слоев $\{111\}$ формируется поверхность полицентрического роста, далее происходит оформление кристалла гранями торможения $\{100\}$. Следовательно, четырехугольные углубления это проявление в рельефе поверхности в направлении $[100]$ полицентрического роста граней $\{111\}$.

Подтверждением ростовой природы четырехугольных углублений на поверхности кристаллов алмаза являются эксперименты по выращиванию синтетических кристаллов алмаза методом высоких температур и высоких давлений в системах $\text{Fe}_3\text{N}-\text{C}$ [Brozdov et al., 2002] и $\text{S}-\text{C}$ [Palyanov et al., 2009]. В системе $\text{Fe}_3\text{N}-\text{C}$ при давлении 7 ГПа, температуре 1650°C и времени синтеза 20 часов, на затравочных кристаллах кубо-октаэдрической морфологии был отмечен регенерационный рост граней $\{111\}$ с переогранием в октаэдр, вершины которого сформированы четырехугольными углублениями ростовой природы. В системе $\text{S}-\text{C}$ при давлениях 6.3-7.5 ГПа, температурах $1700-2000^\circ\text{C}$ и времени синтеза 9-40 часов на кристаллах алмаза также наблюдается развитие регенерационных поверхностей граней $\{111\}$ в направлении $[100]$, в результате которого формируются четырехугольные углубления.

Необходимо также отметить, что в многочисленных опытах по травлению и растворению кристаллов алмаза показано формирование четырехугольных ямок в направлении $[100]$. Количество, размер и морфология этих углублений зависят от $P-T-f(\text{O}_2)$ -режима и состава среды [Хохряков, 2004; Khokhryakov, Palyanov, 2007; Fedortchouk, Canil, 2009]. Поэтому при растворении кристаллов с рельефом полицентрического роста и поверхность усложняется – ямки травления накладываются на ростовой рельеф.

Схема эволюции внутреннего строения округлых кристаллов с четырехугольными углублениями, составленная на основании изученных кристаллов, представлена на рисунке 53. Первая группа кристаллов росла по нормальному механизму с переходом к тангенциальному на конечной стадии. Кристаллы на этом этапе сохранили кубический габитус, их поверхность сформирована комбинационной штриховкой поверхностей $\{100\}$. Комбинация положительных форм рельефа визуально воспринимается как множество четырехугольных ямок. Далее, при наложении процессов растворения и травления поверхность усложняется - могут появляться четырехугольные ямки травления, а сам кристалл округляется. Куб преобразуется в кубоид с четырехугольными углублениями и в конечном итоге преобразуется в додекаэдрон.

Кристаллы второй группы образовались в результате совместного роста пирамид граней $\{111\}$ и $\{100\}$. На последней стадии кристаллы росли по тангенциальному механизму. На первом этапе роста эти индивиды были скелетными кубами или кубооктаэдрами. После перехода к тангенциальному росту появилась комбинационная штриховка поверхностей $\{100\}$, при дальнейшем развитии граней торможения кристаллы переходили к октаэдрическому габитусу. В итоге сформировалась сложная комбинационная поверхность с четырехугольными углублениями. При растворении такой кристалл имеет форму тетрагексаэдрона с треугольными углублениями на выходе на поверхность пирамид роста граней $\{111\}$ и четырехугольными пирамид роста граней $\{100\}$.

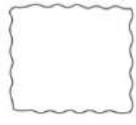

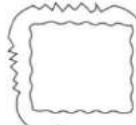
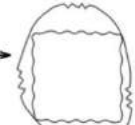


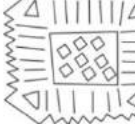

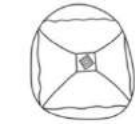






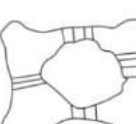
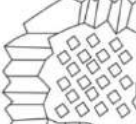




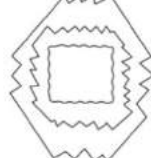


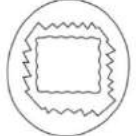

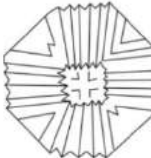
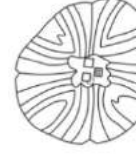


		Рост		Растворение		
Нормальный механизм роста	Сечение					
	Внешняя морфология					
Смешанный механизм роста	Сечение					
	Внешняя морфология					
Тангенциальный механизм роста	Сечение					
	Внешняя морфология					

Рис. 53. Схема роста и растворения кристаллов алмаза с четырехугольными углублениями. Ряд 1 (сечение), 2 (внешняя форма) – рост по нормальному механизму с переходом к тангенциальному на конечной стадии роста и последующим растворением. Ряд 3, 4 – совместный рост пирамид граней $\{100\}$ и $\{111\}$ с переходом к тангенциальному механизму на конечной стадии и последующим растворением. Ряд 5, 6 – рост по нормальному механизму с переходом к длительному этапу роста по тангенциальному механизму с последующим растворением.

Третью группу отличает длительный регенерационный рост по тангенциальному механизму. В результате формируется октаэдр с углублениями вместо вершин. Завершающей стадией в ряду эволюции таких кристаллов должно являться образование полноценного октаэдра со ступенчатым рельефом и вершинами с четырёхугольными углублениями. Такую же морфологию должны иметь кристаллы с регенерационным ростом после частичного растворения. В октаэдрических кристаллах алмаза с облачным кубическим ядром из кимберлитов Интернациональная Якутии как раз и описана такая ситуация [Zedgenizov et al., 2006; Скузоватов и др., 2011]. При растворении кристалл становится октаэдроидом и затем додекаэдроидом.

В объёме кристаллов алмаза часто обнаруживается концентрическая зональность, которая свидетельствует о нормальном механизме роста. При росте по нормальному механизму пирамид граней $\{100\}$ кристалл приобретает кубический габитус. Однако концентрическая зональность не наблюдается в рельефе поверхности, в подавляющем большинстве случаев она сменяется линейной зональностью регенерационного тангенциального полицентрического роста граней $\{111\}$. При смене механизмов роста на поверхности кристаллов возникает рельеф с множеством площадок граней $\{111\}$. При дальнейшем росте кристаллы приобретают октаэдрическую огранку, но на вершинах могут оставаться участки с рельефом полицентрического роста. При постростовых изменениях на ростовой рельеф накладываются скульптуры травления по дислокациям в направлениях $[100]$, $[111]$, и поверхностное растворение.

Во всех исследованных нами кристаллах кубического габитуса и производных от них форм растворения из россыпей Красновишерского района на последней стадии отмечен регенерационный рост граней $\{111\}$. Октаэдрические ступени начинают расти на уже сформировавшемся кубическом кристалле. Скорость такого тангенциального регенерационного роста лимитируется диффузией и она намного выше, чем скорость роста, лимитируемая двумерным зародышеобразованием. Участки с рельефом полицентрического

регенерационного роста в направлении $[100]$ являются индикатором сложного внутреннего строения кристалла.

Образование ступеней $\{111\}$ на завершающем этапе формирования всех кристаллов с нормальным механизмом роста может рассматриваться как особенность Уральских алмазов. Длительный этап формирования кристаллов с пирамидами роста граней $\{100\}$ может указывать на особые условия образования Уральских алмазов. Например, в Якутских коренных месторождениях переход от куба к октаэдру происходил быстрее и там кубы в основном составляют только малоразмерные ядра октаэдров, как показано Бескровановым (2000).

Второе защищаемое положение: Четырехугольные углубления на поверхности кристаллов алмаза из россыпей западного Приуралья - это проявление полицентрического регенерационного роста граней $\{111\}$ в направлении $[100]$. Они являются индикатором сложного внутреннего строения кристалла и смены механизма его роста.

4.2. Особенности дефектно-примесного состава кристаллов алмаза с пирамидами роста граней $\{100\}$ из россыпей Красновишерского района

В данном разделе проведено исследование дефектно-примесного состава кристаллов кубического габитуса из россыпей Красновишерского района, внутреннее строение которых представлено в разделе 4.1. Именно такие кристаллы составляют основное отличие россыпных месторождений с неустановленным типом коренного источника, а также они наиболее информативны в плане особенностей дефектно-примесного состава. Сравнение однотипных кристаллов алмаза из разных регионов и месторождений позволяет приблизиться к раскрытию вопроса коренных источников россыпей с повышенной долей кубов, а также выявить типоморфные особенности. Набор и распределение центров люминесценции и параметров азотных дефектов, регистрируемых на спектрах ИК-поглощения, являются важным типоморфным признаком алмазов каждого региона [Хачатрян, 2009]. Среди работ, посвященных

спектроскопии [Хачатрян и др., 2004] и морфологии алмазов Урала, мало информации о кубоидах. В монографии А.А. Кухаренко (1955) отмечено около 1 % кубических алмазов. В работе [Laginhas, 2008] при изучении коллекции около 300 кристаллов из промышленной добычи россыпью ЗАО «Уралалмаз» отмечено 4 % кристаллов с тетрагональными фигурами травления, но эти кристаллы отдельно не рассматривались. В работе [Zezin et al., 1992] показана зональность строения некоторых алмазов Урала, в том числе в статье отмечены кубоиды.

Выборка изученных кристаллов разделилась на несколько групп, принципиально отличающихся по ростовым и спектроскопическим особенностям:

1. Кубоиды, II разновидность по классификации Ю.Л. Орлова (10 шт.).
2. Кубоиды с прозрачным ядром и внешней зоной, насыщенной включениями (3шт).
3. Кристаллы с совместным ростом пирамид граней {100} и {111} (6 шт.).
4. Кристаллы с последовательным ростом пирамид граней {100} и {111} (2 шт.).

1 Кубоиды, II разновидность по классификации Ю.Л. Орлова.

В группу выделены кубоиды с незначительным растворением ребер (рисунок 54), и некоторые додекаэдрониды (рис. 47, з-к). Эти додекаэдрониды вследствие сильного растворения полностью утратили исходную форму, но сохранили специфические спектроскопические особенности. Сложная форма таких кристаллов может объясняться струйным характером растворения [Шафрановский, 2001] или растворением обломка кристалла. В анатомии некоторых кристаллов отмечается волнистая зональность пирамид роста граней {100}. Это кристаллы типа IaA+Ib, $N_{tot}=20-300$ ppm. В спектрах ФЛ таких кристаллов регистрируются системы S1, S3, 635.1 и 636.8 нм [Зудина и др., 2013]. Эти кристаллы аналогичны кубоидам Анабаро-Оленекского междуречья [Zedgenizov et al., 2016; Ragozin et al., 2016]. По соотношению азотных дефектов такие алмазы относятся к низкотемпературным.

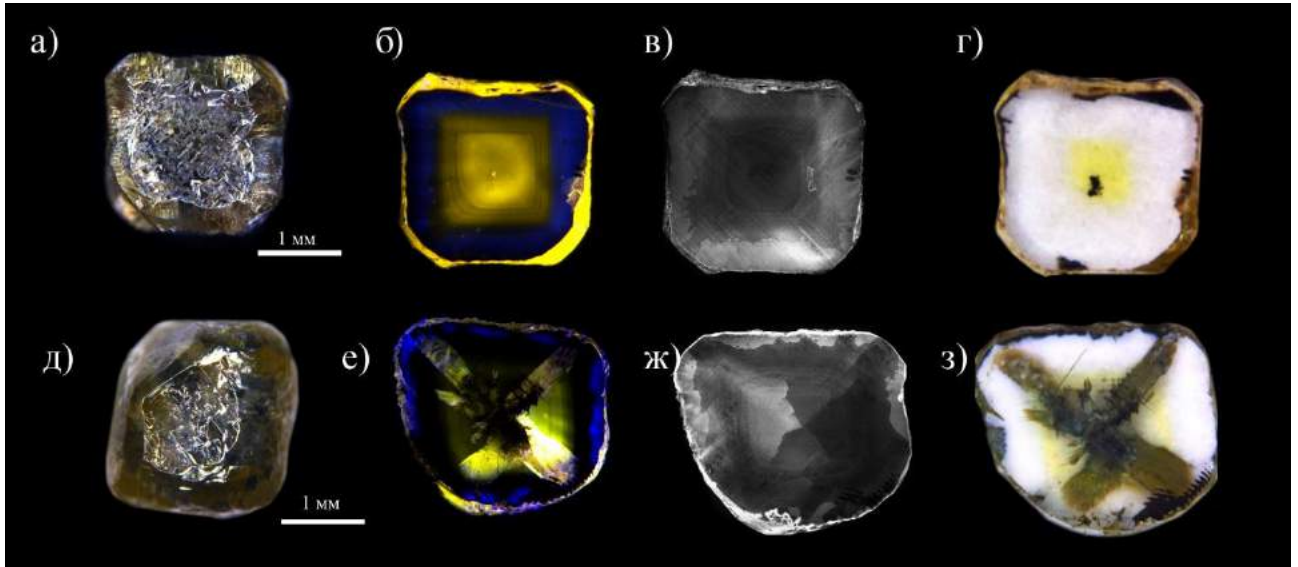


Рис. 54. Кубоиды I группы 600-66 (а-г) и 601-66 (д-з). а, д – общий вид кристаллов. Изображение полированных пластин: б, е – фотолюминесценция при возбуждении 365 нм; в, ж – катодолуминесценция; г, з – проходящий свет.

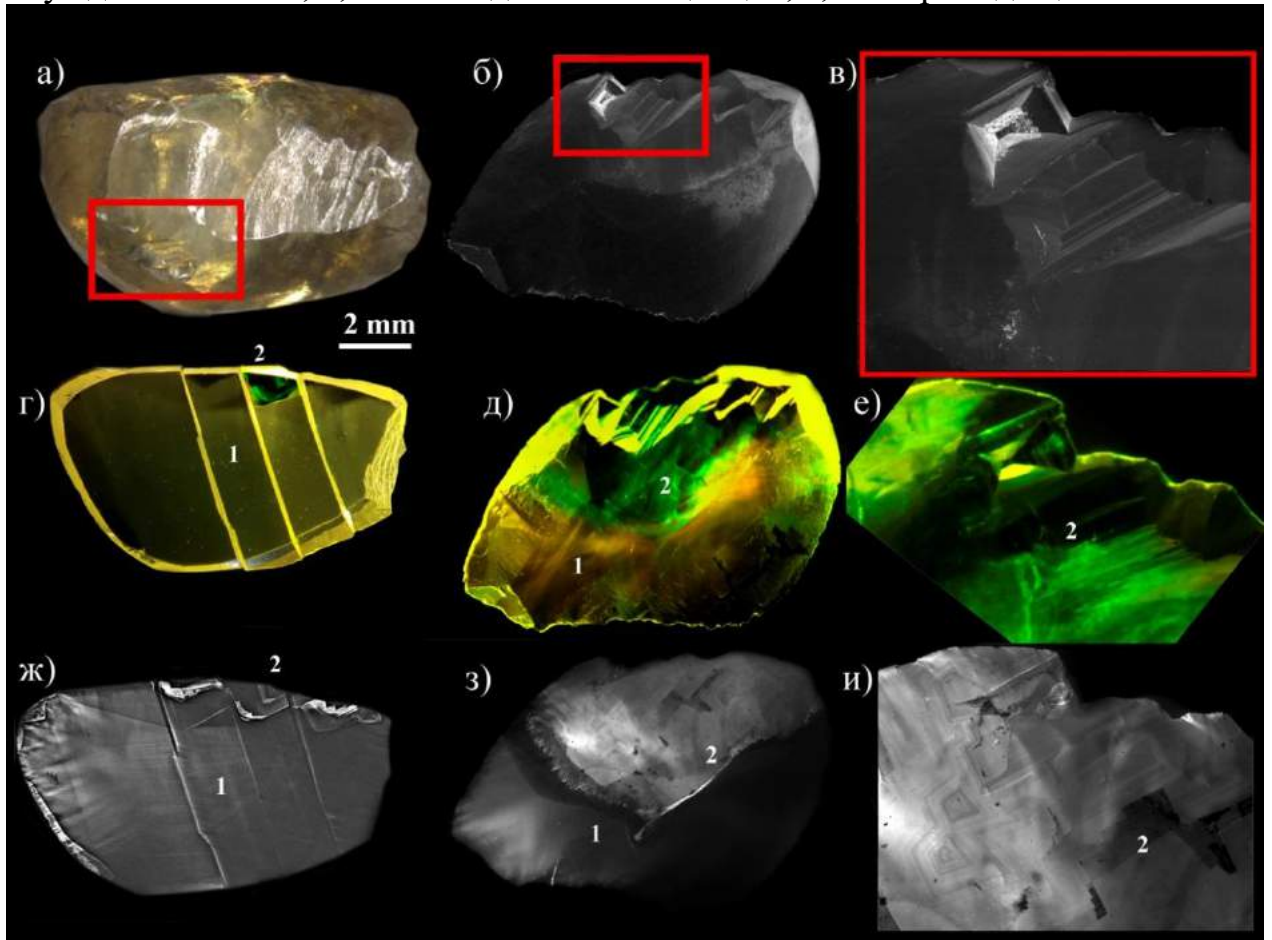


Рис.55. Изображение сильно растворенного обломка кубоида I группы 126-76; а – общий вид; б, в – BSE изображение фрагмента поверхности с четырехугольными углублениями; г, д, е, - изображение в фотолюминесценции при возбуждении 405 нм; ж, з, и – изображение в катодолуминесценции. (1- кубическая зона, 2 - октаэдрическая зона); г, ж – полированная пластина, остальные – естественная поверхность.

Общей особенностью этой группы исследованных кристаллов является присутствие в спектрах ФЛ сложной широкой полосы с фоновыми повторениями и максимумом около 700 нм, центра 635.1 нм и центра 636.8 нм. Локализируются эти системы в центральных областях кристаллов (рис. 54), на периферии не регистрируются. При возбуждении 785 нм регистрируются линии 800, 820, 840, 869 нм и дублет 883.5/885 нм низкотемпературного Ni-содержащего центра [Zaitsev, 2001]. Центр кристалла обладает желтой ФЛ и желтой окраской, обусловленной С-центрами. К периферии он сменяется не люминесцирующей зоной и далее зоной с голубой ФЛ системы N3. На КЛ снимках кристаллов 600-66 и 601-66 видно (рис. 54, в, ж), что не люминесцирующая зона имеет неравномерные, сильно криволинейные границы и с нескольких сторон выходит на поверхность по направлению пирамиды роста граней {111}. Такая криволинейная граница имеет, по-видимому, диффузионную природу так как пересекает ростовую зональность. Как показано в разделе 4.1, в этих кристаллах отмечается тонкая приповерхностная октаэдрическая зональность по направлению [100].

По сечению кристаллов 600-66 и 601-66 N_{tot} , α_C , α_{3107} уменьшаются от центра к периферии, но в кристалле 600-66 в самой приповерхностной части эти параметры опять возрастают (таблица 6). В кристаллах 126-76, 610-66 толщина октаэдрической зоны больше, чем в других образцах (рисунок 55). Спектроскопические особенности двух принципиально разных зон в этих кристаллах проявлены очень контрастно (рисунок 56). В кристалле 126-76 поздняя октаэдрическая зона имеет N_{tot} на порядок больше, чем преобладающая внутренняя кубическая зона кристалла (40 и 400 ppm, соответственно), а также в октаэдрической зоне регистрируется V2-дефект (рис. 56, а). Характерная широкая полоса ФЛ с максимумом около 700 нм, системы 635.1 и 636.8 нм, присутствуют только в кубической зоне кристалла, тогда как октаэдрической зональности соответствует интенсивная система N3 (рис. 56, б). Оба этих кристалла обладают сложной морфологией и по всей видимости являются растворенными обломками.

Образец 126-76 имеет массу 1.39 ст, целый кристалл, вероятно, был значительно больше.

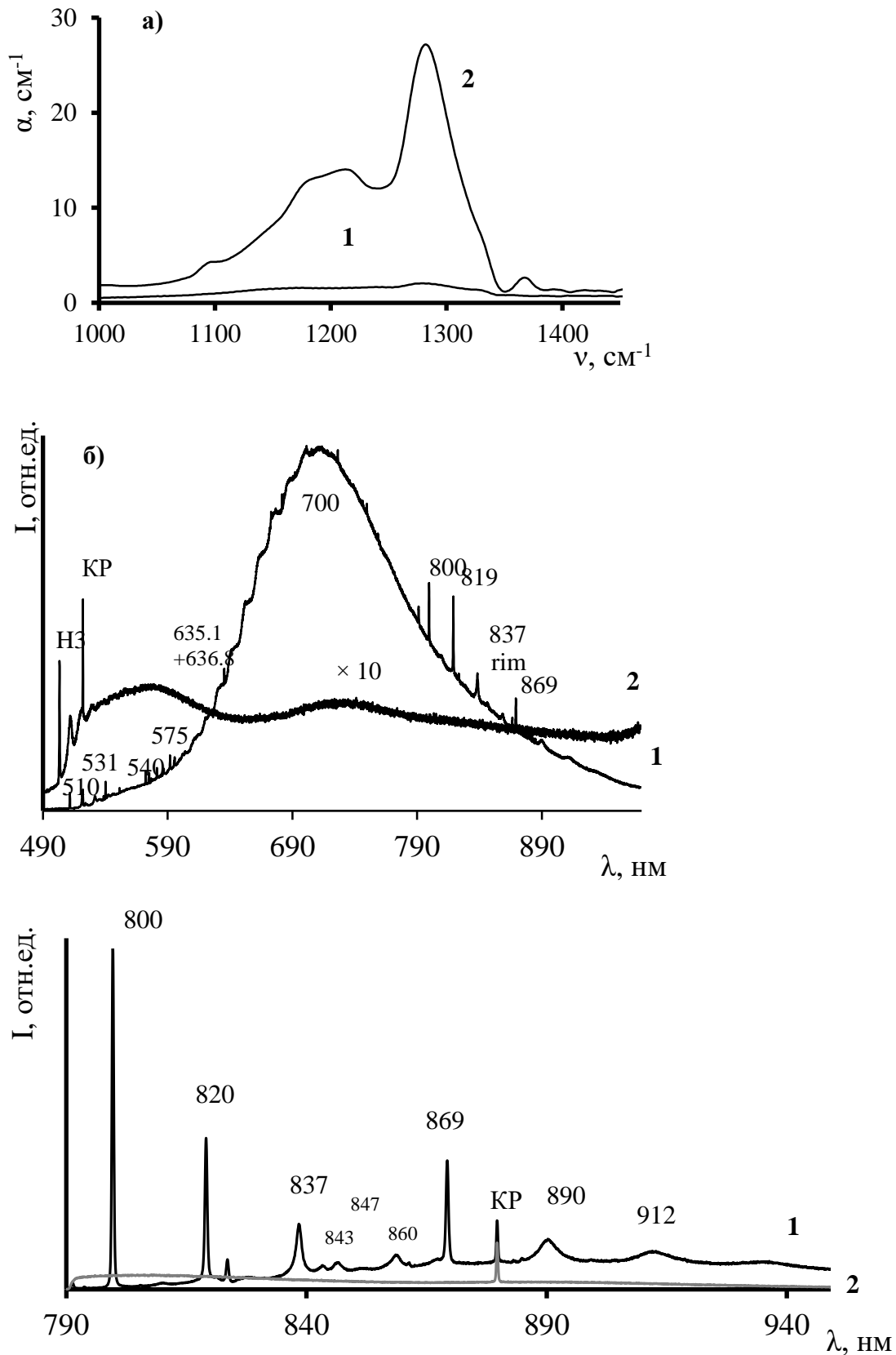


Рис. 56. Спектры кристалла 126-76 по зонам (1-однородная кубическая зона, 2-октаэдрическая зона): а) ИК-поглощение; б) фотолуминесценция с возбуждением 488 нм; в) фотолуминесценция с возбуждением 785 нм, 77 К.

