

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Санкт-Петербургский горный университет»

На правах рукописи

Васильев Евгений Алексеевич



**ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В АЛМАЗЕ
НА РАЗНЫХ ЭТАПАХ КРИСТАЛЛОГЕНЕЗА**

Специальность 25.00.05 – Минералогия, кристаллография

Диссертация на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

Санкт-Петербург - 2021

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1 ОСНОВНЫЕ ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ АЛМАЗА И ГЕТЕРОГЕННОСТЬ КРИСТАЛЛОВ	14
1.1 Основные характеристики и физическая классификация алмаза	15
1.2 Свойства основных активных в ИК поглощении дефектов	18
1.2.1 C-дефект	18
1.2.2 A-дефект	19
1.2.3 B1-дефект	25
1.2.4 B2-дефект	29
1.2.5 N3-дефект	36
1.2.6 Y-дефект	40
1.2.7 Водород в алмазе.....	41
1.2.8 Ni-содержащие центры.....	42
1.2.9 Межузельные дефекты	43
1.3 Неоднородности различной природы в кристаллах алмаза	43
1.3.1 Ростовые неоднородности	46
1.3.1 Постростовые неоднородности	50
1.3.3 Общие закономерности распределения дефектно-примесного состава по объему кристаллов	52
1.4 Сравнение физических характеристик алмаза из разных объектов	54
1.5 Выводы к главе 1	60
ГЛАВА 2 АППАРАТУРА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	63
2.1 Образцы и пробоподготовка	63
2.2 ИК-Фурье спектроскопия.....	64

2.2.1 Расчет концентраций	65
2.2.2 Некоторые методические аспекты регистрации спектров поглощения	67
2.3 Люминесцентная спектроскопия	70
2.3.1 Тушение люминесценции центров $N3$	71
2.3.2 Изучение ФЛ в диапазоне 800- 1100 нм	75
2.4 Спектроскопия поглощения в ультрафиолетовом и видимом диапазонах	76
2.5 Электронная микроскопия	76
2.5.1 Исследование методом EBSD	76
2.5.2 Визуализация КЛ и ФЛ неоднородностей алмаза	79
2.6 Выводы к главе 2	81
ГЛАВА 3 СЛАБОИЗУЧЕННЫЕ СИСТЕМЫ ФЛ И ИКС	83
3.1 Системы ФЛ в диапазоне 800- 1100 нм	83
3.2 Особенности ФЛ кубоидов с Y -дефектами	93
3.3 Системы ФЛ в алмазе типа IaB	97
3.4 Системы и отдельные линии в ИК поглощении	99
3.5 Выводы к главе 3	101
ГЛАВА 4 РОСТОВЫЕ НЕОДНОРОДНОСТИ В КРИСТАЛЛАХ АЛМАЗА	103
4.1 Ростовые ориентационные неоднородности	104
4.2. Дефектно-примесные неоднородности	111
4.2.1 Зональные неоднородности	112
4.2.2 Секториальные неоднородности	114
4.2.3 Комплексные зонально-секториальные неоднородности. Кристаллы в оболочке	127
4.2.4 Кристаллы с «обратным» распределением цветовой зональности	130

4.3 Эволюция ростовой формы, проявление ростовых неоднородностей в ограничении кристаллов	137
4.4 Выводы к главе 4	145
ГЛАВА 5 ТРАНСФОРМАЦИЯ ДЕФЕКТОВ	
В АЛМАЗЕ ПРИ ЕСТЕСТВЕННОМ ОТЖИГЕ	
5.1 Исследование полос поглощения 1550 см^{-1} и 1525 см^{-1}	147
5.2 Анализ распределения ДКС по объему октаэдрических кристаллов	157
5.3 Восстановление термической истории кристаллов	174
5.4 Концентрация азотно-водородного центра как индикатор термической активации	185
5.5 Постростовое перераспределение ОАЦ	190
5.6 Выводы к главе 5	200
ГЛАВА 6 ПОСТРОСТОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ	
6.1 Пластическая деформация и механическое двойникование	202
6.2 Природное облучение	207
6.3 Проявление внутреннего строения кристаллов при растворении	222
6.4 Генетические причины разнообразия кристаллов алмаза	227
6.5 Выводы к главе 6	229
ГЛАВА 7 ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И ТИПОМОРФИЗМ АЛМАЗА	
7.1 Алмаз месторождений Якутии	231
7.1.1 Основные особенности алмаза разных источников	232
7.1.2 Параметры центров <i>B2</i> как характеристика для сравнения алмаза разных источников	238
7.1.3 Некоторые статистические аспекты анализа результатов	244

7.2 Алмаз месторождения им. М.В. Ломоносова	246
7.3 Алмаз Западного Приуралья	256
7.4 Сравнительный анализ алмаза Западного Приуралья и Анабаро-Оленекского междуречья	266
7.5 Полихронность алмаза как причина региональных особенностей	267
7.6 Выводы к главе 7	273
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	275
СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ	278
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	280

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Алмаз уникален разнообразием стабильных дефектов кристаллической структуры (ДКС) (Zaitsev, 2001; Dishler, 2012). Неравномерности объемного распределения примесей и ДКС позволяют визуализировать внутреннее строение кристаллов алмаза и служат основанием для онтогенетического анализа и построения моделей его кристаллогенеза (Смирнова, 1995; Бескрованов, 2000; Хачатрян, 2016). Примесные и собственные ДКС трансформируются по сложным механизмам, которые могут лимитироваться разными стадиями (Goss et al., 2004). Вследствие многостадийности трансформации, аппроксимация высокотемпературных (при $T > 2000$ °C) кратковременных экспериментов (Collins, 1980; Allen, 1981; Evans et al., 1982; Елисеев, 2009; Винс, 2011; Ширяев, 2013; Zedgenizov et al., 2017 и др.) на длительные природные процессы (при $T < 1400$ °C) не всегда обоснована. В связи с этим, актуальна задача выявления общих закономерностей распределения ДКС в объеме кристаллов алмаза и определения механизмов трансформации ДКС в природных процессах. Очевидно, что особенности распределения примесного состава и набора ДКС в объеме кристаллов алмаза отражают условия его роста и постростовых изменений. Однако, многие аспекты анатомии, морфологического и конституционного разнообразия кристаллов алмаза остаются необъясненными в рамках существующих моделей алмазообразования и формирования кимберлитовых тел. Таким образом, актуальной является проблема повышения информативности генетической интерпретации результатов конституционного и популяционного изучения алмаза.

Степень разработанности темы исследования. Вопросы онтогении алмаза рассмотрены В.В. Бескровановым (1994; 2000): он предложил схему роста кристаллов алмаза (цикл кристаллизации) при снижении пересыщения среды по углероду, выделив три этапа. На первом этапе кристаллы растут по нормальному механизму, на втором и третьем по тангенциальному, с формированием плоскогранных октаэдров. Объектом этого исследования были октаэдрические кристаллы месторождений Якутской алмазоносной провинции (ЯАП). В

месторождениях Архангельской алмазоносной провинции (ААП) и Урала морфологическое и конституционное разнообразие кристаллов шире, для объяснения этого многообразия необходимо дальнейшее развитие онтогенического анализа алмазообразования. За последние 20 лет достигнут большой прогресс в изучении регионального типоморфизма алмаза (Богуш, 2003; Копчиков, 2009; Палажченко, 2008; Криулина, 2012; Хачатрян, 2016), эволюции морфологии кристаллов при росте и растворении (Пальянов, 1997; Хохряков, 2004; Arima et al., 2008), состава среды алмазообразования (Зедгенизов, 2012; Скузоватов, 2012; Жимулев, 2016; Реутский, 2017; Sobolev et al., 2019), природы различных ДКС (Елисеев, 2009; Ширяев, 2013; Титков, 2018). Однако закономерности объемного распределения и постростовой трансформации ДКС в кристаллах алмаза остаются слабоизученными. Выявление этих закономерностей необходимо для генетической интерпретации результатов исследования кристаллов алмаза.

Для решения практических задач поисковой геологии необходимо комплексно анализировать дефектно-примесные неоднородности кристаллов, их морфологическое и конституционное разнообразие. Сравнение кристаллов из коренных месторождений и россыпей необходимо для прогнозирования и обоснования направлений поиска коренных объектов, понимание механизмов трансформации ДКС и изучение оптически-активных центров (ОАЦ) – для надежной диагностики облагороженного и синтетического алмаза.

Цель работы – онтогеническая интерпретация дефектообразования в алмазе на разных этапах кристаллогенеза.

Для достижения цели решались следующие задачи:

1. Формирование и изучение представительных коллекций алмаза из объектов Урала, месторождений ААП и ЯАП, их сравнительный анализ по комплексу спектроскопических характеристик.

2. Выявление закономерностей зонально-секториального распределения ДКС в кристаллах разных морфологических типов. Определение конституционных особенностей алмаза, образовавшегося на разных этапах кристаллогенеза.

Выявление соответствующей этапам связи морфологии и дефектно-примесного состава кристаллов.

3. Анализ закономерностей зонально-секториального распределения и развитие моделей постростовой трансформации ДКС в соответствии с особенностями их распределения в объёме кристаллов. Разработка индикаторов термической истории кристаллов алмаза.

4. Разработка модели кристаллогенеза алмаза, учитывающей закономерности ростовой эволюции, термической истории и морфологического разнообразия кристаллов.

Научная новизна работы:

1. Определены закономерности образования в алмазе планарных комплексов межузельных атомов B_2 , показано наличие предшествующих им ДКС, на основе комплексного анализа зонального распределения ОАЦ в кристаллах алмаза разработан индикатор их термической истории.

2. Выявлены системы ФЛ в ближнем ИК (БИК) диапазоне, связанные с пластической деформацией алмаза, с никель- и водород-содержащими ОАЦ. Установлена трансформация азотно-вакансионного ОАЦ N_3 (N_3V) в водородсодержащий центр N_3VH .

3. Установлены закономерности роста кристаллов алмаза на этапе смены габитусных форм, показана ростовая природа комбинационной штриховки. Показано, что переограничение по регенерационному механизму роста обуславливает отсутствие кубоидов со сложной термической историей. Установлены взаимоотношения деформационной штриховки и инициирующих ее двойников, как индикаторов последовательности постростовых процессов.

4. На основании конституционного и популяционного разнообразия алмаза из коренных и россыпных объектов ААП, ЯАП, Западного Приуралья разработана обобщенная схема кристаллогенеза, включающая повторение ростовых циклов, этап деформации и растворения кристаллов в твердой флюидонасыщенной среде. Показано, что морфологическое разнообразие и

вариации термической истории кристаллов обусловлены многократным повторением ростовых циклов.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные результаты повышают информативность морфологического описания и спектроскопических исследований алмаза, расширяют возможности генетической интерпретации результатов таких исследований при проведении геологоразведочных работ, изучении формирования кимберлитовых месторождений и алмазообразования. Выделение не описанных ранее систем ФЛ в БИК диапазоне открыло новые пути определения природы деформационных и никель-содержащих ДКС, расширило возможности экспрессной классификации алмаза. Результаты работы позволяют контролировать идентификацию природного алмаза в геммологических лабораториях и центрах сертификации, криминалистических и таможенных лабораториях.

Часть результатов реализована при выполнении ГРР в 1998-2005 гг. в АК «АЛРОСА» и вошла в производственные отчеты, оформлена в виде рекомендаций. На основании проведенных исследований получено пять патентов РФ.