В пяти кристаллах отмечены центры 575 и 636.8 нм. В трех образцах (126-76, 610-66, 158-76) выявлено присутствие обеих систем 635.1 и 636.8 нм - эти кристаллы наиболее прозрачные, в них нет зон, насыщенных микровключениями. В двух кристаллах отмечена только система 635.1 нм и в двух только 636.8 нм. Широкая полоса с максимумом около 700 нм и набор полос при возбуждении лазером 785 нм: 800, 820.5, 823, 840, 843, 847, 860, 869, 883.5/885, 890, 912 нм присутствуют во всех кристаллах этой группы (рис.56, в; табл. 6). Уникальной особенностью алмазов I группы является "обратная" зональность: в центре кристаллов регистрируются низкотемпературные дефекты С, а в приповерхностной области - высокотемпературные N3.

2 Кубоиды с прозрачным ядром и внешней зоной, насыщенной включениями.

Данную группу сложно однозначно отнести к какой-то разновидности по классификации Ю.Л. Орлова [Афанасьев, 2011]. Это кристаллы типа IaA, $N_{tot}=200-500$ ppm. Прозрачные ядра кристаллов соответствуют совместному росту пирамид граней {100} и {111} или только {111}, а составляющая большую часть кристалла зона с включениями - росту пирамид граней {100} (рисунок 57). Желтая ФЛ в этих кристаллах обусловлена только S1-системой люминесценции. На спектрах ФЛ выражены системы N3, N3 и присутствует слабый пик 926 нм.

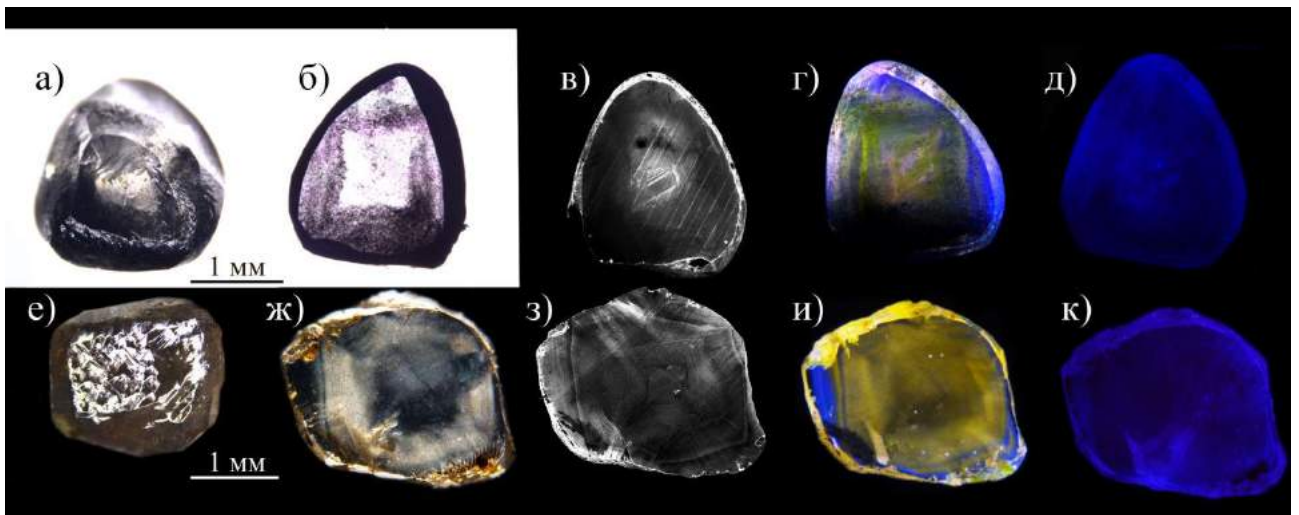


Рис. 57. Кубоиды второй группы 685-66; и 602-66: а, е – общий вид. Изображение пластин: б, ж – проходящий свет; в, з – катодоллюминесценция; г, и – фотоллюминесценция при возбуждении 405 нм; д, и – распределение интенсивности системы N3 при возбуждении 405 нм, через светофильтры краевой 450 нм и синий СС4.

Кристаллы либо однородны по распределению азотных дефектов, либо близки по распределению к первой группе. Так, в кристалле 602-66 (рис.57, е-к) наблюдается равномерное снижение N_{tot} и α_{3107} от центра к периферии (табл. 6). Отличием от первой группы является повышенная N_{tot} , однородное распределение интенсивности системы N3 по объему, желтая ФЛ соответствует зонам, насыщенным микровключениями, характерные для первой группы полосы ФЛ не регистрируются. В зонах с микровключениями на спектрах ИК поглощения регистрируются полосы карбонатов.

3 Кристаллы с совместным ростом пирамид граней {100} и {111}.

На поверхности этих кристаллов часто отмечается сонахождение четырехугольных и треугольных фигур травления, их особенностью является совместный рост пирамид граней {100} и {111} (рисунок 58). $N_{tot}=600-1500$ ppm, $N_{B1}=0-70$ % (рисунок 59), высокий α_{3107} , множество микровключений в секторах куба.

Интересной особенностью кристаллов этой группы является их совершенно разная термическая история. В кристалле 29-76 содержатся только А-дефекты и практически отсутствуют В2-дефекты ($\alpha_{B2}=0.5$ см⁻¹), тогда как в кристалле 123-76 N_{B1} достигает 70 %, α_{B2} в секторе октаэдра доходит до 35 см⁻¹. Во всех кристаллах N_{tot} в кубическом секторе выше, чем в синхронном октаэдрическом секторе (табл.6).

В пирамидах роста граней {100} кристалла 615-66 локализуются розетковидные включения размером до 5 мкм. На КЛ изображении (Рис.58, е) видно, что эти включения находятся в центре областей диаметром 10-20 мкм с пониженной интенсивностью КЛ. Также в этом кристалле N_{tot} в секторах куба в 2 раза меньше, чем в октаэдрических секторах.

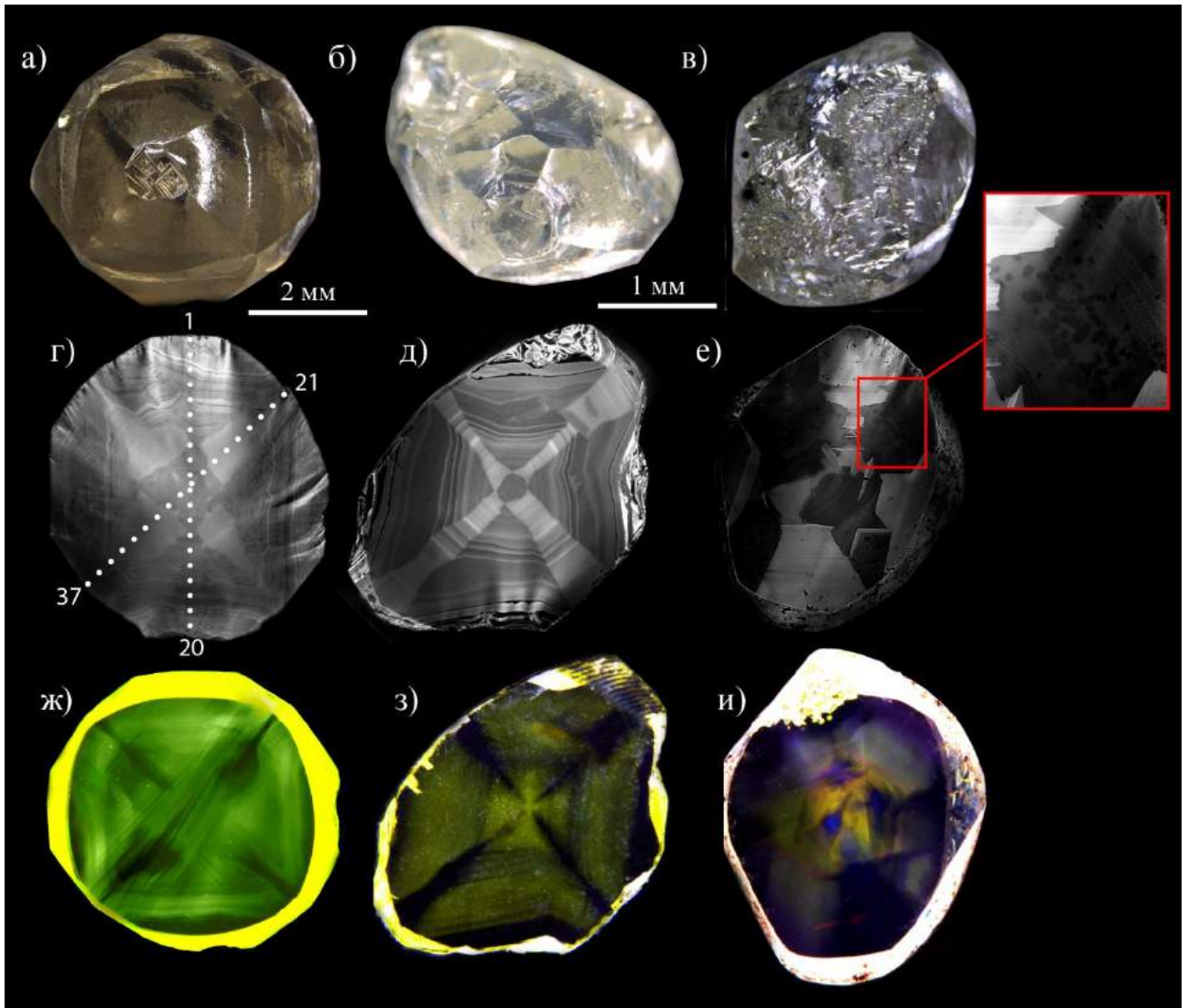


Рис. 58. Кристаллы III группы с совместным ростом пирамид граней $\{100\}$ и $\{111\}$. Общий вид: а) 123-76; б) 29-76; в) 615-66. Пластины: г, д, е – катодолуминесценция; ж, з, и – фотолуминесценция при возбуждении 365 нм и 405 нм через краевой светофильтр 450 нм. В рамке приведен фрагмент с областями локально уменьшенной интенсивности КЛ, в центре которых находятся розетковидные включения

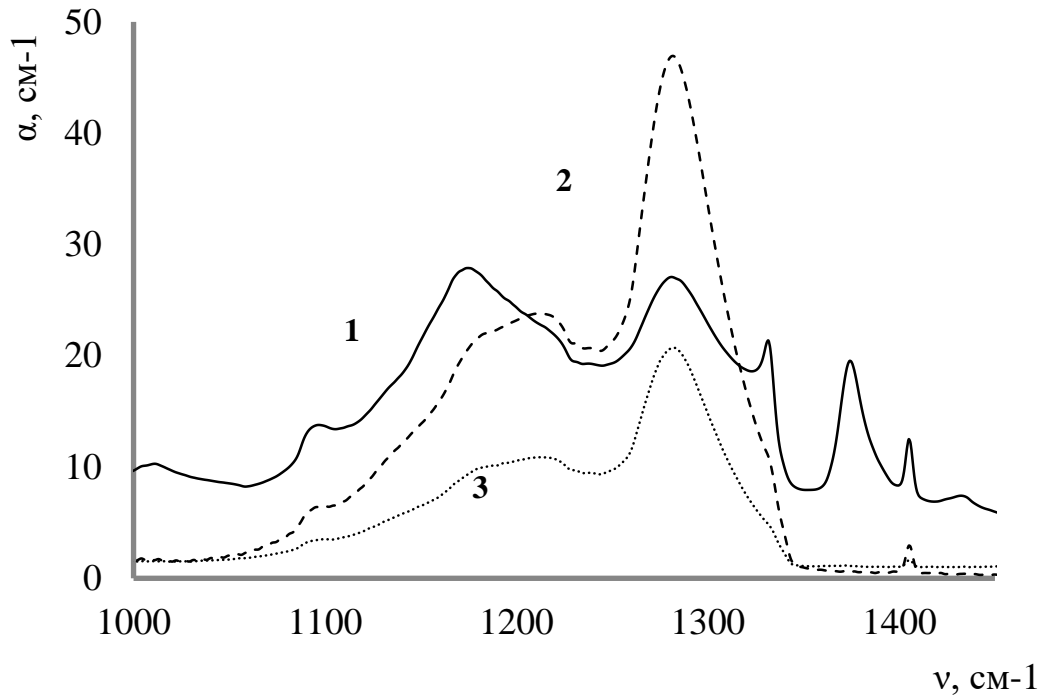


Рис. 59. Спектры ИК поглощения кристаллов с совместным ростом пирамид граней $\{100\}$ и $\{111\}$: 1) 123-76; 2) 29-76; 3) 615-66.

В секторах роста граней куба кристалла 123-76 локализуется множество субмикронных включений, хорошо видимых в темнопольном изображении или ФЛ (рис.58, ж), что придает этим зонам более темную окраску и в целом влияет на цвет кристалла. Диагностировать включения методами КР и ИК спектроскопии не удалось. На периферии кристалла доминирует зубчатая зональность – многочисленные треугольные выступы ориентации $\{111\}$ в направлении роста пирамиды куба сменяют криволинейную кубическую зональность. Во внешней части кристалла и октаэдрических секторах не наблюдается микровключений, зеленая люминесценция очень слабая. Этот индивид был исследован более детально, т.к. обладает необычными для кристаллов смешанного роста и кубоидов значениями доли дефекта В1 – 66-67 % по всему объему кристалла, при общей концентрации азота N_{tot} от 860 ppm во внешней зигзагообразной октаэдрической зоне до 1490 ppm в пирамиде октаэдра (центральная часть кристалла). В секторах роста граней октаэдра концентрация азота систематически выше, чем в синхронных им секторах куба (таблица 4). Систематически пониженная концентрация азота в кубических секторах роста относительно

синхронных им зон в октаэдрических пирамидах отмечалась в работах [Howell et al. 2012b, Zedgenizov, Harte, 2004].

Коэффициент поглощения полосы 3107 см^{-1} (a_{3107}) азотно-водородного дефекта в этом кристалле достигает 38 см^{-1} при спектральном разрешении 2 см^{-1} (Рисунок 60.). Известно, что в кристаллах смешанного габитуса в кубических секторах поглощение полосы 3107 см^{-1} может быть намного выше, чем в октаэдрических [Rondeau et al., 2004; Howell et al., 2013]. В этом кристалле разительные отличия по a_{3107} имеют внешняя октаэдрическая зона и сектор куба. В секторах октаэдра a_{3107} систематически меньше, чем в синхронных им участках секторов куба (соответственно 5 и 20 см^{-1}). Исследование клиновидной пластины показало, что минимальное значение a_{3107} в октаэдрическом секторе составило 1.5 см^{-1} , максимальное значение a_{3107} в кубическом секторе достигает 61 см^{-1} . Значительное перекрытие пирамид роста граней куба и октаэдра в объеме плоскопараллельной пластины приводит к тому, что коэффициент поглощения в секторах октаэдра завышен относительно истинного значения. Еще одной особенностью спектров этого кристалла является смещение пика $B2$ -дефекта.

Распределение «platelets» по кристаллу неравномерно и также имеет отличия между секторами при синхронном росте, но эти различия коррелируют с разницей в концентрации азота в синхронных зонах пирамид роста граней куба и октаэдра, как это показано, например, в работах [Howell et al. 2012a, 2012b]. Во внешней октаэдрической части кристалла максимум полосы $B2$ находится около 1365 см^{-1} , в зонах куба в интервале $1373\text{-}1374 \text{ см}^{-1}$, а в секторе октаэдра в интервале $1370\text{-}1372 \text{ см}^{-1}$ (рис.58, 60, табл. 4). Известно, что положение максимума полосы $B2$ определяется линейными с размерами «platelets» – меньшим значениям волнового числа соответствуют более крупные дефекты [Speich et al., 2017].

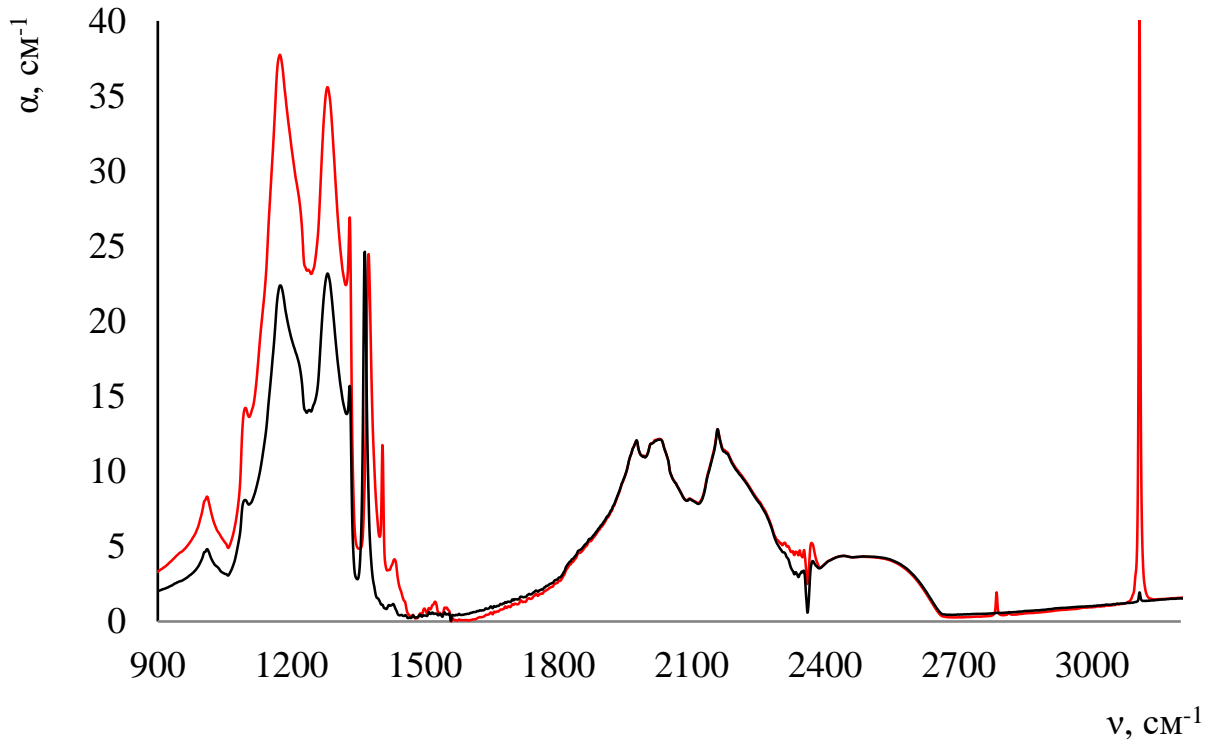


Рис. 60. Спектры ИК поглощения внешней октаэдрической зоны (красный) и центральной части (черный) кристалла 123-76.

Таблица 4.

Результаты исследования ИК поглощения по профилю пластины из кристалла алмаза 123-76.

№ точки	N_{tot} , ppm	N_{B1} , %	a_{B2} , cm^{-1}	ν_{B2} , cm^{-1}	a_{3107} , cm^{-1}	№	N_{tot} , ppm	N_{B1} , %	a_{B2} , cm^{-1}	ν_{B2} , cm^{-1}	a_{3107} , cm^{-1}
Пластина 123-76: точки 1-20 по профилю в направлении [100], 21-38 в направлении [111]											
1	860	67	20.4	1364.9	1.1	20	988	67	24.4	1365.2	0.4
2	1263	67	19.2	1373.7	8.4						
3	1285	67	20.3	1374.1	24.0	21	1396	67	24.8	1372.7	22.5
4	1318	67	21.6	1373.1	25.3	22	1392	66	28.6	1371.4	11.3
5	1295	67	22.0	1373.0	26.5	23	1460	66	33.3	1370.8	4.5
6	1320	67	21.1	1373.8	28.7	24	1485	66	34.4	1371.0	5.4
7	1325	67	21.2	1373.6	27.9	25	1466	66	32.1	1371.3	13.7
8	1329	67	21.5	1374.0	37.9	26	1431	66	29.0	1371.8	19.9
9	1319	67	21.4	1373.7	37.2	27	1378	67	23.6	1373.2	30.8
10	1325	67	21.3	1374.0	34.3	28	1337	67	21.9	1373.8	35.3
11	1333	67	21.4	1373.7	35.0	29	1336	67	21.8	1373.8	0.0
12	1353	67	21.5	1373.7	34.6	30	1326	67	21.4	1374.0	34.7
13	1363	67	22.1	1373.9	34.5	31	1347	67	23.2	1373.4	30.0
14	1349	67	23.1	1373.2	30.2	32	1438	66	29.2	1371.8	17.2
15	1356	67	22.2	1373.6	30.0	33	1492	66	34.0	1370.7	9.8
16	1329	67	21.3	1373.8	30.0	34	1469	66	34.8	1370.7	7.0
17	1314	67	21.6	1373.6	26.1	35	1429	66	28.8	1371.6	11.0
18	1260	67	18.6	1374.5	30.0	36	1379	67	24.8	1372.4	18.6
19	1183	67	17.6	1372.3	18.6	37	1393	67	23.4	1373.6	18.0

Окраска этого кристалла обусловлена системой N3, коэффициент поглощения в максимуме бесфононной линии в объеме кристалла составляет 7.6 см^{-1} , одинаковый у пирамид роста граней октаэдра и куба, а в приповерхностной части снижается до 4.6 см^{-1} . На спектрах ФЛ при возбуждении 350 нм (при 23° C) регистрируется система ФЛ N3 и широкая полоса S дефектов; при -196° C на спектрах появляются пики 489, 498, 523, 526, 536, 557, 575, 603, 700.3, 787 нм (рисунок 61). При возбуждении 450 нм (при 23° C) помимо широкой зеленой полосы появляются пик 584 нм с повторениями 606 и 630 нм.

При возбуждении 488 нм (при -196° C) интенсивность полос 700.3 и 787 нм в секторе куба на 3 порядка сильнее, чем в секторе октаэдра. В секторах октаэдра регистрируются линии 912, 933 нм, в секторах куба – полоса с максимумом 926 нм (Рис 61, б).