Объекты и методы исследования. При выполнении работы исследовано более 15000 кристаллов алмаза из основных коренных и рассыпных месторождений ЯАП, ААП, из различных алмазоносных объектов Урала, Бразилии. Объектами изучения были кристаллы геологических коллекций и продукция текущей добычи АК «АЛРОСА», ООО «АЛРОСА-НЮРБА», ОАО «Севералмаз», ОАО «Алмазы Анабара» месторождений Удачная, Ахал, Интернациональная, Мир, Дачная, Ботуобинская, Нюрбинская, Комсомольская, Сытыканская, Краснопресненская, Заполярная, месторождения им. М.В. Ломоносова – трубок Карпинского-I, II, Архангельская, Снегурочка (коллекции ГФ МГУ); кристаллы аллювиальных россыпей Красновишерского (АР), Александровского и Горнозаводского района, месторождения «Рассольнинская депрессия» (РД) из коллекций ВСЕГЕИ, музея Горного университета, ООО «Пермгеологодобыча»; кристаллы россыпи Ичетью и различных алмазоносных

объектов Бразилии из коллекции ИГ Коми НЦ УрО РАН; пластины, выпиленные из кристаллов месторождений Мир, Удачная, Айхал, Ботубинская, месторождения им. М.В. Ломоносова, россыпей Анабаро-Оленекского междуречья (АОМ), Тимана, Урала, Бразилии. Также изучались внутренние неоднородности в синтетических кристаллах (ООО «NDT»), в импактном алмазе Попигайской астроблемы и Эбеляхских россыпей.

Базовые методы исследования – инфракрасная (ИК) абсорбционная спектроскопия (ИКС) и фотолюминесцентная (ФЛ) спектроскопия, оптическая и катодолюминесцентная (КЛ) микроскопия. Спектры ИК поглощения регистрировались на Фурье спектрометрах VERTEX-70 (Bruker) с микроскопами Hyperion1000, Hyperion2000, на спектрометре ФСМ1201 с микроскопом. Спектры ФЛ регистрировались на спектрометрах FL-3 (Horiba), InVia (Renishaw), оригинальных спектрометрах с монохроматорами ДМР2, МДР4. Исследование EBSD проводилось на SEM MIRA III (Teskan) с детектором EBSD Symmetry (Oxford Instruments) в ООО «ТЕСКАН». Изображения КЛ и SEI получены на SEM CamScan MX2500 S в ИЦ ВСЕГЕИ. КЛ спектры и цветные КЛ изображения зарегистрированы с помощью оригинальной установки на базе SEM Camebax (Заморянская и др., 2004); часть цветных КЛ изображений получена на приставке CITL в НГУ.

На защиту выносятся следующие положения:

1. При смене габитусных форм кристаллов алмаза, между этапами нормального роста пирамид $\langle 100 \rangle$ и тангенциального – пирамид $\langle 111 \rangle$, реализуется регенерационный рост граней $\{111\}$. Регенерационный рост приводит к переограниению всех ранее образованных кристаллов смешанного и кубического габитуса, обуславливает морфологическое разнообразие кристаллов и их зонально-секториальные неоднородности.

2. Доминирование нормального или тангенциального механизма роста алмаза определяет особенности его примесного и дефектного состава, форму зональности, вид включений и морфологию кристаллов. В постростовых условиях первичные ориентационные, зональные и секториальные неоднородности

кристаллов всегда сохраняются, но усложняются наложением неоднородностей деформационной и радиационной природы, индуцируемых вторичными процессами.

3. Образование и трансформация планарных комплексов межузельных атомов $B2$ происходит по механизму распада твердого раствора. Межузельные атомы углерода возникают при трансформации азотных дефектов на стадии $A \rightarrow B1$ и их поведение подчиняется закономерностям эволюции твердого раствора. Концентрация центров $B2$ зависит от температуры роста алмазного слоя и концентрации в нем азота. Комплексный анализ распределения в объеме кристаллов алмаза дефектов $B2$, A и $B1$ позволяет определять относительное изменение температуры роста кристаллов.

4. На одном цикле кристаллизации образуется популяция алмаза, которая характеризуется нормальным характером распределения концентрации примесного азота, минимальным морфологическим и конституционным разнообразием кристаллов. Из всех коренных месторождений Якутской и Архангельской алмазоносных провинций, максимальной популяционной однородностью характеризуется алмаз кимберлитовых трубок Мир и Интернациональная. Алмаз этих месторождений отражает естественное разнообразие кристаллов одной популяции, имеющих общую термическую историю, подвергнувшихся минимальным постростовым изменениям.

Апробация результатов. Основные положения и результаты докладывались на следующих семинарах и конференциях: «Люминесценция и сопутствующие явления – LLPh» (Иркутск, 2001, 2019, 2020), «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2000; 2004), проводимых АК «АЛРОСА» (Мирный, 2001, 2003, 2005, 2018), «Алмазы-50» (СПб., 2004), «EURASTRENCOLD – 2004» (Якутск, 2004), «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (СПб., 2004), «SA symposium on diamond geology» (Диамантино, 2005), «Новые идеи в науках о Земле» (М., 2005, 2011, 2015, 2017, 2019, 2021), «Кристаллогенезис и минералогия» (СПб., 2007; 2011), «Спектроскопия и кристаллохимия минералов» (Екатеринбург, 2007),

«Hasselt Diamond Workshop – SBDD» (Хассельт, 2007), 30 международной геммологической конференции (М., 2007), IX, X, XI кимберлитовой конференции (Франкфурт, 2008; Бангалор, 2012; Габороне, 2017), им. А.П.Карпинского (СПб., 2009, 2017), на Съездах и годовых собраниях Российского Минералогического общества (СПб., 2007, 2010, 2012, 2014, 2015, 2016, 2017, 2020), «Чтения им. Г.П. Кудрявцевой» (М., 2010), «Symposium GIA» (Карлсбад, 2011), «Проблемы минералогии, петрографии и металлогении» (Сыктывкар, 2011), «Юшкинские чтения» (Сыктывкар, 2013; 2014; 2018), «International Gemological Congress IGE» (Мадрид, 2014), «Чтения памяти П.Н. Чирвинского» (Пермь, 2015, 2018, 2019), «Современные технологии и материалы новых поколений» (Томск, 2017), IX всероссийской конференции «Геммология» (Томск, 2019); «Goldshmidt-2019» (Барселона), «14th Multinational Congress on Microscopy» (Белград, 2019), «9th European Conference on Mineralogy and Spectroscopy» (Прага, 2019).

Личный вклад автора. Работа является обобщением исследований, проводимых автором с 1998 г. Автор лично регистрировал или обрабатывал и интерпретировал спектры ИК поглощения кристаллов, проводил все исследования ФЛ, изучение зонально-секториального распределения ДКС, интерпретировал результаты этих исследований.

Публикации по работе. Материалы диссертации опубликованы в 30 печатных работах, в том числе в 4 статьях - в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК), в 20 статьях в изданиях из Перечня ВАК и входящих в международные базы данных и системы цитирования SCOPUS, GeoRef и в 6 статьях - в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования SCOPUS.

Структура работы. Диссертация состоит из оглавления, введения, семи глав с выводами по каждой из них, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы, включающего 539 источников. Диссертация

изложена на 335 страницах машинописного текста, содержит 173 рисунка и 8 таблиц.

Благодарности. Автор благодарен сотрудникам НИГП АК АЛРОСА, в первую очередь Н.Н. Зинчуку, всемерно поддерживающему молодежные начинания, И.Н. Богуш, С.В. Софронееву, Б.С. Помазанскому, Ю.В. Утюпину, А.Я. Ротману, а также О.Е. Ковальчуку за разработку программы анализа спектров. Автор благодарит сотрудников Коми НЦ УрО РАН В.А. Петровского за предоставленные коллекции, В.И. Силаева, В.И. Ракина, А.Е. Сухарева за совместные работы и полезные советы. Автор благодарен профессору МГУ В.К. Гаранину и с.н.с. МГУ Г.Ю. Криулиной, профессору РАН Д.А. Зедгенизову за предоставленные для исследования коллекции, совместные работы. Автор признателен в.н.с. ВСЕГЕИ А.В. Антонову, н.с. ФТИ им. Иоффе РАН К.Н. Ореховой за КЛ исследования, с.н.с. ОАО «Тескан» А.А. Кудрявцеву за исследования EBSD, геммологу ООО «НПК Алмаз» И.В. Клепикову за изготовление пластин и помощь в их исследовании. Автор благодарен своим коллегам по Горному Университету – прежде всего Ю.Б. Марину, М.А.Иванову, а также А.И. Глазову, В.И. Алексееву, Ю.Л. Гульбину, Ю.Л. Войтеховскому, Ю.В. Нефедову за обсуждение результатов и полезные советы.

Особую благодарность автор выражает научным руководителям и соавторам разных лет: к.ф.-м.н. В.П. Миронову, д.ф.-м.н. В.И. Иванову-Омскому и д.г.-м.н. А.В. Козлову. Работа состоялась в значительной мере благодаря неизменно благожелательной Л.И. Лукьяновой, которая предоставила возможность работы с коллекцией алмаза ВСЕГЕИ и показала важность её изучения. Автор также признателен всем геологам, которые были причастны к находкам, извлечению, предыдущим исследованиям изученных в работе кристаллов алмаза и открытию его месторождений.

ГЛАВА 1 ОСНОВНЫЕ ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ АЛМАЗА И ГЕТЕРОГЕННОСТЬ КРИСТАЛЛОВ

Алмаз уникален многочисленностью и разнообразием стабильных структурных дефектов. Более трехсот ОАЦ и ДКС различной природы обнаружены в этом материале. Данные по спектрам поглощения, ФЛ, КЛ, ЭПР структурных дефектов приведены в обзорных статьях и сборниках (Бокий и др., 1986; Вавилов и др., 1985; Владимиров и др., 1989; Соболев, 1989; Физические свойства..., 1987; Квасков, 1990; Вечерин и др., 1997; Berman, 1965; Pan et al., 1995; Davies, 1977, 1994; Field, 1974, 1992; Walker, 1979; Zaitsev, 2001; Dishler, 2012; Mildren et al., 2013; Dobrinets et al., 2013; Ashfold et al., 2020). Набор и концентрация ДКС в природном алмазе определяются всеми аспектами его генезиса: составом и температурой среды, давлением, скоростью и механизмом роста, режимами постростового отжига, облучением, пластической деформацией, последовательностью и длительностью этих процессов. Именно ДКС различной природы позволяют визуализировать внутреннее строение кристаллов.

Алмаз, как никакой другой минерал, предоставляет широкие возможности для онтогенических реконструкций и несет в себе уникальную информацию о глубинных геологических процессах. Вместе с тем, возможность онтогенических реконструкций ограничена уровнем понимания структуры, характеристик и особенностей образования ДКС. Важность исследования ДКС в алмазе связана также с использованием его в оптике и оптоэлектронике. Так, центр NV (575 nm) перспективен для использования в качестве квантового бита, так как имеет два стабильных состояния с возможностью управляемого перехода между ними. Свойства этого центра делают алмаз перспективным (Grotz et al., 2012; Solà-Garcia et al., 2020) и даже революционным (Markham et al., 2020) материалом для

магнитометрии и плазмоники.

Ниже кратко рассмотрены известные особенности, классификации, аспекты минералогических, кристаллохимических и физических исследований алмазов, на основании которых проведены измерения, обработка и интерпретация получаемых в работе результатов.

1.1 Основные характеристики и физическая классификация алмаза

Известно три кристаллических формы углерода – алмаз, графит и лонсдейлит. Кроме кристаллических форм, обнаружены аморфные и полукристаллические – аморфный углерод (а-С), алмазоподобный углерод (DLC), фуллерен, графен, углеродные нанотрубки (Вечерин и др., 1997). В алмазе валентные электроны образуют направленные тетраэдрические sp^3 орбитали; каждый углеродный атом формирует четыре σ связи, расстояние между центрами атомов – 0,154 нм. Углерод не имеет внутренних экранирующих р-электронов, поэтому электронная структура $1s^2 2s^2 2p^2$ обуславливает в алмазе сильнейшую sp^3 гибридизацию. Конфигурация орбиталей при sp^3 гибридизации служит, с одной стороны – основой органической химии и соответственно живого мира, а с другой стороны – причиной уникальности алмаза. Эффект гибридизации приводит к появлению сильных межатомных связей в алмазе, постоянству углов между ними и, соответственно, уникальным свойствам, в том числе стабильности ДКС. Элементарная ячейка алмаза содержит восемь атомов, координационное число – четыре. Кристаллическая решетка ГЦК, с двумя атомами на базис, постоянная 0,3567 нм, пространственная группа $O_h^7(Fd3m)$.

В силу простоты и высокой симметрии структуры, алмаз – это эталонный материал, на котором опробуются новые теоретические модели и новые методы вычислений различных характеристик и моделирование ДКС. Благодаря простоте структуры и высокой энергии межатомного взаимодействия колебательные свойства идеального алмаза как теоретически (Klein et al., 1987, 1991;

Pavone et al., 1993; Windl et al., 1993; Briddon, et al., 1993; Kresse et al., 1995), так и экспериментально (Warren et al., 1967; Solin et al., 1970; Hass et al., 1992; Kulda et al., 1996; Schwoerer-Böhning et al., 1998) хорошо исследованы. В большом числе работ проведено моделирование колебательных и электронных характеристик различных собственных и примесных ДКС. Динамика решетки алмаза имеет некоторые отличия от других полупроводников IV группы, несмотря на идентичность структуры. В отличие от кремния и германия, у алмаза в центре зоны Бриллюэна ($\omega_0=1332 \text{ см}^{-1}$) оптическая ветвь колебаний имеет локальный минимум. Впервые эта особенность отмечена по спектрам комбинационного рассеяния (КР) второго порядка в виде максимума с частотой на 2 см^{-1} большей $2\omega_0$ (Solin et al., 1970).

В идеальном беспримесном алмазе поглощение на частотах менее 1500 см^{-1} запрещено правилами отбора (Бирман, 1978), а в диапазоне $1500 - 4000 \text{ см}^{-1}$ регистрируется слабое собственное двух- и трех-фононное (решеточное) поглощение. Поглощение в этом диапазоне одинаково для всех образцов (Бокий и др, 1986), за исключением полупроводниковых кристаллов типа Пв, имеющих линии электронно-колебательных переходов на акцепторном центре - атоме бора (Thonke, 2003). Сообщалось о получении мелкого донора с энергией ионизации $0,563 \text{ эВ}$ при введении фосфора (Haenen et al., 2001). Введение любой примеси в достаточных концентрациях, либо наведение радиационных дефектов вызывает появление поглощения в однофононной области (частоты менее 1332 см^{-1}) вследствие локального снижения симметрии (Марадудин, 1968).

В 1934 году Робертсон, Фокс и Мартин (Robertson et al., 1934) выделили два типа алмаза различной прозрачности в ИК и УФ диапазонах. В 1954 году Сазерленд показал (Sutherland et al., 1954), что алмазы типа I имеют в ИК спектре две независимых системы полос поглощения (Рисунок 1.1), названные им *A* и *B* (последняя включает системы *B1*, *B2*). В спектрах этих кристаллов есть полоса поглощения с максимумом $1360 - 1380 \text{ см}^{-1}$ и сателлитом 1430 см^{-1} , индуцируемая дефектами *B2* (*B'*, *P* или «platelets» в зарубежной литературе). Наиболее распространены алмазы с набором полос *A*, *B1* и *B2*.

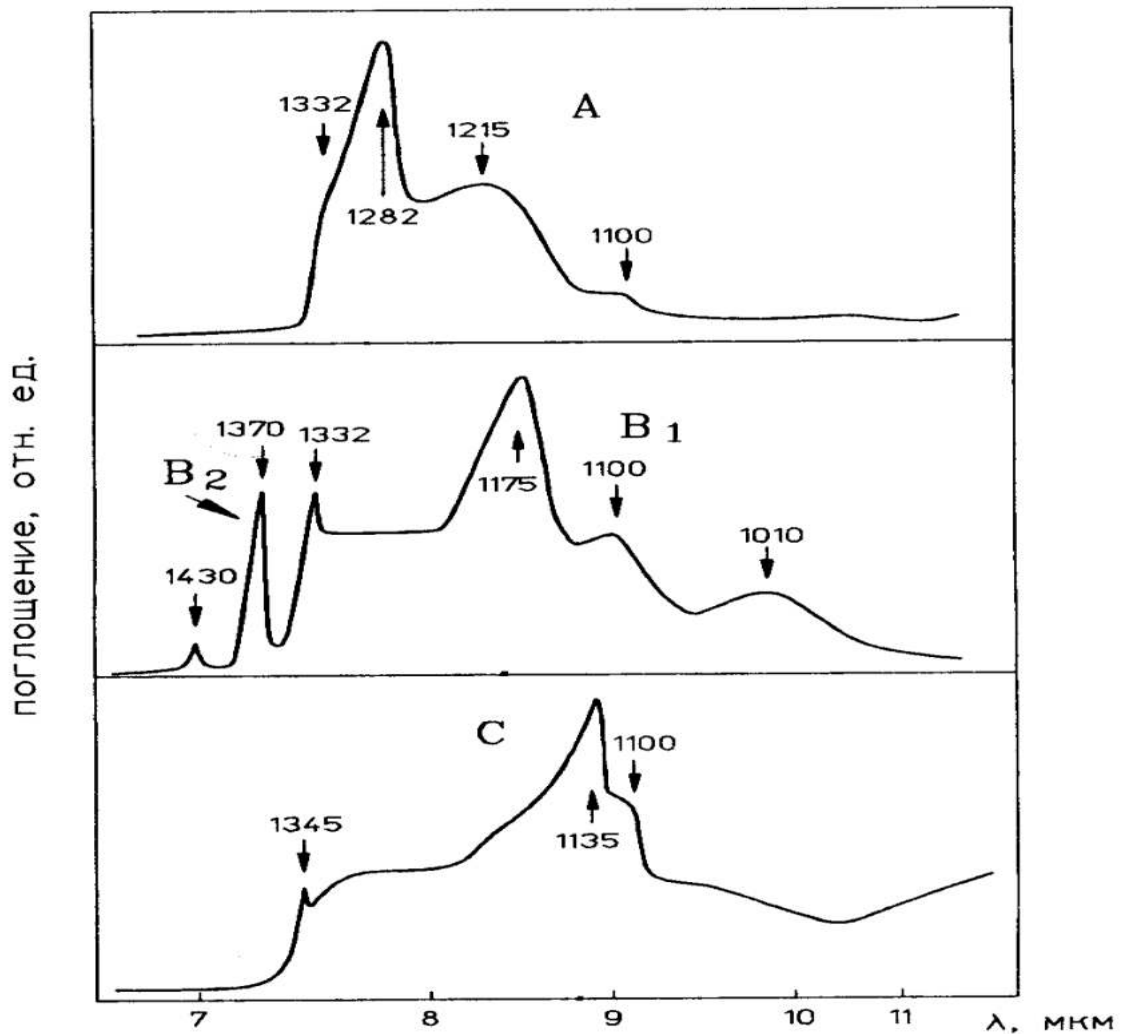


Рисунок 1.1 – Спектры поглощения алмазов, индуцированные основными *A*, *B1*, *B2* и *C* дефектами в алмазах IaA, IaB1 и Ib типов (Вечерин и др., 1997)

В большинстве природных кристаллов алмаза спектр поглощения в однофононной области представляет суперпозицию полос *A*, *B1* и *B2*, и взаимодействие дефектов, ответственных за эти полосы поглощения, не приводит к изменению спектра. В работах, посвященных выделению и изучению полос *A* и *B1* (Клюев и др., 1972; Davies et al., 1973; Burgemeister, 1980; Clark et al., 1984; Woods, 1986) были проанализированы особенности спектров поглощения алмазов разных типов. В 1984 году Кларк и Дэви (Clark et al., 1984) показали, что разложение спектра на полосы *A* и *B1* не достаточно, и выделили полосу *D*. Полоса *D* никогда не встречается в алмазах индивидуально, не встречается и в алмазах с индивидуальными системами *A* и *B1*, поэтому она может быть объяснена как взаимодействием центров *A*, *B1* и *B2*, которое не учитывается, так и

соответствовать самому *B2* центру (Woods, 1986). В синтетических алмазах обнаружено (Малоголовец, 1979) поглощение в однофононной области с максимумами около 1332, 1290 и 1250 см^{-1} . Аналогичное поглощение наблюдается в синтетических алмазах, легированных бором (Клюев и др., 1974).

Физическая классификация алмазов основана на спектрах поглощения в ИК диапазоне и включает следующие типы (Вечерин и др., 1997):

Pa — кристаллы наиболее совершенные, беспримесные, поглощение в однофононной области отсутствует.

Pb — кристаллы имеют слабое поглощение в однофононной области на частоте 1290 см^{-1} , максимумы в спектре поглощения 2470, 2840 см^{-1} , вызваны примесью бора в концентрациях до $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, такие алмазы обладают полупроводниковыми свойствами. Обнаружены и выделены в отдельную группу в 1952 году (Custers, 1952).

Pc — кристаллы обладают системой поглощения с максимумами 1345, 1135, 1100 см^{-1} , вызванной одиночными замещающими атомами азота – центрами *C* в концентрациях до 0,05 % ат, составляют большинство синтетических алмазов.

Ia — самый распространенный тип природного алмаза. Кристаллы содержат до 0,5 ат% азота (Bibby, 1982). Расширение классификации выделяет доминирующую в спектре систему: тип *IaA* соответствует алмазу с полосой *A* с максимумами 1282, 1215, 1100, 480 см^{-1} ; тип *IaB* — *B1* с максимумами 1332, 1175, 1215, 1100, 1010, 780 см^{-1} .

1.2 Свойства основных активных в ИК поглощении дефектов

1.2.1 *C*-дефект

Одиночный замещающий атом азота есть простейший ростовой примесный дефект в алмазе. Симметрия его C_{3v} с удлинением одной из связей до 0,192 нм (Kajihara et al., 1991; Ferrari et al., 2018). Один неспаренный электрон

делает центр активным в ЭПР и глубоким донором с энергией ионизации 1,7 эВ. Математическое моделирование подтверждает основные наблюдаемые характеристики этого центра, вычисленная энергия образования составляет 3,6 эВ (Ferrari et al., 2018). В видимой области он обуславливает желтую окраску с ростом поглощения от 500 нм. При переходе в ионизированную форму C^+ появляется острый пик поглощения на 1332 см^{-1} . (Lawson et al., 1998). Ионизация может происходить под УФ (Khan et al., 2010) и после облучения электронами (Lawson et al., 1998). Ионизация центра может происходить при переносе электрона от центра NV (Manson et al., 2018), а вероятность ионизации зависит от расстояния между ДКС, то есть от их концентрации. При высокой концентрации центров C^+ , люминесценция системы NV полностью тушится. Концентрация центров C линейно зависит от амплитуды пика при 1130 см^{-1} с коэффициентом пропорциональности 25 ppm/см^{-1} ; концентрация C^+ пропорциональна поглощению пика 1332 см^{-1} с коэффициентом $5,5\text{ ppm/см}^{-1}$. (Lawson et al., 1998).

Ионизованное состояние C^+ во многих работах называют центром X, который диагностируется по полосе с максимумом 1332 см^{-1} . Прямое однозначное сопоставление C^+ с поглощением 1332 см^{-1} не всегда оправдано, так как любой точечный дефект, локально снижая симметрию, индуцирует поглощение на этой частоте. Донорная природа C -дефекта и возможность переноса заряда обуславливают множественность возможных механизмов его трансформации и взаимодействия с другими ДКС (Nadolinnu et al., 1998). При отжиге два одиночных азотных атома трансформируются в дефект A.