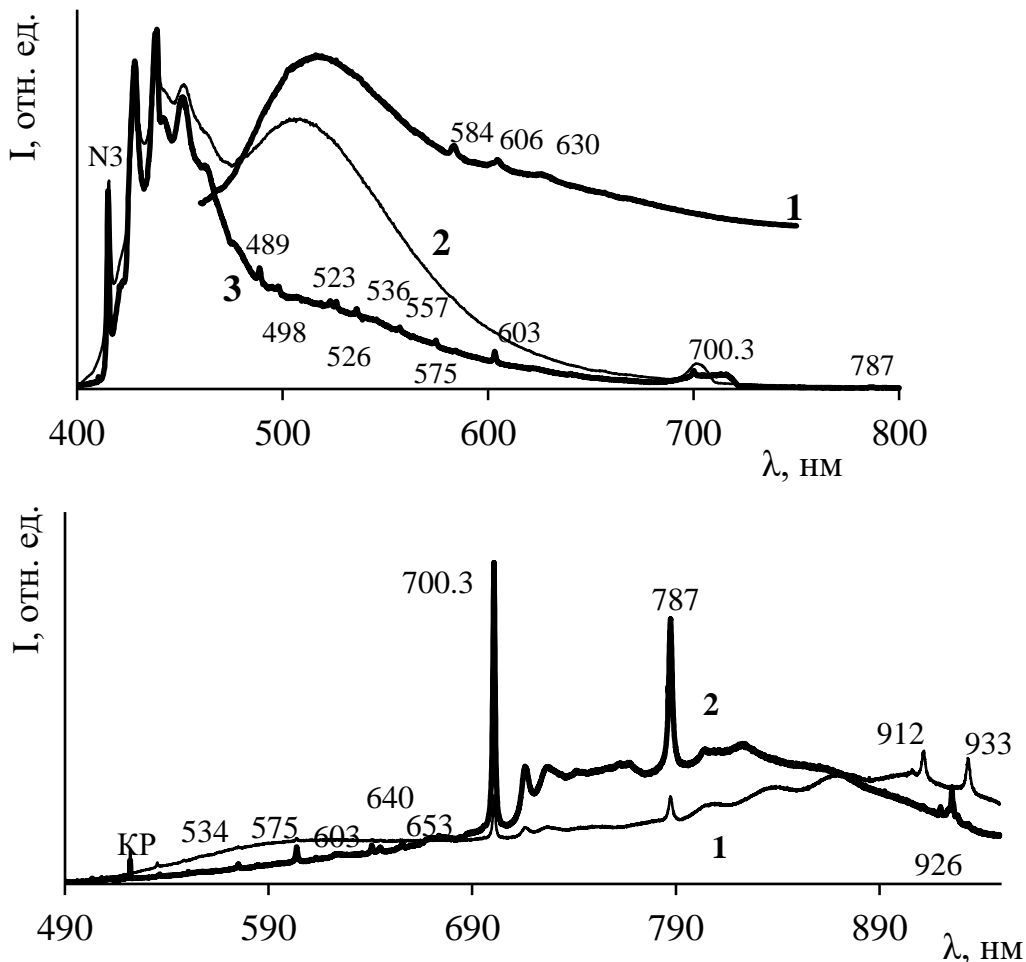


Рис.61. Спектры ФЛ кристалла 123-76: а) возбуждение 450 нм (1); возбуждение 350 нм (2); возбуждение 350 нм (3) ($T = -196^\circ \text{ C}$). б) при возбуждении 488 нм ($T = -196^\circ \text{ C}$): (1) – сектор октаэдра, (2) – сектор куба.

4 Кристаллы с последовательным ростом пирамид граней $\{100\}$ и $\{111\}$.

В таких кристаллах наблюдается как минимум 2 последовательные стадии роста по разному механизму (рисунок 62). Например, в ядре кристалла видна только октаэдрическая зональность, а затем появляется концентрическая зональность пирамид роста граней $\{100\}$ (рис. 62, б). Или наоборот, центральную часть представляет куб, а затем развит октаэдр (рис. 62, д). Морфология кристалла может меняться, в зависимости преобладания той или иной пирамиды роста на последнем этапе роста. Могут встречаться как октаэдроиды, так тетрагексаэдроиды и кубоиды. По спектроскопическим особенностям данные кристаллы в целом аналогичны предыдущей группе. В ФЛ полоса 933 нм наблюдается в пирамидах октаэдра, полосы 787, 926, 700.3 нм в пирамидах куба.

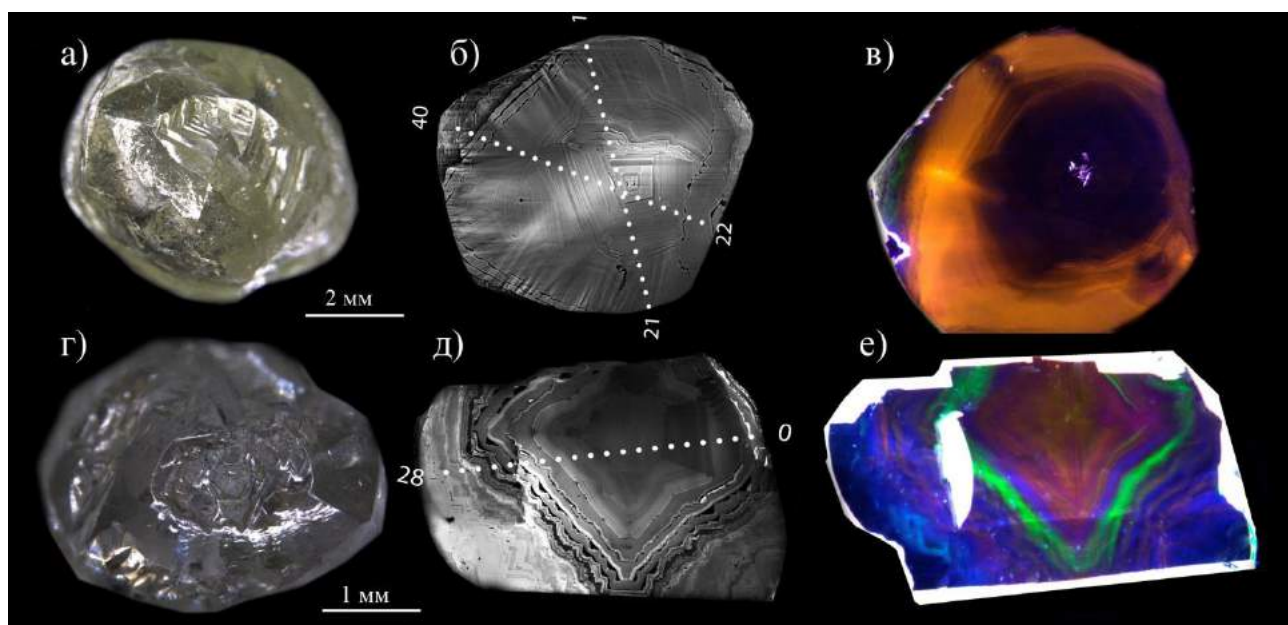


Рис. 62. Кристаллы IV группы с последовательным ростом пирамид граней $\{100\}$ и $\{111\}$. Общий вид: а) 122-76, г) 612-66. Пластины: б, д – катодолюминесценция; в, е - фотолюминесценция при возбуждении 405 нм через краевой светофильтр 450 нм.

Образец 122-76 примечателен переходом от плоскогранного октаэдрического ядра к криволинейному кубическому росту и на завершающей стадии к зубчатой октаэдрической зональности. Центральное октаэдрическое ядро имеет максимальные значения концентрации азота на уровне 800-890 ppm, степень агрегации азота в октаэдрическом ядре выше, чем в остальных зонах N_{VI} 47-50 % , a_{3107} на уровне 0.8-1.5 см^{-1} . Промежуточная кубическая зона с

криволинейной зональностью не отличается по концентрации азота и доле азота в форме *B1* дефектов, но a_{3107} в ней возрастает до 13 см^{-1} . Внешняя зона характеризуется пониженной общей концентрацией азота и слегка пониженной долей азота в форме дефектов *B1* (300-500 ppm, 33-35 %), а также низким значением a_{3107} и смещением полосы *B2* в сторону уменьшения волновых чисел ($1364\text{-}1366 \text{ см}^{-1}$).

В этом кристалле октаэдрические и кубические секторы/зоны имеют явные отличия по концентрации активного в ИК поглощении водорода и положению максимума полосы *B2*. Кубическая часть кристалла также как и в образце 123-76 из группы 3 характеризуется высокой концентрацией активного в ИК поглощении водорода и смещением пика *B2* в сторону увеличения волновых чисел. В кубической части a_{3107} достигает значения 16 см^{-1} , а положение максимума *B2* доходит до 1377.5 см^{-1} , тогда как в центре кристалла эти параметры составляют $0\text{-}2 \text{ см}^{-1}$ и $1366\text{-}1368 \text{ см}^{-1}$ соответственно (таблица 5). Смещение максимума полосы *B2* в сторону больших волновых чисел показывает на уменьшение размера дефектов. В свою очередь уменьшение размера дефектов является индикатором более высокой температуры – при высокой температуре больше скорость агрегации азота, больше начальное пересыщение по межузельным углеродным атомам и выше концентрация образующихся дефектов *B2* – «platelets» [Васильев, Софронеев 2007].

Результаты исследования ИК поглощения по профилю пластины
из кристалла алмаза 122-76

№ точки	N_{tot} , ppm	N_{B1} , %	a_{B2} , cm^{-1}	ν_{B2} , cm^{-1}	a_{3107} , cm^{-1}	№	N_{tot} , ppm	N_{B1} , %	a_{B2} , cm^{-1}	ν_{B2} , cm^{-1}	a_{3107} , cm^{-1}
Пластина 122-76: точки 1-21 по профилю в направлении [111], 22-40 в направлении [100]											
1	868	48	8.6	1372.5	12.9	21	680	44	5.8	1376.2	12.2
2	962	48	13.0	1371.5	8.8	22	755	42	6.6	1374.3	11.3
3	990	51	18.3	1368.8	2.9	23	758	42	7.3	1374.1	10.6
4	901	48	14.4	1369.0	4.6	24	797	43	9.4	1372.0	7.8
5	866	47	13.0	1369.0	5.4	25	725	44	12.6	1368.0	2.1
6	854	48	16.3	1368.0	1.8	26	821	48	16.8	1367.3	0.8
7	849	48	17.1	1367.8	0.9	27	816	48	15.7	1367.1	1.5
8	804	48	16.5	1367.3	0.8	28	819	49	16.4	1366.3	1.6
9	807	48	15.9	1367.1	1.3	29	854	50	17.7	1366.6	1.9
10	870	50	17.4	1367.0	1.5	30	848	50	17.6	1366.6	1.1
11	878	50	17.7	1367.0	1.4	31	825	49	16.5	1367.1	1.4
12	838	50	17.9	1366.4	0.9	32	814	48	17.4	1367.0	0.3
13	826	49	15.2	1366.7	2.3	33	805	47	16.0	1367.6	1.0
14	769	47	14.4	1367.0	1.7	34	831	46	13.8	1369.5	3.2
15	851	49	18.0	1367.2	0.5	35	885	46	12.6	1371.2	5.7
16	891	49	16.2	1368.5	2.7	36	881	43	9.1	1374.7	12.2
17	816	44	10.1	1372.0	7.3	37	827	42	6.3	1377.4	16.8
18	835	44	8.3	1373.5	10.5	38	809	41	6.1	1377.3	16.3
19	860	44	7.3	1373.7	12.9	39	756	41	5.8	1376.8	13.8
20	827	42	7.0	1375.7	13.4	40	594	43	6.4	1370.9	4.8

Спектры ФЛ этого кристалла (рисунок 63) похожи на спектры образца 123-76 группы 3. Внутренняя октаэдрическая часть имеет относительно слабую ФЛ, выделяются полосы 912, 933 нм. Полосы 700.3, 787 нм в октаэдрической части на три порядка слабее, чем в кубической, и возможно, являются отблесками люминесценции кубической зоны. В кубической зоне регистрируются полосы 603, 640, 926 нм. Во внешней октаэдрической зоне сильная ФЛ систем $N3$ (приурочена к зеленым зубцам на рис 62, в), GR1, отмечены пики 552, 587, 636, 662 нм. Коэффициент поглощения системы $N3$ в этом кристалле около 2.5 cm^{-1} . При возбуждении 405 нм видно, что распределение интенсивности системы $N3$ по кристаллу равномерное, темнее внешняя октаэдрическая зона. Желтая ФЛ намного интенсивнее в кубической зоне (Рис 62, в)

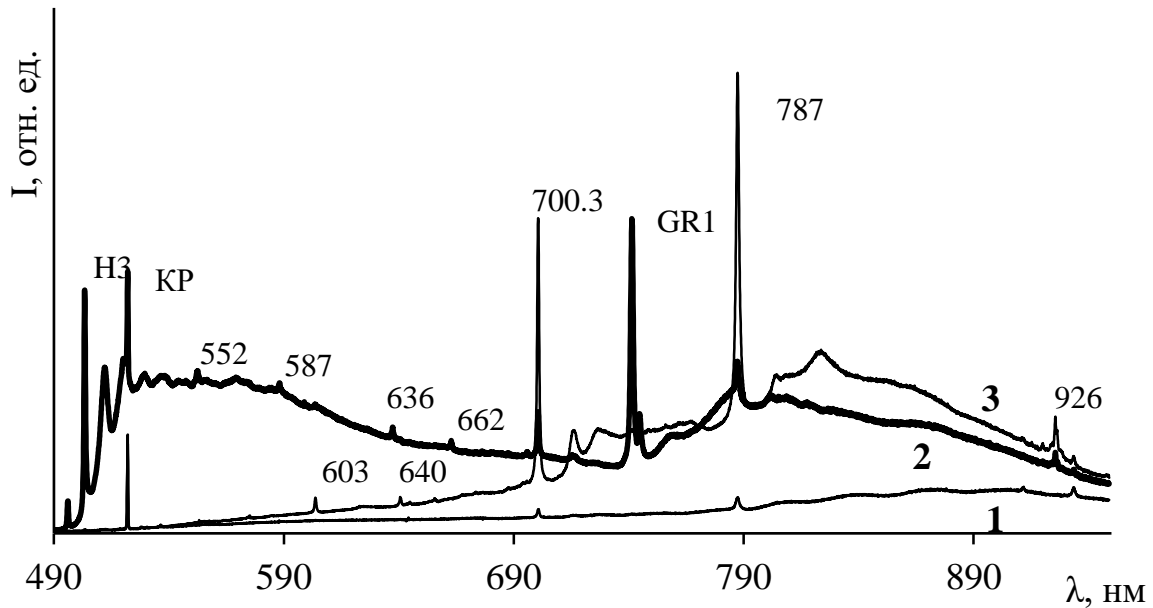


Рис.63. Спектры ФЛ кристалла 122-76 при возбуждении 488 нм ($T = -196^{\circ}\text{C}$): (1)- центральная октаэдрическая часть; (2) – средняя криволинейная часть; (3) – внешняя октаэдрическая зона.

В кристалле 612-66 (рис. 62, г-е) максимальные N_{tot} и N_{B1} отмечены в центральной кубической части, к периферии отмечается их уменьшение, резкое падение N_{tot} в периферийной октаэдрической зоне. В этом кристалле помимо последовательной смены от кубоидного к октаэдрическому огранению, наблюдается широкая переходная зона с чередованием растворения и регенерации кубоидной части, а также зарождения и растворения октаэдрических ступеней с переходом к октаэдрическому огранению. Это чередование отчетливо проявляется в вариациях α_{B2} и α_{3107} . Октаэдрические зоны характеризуются высокими значениями α_{B2} и низкими α_{3107} , тогда как кубические наоборот. Оба параметра минимальны в периферийной октаэдрической зоне (рисунок 64). В спектрах ФЛ центральной зоны этого кристалла выявляются полосы 603, 637+640, 700.3, 787, 926, 948 нм, в промежуточной зоне появляются системы N3, N3, линии 612.5, 662, 680, 693.7 нм. В спектрах внешней зоны выявляются только системы N3 и N3.

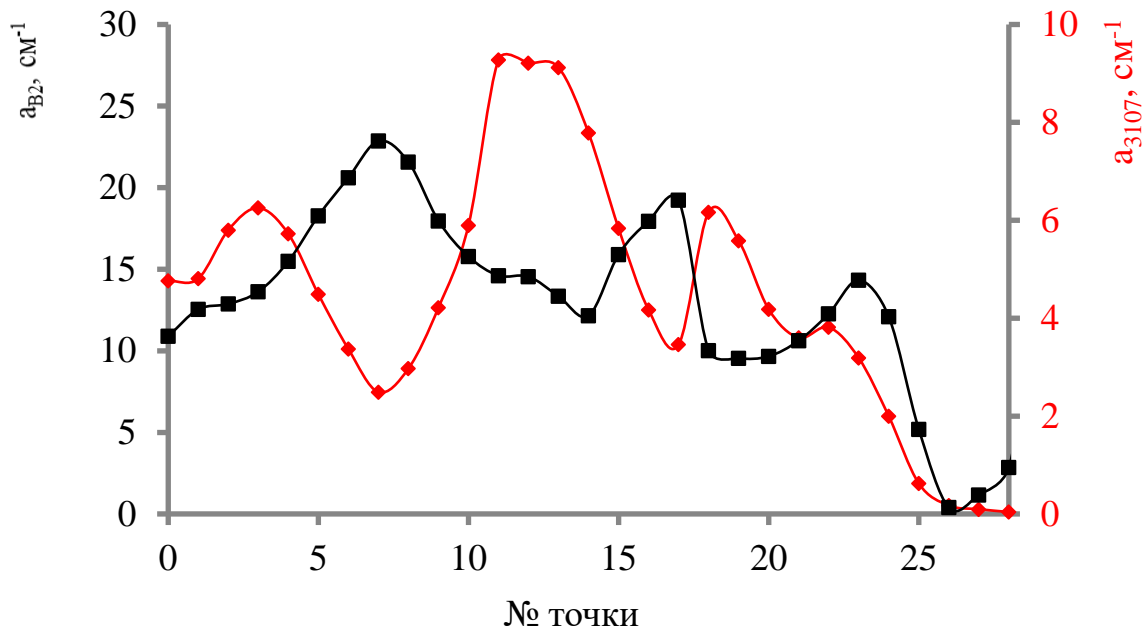


Рис. 64. Распределения значений коэффициентов ИК поглощения полосы В2 (черные маркеры) и 3107 cm^{-1} (красные маркеры) по профилю пластины из кристалла алмаза 612-66.

Таблица 6.

Спектроскопические особенности кристаллов алмаза с пирамидами роста граней $\{100\}$ по зонам.

№ образца	Пирамиды роста граней/зона	N_{tot} , ppm	N_{B1} , %	α_{B2} , cm^{-1}	α_{3107} , cm^{-1}	C	Особенности ФЛ, возбуждение 350, 488 нм	Особенности ФЛ, возбуждение 785 нм
126-76	{100}/центр	40	0	0.2	0.5	+	H3, S1, 531.5, 538.7, 540.5, 572.5, 575 , 576.7, 581.5, 586.7, 591.8, 595.5 , 635.1+636.8 , 700 ш , 672.5, 681.5, 790.5	800 , 820.5 , 823, 840, 843, 847, 860, 869 , 883.5/885, 890, 912
	{111}/периферия	404	0	1.7	0	-	H3	-
223-76	{100}	52	0	0	2	-	H3, 586.1, 612.5 , 700 ш , 681.3	820.5 , 840, 843, 847, 860, 869, 883.5/885 , 890, 904, 920, 926
601-66	{100}/центр	237	0	0.1	5.7	+	H3, 575 , 590, 612.5, 636.8 , 700 ш , 926	820.5, 840, 883.5/885
	{111}/периферия	39	0	0	0.2	-	N3, H3	-
600-66	{100}/центр	100	0	0.1	3.2	+	H3, 636.8 , 635.1, 700 ш	800 , 820.5 , 840 , 847, 860, 869 , 883.5/885, 890, 912, 955, 986 (H2)
	периферия	144	0	0	0.2	-	N3, H3	-
158-76	{100}	105	0	0.1	1.7	-	H3, S1, 531.5, 538.7, 540.5, 572.5, 575, 576.7, 581.5, 586.7, 591.8, 595.5, 635.1+636.8 , 700 ш , 672.5, 682, 790.5	800 , 820.5, 840, 843, 847, 860, 869 , 883.5/885, 890, 912
605-66	{100}	81	0	0.1	2.3	-	N3, H3, S1, 575 , 612.5 , 635.1 , 700 ш , 682	800, 820.5, 840, 843, 847, 860, 869 , 883.5/885, 890, 912

Таблица 6. (Окончание)

№ образца	Пирамиды роста/зона	N_{tot} , ppm	N_{V1} , %	α_{V2} , см ⁻¹	α_{3107} , см ⁻¹	C	Особенности ФЛ, возбуждение 350, 488 нм	Особенности ФЛ, возбуждение 785 нм
610-66	{100}/центр	20	0	0.2	0.6	+	524, 533.5, 542.5, 574.5 , 577.1, 578.7, 583.5, 588.7, 593.8, 597.5, 635.1+636.8 , 700ш, 674.5, 683.5, 793	800, 820.5, 840 , 843, 847, 860, 869 , 880, 883.5/885, 890, 912, 930, 955, 964
	{111}/периферия	60	0	0	0.8	-	N3, H3	-
685-66	центр	235	0	0	3	-	N3, H3, S, 738, 926, 986 (H2)	926, 986 (H2)
	периферия	230	0	0	2.8	-	-	-
602-66	центр	396	0	0	5.2	-	N3, H3, S2	926
	периферия	125	0	0	0.6	-	N3, H3, S2	-
29-76	{111}/центр	780	0	0.5	1.5	-		
	{100}/центр	740	0	0	12.7	-	H3, S, 603, 667, 693.7, 700.3, 787, 926	926
	{111}/периферия	454	0	0	4.9	-	H3	
123-76	{111}/центр	148 5	66	34.4	5.4	-	N3, S1, 700.3, 787, 912, 933	933
	{100}/центр	136 3	67	22.1	34.5	-	N3, S1, S2?, S3, 603, 640+643, 700.3, 787	
	{111}/периферия	860	67	20.4	1.1	-		
615-66	{111}/центр	520	<5	2	0	-	N3, H3, S?	
	{100}/центр	260	0	0	4.4	-	H3, 603, 637+640, 667, 693.7, 700.3, 787, 926, 948	926, 948
612-66	{100}/центр	135 5	20	4.7	25.6	-	603, 640, 700.3, 787, 926, 948	926, 948
	промежуточная	958	15	3.2	12.5	-	N3, H3, 603, 612.5 , 637, 662, 680, 693.7, 700.3, 741, 926, 948	
	{111}/периферия	545	0.9	0	0.1	-	N3, H3	
122-76	{111}/центр	878	50	17.7	1.4	-	912, 933	933
	{100}/промежуточная	860	48	8.6	12.9	-	603, 640+643, 700.3, 787, 926	926
	{111}/периферия	594	43	6.4	4.8	-	H3, GR1 , 552, 587, 636, 662	

* - 700ш – широкая полоса с максимумом около 700 нм, жирным выделены очень интенсивные системы

Проведенные исследования показали, что в аллювиальных россыпях Красновишерского района Урала встречаются 4 группы кристаллов с пирамидами роста граней {100}, охватывающих практически все природное многообразие кристаллов алмаза кубического габитуса. Осложнением диагностики кубоидов является сильное растворение подавляющего большинства кристаллов. Среди всех групп встречаются образцы с внешней зоной, в которой по общему направлению роста граней куба формируются регенерационные ступени граней

октаэдра. Исследованные кристаллы разделены на 4 группы, исходя из ростовых и спектроскопических особенностей (таблица 7).