1.2.2 A-дефект

Азот в алмазе был определен методом газовой хроматографии и масс-спектрометрии по этим дефектам (Kaiser et al., 1959). Кайзер и Бонд первыми показали обусловленность полосы A примесью азота, установили количественную связь между поглощением в однофононной и ультрафиолетовой областях с концентрацией этого элемента, что было многократно подтверждено (Brozel et al.,

1978; Davies, 1972; Davies et al., 1973; Соболев и др., 1972; Burgemeister, 1980). Изучение параметров решетки и плотности показало замещающее положение атомов азота. Исходя из замещающего положения с симметрией $C3v$ предложена первая интерпретация A -полосы как молекулярных колебаний $C-N$ связей (Kaiser et al., 1959). Согласно этой работе (1.1):

$$N'_A = 5,8 \cdot 10^{18} \times \alpha_{1282} = 11,6 \cdot 10^{18} \times \alpha_{306,5} \quad (1.1)$$

где N'_A – количество атомов азота в $см^3$, α_{1282} , $\alpha_{306,5}$ – коэффициенты поглощения в ИК (1282 см^{-1}) и ультрафиолетовом ($306,5 \text{ нм}$) диапазонах. Более точные коэффициенты получены в позднейших исследованиях (Woods et al., 1990; Boyd et al., 1994; Kiflawi et al., 1994) (1.2):

$$N_A = (16,5 \pm 1,4) \alpha_{1282} \quad (1.2)$$

В ультрафиолетовой области A -дефекты приводят к появлению полосы поглощения, начинающейся от 320 нм , при комнатной температуре наблюдается несколько слабых линий $306,5, 315,2 \text{ нм}$ (Рисунок 1.2).

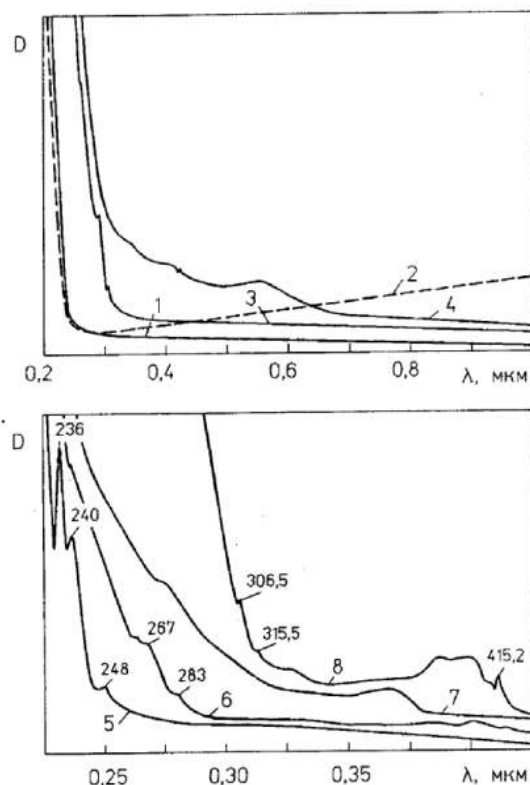


Рисунок 1.2 – Спектры поглощения алмаза различных типов: 1 – Ia; 2 – Ib; 3 – IaA; 4 – алмаз с большой плотностью дислокаций; 5 – IaV1; 6 – IaV1 с большой концентрацией V2 дефектов; 7 – Ia+Ib; 8 – Ia (A, V1, V2) (Вечерин и др., 1997)

При 77 К отмечаются дополнительные слабые максимумы, фононные повторения с частотным сдвигом 915 и 1280 см^{-1} (Davies, 1976; Каплянский, 1964). В.П. Миронов (2001₁) предположил, что *A*-дефект это азотная пара, замещающая один атом углерода, ранее такая модель была предложена в работе (Владимиров и др., 1989) для объяснения полосы поглощения 1450 см^{-1} . Позднее было показано, что полоса 1450 см^{-1} вызвана одиночным межузельным атомом азота (Kiflawi et al., 1996₁). Ранее мотив азотной пары, замещающей один углеродный атом, был введен для модели центра *B2* (Lang, 1964). В настоящее время общепринята модель *A*-дефекта как двух замещающих атомов азота в положении ближайших соседей (Рисунок 1.3).

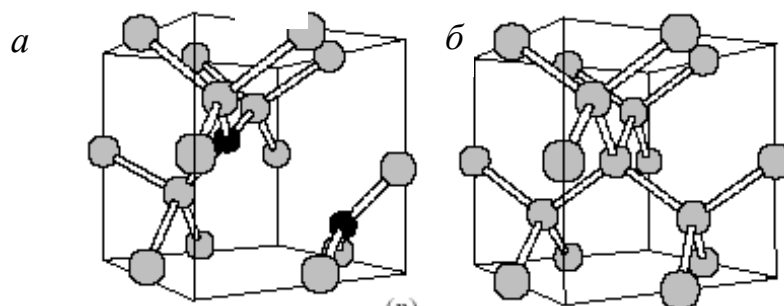


Рисунок 1.3 – Модель дефекта *A*. Серые и черные кружки соответствуют атомам углерода и азота. Для сравнения приведен фрагмент структуры алмаза (Goss et al., 2003)

Эта модель была предложена Е.В. Соболевым (Соболев и др., 1968) и позднее введена Дж. Дэвисом (Davies, 1976). Паре азотных атомов соответствует симметрия класса D_{3d} (Walker, 1979). Компьютерное моделирование показало (Briddon et al., 1993), что модель двух замещающих азотных атомов согласуется с наблюдаемым спектром ИК поглощения и образует двойной уровень, соответствующий поглощению алмазов типа IaA в УФ диапазоне. Такая конфигурация должна сопровождаться увеличением на 10-20 % расстояния между азотными атомами, что экспериментально подтверждено (Tucker et al., 1994). Детальные ^{14}N ENDOR (Двойной Электронно-Ядерный Парамагнитный Резонанс) исследования (Tucker et al., 1994) показали, что несвязанные электроны полностью локализованы на разрыхляющей орбитали между эквивалентными азотными атомами, а связь N-N на 20% длиннее нормальной C-C связи.

Исследование расщепления и смещения максимумов поглощения в УФ области при одноосном сжатии позволило в работе определить тригональную симметрию A -дефекта (Davies, 1976). Центр не парамагнитен, но в работе (Щербакова и др., 1972) в алмазе с его высокой концентрацией, методом ЭПР были обнаружены ионизированные центры, состоящие из азотной пары и вакансии N_2V . Косвенным свидетельством структурной модели A -дефекта служит модель $H3$ центра, который образуется при захвате A -дефектом вакансии (Davies, 1972; Davies et al., 1973), в случае ионной имплантации азота его концентрация квадратично зависит от дозы облучения (Зайцев и др., 1982). Этот центр имеет симметрию C_{2v} (Каплянский и др., 1970), содержит одну (Соболев и др., 1971) либо две (Davies, 1999) вакансии. В рассеянии фононов по изучению теплосопротивления A -дефекты проявляются как точечные, состоящие из одного атома азота, хотя в работах (Turk, et al., 1974; Berman et al., 1975) предполагается их многоатомная природа.

В большинстве природных алмазов наблюдается аномальное двулучепреломление линейно поляризованного света (Варшавский, 1968; Бескрованов, 2000), которое еще Кайзер и Бонд связали с обнаруженной ими примесью азота, увеличивающей параметр решетки и по фотоупругому механизму вызывающей анизотропию. Предполагается, что не только дефекты A , но и $B1$ и $B2$ могут вызывать аномальное двулучепреломление (Владимиров и др., 1989), хотя их влияние на это явление менее изучено. Е.В. Соболев предположил (Владимиров и др., 1989), что двулучепреломление может определяться не только концентрацией примесей, но относительной заселенностью ими четырех эквивалентных плоскостей (111), то есть снижением симметрии надрешетки дефектов. В работе (Софронеев и др., 1998) предположено, что A -дефекты могут иметь преимущественную ориентировку в случае тангенциального механизма роста алмазов (рисунок 1.4) и вызывать понижение симметрии физических свойств, описываемых симметричными тензорами второго ранга, например, оптической индикатрисы. В этом случае A -дефекты выступают одной из причин появления аномального двулучепреломления в природных алмазах (Lang, 1967).

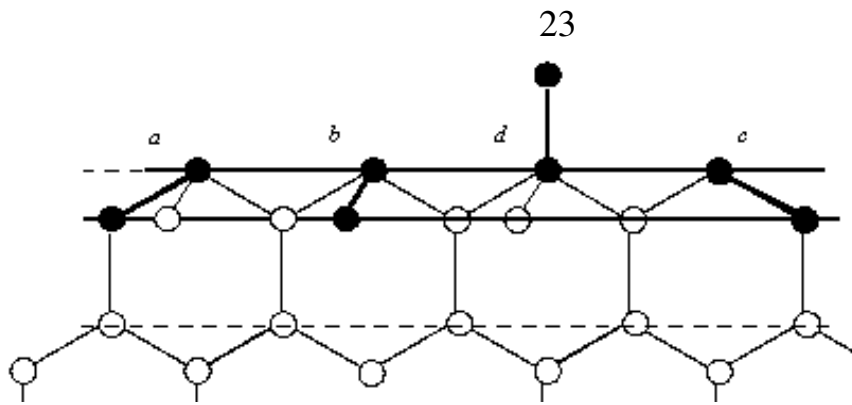


Рисунок 1.4 – Ориентированный захват азотной пары в процессе тангенциального роста грани {111} (Софронеев и др., 1998); a, b, c – вероятные ориентации дефекта A, d- маловероятная ориентация. Белые кружки – углеродные атомы, черные кружки – азотные атомы

A-дефекты влияют на параметр решетки. Зависимость параметра от концентрации азота линейная $\Delta a = a_0 \cdot 0,09 \cdot 10^{-6} N_A$ (Lang, 1994, 1998). Таким образом, понижение симметрии физических свойств, приводящих, в частности, к появлению оптической анизотропии (Софронеев и др., 1998; Варшавский, 1968), пьезоэффекта (Худаев и др., 1970), возможно как следствие наличия преимущественной ориентировки дефектов, так и за счет неравномерности в пространственном распределении дефектов.

Кинетика и термодинамика образования A-дефектов исследовалась многократно. Эти ДКС возникают при отжиге из C-дефектов (Chrenko et al., 1977; Collins, 1990;) при температурах выше 1900 К (Evans et al., 1982; Allen et al., 1981): $2N(C) \rightarrow N_2(A)$. Кинетика процесса соответствует уравнению второго порядка (1.3, 1.4):

$$k \times t = 1/N_C - 1/N_{tot} \quad (1.3)$$

$$k = A_{Ar} \times \exp(-E_A \times k_B^{-1} \times T^{-1}) \quad (1.4)$$

где N_{tot} и N_C – начальная и текущая концентрация азота в форме C-дефектов, A_{Ar} – константа Аррениуса $\langle \text{at.ppm}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \rangle$, k_B – константа Больцмана, энергия активации $E_A = 7$ эВ.

В первой работе по исследованию кинетики значение E_A было установлено 2,6 эВ (Chrenko et al., 1977). В последующих исследованиях (Белименко и др., 1981; Evans, 1982; Kanda et al. 1990; Kiflawi and Mainwood 1996; Taylor et al. 1990)

определено значение E_A в диапазоне 3,6–6,0 эВ. В работе (Клюев и др., 1982) на основании исследования отжига синтетических кристаллов процесс образования A -дефектов описан уравнением Авраамии с параметром $n=1,5$ и энергией активации 3,6 эВ. Величина E_A существенно отличается в разных пирамидах роста (Taylor et al. 1996; Collins 2001; Kazuchits et al. 2019). Процесс ускоряется в пятьдесят раз при облучении алмазов электронами с энергией 2 МэВ и дозой 10^{22} м⁻², концентрация вакансий при этом составляет $5 \cdot 10^{-4}$ ат% (Collins, 1990). Ускорение агрегации объясняется (Collins, 1990) повышенной подвижностью азотно-вакансионных дефектов NV: эти центры образуются на первой стадии отжига при температурах около 1100К, а при 1800К диффундируют по кристаллу и объединяются с C -дефектами, появившиеся центры NVN($H3$) распадаются на вакансию и A -дефект, далее цикл повторяется. В природе возникновение азотно-вакансионных дефектов может индуцироваться пластической деформацией. Образующиеся дислокации приводят к ослаблению межатомных связей и снижению энергии образования вакансии.