Первые 2 группы можно отнести к низкотемпературным кубоидам, которые недолго пребывали в мантийных условиях. Они отличаются между собой наличием и распределением систем ФЛ при возбуждении 488 и 785 нм. Низкотемпературным кубоидам с С-центрами (1 группа) соответствует желтая ФЛ с системами 575, 635.1, 636.8, широкой полосой с максимумом около 700 нм. В спектрах ФЛ таких кубоидов при возбуждении 785 нм регистрируются интенсивные линии 800, 820.5, 840, 860, 869 нм и дублет 883.5/885 низкотемпературного Ni-содержащего центра (табл. 7). Широкая полоса с максимумом около 700 нм была описана в алмазах ювелирного качества с желтой люминесценцией [Collins, Mohammed, 1982]. Внешняя октаэдрическая регенерационная зональность в кубоидах II разновидности обладает в несколько раз большими значениями N_{tot} , чем кубическая зона этих кристаллов. Кристаллы I группы обладают неоднородным распределением голубого свечения системы N3 – оно выделяется только во внешней части кристаллов, тогда как в остальных трех группах голубая люминесценция отмечается по всему сечению. Переход к росту по тангенциальному механизму сопровождается появлением систем N3, N3 и исчезновением систем 575, 635.1, 636.8 нм и широкой полосы при 700 нм. Вторая группа кубов отличается более высокими значениями N_{tot} , отсутствием систем 575, 635.1, 636.8, широкой полосы при 700 нм и отсутствием С-центра. Вероятно, это более высокотемпературная группа.

Третья и четвертая группы это более сложные по внутреннему строению и термической истории кристаллы, более высокотемпературные и полистадийные. Внешняя октаэдрическая зона регенерационного роста в кристаллах с совместным и последовательным ростом пирамид граней {100} и {111} обладает в несколько раз меньшими значениями N_{tot} , чем остальной объём – эта ситуация обратна вариациям, установленным для первой группы. Распределение центров ФЛ по кубическим и октаэдрическим пирамидам роста в детально исследованных кристаллах третьей и четвертой групп (122-76 и 123-76) имеет общие

особенности: ФЛ системы N3 распределена почти однородно; полосы 912, 933 нм наблюдаются в пирамидах роста граней октаэдра; полосы 787, 926, 700.3 нм локализуются в пирамидах с нормальным механизмом роста. Центр N3 является, по-видимому промежуточным дефектом при образовании центров В1. Так как образование дефектов В1 является постростовым процессом, то и распределение центров N3 не связано с механизмом роста. Полосы 912, 933 нм соответствуют, по-видимому, дефекту ростовой природы, но их свойства слабо изучены [Dishler, 2012; Zaitsev, 2001]. Полосы 700.3 нм 787, 926 нм имеют высокую интенсивность в одних и тех же пирамидах роста граней куба, с повышенным содержанием водорода. Связь между их интенсивностью не линейная, их природа пока не известна [Dishler, 2012]. Вследствие приуроченности к областям с разным механизмом роста, эти полосы в спектрах люминесценции могут быть индикатором анатомических особенностей кристаллов алмаза. У кристалла 123-76 с совместным ростом граней куба и октаэдра их относительное развитие на разных стадиях определяло смену облика от куба к скелетному кубу и кубооктаэдру. В кристалле 122-76 наблюдается смена механизмов роста от тангенциального к нормальному, затем опять к тангенциальному. Эта зональность прослеживается в ИК поглощении, визуализируется КЛ, ФЛ и оптической микроскопией. Распределение размера «platelets» показывает, что температура роста зоны с нормальным механизмом роста была выше, чем температура роста зон с тангенциальным механизмом роста. Визуализация внутреннего строения исследованных кристаллов показывает отличия пирамид граней куба в них от кубических кристаллов с волокнистым строением. Наличие нескольких границ растворения с последующей регенерацией в кристалле показывает, что растворение происходило в диапазоне термодинамической устойчивости алмазов, а не было постгенетическим.

Таким образом, среди кристаллов с пирамидами роста граней {100} есть весь набор по степени трансформации азотных дефектов: с одиночными С-центрами, с А-центрами, и кристаллы с высокой концентрацией азота и долей дефектов В1 до 70 %. Исходя из этих результатов, можно предположить, что

часть кубических кристаллов образовывалась на первых стадиях алмазообразования с последующим регенерационным переограничением в октаэдр, как показано В.В. Бескровановым (2000). Часть кристаллов представляет традиционные низкотемпературные кубоиды с карбонатными включениями, соответствующие последним стадиям алмазообразования. На всех этапах образовывались крупные кристаллы ювелирного качества.

Третье защищаемое положение: Для современных аллювиальных россыпей западного Приуралья характерна ассоциация кристаллов алмаза с пирамидами роста граней {100}: 1) кубоиды II разновидности по ЮЛ. Орлову; 2) кубоиды с прозрачным ядром и внешней зоной, насыщенной включениями; 3) кристаллы с совместным ростом пирамид граней {100} и {111}; 4) кристаллы с последовательным ростом пирамид граней {100} и {111}. Наличие таких кристаллов - характерный признак источников алмазов с преобладанием кристаллов кривогранных форм.

Таблица 7.

Общие особенности групп кристаллов с пирамидами роста граней {100}.

Группа	Внутреннее строение	ИК-спектроскопия	ФЛ-системы
1. Кубоиды, II разновидности по ЮЛ. Орлову.	{100}. Тонкая внешняя зона {111}	$N_{tot}=20-300$ ppm, С-центр. Во внешней зоне {111} N_{tot} на порядок выше	575, 635.1, 636.8, 700 ш, 800, 820, 840, 860, 869, 882.5 нм и др. Внешняя зона {111}: N3, H3
2. Кубоиды с прозрачным ядром и внешней зоной с включениями	{100} + {111} или только {111}, а зона с включениями – {100}	Кристаллы типа IaA, $N_{tot}=200-500$ ppm. Преимущественно однородны.	N3, H3, S1, S2, S3, 926
3. Кристаллы с совместным ростом пирамид {100} и {111}	{100}+{111}. Тонкая внешняя зона {111}	$N_{tot}=600-1500$ ppm, $N_{B1}=0-70$ %, α_{3107} до 35см^{-1} . Во внешней зоне {111}, N_{tot} на порядок ниже	N3, H3, S1, S2, S3. 933 нм в пирамидах {111}; 787, 926, 700.3 нм в пирамидах {100}
4. Кристаллы с последовательным ростом пирамид граней {100} и {111}	{100}→{111}→{100}→{111}. Этапы растворения и регенерации. Тонкая внешняя зона {111}	$N_{tot}=500-1400$ ppm, $N_{B1}=20-50$ %, α_{3107} до 26см^{-1} . Контрастная зональность	N3, H3, S1, S2, S3. 933 нм в пирамидах {111}; 787, 926, 700.3 нм в пирамидах {100}

При выполнении работы впервые исследована ФЛ алмазов Урала в диапазоне 800-1050 нм, в том числе распределение особенностей по зонам и секторам роста в кристаллах разных типов. Природа многих обнаруженных систем ФЛ на данный момент остается неизвестной и не изученной [Dishler, 2012]. Изложенные в этом разделе материалы обосновывают четвертое защищаемое положение.

Четвертое защищаемое положение. В кристаллах с совместным или последовательным ростом полосы 912 и 933 нм приурочены к пирамидам роста граней {111}, а полоса 926 нм – к пирамидам роста граней {100}.

В алмазах кубического габитуса II разновидности по Ю.Л. Орлову впервые установлены линии ФЛ 800, 820.5, 840, 860, 869 нм, которые приурочены к зонам с желтой окраской.

*Сравнение алмазов с пирамидами роста граней {100} из россыпей
Красновишерского района с алмазами из различных алмазоносных регионов мира.*

При анализе литературных данных и сопоставлении с полученными результатами по алмазам из россыпей Западного Приуралья было установлено, что алмазы с пирамидами роста граней {100} из коренных и россыпных месторождений различных регионов мира имеют очень сходное внутреннее строение и спектроскопические особенности (рисунок 65). Результаты сравнительного анализа представлены в данном разделе.

Месторождения Архангельского региона. В целом, кристаллы алмаза из Архангельских месторождений по морфологии и процентному соотношению морфологических типов очень похожи на кристаллы алмаза из месторождений Урала [Посухова, 2007]. В аллювиальных россыпях Красновишерского района по внутреннему строению и спектроскопическим особенностям выявлено 4 группы кристаллов с пирамидами роста граней {100}. Сравнение исследованных кубических кристаллов с алмазами ближайших известных коренных

месторождений Архангельского региона [Kriulina et al., 2012; Криулина и др., 2019; Архангельские алмазы, 2018] привело к следующим выводам:

а) И в Архангельских, и в Уральских источниках встречаются кубоиды II разновидности, кристаллы с совместным и последовательным ростом пирамид роста граней $\{100\}$ и $\{111\}$. Как в Архангельских, так и в Уральских источниках встречаются растворенные кубоиды и тетрагексаэдрониды, но в Уральских степень растворения выше.

б) В спектрах ИК-поглощения Архангельских кристаллов с пирамидами роста граней $\{100\}$ регистрируются полосы [Криулина и др., 2019], не обнаруженные в спектрах поглощения Уральских алмазов. Во всех Уральских кристаллах II разновидности выявлена люминесценция 883/885 низкотемпературного Ni-содержащего центра, в кристаллах Архангельских месторождений этот центр фиксируется намного реже.

в) Среди кристаллов с пирамидами роста граней $\{100\}$ Архангельских месторождений большинство кристаллов не имеет зоны октаэдрического регенерационного роста. В этих месторождениях много скелетных кубоидов, не отмеченных нами среди алмазов Красновишерского района. В Уральских кристаллах стадию скелетного куба можно отметить только во внутреннем строении, эта стадия всегда сменяется регенерационным октаэдрическим ростом.

Сьерра-Леоне. В работе [Smit et al., 2018] изучено 15 кристаллов алмаза из аллювиальных россыпей Зимми (Сьерра-Леоне). Кристаллы представляли собой растворенные кубоиды и додекаэдрониды желтого цвета разного тона и насыщенности. Все кристаллы относятся к типу Ib+IaA. В спектрах ФЛ всех кристаллов обнаружены системы 575 и 637 нм. Также в 14 образцах из 15 отмечена система N3, и в нескольких система N3. Исследования внутреннего строения этих кристаллов с помощью комплекса современных спектроскопических методов показали, что большинство структурных дефектов связано с плоскостями скольжения в этих кристаллах (рис. 65). Дислокации микронных размеров, расположенные вдоль этих плоскостей, зафиксированы в катодолюминесценции. Авторы связывают сохранение одиночных атомов азота в

кратонных алмазах с пластической деформацией, сопровождающей подъем алмазов из глубин. Высказывается предположение, что одиночные азотные дефекты в таких алмазах не успели пройти агрегацию в А- и В - дефекты, т.к. подвергались высокотемпературному нагреву (1300-1400°C) только при подъеме из глубин, в течение короткого временного интервала, а образование их происходило при температурах около 600°C.

Необходимо отметить, что исследованные в главе 3.4 кубоиды Анабаро-Оленекского междуречья являются практически полными аналогами данных кристаллов по морфологии, внутреннему строению и спектроскопическим особенностям. И аналогичные кубоиды Анабара в полной мере исследованы в работах [Зудина и др., 2013; Титков и др., 2015; Zedgenizov et.al., 2016].

Кубоиды группы 1 россыпей Урала также являются очень похожей группой на кубоиды россыпей Зимми. Среди отличий в данном случае можно выделить регенерационную октаэдрическую зональность на последней стадии роста Уральских кристаллов, а также дополнительную люминесценцию в ближнем ИК-диапазоне. По остальным параметрам эти кристаллы аналогичны.

Ботсвана. В работе [Timmerman et.al., 2018] представлены результаты изучения 20 эклогитовых кристаллов алмаза из месторождения Орапа. Это желто-оранжевые кристаллы с кубо-октаэдрической морфологией, масса кристаллов 0,33-1,23 ст. Визуализация внутреннего строения продемонстрировала неоднородное секториальное внутреннее строение кристаллов с участками с желто-зеленой, голубой и отсутствием люминесценции. Участки с желто-зеленой люминесценцией соответствовали цветовой зональности в проходящем свете. Все изученные алмазы имели низкие значения N_{tot} , менее 50 ppm и один образец 120 ppm в форме С-, А- дефектов (тип Ib+IaA). Также присутствуют полосы В2-дефекта и СН. Расчетные температуры образования этих алмазов 750-950°C, что выше, чем у алмазов из россыпей Зимми. Важным является тот факт, что изученные алмазы достоверно принадлежат к коренному источнику эклогитового генезиса.

Среди кубоидов группы 1 россыпей Урала встречены практически аналогичные кристаллы алмаза желто-оранжевого цвета с треугольными и четырехугольными углублениями, $N_{\text{tot}}=20-50$ ppm. Необходимо отметить, что во внутреннем строении некоторые Уральские индивиды являются абсолютно аналогичными исследуемым алмазам Орапы: фрагменты с секториальным «лучистым» внутренним строением (рис. 51), желто-зеленая ФЛ, соответствующая цветовой зональности, тонкие зоны с голубой ФЛ во внешней части кристаллов. В алмазах Урала опять же необходимо отметить внешнюю октаэдрическую регенерационную зональность, не отмеченную в алмазах Орапы.

Согласно данным работы [Gernon et al., 2009] при образовании алмазоносной трубки Орапа (Ботсвана) возникли и ее сателлиты, сложенные кратерным кимберлитовым сильно измененным веществом. Сателлиты образуют силлоподобные тела, удаленные местами от трубки на весьма значительные расстояния. Такая ситуация очень похожа на дискуссионный вопрос с Уральскими туффизитами, образование которых некоторые исследователи связывают с лампроитами и кимберлитами.

Зимбабве. В россыпях Маранге [Smit et al., 2016] исследована группа из 13 кристаллов с совместным ростом пирамид граней $\{100\}$ и $\{111\}$. В таких кристаллах наблюдается одновременный совместный рост шероховатых, заполненных микровключениями пирамид роста куба и свободных от включений секторов октаэдра. Эти кристаллы аналогичны группе 3 алмазов из россыпей Урала.

В спектрах ФЛ кубических секторов роста при возбуждении 514 нм зарегистрированы линии, связанные с Ni-центрами: 694, 700.5, 710, 716 и 793.4 nm. Эти пики соответствуют переходам донорно-акцепторной пары S5 и S9 Ni-центров: $V2NiN^+$ и $V2NiN$ [Dischler, 2012]. Эти дефекты обуславливают желто-зеленую ФЛ кубических секторов. Октаэдрические сектора не обнаруживают никаких линий при возбуждении 514 нм.

Все изученные алмазы относятся к типу IaAB ($N_{B1}<30\%$, $N_{\text{tot}} = 971-2628$ ppm). N_{tot} в октаэдрических секторах систематически выше, чем в кубических,

тогда как в кубических секторах выше поглощение полосы 3107 см^{-1} . Методом высокоразрешающей рамановской спектроскопии авторами установлено, что во всех кристаллах, в кубических секторах микровключения представлены CH_4 и графитом, причем иногда наблюдаются срастания этих фаз. В нескольких кристаллах отмечается внешняя октаэдрическая регенерационная зональность, что усиливает сходство указанных кристаллов с группой 3 из россыпей Урала. Смешанный рост кристаллов авторы связывают с высокой концентрацией азота и водорода в материнском флюиде. Единственным отличием алмазов группы 3 от алмазов из россыпей Маранге является более широкий диапазон значений $N_{\text{В1}}$ для Уральских алмазов (от 0 до 70 %), что в свою очередь означает более широкий интервал модельных температур образования.

Калимантан. На Калимантане известны россыпные месторождения без достоверно установленных коренных источников. В работе [Smith et al., 2009] исследовано 872 кристалла алмаза из аллювиальных отложений различных регионов Калимантана. Точно так же, как и в месторождениях Урала и Анабаро-Оленекского междуречья, подавляющее большинство кристаллов Калимантана представлено додекаэдроидами. Также встречаются кубоиды, тетрагексаэдроиды и комбинационные формы (в сумме составляют 10 % от общего количества). Кристаллы разделены на 5 групп: 1) Бесцветные 2) коричневые 3) тетрагексаэдроиды с плоскими прозрачными гранями октаэдра и шероховатыми поверхностями куба 4) кубические комбинационные формы 5) желтые «янтарные» кубоиды II разновидности типа Ib с яркой оранжевой ФЛ. Также отмечается леденцовая скульптура и пятна пигментации на многих кристаллах. По параметрам азотных дефектов кристаллы находятся в диапазоне $N_{\text{tot}}=100-1650 \text{ ppm}$.

Эти данные по алмазам из россыпей Калимантана позволяют отметить явное сходство с алмазами из россыпей Урала: 1) Леденцовая скульптура и пятна пигментации 2) одинаковые по морфологии и количественному соотношению группы кубоидов и тетрагексаэдроидов 3) Сходные параметры азотных дефектов.

На рисунке 65 представлен сравнительный анализ внутреннего строения кристаллов алмаза с пирамидами роста граней $\{100\}$ из различных алмазоносных регионов мира и аналогичных кристаллов из россыпей Красновишерского района (пояснения в тексте).

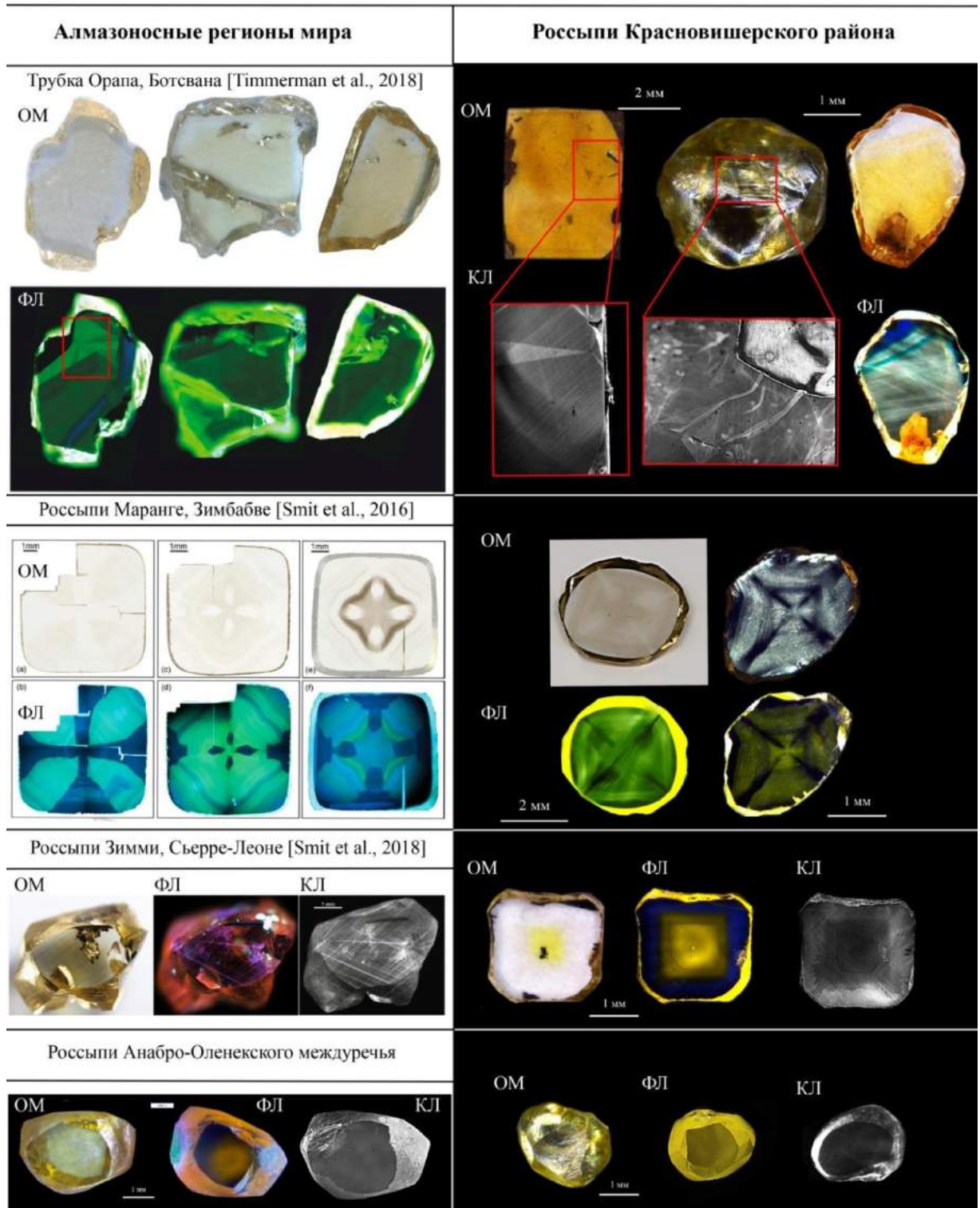


Рис. 65. Сравнительный анализ внутреннего строения кубоидов алмаза из россыпей Красновишерского района и из других месторождений мира: Ботсвана, Зимбабве, Сьерре-Леоне, Анабро-Оленекское междуречье.

4.3. Внутреннее строение и особенности дефектно-примесного состава некоторых морфологических типов кристаллов алмаза из аллювиальных россыпей Красновишерского района

В коллекции из россыпей Красновишерского района, помимо группы кристаллов с четырехугольными углублениями на поверхности, отмечено еще несколько групп, выделяющихся по морфологии на фоне общей выборки.

Низкоазотные кристаллы, подвергшиеся пластической деформации (3 шт.).

Эти кристаллы имеют сложную морфологию и серую/коричневую окраску. В дупреломлении и фотолюминесценции проявляются сложные границы деформированных блоков, видны 2 серии линий пластической деформации. Неоднородность деформации сказывается как на люминесценции кристалла, так и на его окраске (рисунок 66). Разные участки кристалла в разной степени деформированы. В люминесценции таких кристаллов преобладают системы N3, N3 и N4, также встречается широкая полоса с максимумом 720 нм. Похожая ситуация отмечена при исследовании розовых пластически деформированных кристаллов алмаза месторождений Австралии [Burne, 2013]. Голубая люминесценция системы N3 связана с ростовой зональностью, а зеленая ФЛ системы N3 связана с грейнингом и постростовыми деформациями.