Кинетика реакции зависит от разных факторов – присутствия Ni и других примесей (Fisher et al., 1998; Kiflawi et al. 1998₂; Nadolinny et al. 2000; Yelisseev et al., 2007), облучения (Collins 1980; Taylor et al. 1996; Kim et al. 2011; Mita et al. 2018), пластической деформации (Nadolinny et al. 2020). Величина E_A в синтетических Ni-содержащих кристаллах с центрами NV может меняться от 0,5 до 1,5 эВ в зависимости от концентрации азота (Yelisseev et al. 2011). В этой работе предложено три различных механизма образования A -дефектов:

с генерацией межузельных атомов азота: $C \rightarrow N^i + V$; $C + N^i \rightarrow A + I$; $I + V \rightarrow C^{reg}$; $I + C \rightarrow N^i$.

с участием никеля: $Ni^i \rightarrow Ni^s + I$; $Ni^s \rightarrow NiVV + I$; $I + C \rightarrow C^{reg} + N^i$, $N^s + N^i \rightarrow A + I$:

с участием вакансии: $NV + C \rightarrow A + V$

Здесь и далее I , N^i , Ni^i – межузельные атомы углерода, азота и никеля; C^{reg} – атом углерода в регулярной позиции; V – вакансия. Теоретическое моделирование показало (Jones et al., 2015), что в образовании A -дефектов

важную роль могут играть механизмы с участием межузельных атомов углерода, образующихся при термической активации или облучении.

При температурах выше 2250 К (Brozel et al., 1978) наблюдался обратный процесс — распад дефектов *A* на *C*-дефекты, с энергией активации $5,6 \pm 1,4$ эВ и уравнением реакции первого порядка (De Weerd et al., 2003). Отношение равновесных концентраций дефектов *A* и *C* определяется температурой отжига (Brozel et al., 1978); скорость диссоциации зависит от давления: в области стабильности графита она в десять раз выше. Энергия связи азотной пары, вычисленная из равновесных концентраций дефектов *A* и *C* составила 7.6 ± 0.6 эВ (De Weerd et al., 2003).

В экспериментах по выращиванию алмаза установлено, что *A*-дефекты могут образовываться и при росте кристаллов (Клюев и др., 1973; Kanda et al., 1990; Palyanov et al., 1997; Babich et al., 2000; Ширяев и др., 2005). В природном алмазе однозначные доказательства ростового происхождения *A*-дефектов пока не получены, так как сложно учесть влияние различных факторов на скорость образования *A*-дефектов и стабилизацию *C*-дефектов. Однако, в некоторых образцах встречаются случаи зональности, которые могут интерпретироваться как свидетельство ростового образования *A*-дефектов (Zedgenizov et al., 2016₁).

1.2.3 *В1* дефект

В1 дефект активен только в поглощении ИК диапазона. В УФ области концентрация *В1* дефекта пропорциональна поглощению в полосах, обозначаемых *N9* и *N10* (1.5) :

$$\alpha_{1175} = 0,16 \cdot \alpha_{236} = 2,66 \cdot \alpha_{240} \quad (1.5)$$

где α_{236} и α_{240} — коэффициенты поглощения алмазов типа IaB на длинах волн 236 (*N9*) и 240 нм (*N10*) (Клюев и др., 1979₁). В связи с зависимостью коэффициентов поглощения полос *N9* и *N10* от концентрации *В1* центров, было предположено, что *В1* — экситон, локализованный на донорно–акцепторной паре (Denham et al., 1967) или на компенсированной акцепторной примеси бора. В

более поздних работах (Collins et al., 1989₁; Collins et al., 1989₂) показано, что $N9$ и $N10$ соответствует рекомбинации свободного и связанного экситонов и не имеют отношения к внутрицентровым процессам $B1$. Установлена прямая зависимость концентрации азота N_B в кристаллах типа IaV от коэффициента поглощения в системе $B1$ (Boyd et al., 1995) (1.6):

$$N_B = \alpha_{1282} \times (79,0 \pm 1,4) \quad (1.6)$$

Другие свидетельства наличия в центрах $B1$ атомов азота заключаются в том, что они образуются из A -дефектов, и могут распадаться на дефекты $N3$ и C , азотная природа которых доказана (Надолинный и др., 2004). Ранее была предложена модель центров $B1$ как сегрегации атомов азота в виде петлевых дислокаций в плоскости (111), приведенная на рисунке 1.5. В рамках этого представления интерпретируются и системы $N9$, $N10$ и $H4$.

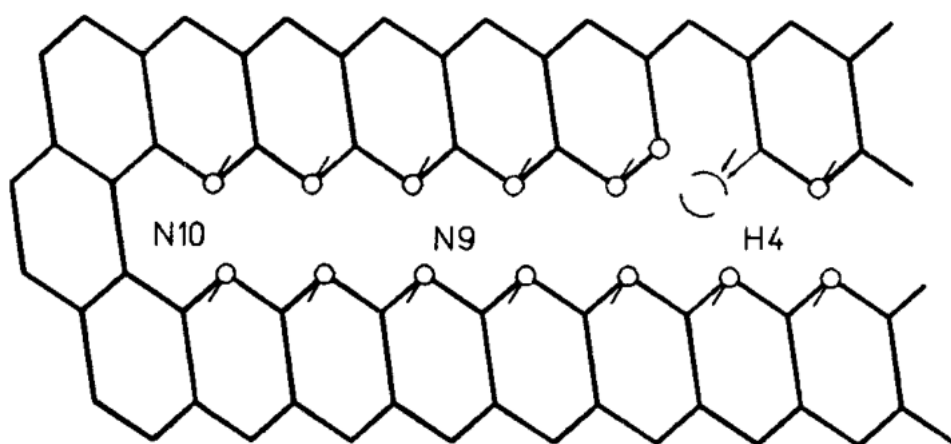


Рисунок 1.5 – Схематическое изображение $B1$ дефекта как сегрегации атомов азота в виде петлевых дислокаций в плоскости (111). Кружками обозначены атомы азота. Показано так же возникновение центра $H4$ (Вечерин и др., 1997)

В настоящее время общепринятой является структурная модель $B1$ дефектов как четырех замещающих азотных атомов и вакансии (рисунок 1.6), предложенная Лобсером и Ван Вико (по Tucker et al., 1994). Данная модель соответствует экспериментальным данным по трансформации азотных дефектов.

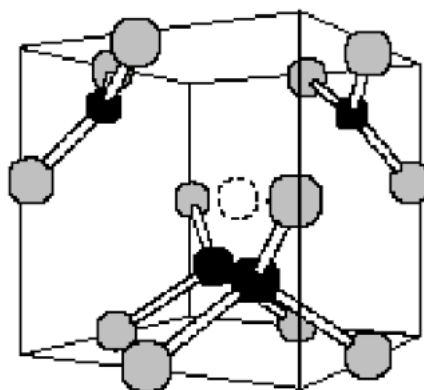


Рисунок 1.6 – Структурная модель дефекта *B1*. Серые и черные кружки соответствуют атомам углерода и азота, пунктирный кружок соответствует положению вакансии (Goss et al., 2003)

В отличие от *A*-дефектов, *B1* исследован слабее: он не имеет собственных полос поглощения в УФ и видимой области, несмотря на концентрации, сопоставимые с *A*-дефектами; не активен в люминесценции, не активен в ЭПР. Последний факт указывает на четное число атомов азота в его составе. Не обнаружено ионизированных состояний этого центра. *B1*-дефекты индуцируют ИК поглощение, которое отражает плотность фононных состояний, имеет профиль, сходный со спектром КР второго порядка и спектром поглощения алмазов типа Ib. Согласно работе (Lu et al., 2012), характерные для центров *B1* частоты проявляются в спектре возбуждения люминесценции на 490 нм. Таким образом, дефекты *A* и *B1* вызывают совершенно различные спектры поглощения и отличаются по всем характеристикам, что должно свидетельствовать о больших отличиях в их структуре, чем ожидаемое в рамках моделей этих центров как N_2 и N_4V .

В случае присоединения к дефекту *B1* вакансии, после отжига облученных кристаллов, образуется центр *H4*, активный в люминесценции. Спектры поглощения *H3* и *H4* очень похожи, как и спектры люминесценции, положение бесфононных линий отличается на 0,037 эВ (Zaitsev, 2001).

В лабораторных условиях дефекты *B1* образуются при температурах более 2700 К в результате отжига алмазов с *A*-дефектами. Возможность образования *B1* на границе растущего кристалла представляется маловероятной, в литературе

отсутствуют сведения об алмазах с достоверно большей относительной концентрацией дефектов BI на периферии. Эксперименты по отжигу алмазов (Evans et al., 1982; Allen et al., 1981; Bursill et al., 1985) согласуются со схемой(1.7):



где I – межузельный углеродный атом. Предварительное облучение образцов резко стимулирует процесс, позволяя на 300 К снижать температуру и в 10 раз – время отжига для получения такой же степени протекания реакции (Allen et al., 1981). В работе (Evans et al., 1982) предположено, что кинетика образования дефектов BI описывается уравнением второго порядка с энергией активации около 7 эВ. Однако полученные в этом исследовании экспериментальные результаты не дают возможности однозначно определить порядок реакции и энергию активации. В соответствии с результатами работ (Evans et al., 1982; Taylor et.al. 1990) кинетика реакции описывается уравнениями (1.8, 1.9, 1.10):

$$k \times t = 1/N_A - 1/N_A^0 \quad (1.8)$$

$$N_A = N_A^0 / (1 + k \times t \times N_A^0) \quad (1.9)$$

$$k = A_{Ar} \exp(-E_A \times k_B^{-1} \times T^{-1}) \quad (1.10)$$

где N_A^0 – начальная концентрация азота в форме дефектов A (N_{tot}), A_{Ar} – константа Аррениуса $\langle \text{at.ppm}^{-1} \cdot \text{c}^{-1} \rangle$, (здесь $\ln A_{Ar} = 13,5$), k – константа Больцмана, $E_A = 7$ эВ. Это уравнение используется для вычисления изотерм модельной температуры $T_{\text{мод}}$ при сопоставлении концентрации азота и термической истории разных кристаллов или зон в одном кристалле, при построении диаграммы Тейлора в координатах $N_{tot} - N_{BS}$ (доля азота в форме BI). В работе (Zedgenizov et al., 2017) показано, что в кубоидах скорость трансформации выше, чем в октаэдрических кристаллах.

По-видимому, при образовании дефектов BI по кристаллу диффундирует не азотная пара, а одиночные атомы азота и центры NV , появляющиеся при диссоциации A -дефектов и возможном захвате вакансии. В этом случае промежуточным продуктом процесса могут быть центры $N3$ (N_3V). Побочным продуктом образования центров BI по такой схеме являются межузельные атомы

углерода I , формирующие далее центры $B2$. Исследования алмазов типа IaB1 со следами пластической деформации показывают (Надолинный и др., 2004), что взаимодействие центров $B1$ с дислокациями при отжиге ($T=2300\text{K}$) может приводить к образованию центров $N3$ и C при уменьшении в кристалле концентрации как $B1$, так и A -дефектов.

Таким образом, модель N_4V является наиболее адекватной полученным до сих пор экспериментальным результатам и используется в данной работе при интерпретации получаемых результатов.

1.2.4 $B2$ дефект

$B2$ -дефекты, так же как A , $B1$ и C , получили свое обозначение от соответствующей системы поглощения в ИК диапазоне. Эти центры в англоязычной литературе обозначаются так же «platelets», P , B' . Полоса поглощения $B2$ расположена выше Рамановской частоты, положение ее максимума изменяется от 1360 до 1380 см^{-1} . Полоса $B2$ встречается только в комплексе с $B1$. Эванс (1962) установил, что коэффициент поглощения полосы $B2$ пропорционален количеству обнаруживаемых ПЭМ образований в плоскостях $\{100\}$ (Рисунок 1.7) размером от десятков нм до единиц мкм (Woods, 1976; Sumida et al. 1998).

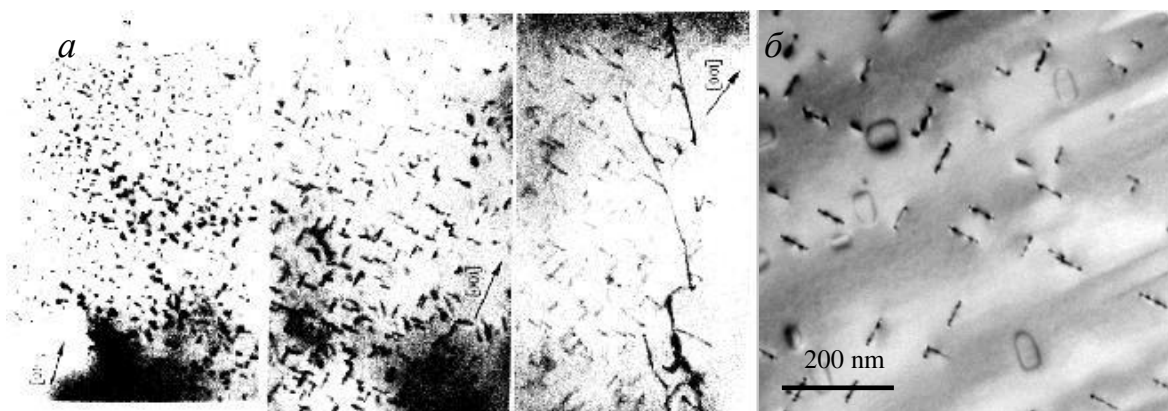


Рисунок 1.7 – ПЭМ изображение центров $B2$ в различных образцах: a) при увеличении $\times 75000$ (ЭВанс et al., 1962); b) (Oliver et al., 2018).

Впервые наличие этих дефектов определено в 1940 г по дополнительным рефлексам $\{00h\}$ на лауэграммах (Вечерин и др., 1997). Эти отражения появляются в результате снижения симметрии искажением структуры на $0,33 a_0$ в направлении $\langle 001 \rangle$ (Frank, 1956; Barry et al., 1985; Humble et al., 1985; Cherns et al., 1997). Данные СЭМ и ПЭМ показывают, что центры $B2$ являются двумерными образованиями с толщиной 2-3 атомных слоя (Рисунок 1.8) (Barry, 1991; Humble et al., 1985; Bursill et al., 1981; Oliver et al., 2018).

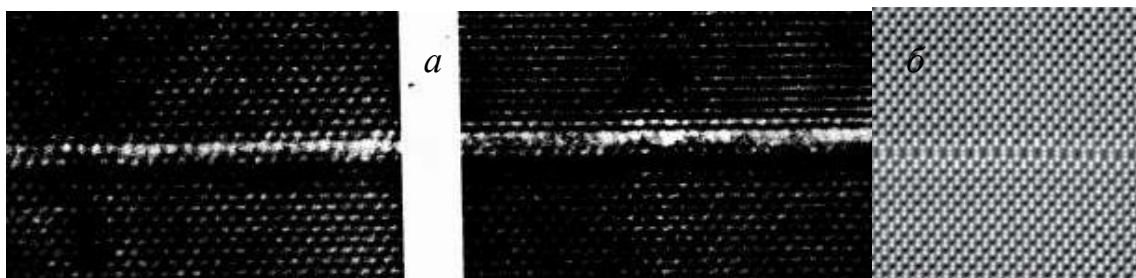


Рисунок 1.8 – ПЭМ изображение дефекта $B2$: а) – (Humble et al., 1985); б) (Oliver et al., 2018)

Исследования методом спектроскопии характеристических потерь (EELS) показали наличие в центрах $B2$ от 6 до 67 % азота (Berger et al., 1982; Fallon, 1995; Bruley, 1992; Kiflawi et al., 1998₁; Oliver et al., 2018). Изотопный состав азота не влияет на положение полосы $B2$ (Woods et al., 1993). $B2$ активны в КЛ, индуцируют широкую бесструктурную полосу с максимумом около 530 нм (Kiflawi et al., 1977;), которая визуализирует центры на КЛ изображениях, и широкую полосу с максимумом около 900 нм (Iakoubovskii, 2000). В экспериментах по отжигу синтетического алмаза при температурах выше 2700К образуются центры размером 20 - 50 нм. Отжиг алмаза при 2950 К при агрегации азота приводит к увеличению размера существующих дефектов $B2$ (Kiflawi et al., 1998₁; Bursill et al., 1985). В работе (Allen et al., 1981) в предварительно облученных образцах центры размером 3 – 10 нм получены при температурах 2300 – 2450 К. Дальнейший отжиг при температурах 2700 – 3000 К ведет к их разрушению, с образованием дислокационных петель с вектором Бюргерса $a_0 \langle 100 \rangle$, $0,5a_0 \langle 011 \rangle$ (Evans et al., 1995; Hirsch et al., 1986₁) и трехмерных дефектов

— «voidetes», содержащих азот (Hirsch et al., 1986₂), по-видимому, в молекулярной форме (Luyten, et al., 1994; Kiflawi et al., 2000). Снижение давления в область стабильности графита существенно ускоряет распад центров B_2 : при 2950 К скорость возрастает на три порядка, и полное исчезновение полосы B_2 с коэффициентом поглощения 42 см^{-1} достигается за 4 минуты (Evans et al., 1995).

Значение v_{B_2} коррелирует с размером центров (Рисунок 1.9) (Соболев и др., 1968; Hanley et al., 1977; Clackson et al., 1992; Speich et al., 2017).

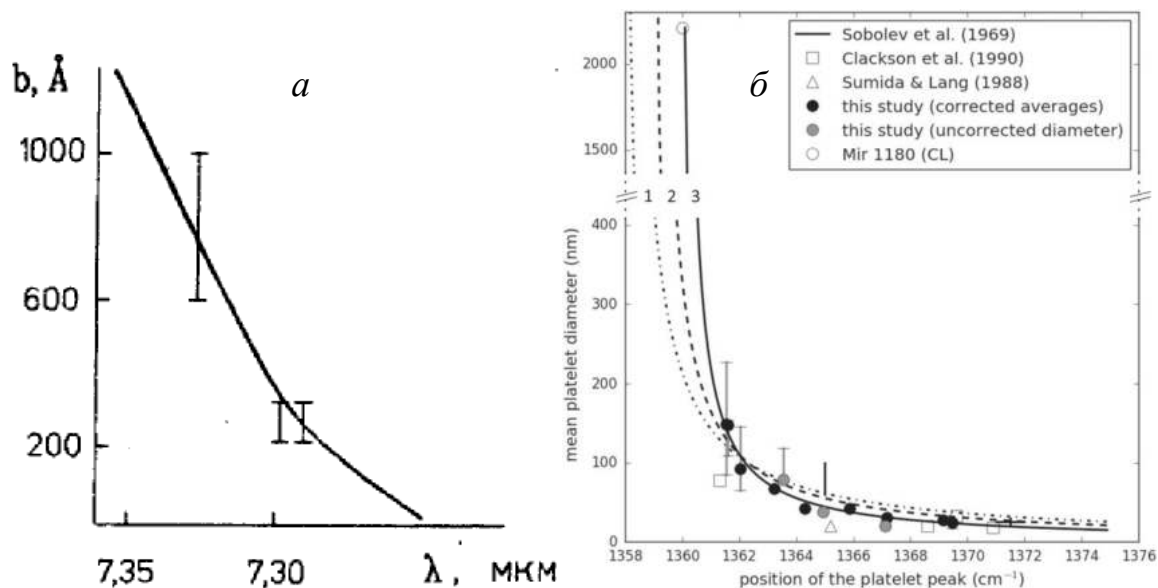


Рисунок 1.9 – Зависимость размера центров B_2 (Å), от положения максимума полосы B_2 : *a* – (Соболев и др., 1968); *б* – (Speich et al., 2017)

Е.В Соболев (1968) предположил, что коротковолновому крылу полосы B_2 соответствуют колебания граничных частей, а длинноволновому – центральных. Смещение полосы может обуславливаться и релаксацией напряжений в алмазе при увеличении размеров B_2 (Goss et al., 2000). Помимо основной полосы с максимумом около 1365 см^{-1} , часто регистрируются (Sutherland et al., 1954; Woods, 1986) слабые дополнительные полосы поглощения на частотах около 1426 , 1520 , 1540 см^{-1} (Рисунок 1.10), однако они присутствуют не во всех кристаллах, а их целенаправленное исследование не проводилось.

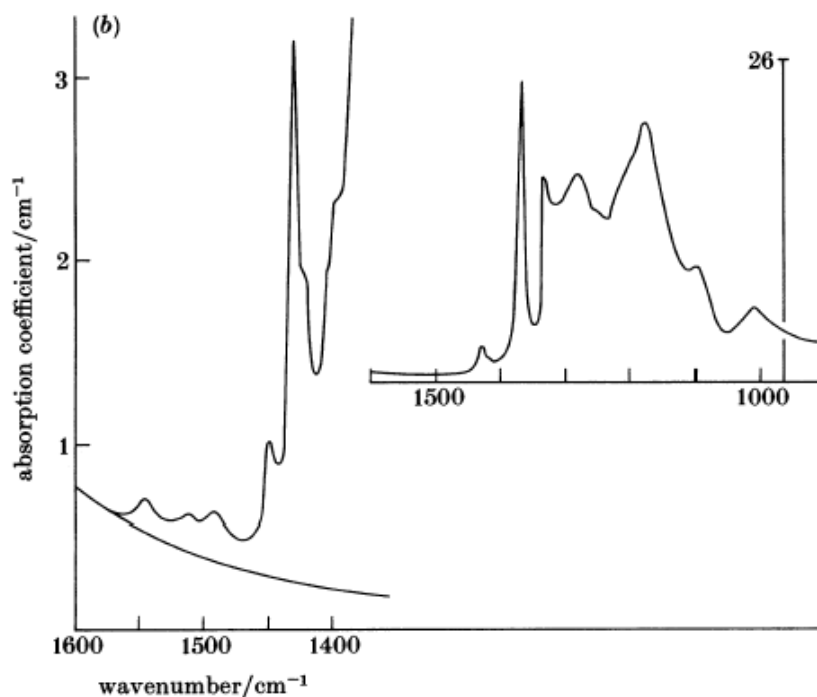


Рисунок 1.10 – Спектр поглощения алмаза, близкого к типу IaB с полосами поглощения $B2$, 1426, 1520, 1540 cm^{-1} (Woods, 1986)

В работе (Woods, 1986) выявлена связь полосы $B2$ со слабой (коэффициент поглощения менее 1 cm^{-1}) полосой поглощения D в однофононной области и введено понятие «упорядоченных» (regular) и «неупорядоченных» (irregular) образцов. Первым соответствуют алмаз, в котором интегральный коэффициент поглощения полосы $B2$ (K_{B2} , cm^{-2}) пропорционален коэффициенту поглощения на частоте 1282 cm^{-1} , соответствующему вкладу полосы $B1$ ($a_{B1(1282)}$, cm^{-1}), отношение $a_{B1(1282)} / K_{B2} = 0,02$ см, что в пересчете на концентрацию азота в центрах $B1$ соответствует 1,6 cm^2ppm . По Вудсу, в «неупорядоченных» образцах произошел распад центров $B2$. Вероятно, в случае сложного механизма образования, «неупорядоченность» может возникать не только из-за распада, но и в случае незаконченности формирования центров $B2$, с этой точки зрения экспериментальные результаты не интерпретировались.

В настоящее время установлена природа центров $B2$ как двумерных кластеров межуглеродных атомов углерода (Bursill, 1985; Woods, 1986; Jones et al., 1992; Goss et al., 2003; Oliver et al., 2018). В соответствии с этим представлением при формировании дефектов $B1$ появляются межуглеродные атомы,

образующие далее центры $B2$. Таким образом, центры $B2$ — это собственные дефекты, образование которых идет постольку, поскольку происходит агрегация азота. Атомы азота могут входить, и входят в эти дефекты, но не являются обязательным структурным элементом. В последние десятилетия проведены теоретические исследования структуры и свойств различных комплексов межузельных атомов углерода в алмазе (Goss et al., 2000, 2003). В этих работах показано, что модель минимального кластера углеродных межузельных атомов, впервые предложенная в работе (Humble et al., 1982) (Рисунок 1.11), как структурная составляющая дефектов $B2$ соответствует экспериментальным данным.