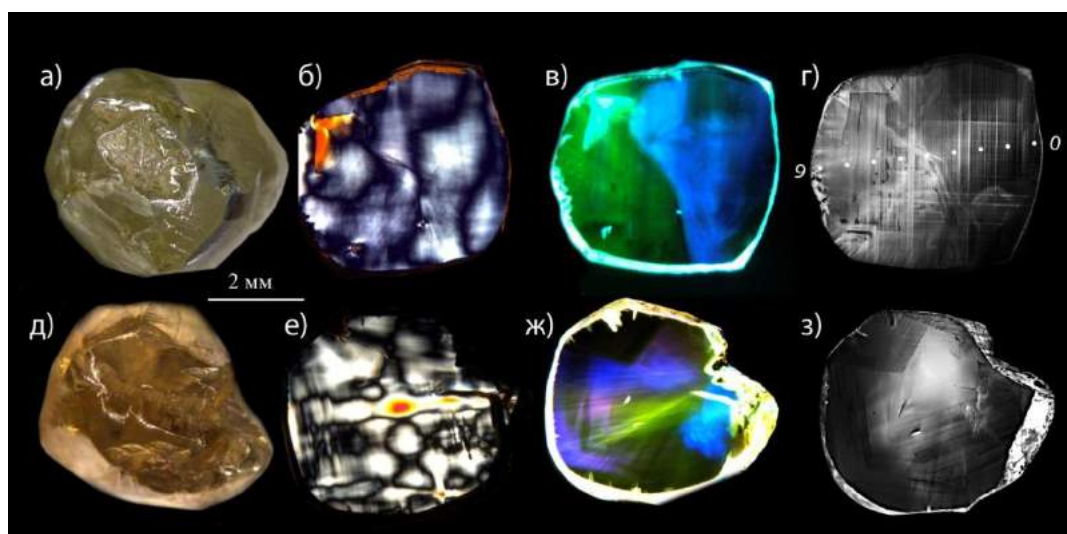


Рис. 66. Внешняя морфология и внутреннее строение низкоазотных кристаллов, подвергшихся пластической деформации: а, д- изображения кристаллов, остальное – полированные пластины (б, е - скрещенные поляризаторы, в, ж - ФЛ, г, з - КЛ).

На ИК-спектрах разница в концентрации азота между зонами изменяется в 2 раза на границе. Например, в кристалле 112-76 в зоне с зеленой ФЛ концентрация азота составляет 60 ppm, а в зоне с синей ФЛ -120 ppm (рисунок 67).

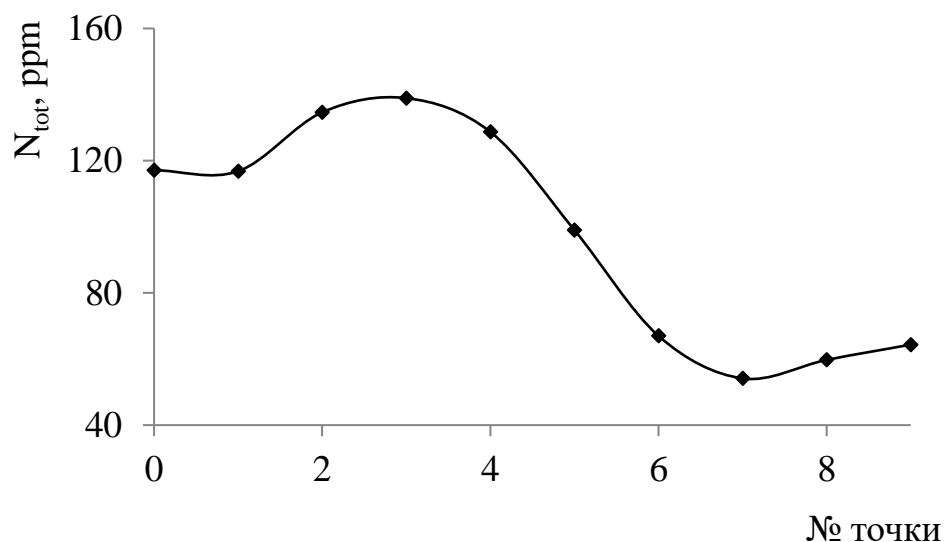


Рис. 67. Профиль распределения концентрации азота по пластине из кристалла алмаза 112-76.

Кристаллы алмаза IV разновидности (2 шт.). Кристаллы имеют темно-зеленую волокнистую дефектную оболочку и светлое прозрачное октаэдрическое ядро. В случае меньшего кристалла ядро представлено хорошо сформированным октаэдром и тонкой оболочкой, формирующей внешнюю форму из поверхностей $\{111\}$, $\{100\}$ и $\{110\}$. В крупном сферическом кристалле ядро представлено сростком мелких кристаллов сложной формы с октаэдрической зональностью и очень сильно развитой оболочкой (рисунок 68). Как видно из внутреннего строения двух индивидов, конечная форма таких кристаллов напрямую зависит от строения ядерной части и от продолжительности этапа роста оболочки.

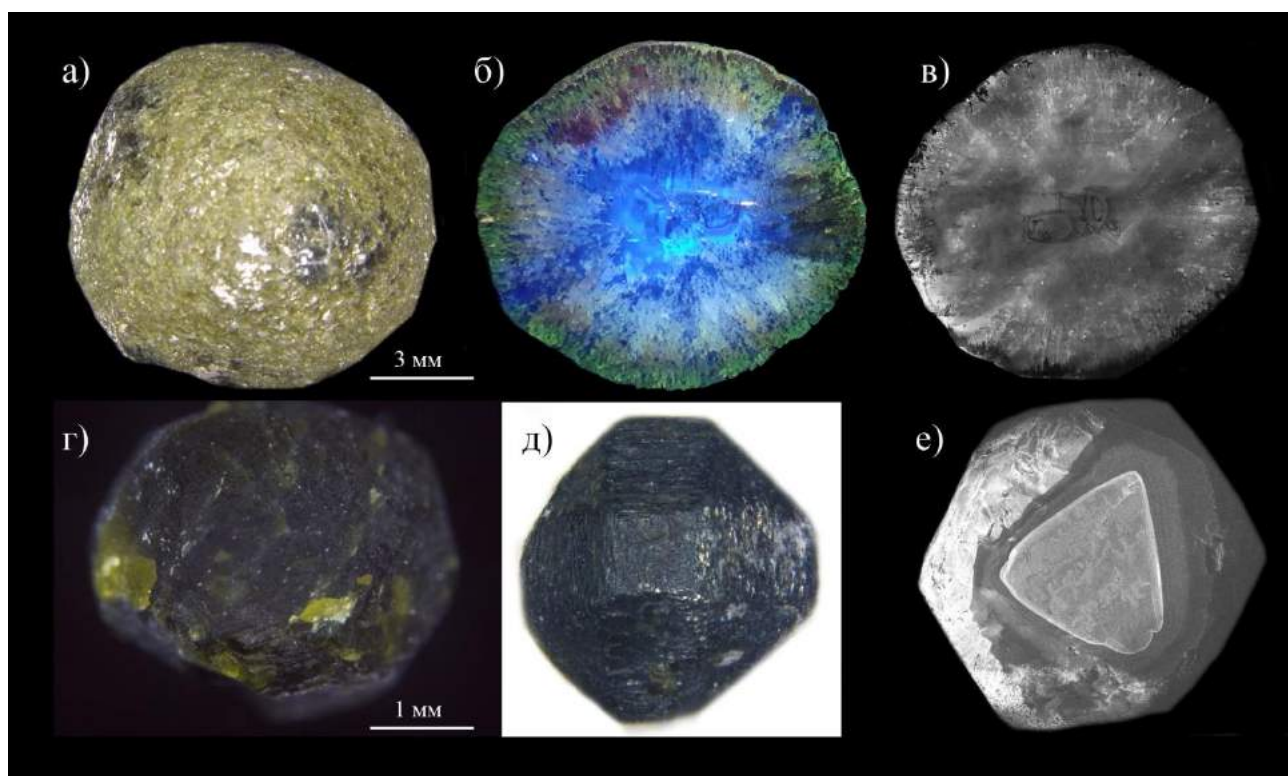


Рис. 68. Внешняя морфология и внутреннее строение кристаллов алмаза IV разновидности: а, б, д - изображения кристаллов, б – полированная пластина, ФЛ; в - полированная пластина, КЛ, е – полированная поверхность, КЛ.

Уплотненный додекаэдроид. Из всех кристаллов для изучения внутреннего строения был выбран самый уплотненный целый кристалл № 688-66. Грани вертикального пояса в этом кристалле практически выклиниваются, кристалл представляет собой уплотненную по оси третьего порядка пластину. Визуализация внутреннего строения показала сложную зональность внутреннего строения. Центральное ядро кристалла представлено сферическим образованием, после которого следует несколько стадий прямолинейной октаэдрической зональности. И заключительной стадией является однородная аморфная в КЛ и ФЛ зона. Необходимо отметить, что контуры зональности всех зон не замкнуты с вогнутой стороны кристалла (рисунок 69).

В центральной части кристалла N_{tot} составляет около 700 ppm, затем в средней части опускается до 400, а к периферии резко возрастает до 1300 (!) ppm. Что касается N_{B1} , то максимальные значения в центральной части кристалла достигают 61%, а на периферии опускаются до 40%. В целом, значения N_{B1} по кристаллу коррелируют со значениями N_{tot} , за исключением самой внешней зоны,

где резко возрастают значения N_{tot} , а N_{B1} нет (рисунок 70). Максимум полосы В2 смещается от центра к периферии от 1364 см^{-1} до 1371 см^{-1} , и распределение этих значений по профилю пластины коррелирует с распределением значений N_{tot} . Интенсивность α_{B2} одинаковая в центре и на периферии (около 20 см^{-1}), и уменьшается только в средней зоне кристалла до 8 см^{-1} . В кристалле отсутствует поглощение полосы 3107 см^{-1} . Практически все зоны роста, за исключением внешней, обладают голубой ФЛ, обусловленной системой N3.

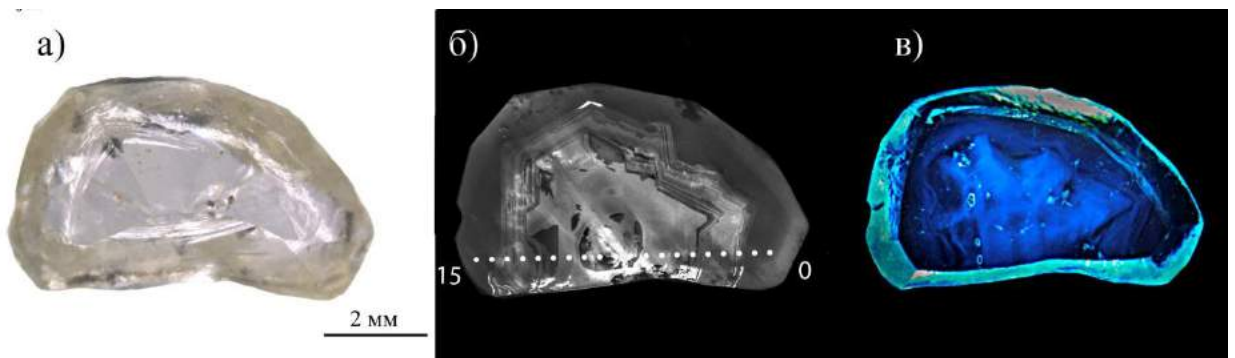


Рис. 69. Сильно уплощенный по оси третьего порядка додекаэдрод: а) внешняя морфология, б) полированная пластина, КЛ, в) полированная пластина, ФЛ.

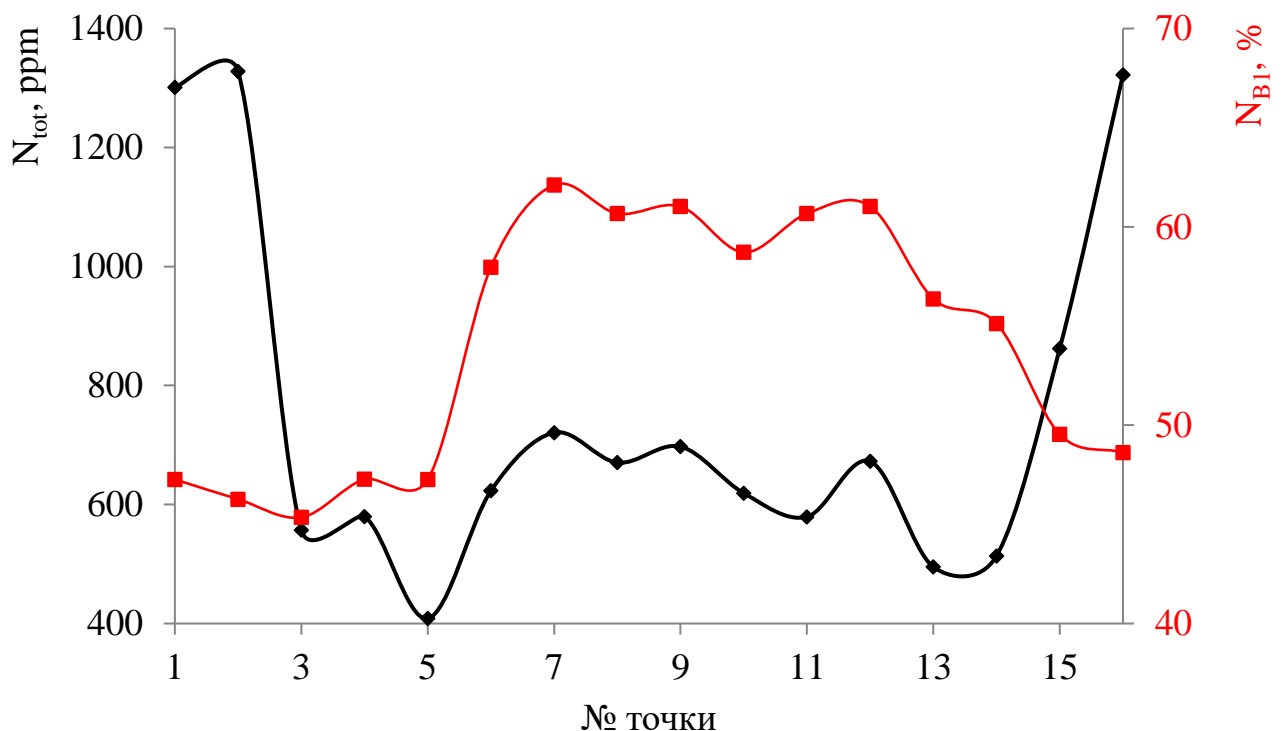


Рис. 70. Профиль распределения концентрации азота (черные маркеры) и доли азота в форме В1 (красные маркеры) по пластине из кристалла алмаза 688-66.

Удлиненные кристаллы. Такие додекаэдрониды сильно вытянуты в одном направлении, как правило, вдоль оси третьего порядка, по форме они напоминают «рисовые зерна» (рисунок 71). Можно представить три случая исходной формы таких кристаллов: 1) изначально удлиненные индивиды – сильно деформированные октаэдры; 2) обломки или осколки удлиненной формы; 3) субиндивиды шестоватых агрегатов [Ферсман, 1955]. Для определения природы удлиненной формы было исследовано внутреннее строение двух кристаллов алмаза из АР и одного из РД (рассмотрен в разделе 4.4).

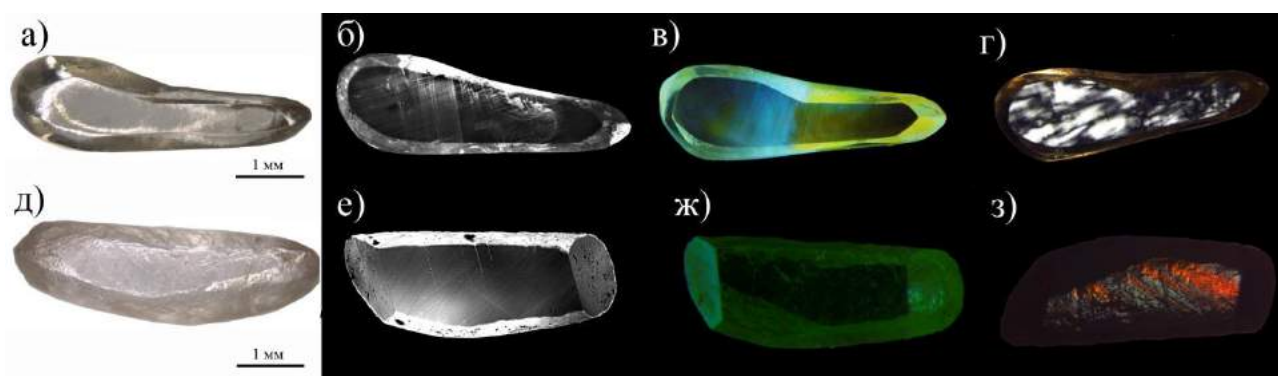


Рис. 71. Удлиненные додекаэдрониды: а, д – изображения кристаллов, б, е – приполюрованные кристаллы, КЛ, в, ж – приполюрованные кристаллы, ФЛ, г, з – приполюрованные кристаллы, скрещенные поляризаторы.

На кристаллах виден сильно сглаженный характер ребер, что является признаком естественной механической полировки [Афанасьев и др., 2008]. В кристаллах не выделяются замкнутые контуры, которые могли бы указывать на ростовую природу удлинения. Так же не выделяется поперечная зональность, которая могла бы свидетельствовать об их принадлежности к индивидам шестоватых агрегатов. В аномальном двулучепреломлении кристалл №1 отличается высоким уровнем остаточных напряжений, которые не позволяют визуализировать внутреннее строение (рис. 71, г). На КЛ изображении кристалла №2 (рис. 71, е) не удается выявить ростовую зональность. Все видимые в КЛ особенности образца №2 типичны для кристаллов алмаза с постростовой деформацией. В этом кристалле сильная пластическая деформация привела к появлению очень контрастной зональной оптической анизотропии по плоскостям $\{111\}$. На КЛ изображении этого кристалла выделяется пять систем параллельных

линий – три светлых и две темных. При пластической деформации в алмазе можно выделить три системы плоскостей скольжения $\{111\}$, которые маркируются люминесценцией азотно-вакансионных центров НЗ [Gaillou et al., 2010, 2012; Dishler, 2012]. Кристалл №3 описан в разделе 4.4.

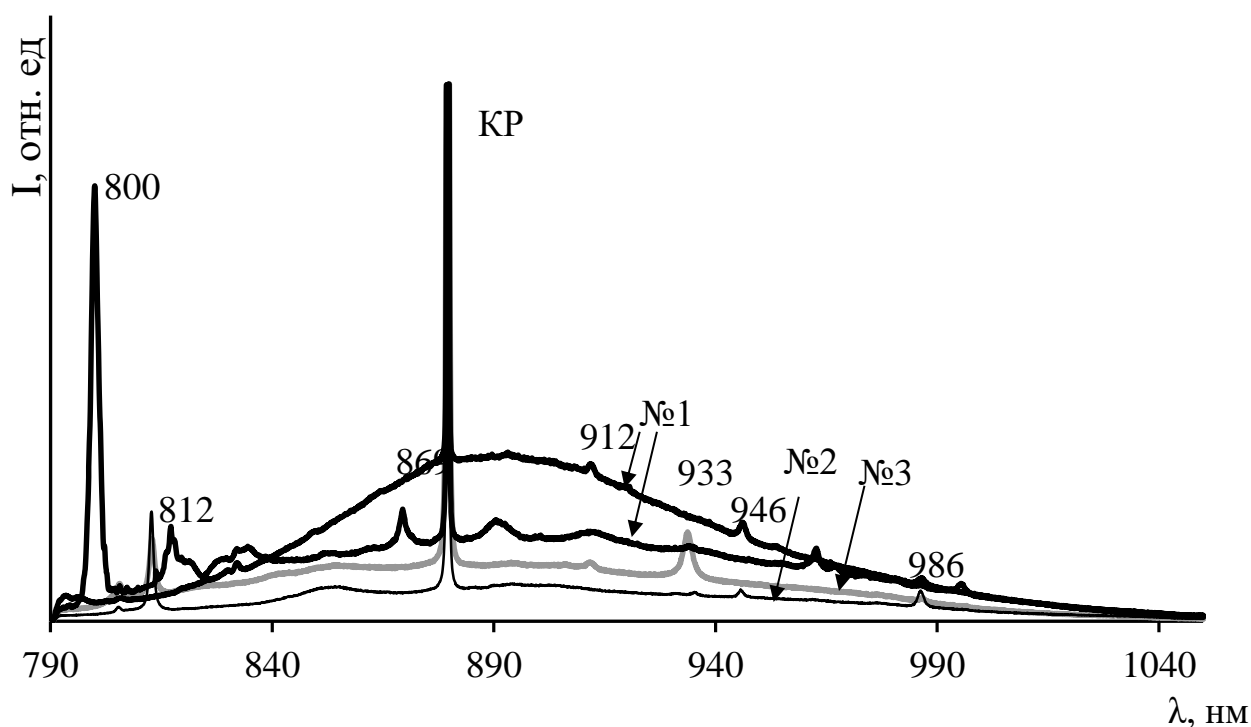


Рис. 72. Спектры ФЛ исследованных кристаллов при возбуждении 787 нм (при 76 К).

Чувствительным индикатором пластической деформации алмазов является ФЛ в диапазоне 800 – 1500 нм. На рисунке 72 приведены спектры ФЛ при возбуждении 787 нм. На спектрах выделяются линии с максимумами 912, 946, 986 нм, которые характерны для кристаллов с признаками пластической деформации [Васильев, 2019]. Эти линии являются дополнительным индикатором пластической деформации, сопровождавшей разрушение кристаллов. Так же на спектрах выделяются несколько систем люминесценции с линиями 800, 812, 869 нм. Природа этих систем люминесценции еще не выяснена [Dishler, 2012]. Эти полосы люминесценции характерны для кристаллов группы 1 кубического габитуса с пирамидами роста граней $\{100\}$. По-видимому, кристалл №1 является осколком кристалла со сложным внутренним строением.

Таким образом, исследованные кристаллы по всем параметрам соответствуют осколкам более крупных индивидов. По-видимому, протогенетическое разрушение кристаллов, сопровождаемое пластической деформацией, является основным путем возникновения удлиненных кристаллов. О высоком уровне механических напряжений свидетельствуют: 1) оптическая анизотропия; 2) яркие линии плоскостей скольжения, выявляемые в КЛ и секущие весь кристалл; 3) полосы ФЛ в диапазоне 900 – 1020 нм, характерные для пластически деформированных алмазов. Конечная форма этих кристаллов обусловлена сильным растворением.

4.4. Внутреннее строение и особенности дефектно-примесного состава некоторых морфологических типов кристаллов алмаза месторождения «Рассольнинская депрессия»

Кристаллы месторождения «Рассольнинская депрессия» в главе 3 охарактеризованы как более однородная коллекция с подавляющим преобладанием додекаэдроидов. Однако в данной коллекции также есть индивиды, требующие изучения внутреннего строения – как для сравнения с кристаллами АР, так и для получения общей картины онтогенетических особенностей алмазов Западного Приуралья.