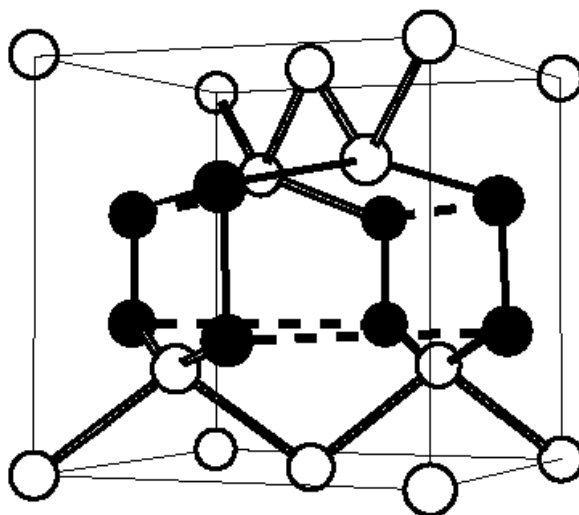


Рисунок 1.11 – Модель дефекта Хамбла (Humble et al., 1982, 1985) из четырех межузельных атомов углерода. Смещенным атомам соответствуют черные кружки (Goss et al., 2003)

При вычислениях для модели Хамбла получены следующие частоты активных в ИК поглощении локальных колебаний: 1349, 1362, 1401, 1420, 1569 см^{-1} (Goss et al., 2000, 2003). Приведенная на рисунке 1.12 структура предполагает либо трехвалентность атомов углерода, либо существенное изменение в конфигурации sp^3 гибридизации при очень больших отличиях в длине связей.

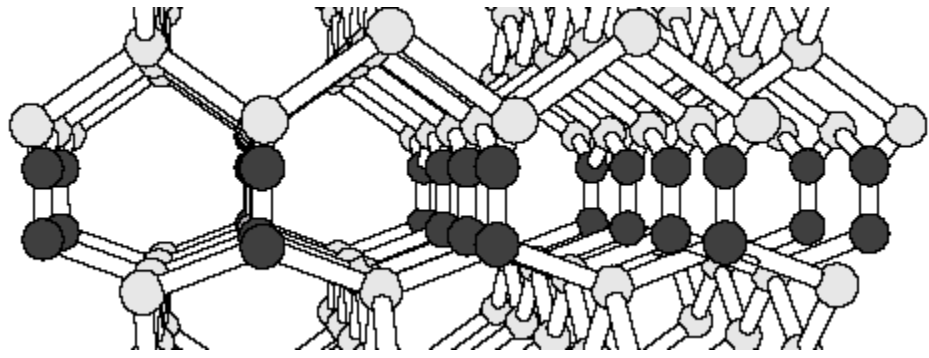


Рисунок 1.12 – Фрагмент возможной структуры центра $B2$, базирующейся на модели Хамбла. Смещенным атомам соответствуют черные кружки (Goss et al., 2003)

Исходя из модели двумерного кластера межузельных атомов углерода, в работе (Goss et al., 2003) предложено два механизма их образования. По первому, межузельные атомы появляются при объединении двух дефектов A , а по второму центры $B2$ растут вследствие возникновения пары вакансии - межузельный атом на границе центра $B2$ при термической активации. Вакансия далее захватывается азотной парой, которая становится подвижной и присоединяется к другой азотной паре – образуется дефект $B2$. Таким образом, по первому механизму причина роста дефектов $B2$ – агрегация азота, по второму – агрегация азота есть следствие роста дефектов $B2$. Оба процесса экзотермические, для первого вычисленная энергия активации 8,3 эВ, для второго энергия активации 8 эВ (Goss et al., 2003). Какой из этих процессов доминирует в природных алмазах, или они протекают одновременно, как зарождаются центры $B2$ при росте по второму механизму – эти вопросы остаются открытыми. Энергия активации движения вакансий в алмазах типа Ia, определенная в работе (Lawson et al., 1992) составила $2,3 \pm 0,2$ эВ.

Как двумерные дефекты, центры $B2$ должны иметь весьма сложную кинетику образования. По-видимому, их формирование из одиночных межузельных атомов можно рассматривать как распад твердого раствора с образованием новой фазы по механизму объемной диффузии и в случае лимитирования диффузией может описываться уравнением Авраами $(C_0 - C_t)/(C_0 - C_a) = 1 - \exp(-k \cdot t^n)$, где C_0 , C_t , C_a – соответственно начальная, фактическая и равновесная концентрация межузельных атомов, k - константа скорости, параметр

$n=3/2$ для пластины с постоянным соотношением линейных размеров. В процессе диффузионного распада метастабильной системы выделяют три стадии (Слезов и др., 1987). Начальная стадия распада, когда пересыщение точечными дефектами достаточно велико, характеризуется образованием зародышей макродефектов, размер которых больше критического. Переходная стадия распада наступает, когда количество вещества в новой фазе сравнимо с начальным, и пересыщение начинает падать. На этой стадии число выделений практически постоянно, а объем новой фазы увеличивается в основном за счет роста выделений. На поздней стадии распада средний размер макродефектов увеличивается в результате диффузионного массопереноса вещества от частиц меньшего размера к частицам большего размера. В этом случае система на конечном этапе характеризуется единственной универсальной функцией распределения макродефектов по размерам, зависящей от механизма массопереноса (Слезов и др., 1987). В этом заключается своеобразие кинетики роста ансамбля макродефектов, средний размер которых изменяется со временем при больших временах по «закону $t^{1/3}$ » в случае, когда массоперенос контролируется объемной диффузией точечных дефектов (Слезов и др., 1987). Однако кинетика формирования центров $B2$ существенно осложняется вследствие действия еще, как минимум, двух факторов: 1) появлением межузельных атомов вследствие возникновения центров $B1$; 2) существованием дефектов, содержащих несколько межузельных атомов, которые могут в одних условиях появляться, а в других - диссоциировать, выступая эффективным стоком (источником) межузельных атомов. Примером таких дефектов являются регистрируемые ЭПР центры $O3$ (три межузельных углеродных атома), $R1$ (два межузельных атома). В таблице 1.1 приведены расчетные значения энергии образования и связи собственных межузельных дефектов. Как видно из таблицы, энергия образования на один атом уменьшается с ростом числа атомов в дефекте, а энергия связи возрастает, что подтверждает термодинамическую выгодность крупных межузельных дефектов. При этом формирование крупных дефектов происходит не только за счет появления новых межузельных атомов, но и за счет разрушения более мелких.

Таблица 1.1 – Расчетные значения энергии образования E_f и связи E_b (эВ) некоторых межузельных углеродных дефектов в нейтральном зарядовом состоянии (Goss et al., 2003)

	I_1	I_2	I_3		I_4
симметрия	-	-	O3	D2d	-
E_f	12,3	18,0	23,5	21,6	21,9
E_f на атом	12,3	9,0	7,8	7,2	5,5
E_b	-	6,6	13,4	15,3	27,3
E_b на атом	-	3,3	4,5	5,1	6,8

Очевидно, что в случае незаконченности формирования центров $B2$ их характеристики должны существенно варьироваться от центра к поверхности кристаллов. В центральных, зародышевых областях относительная концентрация $B2$ должна быть выше, чем в периферийных. При отжиге разрушении центров $B2$ их относительная концентрация должна быть выше в периферийных, более молодых зонах кристаллов. Таким образом, для более полного понимания особенностей образования и трансформации дефектов $B2$, A и $B1$, необходимо исследовать распределение ДКС по сечению кристаллов.

1.2.5 $N3$ -дефект

По спектрам поглощения и люминесценции (Рисунок 1.13) в подавляющем большинстве алмазов регистрируется центр $N3$ (БФЛ 415,2 нм, 2,985 эВ), поэтому он наиболее хорошо изучен. Этот ОАЦ не имеет производных ДКС и считается неактивным в ИКС, хотя установлена (Бокий и др., 1986) пропорциональность концентрации $N3$ с поглощения линии 1430 см^{-1} .

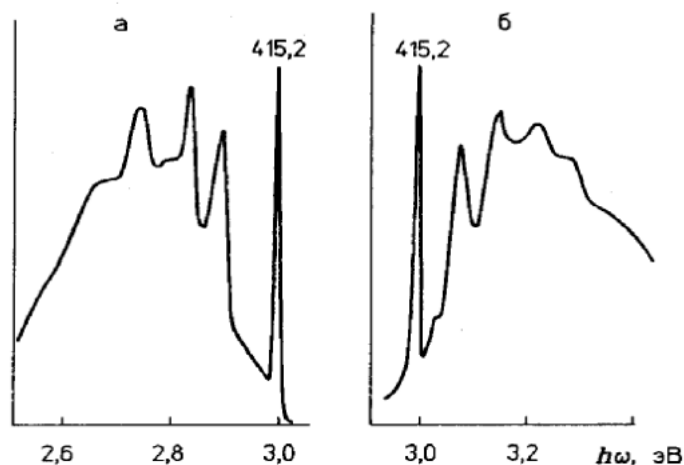


Рисунок 1.13 – Зеркально симметричные спектры поглощения (а) и люминесценции (б) центра $N3$ при 80 К (Вечерин и др., 1997)

Концентрация $N3$ пропорциональна концентрации $B1$ и $B2$ в «упорядоченных» кристаллах (Рисунок 1.14). Присутствие $N3$ в больших концентрациях вызывает соломенно-желтую окраску, а в спектрах ФЛ система регистрируется и при отсутствии соответствующей полосы поглощения. Обнаруживается дефект во всех типах алмазов по физической классификации, кроме Pb и Pa (Walker, 1979). Спектры ФЛ и поглощения зеркально симметричны, а спектр возбуждения ФЛ повторяет спектр поглощения. При 77 К выявляется до шести фононных повторений — через 85 мэВ, присутствует фононное повторение на квазилокальном колебании $h\omega=0,04$ эВ, свойственное также дефектам $N3$, $N4$, $S2$ и др. В некоторых кристаллах удается различить до 18 реплик (Соболев и др., 1969). В поглощении система $N3$ коррелирует с полосами $N2$ (477,6 нм, 2,596 эВ) и $N4$ (344,2 нм, 3,603 эВ) (Walker, 1979), которые могут интерпретироваться как запрещенные переходы на том же центре. Постоянная времени затухания люминесценции, $\tau_r = 4 \cdot 10^{-8}$ с, (Thomaz et al., 1978; Thomaz et al., 1972). Вычисленная по интенсивности линии 415,2 нм, с учетом силы осциллятора и n_λ алмаза, предельная концентрация дефектов достигает $4 \cdot 10^{16}$ см⁻³ (Плотникова, 1981). При коэффициенте поглощения 10 см⁻¹ приведенное в работе (Davies, 1999) значение сечения поглощения $\sigma_{N3} = (8,6 \pm 2) 10^{-17}$, дает возможность определять значение концентрации дефектов $1,2 \cdot 10^{17}$ см⁻³, что по порядку величины соответствует вышеприведенному значению.