Октаэдроиды. Для изучения внутреннего строения кристаллов октаэдрического габитуса РД было изготовлено 2 плоско-параллельные полированные пластины толщиной 0,6 мм, вырезанные из кристаллов 20343 и 20491 через центр кристаллов по направлению [110]. Оба кристалла бесцветные. Кристалл 20343 округлый, обладает грубоступенчатым строением граней с углублениями в вершинах и дисковой скульптурой. Кристалл 20491 усеян треугольными фигурами травления, он более плоскогранный, но также имеет углубления в некоторых вершинах (рисунок 73).

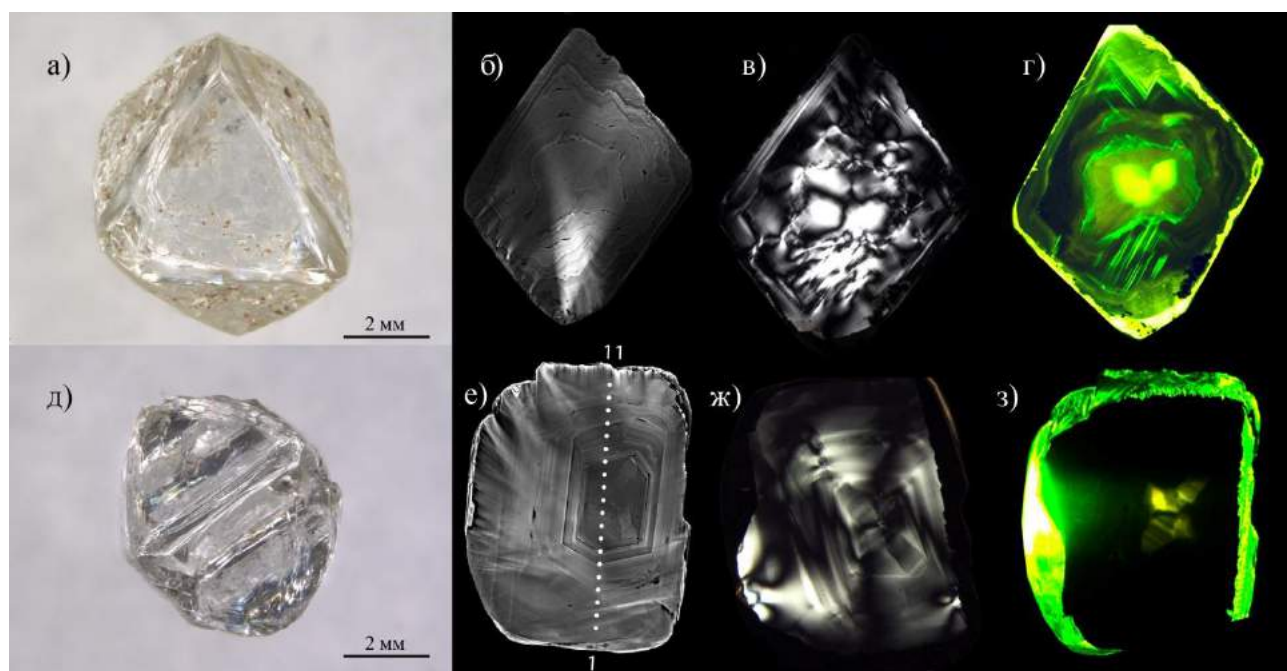


Рис. 73. Октаэдройды с впадинами в вершинах: а, д – изображения кристаллов, остальное – полированные пластины (б, е – КЛ, в, ж – скрещенные поляризаторы, г, з – ФЛ).

Визуализация внутреннего строения на пластинах показала, что данные октаэдройды имеют сложное неоднородное внутреннее строение. В центральной части кристаллов преобладает рост по нормальному или совместному $\{100\} + \{111\}$ механизмам роста. Затем наблюдается постепенное чередование криволинейных зон пирамид роста граней куба и прямолинейной зональности октаэдра. Наблюдается уже описанная ранее для кубоидов АР регенерационная октаэдрическая зональность. И на последней стадии наблюдается стабильный плоскогранный рост по тангенциальному механизму, который и формирует облик этих кристаллов. Центральное ядро очень хорошо проявляется в аномальном двупреломлении и фотолюминесценции: пирамиды куба обладают характерным оранжевым свечением и повышенным аномальным двупреломлением. Отметим, что похожая ситуация во внутреннем строении уже наблюдалась в кристаллах АР, однако там рост по тангенциальному механизму прерывался на более ранней стадии.

Спектроскопические особенности были изучены на пластине из кристалла 20343. Установлено, что в центральной части кристалла все параметры азотных дефектов достигают своего максимума. Значения N_{tot} от центра к периферии

снижаются от 1300 до 600 ppm, N_{B1} от 55 до 35 %, α_{B2} от 20 до 9 cm^{-1} , α_{3107} от 11 до 0 cm^{-1} , а также смещением полосы B2 в сторону уменьшения волновых чисел от 1372 cm^{-1} до 1366 cm^{-1} (рис. 74).

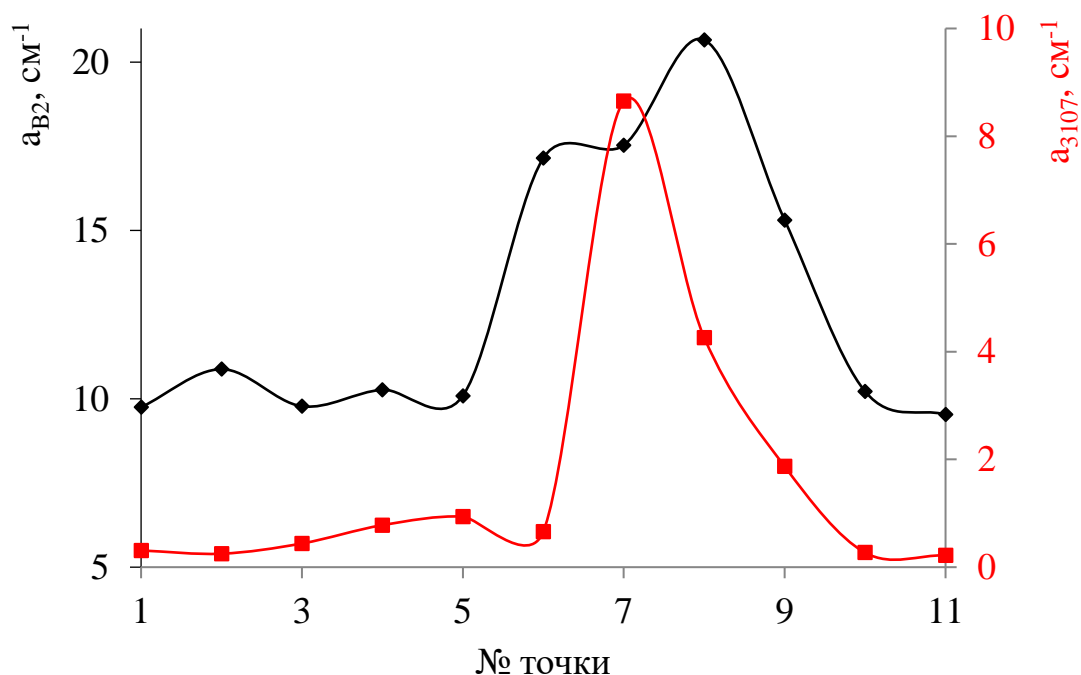


Рис. 74. Профиль распределения значений коэффициентов поглощения полосы B2 (черные маркеры) и 3107 cm^{-1} (красные маркеры) по пластине из кристалла алмаза 20343.

Среди октаэдровидов был встречен растворенный двойник октаэдрических кристаллов по шпинелевому закону (рисунок 75). Плоскопараллельная полированная пластина толщиной 0,6 мм была вырезана через центр кристалла перпендикулярно плоскости двойникования. Визуализация внутреннего строения продемонстрировала исключительно октаэдрическую зональность, расходящуюся в обе стороны от двойникового шва. Двойниковый шов проходит через центр по всей длине пластины. В центре пластины, с обеих сторон от двойникового шва, обнаружены ядерные части кристалла, обладающие черными «оторочками», представленными, по-видимому, беззотным алмазом. От этих ядерных частей зональность симметрично расходится вверх и вниз. Необходимо отметить, что одна сторона кристалла смещена относительно другой по двойниковому шву на некоторое расстояние, что проявляется в смещении одинаковых зон и ядерных частей с разных сторон от двойникового шва.

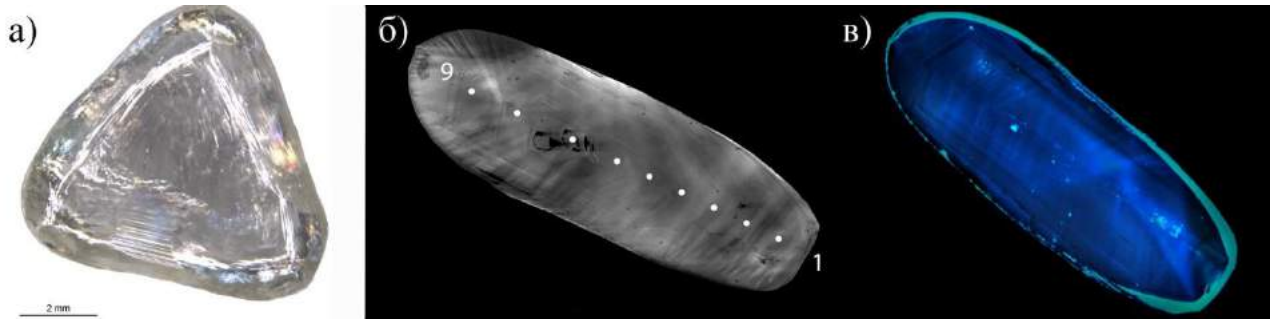


Рис. 75. Растворенный двойник по шпинелевому закону: а-изображение кристалла, б-полированная пластина, КЛ, в- полированная пластина, ФЛ.

В центральной части кристалла (как по удлинению, так и поперек) отмечены максимальные значения $N_{\text{tot}} = 1000 \text{ ppm}$, на периферии $N_{\text{tot}} = 630 \text{ ppm}$ (рисунок 76), значения N_{B1} постоянны и составляют около 70%. Интенсивность полосы В2 коррелирует с N_{tot} , а поглощение СН практически отсутствует в данном кристалле.

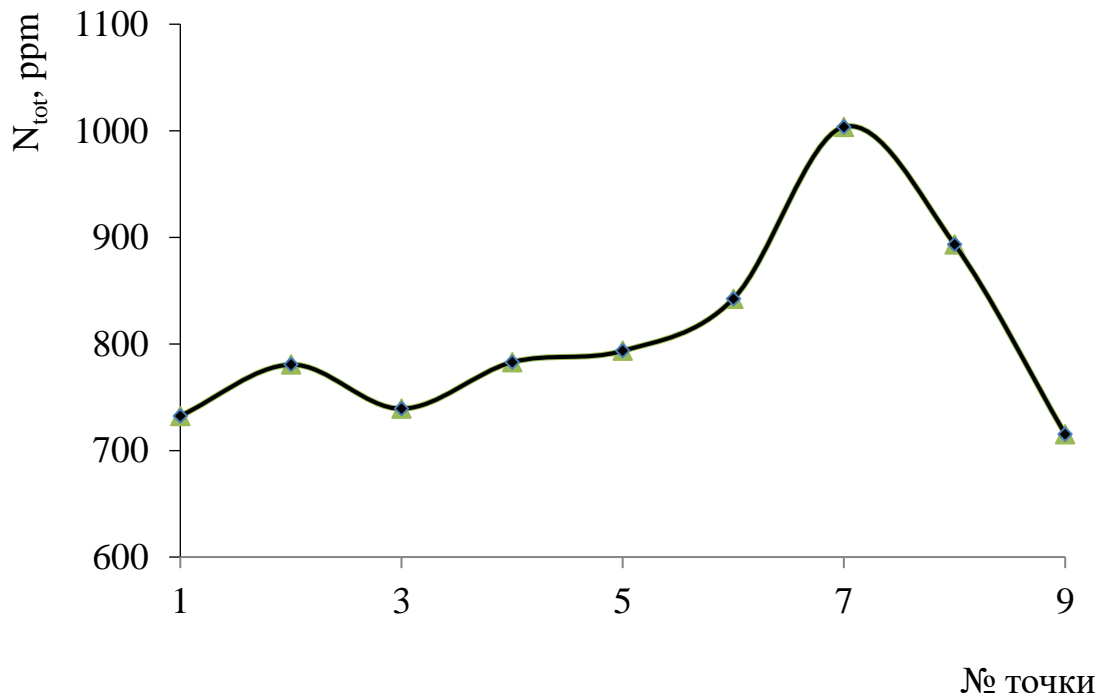


Рис.76. Профиль распределения концентрации азота по пластине из кристалла алмаза 20340.

Додекаэдроид с тетрагональными вытянутыми углублениями. Данный кристалл интересен тем, что при практически полностью округлой форме, на его поверхности присутствует один плоскогранный фрагмент с тетрагональными углублениями (рисунок 77). Форма самих углублений не квадратная, а

трапециевидная. Углубления не ступенчатые, а пирамидальные - с плоскими стенками. От углублений отходят рельефные ростовые линии. Внутреннее строение показало, что это растворенный плоскогранный октаэдрический кристалл, ядро которого представлено округлым образованием с присутствием пирамиды роста граней куба. На незначительном удалении от ядра кристалла можно наблюдать чередование криволинейной кубической и плоскогранной октаэдрической зональности. Объемное ФЛ изображение показало, что от центра этого кристалла к поверхности в одном направлении тянется зона, насыщенная микровключениями, и выходит на поверхность как раз в районе обнаружения тетрагональных углублений. Вероятно, это одностороннее направленное развитие пирамиды роста куба.

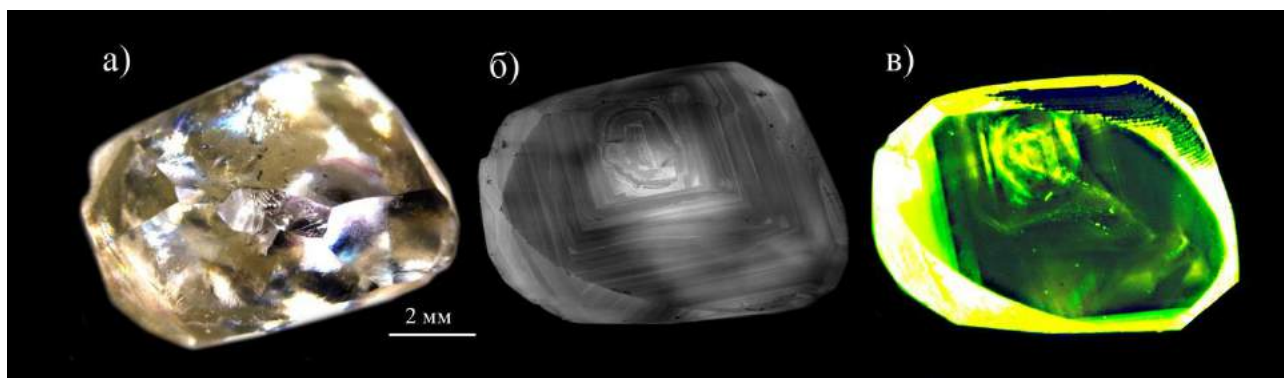


Рис. 77. Додекаэдр с тетрагональными вытянутыми углублениями: а - изображение кристалла, остальное - полированная пластина, б - КЛ, в - ФЛ.

Удлиненный додекаэдр также как и в АР, был встречен в коллекции РД. Во внутреннем строении видна ростовая октаэдрическая зональность, но не выделяются замкнутые контуры, зональность не связана с удлинением (рисунок 78). В аномальном двупреломлении и на КЛ изображении видны следы деформации кристалла, внутреннее строение указывает на то, что это растворенный фрагмент кристалла.

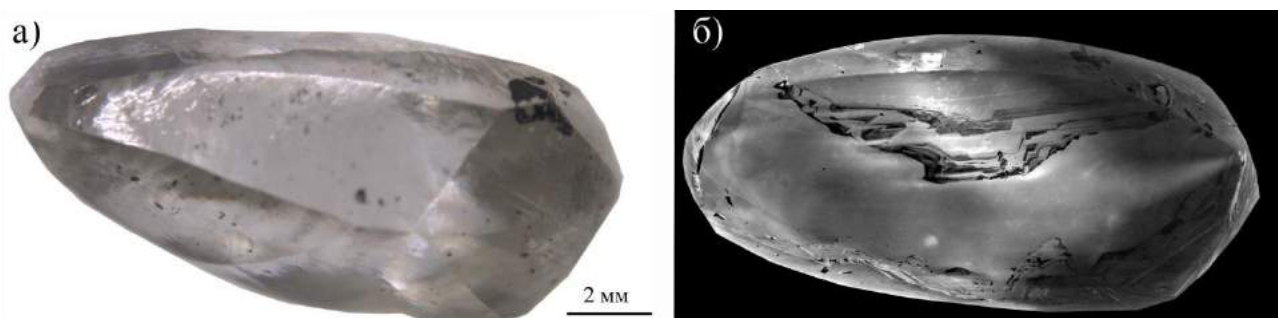


Рис.78. Удлиненный додекаэдрод: а) изображение кристалла, б) полированная пластина, КЛ.

Кубоид 20599. Это единственный кристалл, который при морфологическом описании коллекции РД был отнесен к кубоидам. Внутренней строение данного кристалла выявило, что кристалл имеет крупное ядро, представленное октаэдром. Вокруг октаэдрического ядра диагностируется оболочка с неясной морфологией. Также наблюдается множество признаков сильной пластической деформации – линии скольжения, зеленая и розовая ФЛ. В этом кристалле не обнаружено значительных перепадов в N_{tot} (400 ppm) и N_{B1} (30%).

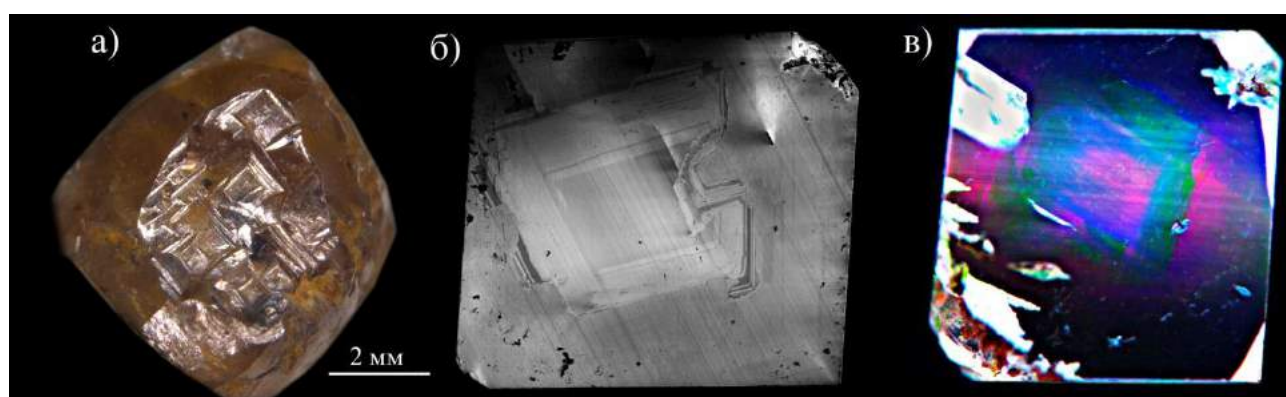


Рис.79. Единственный кристалл с четырехугольными углублениями № 20599 из коллекции РД: а) изображение кристалла, остальное - полированная пластина б) КЛ, в) ФЛ.

Выводы по главе 4:

Таким образом, по результатам изучения конституции некоторых кристаллов АР и РД получены следующие результаты:

1. Во всех исследованных кристаллах кубического габитуса и производных от них форм растворения из россыпей Красновишерского района на последней стадии отмечен регенерационный рост граней $\{111\}$, создающий рельеф поверхности с четырехугольными углублениями.

2. Стадия регенерационного полицентрического роста граней $\{111\}$ наступает как в кристаллах с нормальным механизмом роста, так и в кристаллах с совместным ростом пирамид граней $\{111\}$ и $\{100\}$.
3. Кристаллы алмаза с преобладанием пирамид роста граней $\{100\}$ далеко не всегда являются кубоидами по морфологии – они могут подвергаться механической деформации, растворению и регенерационному переограничению в октаэдр. Морфология кристалла сильно меняется в зависимости от воздействия этих процессов.
4. В россыпях Красновишерского района Урала встречаются 4 группы кристаллов с пирамидами роста граней $\{100\}$, отличающихся по особенностям внутреннего строения, ИК-спектроскопии и фотолюминесценции.
5. Низкотемпературным кубоидам с С-центрами соответствует желтая ФЛ с системами 575, 635.1, 636.8, широкой полосой с максимумом около 700 нм.
6. В спектрах ФЛ желтых кубоидов II разновидности по классификации Ю.Л. Орлова при возбуждении 785 нм выявлены особенные и редкие системы ФЛ: регистрируются интенсивные линии 800, 820.5, 840, 860, 869 нм и дублет 883.5/885 нм низкотемпературного Ni-содержащего центра.
7. В кристаллах с совместным и последовательным ростом пирамид граней $\{100\}$ и $\{111\}$ выявлены свои особенности ФЛ: полосы 912, 933 нм наблюдаются в пирамидах роста граней октаэдра; полосы 787, 926, 700.3 нм локализуются в пирамидах с нормальным механизмом роста.
8. Среди кристаллов с пирамидами роста $\{100\}$ из россыпей Красновишерского района Урала есть весь набор по степени трансформации азотных дефектов: с одиночными С-центрами, с А-центрами, и кристаллы с высокой концентрацией азота и долей дефектов В1 до 70 %.

9. Кубоиды II разновидности из россыпей Красновишерского района имеют практически идентичное внутреннее строение и спектроскопические особенности, что и кубоиды Анабаро-Оленекского междуречья, россыпей Калимантана и россыпей Зимми (Сьерра-Леоне).
10. Кристаллы с совместным ростом пирамид граней $\{100\}$ и $\{111\}$ также являются достаточно редкими, аналогичная группа кристаллов выделена и исследована в россыпях Маранге, Зимбабве.
11. В коренных месторождениях Ботсваны и Архангельска, некоторые породы которых по своему происхождению сравниваются с уральскими флюидно-эксплозивными туффизитами, также обнаружены группы низкоазотных кубоидов, аналогичных группам кристаллов с пирамидами роста $[100]$ западного Приуралья.
12. Кристаллы с преобладанием пирамиды роста граней $\{100\}$ очень редки, но не смотря на их уникальность, при сравнении их между собой по регионам, они обнаруживают очень сходное внутреннее строение и спектроскопические особенности.
13. Кристаллы с пирамидами роста граней куба не распространены в месторождении «Рассольнинская депрессия», и в таких кристаллах преобладает рост по тангенциальному механизму. Стадия роста по нормальному механизму присутствует во внутреннем строении октаэдров и додекаэдров. В данном месторождении отсутствуют кристаллы, выросшие исключительно по нормальному механизму.
14. AP помимо кубических кристаллов характеризуются еще кристаллами IV разновидности, не обнаруженными в РД.
15. Сильно удлиненные додекаэдровиды являются вытянутыми обломками кристаллов, конечная форма которых обусловлена процессами растворения. Такие кристаллы встречаются как в AP, так и в РД.
16. Поскольку изученные кристаллы имеют значительную степень растворения, тонкие ростовые особенности выявляются не только на пластинах, но и непосредственно на поверхности этих кристаллов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате комплексного изучения кристаллов алмаза западного Приуралья установлено, что алмазы из аллювиальных россыпей имеют отличные от месторождения «Рассольнинская депрессия» типоморфные особенности:

- Группа кристаллов с четырехугольными углублениями в выборке АР составляет 12 %, в выборке РД менее 0.5%. На кристаллах алмаза АР наблюдаются выкрашивание ребер, серповидные трещины, матировка, леденцовая скульптура, для кристаллов РД эти признаки не характерны;
- Кристаллы РД имеют унимодальное распределение по N_{tot} с максимумом при 725 ppm, в выборке АР наблюдается бимодальное распределение с максимумами N_{tot} при 150 и 600 ppm;
- В выборке РД в 3 и 4 раза чаще, чем в выборке АР встречаются полосы ФЛ 787 и 933 нм соответственно, в 5 раз чаще встречается широкая полоса с максимумом около 900 нм, но в 2 раза реже встречается центр NV (575 нм).

Полученные результаты свидетельствуют о единственности коренного источника алмазов в месторождении «Рассольнинская депрессия». Характер распределения азотных дефектов в алмазах «Рассольнинской депрессии» аналогичен распределению в уникальных по алмазоносности месторождениях Якутской алмазоносной провинции [Костровицкий и др. 2015]. Алмазы из современных аллювиальных россыпей Красновишерского района обладают гораздо более широким диапазоном структурно-минералогических особенностей, что свидетельствует о множественности их коренных источников.

Впервые проведенное детальное изучение внутреннего строения и особенностей дефектно-примесного состава алмазов западного Приуралья на плоско-параллельных пластинах позволило получить следующие результаты:

- Четырехугольные углубления на поверхности кристаллов алмаза возникают в результате регенерационного роста слоёв $\{111\}$ в кристаллах с пирамидами граней $\{100\}$ и являются индикатором сложного внутреннего строения. Длительный этап формирования кристаллов с пирамидами граней $\{100\}$ и

образование ступеней $\{111\}$ на завершающем этапе может рассматриваться как особенность Уральских алмазов;

— В россыпях Красновишерского района выявлено 4 группы кристаллов с пирамидами роста граней $\{100\}$, ранее в них не отмеченные. Кристаллы с пирамидами роста граней $\{100\}$ характерны также для различных мировых месторождений алмазов «Уральского типа»: россыпей с неустановленным типом коренного источника (Анабаро-Оленекское междуречье, Зимбабве, Сьерра-Леоне, Калимантан) и коренных месторождений (Ботсвана, Архангельская субпровинция).

— Впервые проведено изучение кристаллов алмаза РД и АР методами высокоразрешающей люминесцентной спектроскопии в диапазоне 400 – 1100 нм. В кристаллах с совместным или последовательным ростом пирамид граней $\{100\}$ и $\{111\}$, полосы люминесценции 912 и 933 нм приурочены к пирамидам роста граней $\{111\}$, а полоса 926 нм – к пирамидам роста граней $\{100\}$. Интенсивная ФЛ при возбуждении 785 нм с линиями 800, 820.5, 840, 860, 869 нм есть отличительная особенность кубоидов II разновидности.

— В АР выявлены низкоазотные пластически деформированные кристаллы и темно-зеленые кристаллы IV разновидности по классификации Ю.Л. Орлова. Установлено, что сильно удлиненные додекаэдрониды являются обломками кристаллов, их конечная форма обусловлена растворением.

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

AP - современные аллювиальные россыпи рек Б. Колчим, Б. Щугор
Красновишерского района

АОМ – Анабаро-Оленекское междуречье

ВО – видимая область спектра электро-магнитного излучения

ГПа - гигаПаскаль = 10^9 Па, единица измерения давления

Гс – Гаусс = 10^{-4} Тл, единица измерения магнитной индукции

ИК-спектроскопия - спектроскопия поглощения в инфракрасной области

К – Кельвин, единица измерения температуры, $1 \text{ К} = -272,15 \text{ }^\circ\text{C}$

КЛ – катодолюминесценция

КР-спектроскопия - спектроскопия комбинационного рассеяния света

мкм - микрометр (10^{-6} м)

нм – нанометр (10^{-9} м)

ОМ – оптическая микроскопия

РД - месторождение «Рассольнинская депрессия»

см^{-1} - обратный сантиметр, единица измерения волновых чисел

СЭМ – сканирующий электронный микроскоп

УФ - ультрафиолетовый

ФЛ – фотолюминесценция

эВ- единица энергии, $1 \text{ эВ} \approx 1,602 \cdot 10^{-19}$ Дж

ЭПР - электронный парамагнитный резонанс

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

A – оптическая плотность

BSE – изображение в обратно-рассеянных электронах

$^\circ\text{C}$ – градусы Цельсия, единица измерения температуры

ct – карат – единица измерения массы кристаллов алмаза (0.2 гр.)

d - толщина образца

Ea – энергия активации, эВ

f_{O_2} –фугитивность кислорода, Па

g - фактор спектроскопического расщепления

H - напряжённость магнитного поля

$[hkl]$ - кристаллографические символы направлений в кристаллах

$\{hkl\}$ - кристаллографические символы совокупности граней одной простой формы

I – интенсивность

N_{B1} – доля азота в форме дефекта B1

N_{tot} – общая концентрация азота

N_A – доля азота в форме дефекта A

P , ГПа – давление

P_o - мощность СВЧ-излучения

ppm – 1 часть на 10^6 , единица концентрации

r – положение максимума линии на ИК-спектрах

S - электронный спин

T - температура

λ – длина волны, нм

ν – волновое число, cm^{-1}

α – коэффициент поглощения, cm^{-1}

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК:

1. Нефедов Ю.В., Матвеева О.П., Васильев Е.А., Клепиков И.В., Анастасенко Г.Ф. Исследование кристаллов алмазов Анабаро-Оленекского междуречья методом ИК-спеткроскопии и фотолюминисценции// Естественные и технические науки. Материалы конф. «Науки о Земле на современном этапе». 2013. С. 16-23.
2. Васильев Е. А., Клепиков И. В., Лукьянова Л. И. Сравнение кристаллов алмаза Рассольнинской депрессии и современных аллювиальных россыпей Красновишерского района // Записки РМО. 2018. №1. С. 55-68.
3. Васильев Е. А., Клепиков И. В., Антонов А.В. Округлые кристаллы алмаза со смешанным механизмом роста из россыпей Красновишерского района (Приуралье)// Записки РМО. 2018. №4. С. 114-126.
4. Клепиков И. В., Васильев Е. А., Антонов А.В. Особенности дефектно-примесного состава кристаллов алмаза с пирамидами роста $\langle 100 \rangle$ из россыпей Красновишерского района// Записки РМО. 2019. №5. С. 59-73.
5. Васильев Е.А., Клепиков И.В., Козлов А.В., Антонов А.В. Природа удлиненной формы кристаллов алмаза из россыпей Урала// Записки Горного института. 2019. Т. 239. С. 492-496.
6. Клепиков И. В., Васильев Е. А., Антонов А.В. О ростовой природе отрицательных форм рельефа на кристаллах алмаза из россыпей Урала. Кристаллография. 2020. Том 65. №2. С.310–316.

Статьи в рецензируемых журналах из базы данных SCOPUS:

7. Klepikov I.V., Koliadin A.V., Vasilev E.A. Analysis of type IIb synthetic diamond using FTIR spectrometry// IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2017. № 286. 012035.
8. Nefedov Y.V., Klepikov I.V. Occurrence regularities of nitrogen defects in the Ural type crystal diamonds from different regions// Key Engineering Materials. 2018. Vol. 769. Pp. 201-206.

Тезисы докладов на конференциях и совещаниях:

9. Клепиков И.В., Нефедов Ю.В., Анастасенко Г.Ф. Исследование алмазов из аллювиальных отложений северо-востока сибирской платформы методом инфракрасной спектроскопии// Сб. конф. «К 80-летию Геологического факультета СПбГУ: Геология в различных сферах». 2013. СПб. С. 47-48.
10. Klepikov I.V., Nefedov Y.V., Vasilev E.A. «Analysis of the defective and impurity centers in structure of diamonds from alluvial deposits of the north east of the Siberian platform by IR spectroscopy, EPR and PL». Extended abstracts «International gemological congress», 2014. Madrid. P.31-37.
11. Клепиков И.В., Анастасенко Г.Ф., Нефедов Ю.В., Васильев Е.А., Матвеева О.П., Антонов А.В., Сухаржевский С.М. Кристалломорфология и спектроскопические характеристики алмазов Анабаро-Оленекского междуречья// Сб. конф. «Новые идеи в науках о Земле». 2015. Москва. С.280-281.
12. Васильев Е. А., Клепиков И. В., Лукьянова Л. И. Характеристики алмаза из источников Красновишерского района// Сб. конф. «200 лет РМО». 2017. С. 60-61.
13. Клепиков И. В., Васильев Е. А., Лукьянова Л. И., Антонов А.В. Особенности внутреннего строения кристаллов алмаза Рассольнинской депрессии и россыпей Красновишерского района// Сб. конф. «200 лет РМО». 2017. С. 238-240.
14. Васильев Е. А., Клепиков И. В., Лукьянова Л. И. Алмазы Рассольнинской депрессии и современных аллювиальных россыпей Красновишерского района// Материалы конф., посвященной 50-летию Алмазной лаборатории ЦНИГРИ – НИГП АК «АЛРОСА» (ПАО). 2018. Мирный.
15. Клепиков И.В., Васильев Е.А., Антонов А.В., Лукьянова Л.И. Кубические кристаллы алмаза из россыпей Красновишерского района// Сб. конф. «Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского». 2019. Вып. 22. Пермь. С. 3-10.

16. Васильев Е. А., Миронов В.П., Клепиков И. В. Люминесценция природного алмаза в ближнем ИК диапазоне// Сб. конф., посвященной 50-летию первой школы по люминесценции. 2019. Иркутск. С. 20-21.
17. Клепиков И.В., Васильев Е.А., Лукьянова Л.И., Анастасенко Г.Ф. Научное значение коллекций алмазов минералогических музеев СПбГУ и ВСЕГЕИ// Сб. конф. «Минералогические музеи – 2019. Минералогия вчера, сегодня, завтра». 2019. СПбГУ. С. 33-34.
18. Васильев Е.А., Кудрявцев А.А., Петровский В.А., Клепиков И.В. Структурные особенности кристаллов алмаза в природной оболочке// Сб. конф. «Геммология». 2019. Томск. С. 49-53.

Список литературы

Алмазоносные флюидно-эксплозивные образования Пермского Приуралья / Л.И. Лукьянова, В.Р. Остроумов, Г.Г. Морозов и др. — М. : Геокарт: Геос: ВСЕГЕИ, 2011. — 240 с.

Алмазы из флюидизатно-эксплозивных брекчий на Среднем Урале / В. И. Силаев, И. И. Чайковский, В. И. Ракин и др. — Сыктывкар: Геопринт, 2004. — 116 с.

Анфилогов, В. Н. Геологическое строение и природа алмазоносности Колчимского поднятия (северный Урал) / В.Н. Анфилогов, Ю.Д. Крайнев, С.С. Кораблев // Литосфера. — 2007. — № 5. — С. 151-163.

Архангельские алмазы. Новые данные / В.К. Гаранин, Г.Ю. Криулина, К.В. Гаранин, Г.Г. Самосоров. — М. : ИП Скороходов В.А., 2018 г. — 232 с.

Атлас морфологии алмазов России / В. П. Афанасьев, Э. С. Ефимова, Н. Н. Зинчук, В. И. Коптиль. — Новосибирск : СО РАН НИЦ ОИГГМ, 2001. — 298 с.

Атлас коренных месторождений алмаза Якутской алмазоносной провинции / С. И. Костровицкий, З. В. Специус, Д. В. Яковлев и др. — Мирный : ООО «МГТ», 2015. — 480 с.

Афанасьев, В.П. Механический износ индикаторных минералов кимберлитов: экспериментальные исследования / В.П. Афанасьев, Е.И. Николенко, Н.С. Тычков и др. // Геология и геофизика. — 2008. — Т.49. — № 2. — С. 120-127.

Афанасьев, В. П. О классификации алмазов по Ю.Л. Орлову и рамках ее применимости / В.П. Афанасьев // Записки РМО. — 2011. — №1. — С. 130-143.

Бартошинский, З.В. Минералогическая классификация природных алмазов / З.В. Бартошинский // Минералогический журнал. — 1983. — №5. — С.84-93.

Бескрованов, В. В. Онтогенез алмаза / В. В. Бескрованов. — Новосибирск : Изд-во Наука, 2000. — 264 с.

Богуш, И. Н. Оптико-спектроскопические свойства алмазов как критерии прогнозирования их коренных месторождений : дис. ... канд. геол.-минерал. наук : 25.00.11/ Богуш Ирина Николаевна. — Мирный, 2004. — 144 с.

Богуш, И.Н. Новые данные по инфракрасной спектроскопии алмазов из промышленных месторождений Якутии / И.Н. Богуш, С.И. Митюхин, Е.А. Васильев // Записки горного института. — 2009. — Т. 183. — С. 1-6.

Варшавский, А. В. Аномальное двупреломление и внутренняя морфология алмаза / А.В. Варшавский. — М. : Наука, 1968. — 92 с.

Васильев, Е.А. Зональность в алмазах кимберлитовой трубки "Мир": данные ИК-Фурье спектроскопии / Е.А. Васильев, С.В. Софронеев // Записки РМО. — 2007.— № 1. — С. 90–101.

Васильев, Е. А. Сравнительный анализ алмазов Анабара, Бразилии и Урала методом инфракрасной спектроскопии / Е.А. Васильев, А.В. Козлов, Ю.В. Нефедов, В. А. Петровский // Записки Горного института. — 2013. — Т. 200. — С. 167–171.

Васильев, Е.А. Инфракрасная спектроскопия и внутреннее строение алмазов россыпи Ичетью (Средний Тиман, Россия) / Е.А. Васильев, В.А. Петровский, А.В. Козлов, А.В. Антонов // Записки РМО. —2017. —№2. —С. 58-72.

Васильев, Е.А. Люминесценция пластически деформированного алмаза в диапазоне 800—1050 нм/ Е. А. Васильев // Журнал прикладной спектроскопии. — 2019. — Т. 86. —№ 3. — С. 472–475.

Введенская, Н.В. Алмазники Урала / Н.В. Введенская. — Пермь, 2007. — 120 с.

Высоцкий, Н.К. Месторождения платины Исовского и Нижнетагильского районов Урала/ Н.К. Высоцкий // Тр. Геолкома. Н.С, 1913. — Вып. 62. — 964 с.

Геммология алмаза: учебник / Ю. П. Солодова, М. В. Николаев, К. К. Курбатов и др.— М. : Изд-во Агат, 2008. — 416 с.

Геология и полезные ископаемые России: В 4 кн. Кн. 1, т. 2: Урал / Ред. О.А. Кондаин. СПб : ВСЕГЕИ, 2011. — 584 с.

Гомон, Г. О. Результаты изучения некоторых физических свойств алмаза / Г.О. Гомон // Материалы ВСЕГЕИ. Новая серия. — 1960. — Вып. 40. — С. 147-161.

Гончаров, Г.Н. Спектроскопические методы в геохимии: учеб. Пособие / Г.Н. Гончаров, М.Л. Зорина, С.М. Сухаржевский. — Л. : Изд. ЛГУ, 1982. — 292 с.

Горина, И. Ф. Алмазы северо-востока Сибирской платформы (кристалломорфология, рентгенография, минералотермометрия) : автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук : 25.00.05 / Горина Ирина Федоровна. — Ленинград, 1974. — 19 с.

Граханов, С.А. К вопросу о распространении неоген-нижнечетвертичных россыпей алмазов северо-востока Сибирской платформы / С.А. Граханов // Вестник Воронежского Университета. Геология. — Вып. 5. — № 10. — 2000. — С. 212-215.

Жуков В.В. Систематика и модели образования месторождений алмазов с различной морфологией кристаллов // Региональная геология и металлогения. — 2001. — № 13/14. — С. 138–149.

Захарченко, О.Д. Алмазы Тимано-Уральского региона / О.Д. Захарченко, Г.К. Хачатрян, Гречишников Д.Н. — М. : ЦНИГРИ, 2006. — 209 с.

Зинчук, Н. Н. Типоморфизм алмазов Сибирской платформы / Н. Н. Зинчук, В. И. Коптиль. — М. : Недра, 2003. — 603 с.

Зудина, Н. Н. Особенности центров фотолюминесценции в кубических алмазах с различной окраской из россыпей Северо-востока Сибирской платформы / Н. Н. Зудина, С. В. Титков, А. М. Сергеев, Н. Г. Зудин // Записки РМО. — 2013. — № 4. — С. 57–72.

Исаенко, С. И. Спектроскопические характеристики алмазов россыпи Ичетью (Средний Тиман) / С.И. Исаенко. — Сыктывкар : Геопринт, 2016. — 102с.

Ишков, А.Д. Источники алмазов уральских россыпей / А.Д. Ишков // Геология и условия образования алмазных месторождений: Труды Второго всесоюзного совещания по геологии алмазных месторождений. — Пермь, 1970. — С. 219–223.

Коротченкова, О. В. Морфологическая характеристика алмазов из туффзитов месторождения «Ефимовское» Вишерского Урала / О.В. Коротченкова, И.И. Чайковский // Известия Коми научного центра УрО РАН. — 2012. — Выпуск 1. — № 9. — С. 64–67.

Криулина, Г.Ю. Структурно-минералогические особенности алмаза месторождения М.В.Ломоносова (Архангельская провинция): новые данные / Г.Ю. Криулина, Е. А. Васильев, В. К. Гаранин // Доклады АН. — 2019. — Т. 486. — № 6. — С. 43–46.

Кухаренко, А. А. Алмазы Урала / А.А. Кухаренко. — М. : Госгеолтехиздат, 1955. — 510 с.

Лукьянова, Л. И. Коренные источники алмазов на Урале / Л.И. Лукьянова, А.М. Лобкова, А.М. Маревичев // Региональная геология и металлогения. — 1997.— №7. — С. 88-97.

Лукьянова, Л.И. Субвулканические взрывчатые породы Урала – возможные источники алмазных россыпей / Л.И. Лукьянова, В.В. Жуков, В.А. Кириллов // Региональная геология и металлогения. – 2000. – № 12. – С. 134-157.

Лютоев, В.П. Сравнительное ИК-спектроскопическое исследование алмазов из Туффзитов и россыпей Урала / В.П. Лютоев, Е.А. Васильев, В.И. Силаев, Л.И. Лукьянова, И.И. Чайковский // Тр. конф. «Модели образования алмаза и его коренных источников». — Киев, 2012. — С. 123—125.

Минеева, Р.М. ЭПР-классификация природных алмазов / Р.М. Минеева, С.В. Титков, А.В. Сперанский, Л.В. Бершов // Доклады академии наук. —1996. — Том 346. — №5. —С 660-663.

Минеева, Р.М. ЭПР-спектроскопия алмазов кубического габитуса из россыпей северо-востока Сибирской платформы / Р.М. Минеева, Н.Н. Зудина, С.В. Титков, И.Д. Рябчиков, А.В. Сперанский, Н.Г. Зудин // Доклады академии наук. —2013. —Том 448. —№6. —С.695-699.

Минеева, Р.М. Структурные дефекты в природных пластически деформированных алмазах по данным ЭПР-спектроскопии / Р.М. Минеева, С.В.

Титков, А.В. Сперанский // Геология рудных месторождений. —2009. —Том 51. —№3. —С. 261-271.

Миронов, В.П. Алмазы / В.П. Миронов. — М. : ЭС-ТЭ пресс, 2001. — 97 с.

Орлов, Ю. Л. Минералогия алмаза / Ю.Л. Орлов. — М. : Наука, 1973. — 221с.

Нефедов, Ю. В. Исследование уральских алмазов методом инфракрасной спектроскопии / Ю. В. Нефедов // Записки Горного института. – 2012. – Т. 196 – С. 18-22.

Остроумов, В.Р. Открытие коренных источников уральских алмазов (к 50-летию прииска «Уралалмаз») / В.Р. Остроумов, А.Ф. Морозов, А.С. Киреев, Б.Д. Магадеев // Геологическое изучение и использование недр. — М. : АОЗТ «Геоинформмарк», 1996. — С. 3–13.

Палажченко, О. В. Комплексные исследования алмаза из месторождений Архангельской кимберлитовой провинции: обобщение, генетические и практические следствия / О.В. Палажченко // Вестник МГУ. Сер. 4. Геология. — 2008. — № 2. — С. 68-75.

Пентин, Ю.А. Физические методы исследования в химии / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков. – М.: Мир, 2009. — 683 с.

Посухова, Т. В. Морфология алмазов и сопутствующих минералов алмазоносных месторождений Урала и Тимана / Т.В. Посухова // Вестник МГУ. Сер. 4. Геология. — 2007. — №3. — С. 72-81.

Природные и синтетические алмазы / Г.Б. Бокий, Г.Н. Безруков, Ю.А. Ключев и др. — М. : Наука, 1986. — 222с.

Природные алмазы России: Научно-справ. изд. / П.П. Вечерин, В.В. Журавлев, В.Б. Квасков и др.; под ред. В.Б. Кваскова — М. : ПОЛЯРОН, 1997 — 304 с.

Рагозин, А.Л. Минералогия и особенности генезиса округлых алмазов из россыпей северо-востока Сибирской платформы : дис. ... канд. геол.-минерал. наук : 25.00.05/ Рагозин Алексей Львович. — Новосибирск, 2002. — 168 с.

Ракин, В. И. Морфология алмазов уральского типа / В.И. Ракин. — Екатеринбург : Рио УрО РАН, 2013. — 396 с.

Россыпи алмазов России / С.А. Граханов, В.И. Шаталов, В.А. Штыров и др. — Новосибирск : Изд-во Гео, 2007. — 412 с.

Рыбальченко, А. Я. О новом типе коренных источников алмазов на Урале / А. Я. Рыбальченко, В. Я. Колобянин, Л. И. Лукьянова, Л. П. Лобкова, Б. Б. Протасов, О. В. Соколов, В. А. Кириллов, Г. Г. Морозов, А. М. Евдокимов, И. С. Сидтиков, Т. М. Рыбальченко, Ф. А. Курбацкая, В. Р. Остроумов, Ю. Б. Пупорев // Доклады РАН. — 1997. — Т. 353. — № 1. — С. 90-93.

Рыбальченко, А.Я. Теоретические основы прогнозирования и поисков коренных месторождений алмазов туффизитового типа / А.Я. Рыбальченко, Т.М. Рыбальченко, В.И. Силаев // Известия Коми научного центра УрО РАН. — 2011. — Выпуск 1. — №5. — С. 54-66.

Скузоватов, С.Ю. Особенности состава облакоподобных микровключений в октаэдрических алмазах из кимберлитовой трубки Интернациональная (Якутия) / С.Ю. Скузоватов, Д.А. Зедгенизов, В.С. Шацкий, А.Л. Рагозин, К.Э. Купер // Геология и геофизика. — 2011. — Т. 52. — № 1. — С. 107—121.

Смирнова Е.П. Внутреннее строение и распределение изотопов углерода в природных алмазах с включениями ультраосновного и эклогитового парагенезисов : автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук: 04.00.02 / Смирнова Елена Петровна. — М., 1995. — 27 с.

Смит, А. Прикладная ИК спектроскопия/ А. Смит. — М. : «Мир», 1982. — 328 с.

Соболев Н.В., Гневушев М.А., Михайловская Л.Н., Шеманина Е.И., Лаврентьев Ю.Г. Состав включений гранатов и пироксенов в уральских алмазах // Докл. АН СССР. — 1971. — Т. 198. — № 1. — С. 190-193.

Тарасевич, Б. Н. Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК спектроскопии / Б. Н. Тарасевич — М. : Изд-во МГУ, 2012 — 22 с.

Титков, С.В. Спектроскопическое исследование ювелирных коричневых алмазов из россыпей Урала / С.В. Титков, Н.Н. Зудина, А.М. Сергеев, Н.Г. Зудин, А.Ф. Ефремова // Материалы конференции РМО. — 2010. — С.382-384.

Титков, С. В. Дефекты в кубических алмазах из россыпей Северо-востока Сибирской платформы по данным ИК-микроспектроскопии / С.В. Титков, А.А. Ширяев, Н.Н. Зудина, Н. Г. Зудин, Ю. П. Солодова // Геология и геофизика. — 2015. — Т. 56. — № 1–2. — С. 455–466.

Ферсман, А. Е. Кристаллография алмаза / А.Е. Ферсман. — Л. : Издательство АН СССР, 1955. — 566 с.

Хачатрян, Г.К. Исследование оптически-активных центров в алмазах из россыпей Урала в связи с проблемой выявления их коренных источников / Г.К. Хачатрян, Н.Н. Зинчук, В.И. Коптиль, Г.А. Гуркина, М.К. Харрасов // Геология и геофизика. — 2004. — №2. — С. 244—252.

Хачатрян, Г. К. Генезис «неравновесных» кристаллов алмаза из кимберлитовой трубки им. Карпинского-1 по данным катодной люминесценции и ИК-спектроскопии / Г.К. Хачатрян, О.В. Палажченко, В.К. Гаранин и др. // Вестник МГУ. — 2008. — № 2. — С. 38–45.

Хачатрян Г. К. Азотные и водородные центры в алмазе, их генетическая информативность и значение для решения прогнозно-поисковых задач / Г.К. Хачатрян // Руды и металлы. — 2009. — № 4. — С. 73–80.

Хачатрян, Г.К.. Методика исследования минералов-спутников алмаза с применением ИК-Фурье спектроскопии / Г.К. Хачатрян, Т.Е. Щербакова, Т.И. Колесникова // Отечественная геология. — 2011. — №4. — С. 76-85.

Хохряков, А. Ф. Кристалломорфология как индикатор окислительно-восстановительных условий растворения природного алмаза при мантийных РТ-параметрах / А.Ф. Хохряков, Ю.Н. Пальянов, Н.В. Соболев // Докл. РАН. — 2002. — Т. 384. — № 5. С. 1—4.

Хохряков, А.Ф. Растворение алмаза: экспериментальное исследование процессов и модель кристалломорфологической эволюции : дис. ... д-ра геол.-

минерал. наук 25.00.05 / Хохряков Александр Федорович. — Новосибирск, 2004. — 343 с.

Чуйко, В.А. Путеводитель геологической экскурсии «Россыпные месторождения алмазов Красновишерского района» / В.А. Чуйко, В.А. Синкин. — Красновишерск: Изд-во Пермь, 2005. — 29 с.

Шафрановский, И. И. Кристаллы минералов. Кривогранные, скелетные и зернистые формы / И. И. Шафрановский. — М. : Изд-во Госгеолтехиздат, 1961. — 332 с.

Шафрановский, Г. И. Новые данные по морфологии алмазов из Красновишерского района / Г.И. Шафрановский // Алмазы и алмазоносность Тимано-Уральского региона. Материалы Всероссийского совещания. — Сыктывкар: Геопринт, 2001. — С. 148-149.

Шацкий, В.С. Локальные вариации изотопов углерода и содержания азота в алмазах из россыпей северо-востока Сибирской платформы / В.С. Шацкий, Д.А. Зедгенизов, А.Л. Рагозин, В.В. Калинина, В.Н. Реутский // Доклады АН. — 2011. — Том 440. — № 1. — С. 116–119.

Шеманина, Е.И. Первоисточники россыпных алмазов Урала. Алмазоносность Европейского севера России / Е.И. Шеманина // Тр. XI геол. конф. Коми АССР. — Сыктывкар, 1993. — С. 113-118.

Щуровский, Г. Е. Уральский хребет в физико-географическом, геогностическом и минералогическом отношениях / Г. Е. Щуровский. — М. : Изд-во Моск. ун-та, 1841. — 436 с.

Энгельгардт, М. О месторождении алмазов в хребте Уральском / М. Энгельгардт // Горный журнал. — 1831. — Ч. II. — кн. IV

Borzdov Y. HPHT synthesis of diamond with high nitrogen content from an Fe₃N–C system/ Y. Borzdov, Y. Pal'yanov, I. Kupriyanov, V. Gusev, A. Khokhryakov, A. Sokol, A. Efremov// Diam. Relat. Mater. — 2002. — V.11. — P.1863–1870.

Boyd, S. R. The relationship between infrared absorption and the A defect concentration in diamond / S. R. Boyd, I. Kiflawi, G. S. Woods // Phil. Mag. B. — 1994. — V.69. — P. 1149-1153.

Boyd, S. R. Infrared absorption by the B nitrogen aggregate in diamond / S. R. Boyd, I. Kiflawi, G. S. Woods // *Phil. Mag. B.* – 1995. – V. 72 – P. 351-361.

Breeding, C.M. The "type" classification system of diamonds and its importance in gemology / C.M. Breeding, Shigley J.E. // *Gems & Gemology.* — 2009. — Summer. — P.96-111.

Byrne, K.S. Pink colouration in natural diamond. Optical protocols for the characterization of crystalline colour centres; PhD thesis / Keal Sinclair Byrne. —The University of Western Australia, 2013. —141 p.

Collins, A.T. The nature of the acceptor center in semiconducting diamond / A.T. Collins, A.W.S Williams // *J. Phys. C: Solid St. Phys.* — 1971. —V. 4. — P. 1789-1800.

Collins, A.T. Optical studies of vibronic bands in yellow luminescing natural diamonds / A.T. Collins, K.J. Mohammed // *Phys. C: Solid State Phys.* —1982. —№ 15. —P. 147–158.

Davies, R.M. Diamonds from Wellington, NSW: insights into the origin of eastern Australian diamonds / R.M. Davies, S.Y. O'Reilly, W.L. Griffin // *Miner. Mag.* —1999. —V. 63. —№ 4. —P. 447—471.

Dishler, B. Handbook of spectral lines in diamond / B. Dishler. — Springer, 2012. — 467 p.

Dobrinets, I. A. HPHT - Treated Diamonds: Diamonds Forever / I.A. Dobrinets, V.G. Vins, A.M. Zaitsev. — Springer, 2013.— 257 p.

Fedorova, E. N. Typomorphic characteristics of the Ural diamonds (from FTIR spectroscopy data) / E.N. Fedorova, A.M. Logvinova, L.I. Luk'yanova, N.V. Sobolev // *Russian Geol. and Geophys.* — 2013. — V. 54. — P. 1458–1470.

Fedortchouk, Y. Mechanisms of diamond oxidation and their bearing on the fluid composition in kimberlite magmas / Y. Fedortchouk, D. Canil, E. Semenets // *American Mineralogist.* —2007. —V. 92. —P. 1200–1212.

Fedortchouk, Y. Diamond oxidation at atmospheric pressure: development of surface features and the effect of oxygen fugacity / Y. Fedortchouk, D. Canil // *Eur. J. Mineral.* —2009. —V.21. —P. 623–635.

Fedortchouk, Y. Diamond resorption features as a new method for examining conditions of kimberlite emplacement // Y. Fedortchouk // *Contrib Mineral Petrol.* — 2015. —170:36.

Fisher, D. Brown color in natural diamond and interaction between the brown related and other color-inducing defects / D. Fisher, S. Sibley, C. Kelly // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2009. — V.21. — 364213(10pp).

Gaillou, E. Spectroscopic and microscopic characterization of color lamellae in natural pink diamonds / E.Gaillou, J.E.Post, N.Bassim, M.Fries, T.Rose, R.Stroud, J.E.Butler // *Diam. Relat. Mater.* —2010. —V. 19. —P. 1207-1220.

Gaillou, E. Cathodoluminescence of Natural, Plastically Deformed Pink Diamonds / E.Gaillou, J.E.Post, T.Rose, J.E.Butler // *Microscopy and Microanalysis.* — 2012. —V. 18. —P. 1292-1302.

Gernon, T.M. Pyroclastic flow deposits from a kimberlite eruption: The Orapa South Crater, Botswana / T.M. Gernon, G. Fontana, M. Field, R.S.J. Sparks, R.J. Brown, C. Mac Niocaill // *Special Issue Proceedings of the 9th International Kimberlite Conference.* Frankfurt: Johann Wolfgang Goethe-University. —2009. —Pt. 1. —P. 566–578.

Goss, J.P. Extended defects in diamond: the interstitial platelet / J.P. Goss, B.J. Coomer, R. Jones et. al. // *Phys. Rev. B.* — 2003. — V.67.— pp.art. no.— 165208

Goss, J. P. Identification of the structure of the 3107 cm^{-1} H-related defect in diamond / J.P. Goss, P.R. Briddon, V. Hill, R. Jones, M. J. Rayson // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2014. — V. 26. — P. 1–6.

Gurney, J. J. The morphological characteristics of diamonds from the Ekati property, Northwest Territories, Canada / J. J. Gurney, P. R. Hildebrand, J. A. Carlson, Y. Fedortchouk, D. R. Dyck // *Lithos.* — 2004. — V.77. — P. 21–38.

Haggerty S. Diamond genesis in a multiply-constrained model / S. Haggerty // *Nature.* — 1986. — V. 320. — P. 34–38.

Harte, B. Carbon isotope ratios and nitrogen abundances in relation to cathodoluminescence characteristics for some diamonds from the Kaapvaal province, S.

Africa / B. Harte, I.C.W. Fitzsimons, J. W. Harris, M. L. Otter // *Miner. Mag.* — 1999. — V. 63. — P. 829–856.

Howell, D. μ -FTIR mapping: Distribution of impurities in different types of diamond growth / D. Howell, C.J. O'Neill, K.J. Grant, W.L. Griffin, N.J. Pearson, S.Y. O'Reilly // *Diam. Relat. Mater.* — 2012. — V.29. — P. 29–36.

Howell, D. Platelet development in cuboid diamonds: insights from micro-FTIR mapping / D. Howell, C.J. O'Neill, K.J. Grant, W.L. Griffin, S.Y. O'Reilly, N.J. Pearson, R.A. Stern, T. Stachel // *Contrib. Miner. Petrol.* — 2012. — V. 164. — P. 1011–1025.

Howell, D. A spectroscopic and carbon-isotope study of mixed-habit diamonds: Impurity characteristics and growth environment / D. Howell, W.L. Griffin, S. Piazzolo, J.M. Say, R.A. Stern, T. Stachel, L. Nasdala, J.R. Rabeau, N.J. Pearson, S.Y. O'Reilly // *Amer. Miner.* — 2013. — V. 98. — P. 66–77.

Jones, R. First Principles Theory of Nitrogen Aggregates in Diamond / R. Jones, P.R. Briddon, S. Oberg // *Phil. Mag. Lett.* – 1992 – V.66. – P. 67 – 74.

Kaizer, W. Structure of Diamond / W. Kaizer, W. L. Bond // *Physical review.* – 1959. – V. 115 – P. 857.

Kaminsky, F. V. Characteristics of nitrogen and other impurities in diamond, as revealed by infrared absorption data / F.V. Kaminsky, G.K. Khachatryan // *Canad. Miner.* — 2001. — V. 39. — P. 1733-1745.

Kaminsky, F. V. The relationship between the distribution of nitrogen impurity centres in diamond crystals and their internal structure and mechanism of growth / F.V. Kaminsky, G.K. Khachatryan // *Lithos.* — 2004. — V. 77. — P. 255-271.

Karna, S K. Synthesis and Characterization of Boron-Doped Single Crystal Diamond / S.K. Karna, D.V. Martyshkin, Vohra Y.K., S.T. Weir // *Materials Research Society Proceedings.* — 2013. — 1519.

Khachatryan. G.K. “Equilibrium” and “non-equilibrium” diamond crystals from deposits in the East European platform, as revealed by infrared absorption data / G.K. Khachatryan, F.V. Kaminsky. *The Canadian Mineralogist.* — 2003. — V. 41, — P. 171-184.

Khokhryakov, A. F. Experimental study of the formation of rounded diamond crystals / A.F. Khokhryakov // *Experiment in Geosciences*. — 2000. —V. 9. —№ 1/3. — P. 134–135.

Khokhryakov, A. F. The evolution of diamond morphology in the process of dissolution: Experimental data / A.F. Khokhryakov, Yu.N. Pal'yanov // *Amer. Miner.* —2007. —V. 92. —P. 909–917.

Khokhryakov, A.F. The dislocation structure of diamond crystals grown on seeds in the Mg-C system / A.F. Khokhryakov, D.V. Nechaeva, Y.N. Palyanov, K.E. Kuper // *Diam and Relat. Mater.* — 2016. —V. 70. —P. 1-6.

Klencke, A. V. Humboldt's Leben und Wirken / A. V. Klencke. – 1888. – 114 p.

Kriulina, G. Y. New Data on the Structure of Diamond Crystals of Cubic Habitus from the Lomonosov Deposit / G.Y. Kriulina, V.K. Garanin, E.A. Vasilyev, V.O. Kyazimov, O.P. Matveeva, P.V. Ivannikov // *Moscow University Geology Bulletin*. — 2012. — Vol. 67. — № 5. — P. 282–288.

Laiginhas, F. Diamonds from the Ural Mountains: their characteristics and the mineralogy and geochemistry of their Inclusions: unpublished PhD thesis / Fernando Laiginhas. — Glasgow University, 2008. — 225 p.

Lang, A.R. Dislocations in Diamond and the Origin of trigons / A.R. Lang // *Proc. R. Soc. Lond.* —1964. —V.278. —P. 234-242.

Mendelsohn, M. J. Infrared microspectroscopy of diamond in relation to mantle processes / M. J. Mendellsohn, H. J. Milledge, G. I. Cooper, H. O. Mezer // *5th Internat. Kimberlite Conf. ext. abstr.* – 1991. – P. 279-280.

Mendellsohn, M. J. Geologically significant information from routine analysis of mid-IR spectrums of diamonds / M.J. Mendellsohn, H. J. Milledge // *Int. Geol. Rev.* — 1995. — V. 37. — P. 95–110.

Milledge, H. J. Internal morphology of Yakutian diamonds – a cathodoluminescence and infrared mapping study / H. J. Milledge, G. P. Bulanova, W. R. Taylor, et. al. // *6th Internat. Kimberlite Cona. ext. abstr.* – 1995. – P. 384 386.

Moore, M. On the origin of the rounded dodecahedral habit of natural diamond / M. Moore, A. R. Lang // *Journal of Crystal Growth*. — 1974. — V. 26. — № 1. — P.133–139.

Moore, M. Imaging diamond with x-rays / M. Moore // *J. Phys.: Condens. Matter*. — 2009. — V. 21. 364217.

Palyanov, Y.N. Diamond Crystallization from a Sulfur-Carbon System at HPHT Conditions/ Y. N. Palyanov, I. N. Kupriyanov, Y. M. Borzdov, A. G. Sokol, A. F. Khokhryakov// *Crystal Growth & Design*. — 2009. — Vol. 9. — №. 6. — P. 2922-2926.

Ragozin A.L. New data on the growth environment of diamonds of the variety V from placers of the Northeastern Siberian platform / A.L. Ragozin, V.S. Shatskii, D.A. Zedgenizov // *Doklady Earth Sciences*. —2009. —V. 425A. —№. 3. —P. 436–440.

Ragozin, A. The internal structure of yellow cuboid diamonds from alluvial placers of the Northeastern Siberian platform / A. Ragozin, D. Zedgenizov, K. Kuper, V. Kalinina, A. Zemnukhov // *Crystals*. — 2017. — V. 7. — № 8. — P. 238.

Rondeau, B. Three historical ‘asteriated’ hydrogen-rich diamonds: growth history and sector-dependent impurity incorporation / B. Rondeau, E. Fritsch, M. Guiraud, J-P. Chalain, F. Notari // *Diam. Relat. Mater*. —2004. —V. 13. —P. 1658– 1673.

Skuzovatov, S.Y. Spectroscopic constraints on growth of Siberian mixed-habit diamonds / S.Y. Skuzovatov, D.A. Zedgenizov, A.L. Rakevich // *Contrib. Mineral. Petrol*. —2017. —V. 172. — P. 46.

Smit, K. V. Diamond growth from C-H-N-O fluids in the lithosphere: evidence from CH₄ micro-inclusions and ¹³C-¹⁵N-N content in Zimbabwe mixed-habit diamonds / K.V. Smit, S.B. Shirey, R.A. Stern, A. Steele, W. Wang // *Lithos*. — 2016. — V. 265. — P. 68–81.

Smit, K.V. Deformation-related spectroscopic features in natural Type Ib-IaA diamonds from Zimmi (West African craton) / K.V. Smit, U.F.S. D’Haenens-Johansson, D. Howell, L.C. Loudin, W. Wang // *Mineralogy and Petrology*. — 2018. — V. 112. — P. 243–257.

Smith, C. B. Nature and genesis of Kalimantan diamonds / C.B. Smith, G.P. Bulanova, S.C. Kohn, H.J. Milledge, A.E. Hall, B. J. Griffin, D. Graham Pearson // *Lithos* 112S. — 2009. — V. 112. — № 2. — P. 822–832.

Sobolev, N.V. Mineral and fluid inclusions in the diamonds from the Ural placers, Russia / N.V. Sobolev, A.M. Logvinova, E.N. Fedorova, L.I. Luk'yanova, R. Wirth, A.A. Tomilenko, T.A. Bul'bak, V.N. Reutsky and E.S. Efimova // *AGU Fall Meeting, Abstr.*—2015. —V11C-3073.

Sobolev, N.V. Mineral and fluid inclusions in diamonds from the Urals placers, Russia: Evidence for solid molecular N₂ and hydrocarbons in fluid inclusions / N.V. Sobolev, A.M. Logvinova, A.A. Tomilenko, R. Wirth, T.A. Bul'bak, L.I. Luk'yanova, E.N. Fedorova, V.N. Reutsky, E.S. Efimova // *Geochim. Cosmochim. Acta.* — 2019. — 23 p.

Speich, L. The relationship between platelet size and the B' infrared peak of natural diamonds / L. Speich, S.C. Kohn, R. Wirth, G.P. Bulanova, C.B. Smith // *Lithos.* —2017. —V. 278 —P. 419–426.

Sunagawa, I. Growth and morphology of diamond crystals under stable and metastable conditions / I. Sunagawa // *J Cryst Growth.* —1990. — V. 99. — P. 1156–1161.

Taylor, W. R. Nitrogen-defect aggregation characteristics of some Australasian diamonds: Time-temperature constraints on the source regions of pipe and alluvial diamonds / W.R. Taylor, A.L. Jaques, M. Ridd // *Am. Miner.* — 1990. — V. 75. — P. 1290–1310.

Thomson, A. R. Origin of sub-lithospheric diamonds from the Juina-5 kimberlite (Brazil): constraints from carbon isotopes and inclusion compositions / A.R. Thomson, S.C. Kohn, G.P. Bulanova, C.B. Smith, D. Araujo, M.J. Walter // *Contrib Mineral Petrol.* — 2014. — V. 168. — P. 1081–1110.

Timmerman, S. Formation of unusual yellow Orapa diamonds / S. Timmerman // *Mineralogy and Petrology.* — 2018. —V.112. —P.209-218.

Welbourn, C.M. A study of diamonds of cube and cube-related shape from the Jwaneng mine / C.M. Welbourn, M.T. Rooney, D.J.F. Evans // *Journal of Crystal Growth*. —1989. —V.94. —P. 229-252.

Woods, G. S. Platelets and IR absorption of type Ia diamond / G. S. Woods // *Proc. R. Soc. Lond.*, 1986. — A 407. — P. 219-238.

Wright, A. Subduction the hard way / A. Wright // *Nature*, 2003. — V. 423. — P. 68–70.

Yelisseyev, A.. Optical centers related to 3d transition metals in diamond / A. Yelisseyev, H. Kanda // *New Diamond and Frontier Carbon Technology*. — 2007. — V. 17. — № 3. — P. 127–78.

Zaitsev, A.M. *Optical Properties of Diamond: Data Handbook* / A.M. Zaitsev. — Springer, 2001. —502 p.

Zedgenizov, D.A. Microscale variations of d13C and N content within a natural diamond with mixed-habit growth / D.A. Zedgenizov, B. Harte // *Chemical Geology*. — 2004.—V. 205 —P. 169– 175.

Zedgenizov, D.A. Directional chemical variations in diamonds showing octahedral following cuboid growth / D.A. Zedgenizov, B. Harte, V.S. Shatsky, A.A. Politov, G.M. Rylov, N.V. Sobolev // *Contrib Mineral Petrol*. — 2006. — V. 151. — P. 45–57.

Zedgenizov, D.A. Regular cuboid diamonds from placers on the northeastern Siberian platform / D.A. Zedgenizov, V.V. Kalinina, V.N. Reutsky, O.P. Yuryeva, M.I. Rakhmanova // *Lithos*. — 2016. — V. 265. — P. 125–137.

Zezev, R.B. New growth features of natural diamonds, revealed by color cathodoluminescence scanning electron microscope (CCL SEM) technique / R.B. Zezev, E.P. Smirnova, G.V. Saparin, S.K. Obyde // *Scanning*. —1992. —V. 14. —P.3-10.