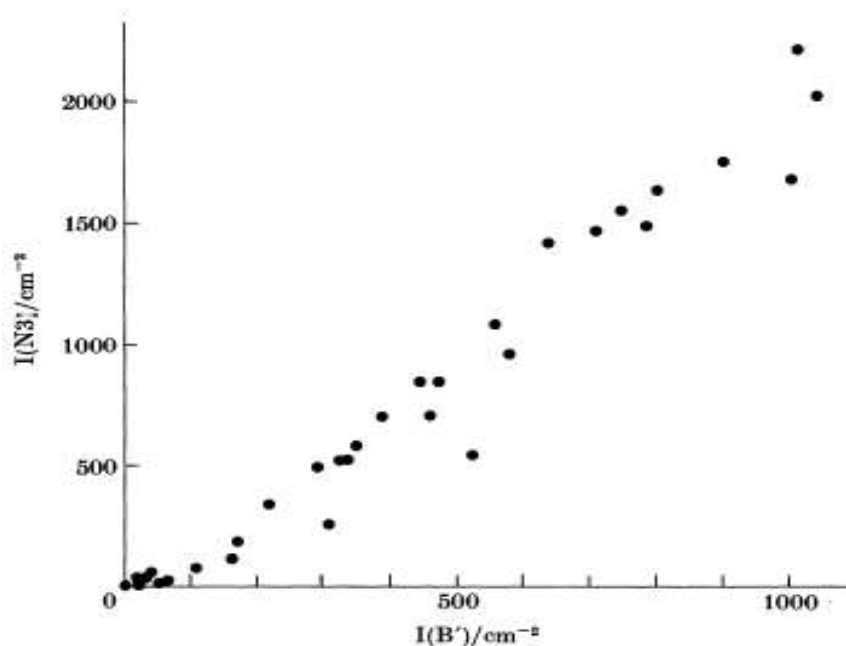


Рисунок 1.14 – Зависимость коэффициента поглощения бесфононной линии центра $N3$ от интегрального коэффициента поглощения полосы $B2$ для «упорядоченных» образцов (Woods, 1986)

Изучение образования дефектов в синтетических алмазах (Клюев и др., 1982) показало, что $N3$ центры возникают при температурах менее 1950 С. Изучение поляризации ФЛ, влияния одноосного сжатия и электрического поля на смещение и расщепление бесфононной линии позволили однозначно установить, что дефект имеет тригональную симметрию C_{3v} по $\langle 111 \rangle$ (Clark et al., 1969; Соболев и др., 1975). В некоторых кристаллах регистрируется дублетная структура бесфононной линии с различием в энергиях 0,59 мэВ (Davies et al., 1973). Свечение затухает при 900 К, энергия активации тушения — около 0,7 эВ (Соболев и др., 1990). При повышении температуры наблюдаются уширение и сдвиг полосы 415,2 нм в сторону больших длин волн (Crowther et al., 1967; Davies et al., 1973).

Дефект $N3$ парамагнитен, спектр ЭПР интерпретируется (Щербакова и др., 1972, 1978) как результат взаимодействия неспаренного электрона углеродной связи с тремя атомами азота, расположенными в плоскости $\{111\}$. В работе

Зайцева с соавторами (1982) центры $N3$ индуцировались в алмазах типа Па имплантацией ионов азота с последующим отжигом при 1700К. Величина относительного смещения компонентов при одноосном сжатии равна $3,5 \cdot 10^3 \text{ ГПа}^{-1}$ и свидетельствует о вхождении в состав дефекта вакансии. На рисунке 1.15 приведена структурная модель центра $N3$, и для сравнения модель $N3$ центра.

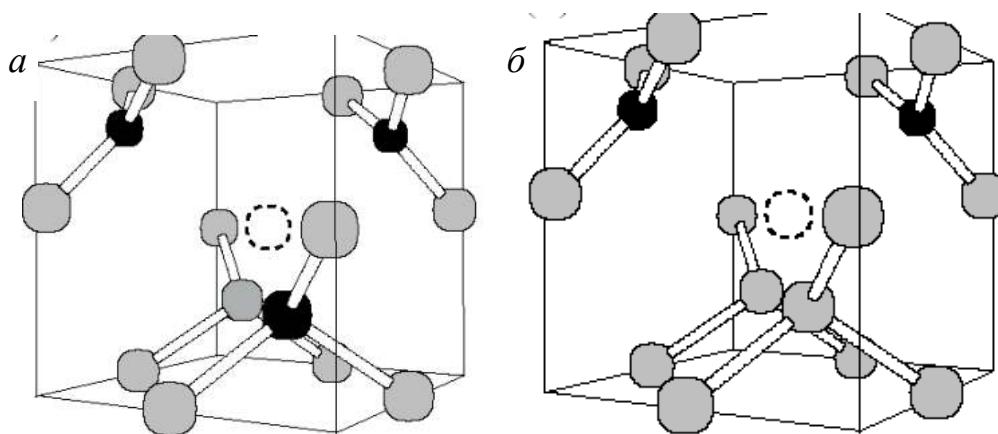


Рисунок 1.15 – Структурные модели центров $N3(a)$ и $N3(b)$ (Goss et al., 2003). Черные кружки – атомы азота, пунктирный кружок соответствует положению вакансии

При изучении длительного низкотемпературного свечения (Соболев и др., 1976) обнаружена система полос флуоресценции $N3a$ с БФЛ линией 462 нм, постоянной времени затухания 1сек. и $N3b$ с БФЛ 543 нм. Эти системы обладают такой же фононной структурой и спектром возбуждения, как и $N3$. $N3a$ связывается с метастабильным переходом на $N3$, а $N3b$ — с сужением запрещенной зоны при растягивающем характере напряжений в около $B2$. При такой интерпретации остается неясным, почему непрерывное по величине распределение растягивающих напряжений приводит к появлению дискретного уровня, ответственного за систему $N3b$.

Изучение взаимодействия $N3$ с другими оптически-активными дефектами показало, что полуширина линии 415,2 нм определяется содержанием ДКС $B1$ и $B2$, причем в поглощении $N3$ и линия 1430 см^{-1} изменяются пропорционально (Бокий и др., 1986), уширяющее воздействие оказывают также A -дефекты.

Известно, что A -дефекты значительно ослабляют люминесценцию центров $N3$ (Владимиров и др., 1989; Соболев и др., 1990) и $H3$, $H4$, что объясняется безизлучательным переносом энергии от этих центров вследствие диполь-квадрупольного взаимодействия (Crossfield et al., 1974; Бартошинский и др., 1990). В работе Плотниковой (1990) приведены данные, показывающие, что интенсивность системы люминесценции $N3$ определяется отношением концентраций дефектов A к $B1$ и A к $B2$ (Рисунок 1.16).

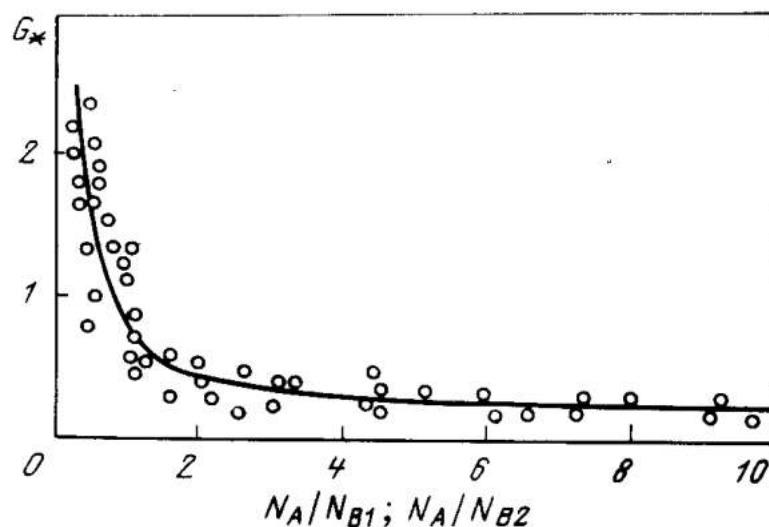


Рисунок 1.16 – Зависимость интенсивности люминесценции системы $N3$ от относительного содержания дефектов A , $B1$, $B2$ (Плотникова, 1990)

Следует отметить, что результаты этой работы не учитывают концентрацию как самих центров люминесценции, так и центров тушения, поэтому роль ДКС A , $B1$ и $B2$ в снижении интенсивности люминесценции $N3$ требует дальнейших исследований.

1.2.6 Y -дефект

Центр Y активен в ИК поглощении (Hainschwang et al., 2012). Этот центр характеризуется слабым поглощением с максимумами 1130 , 1332 см^{-1} , структурированными системами в области 1450 - 1350 и 2800 - 3400 см^{-1} . Он наблюдается в зонах алмаза, насыщенных включениями. Взаимосвязь с другими

ДКС, условия образования и продукты трансформации не выявлены. Проявления этого центра в ФЛ, ЭПР, ВО пока не выявлены, но для таких кристаллов характерна широкая бесструктурная полоса ФЛ с максимумом около 700 нм и линии 635 и 637 нм. Отжиг при 2000 С в течение двух часов приводит (Kupriyanov et al., 2020) к появлению в спектрах поглощения дефекта N_3VN на 3107 см^{-1} и набору узких полос в области $3200\text{-}3400\text{ см}^{-1}$, а поглощение с максимумом 1132 см^{-1} (которое может соответствовать С-дефекту) не изменяется, поглощение на 1280 см^{-1} (которое может соответствовать А-дефекту) не увеличивается. После такого отжига в спектрах КЛ регистрируется широкая структурированная система ФЛ с максимумом около 690 нм (Kupriyanov et al., 2020).

1.2.7 Водород в алмазе

Для изолированных атомов водорода вычисления показывают донорные уровни 2,14 эВ, 1,64 эВ, 0,64 эВ, в случае, соответственно, межатомного расположения, тетраэдрической и гексагональной позиции (Uradhyay et al., 2014). Экспериментально соответствующие ДКС не обнаружены. В спектрах азотсодержащего алмаза регистрируется узкая полоса поглощения 3107 см^{-1} , со спутниками $1405, 2786, 3237, 4496\text{ см}^{-1}$, приписываемая водородному ДКС (Woods et al., 1983; Goss et al., 2002; Fritsch et al., 2007). Концентрация водорода в большинстве природных кристаллов находится в диапазоне 500-3600 ppm (Sellschop et al., 1992), а по данным (Hudson et al. 1977) – достигает 10000 ppm. Однако только часть водорода входит в ИК-активные ДКС (Каминский и др., 2020), основная часть находится, по-видимому, во включениях. Модель дефекта N_3VN для ДКС с поглощением на 3107 см^{-1} соответствует основным экспериментальным результатам и подтверждается результатами численного моделирования (Goss et al., 2002, 2014). Термодинамические расчеты показывают, что помимо центра N_3VN , могут существовать центры NVN и N_2VN (Peaker et al., 2015₁, 2015₂). В контексте исследования зональности кристаллов важно понимать закономерности трансформации центров, в этой области экспериментальные

данные противоречивы. Центр 3107 см^{-1} возникает при отжиге азот-содержащих синтетических CVD и HPHT кристаллов выше 1900 C (Kiflawi et al., 1996₂; Charles et al., 2004). При отжиге природных кристаллов амплитуда полосы 3107 см^{-1} может расти (Kiflawi et al., 1996₂, Zedgenizov et al., 2016₂, 2017), а может снижаться (De Weerd et al., 2006; Куприянов и др., 2006; Eaton-Magana et al., 2017). Концентрация центра 3107 см^{-1} в синхронных зонах пирамид $\langle 100 \rangle$ всегда выше, чем пирамид $\langle 111 \rangle$ (Rondeau et al., 2004). При отжиге кубоидов амплитуда полосы растет гораздо сильнее, чем при аналогичном отжиге октаэдров (Zedgenizov et al., 2016₂). Таким образом, высокотемпературные эксперименты показывают наличие предшествующих дефекту N_3VH ДКС, и продуктов его трансформации, не активных в ИКС. Однако, ни предшествующие N_3VH , ни последующие ему ДКС пока не идентифицированы. Поэтому необходимы дальнейшие исследования трансформации водород-содержащих ДКС.

1.2.8 Ni-содержащие центры

Систематика свойств, структуры и особенностей трансформации Ni-содержащих центров проведена в работе Елисеева (2009). В литературе (Kupriyanov et al., 1999; Nadolinny et al., 1999; Iakoubovskii et al., 2000; Titkov, 2000; Rino et al., 2003; Yelisseev et al., 2007) с Ni ассоциируется много систем ФЛ, характерных для природного алмаза: S2, S3, 523, 700, 787 нм. Один из простейших ДКС этой группы – это ион Ni^+ в положении дивакансии (Iakoubovskii, 2004₁). Этот центр выявляется ФЛ по дублету при 883/885 нм, возникает непосредственно после облучения ионами Ni (Orwa et al., 2010) и достаточно полно исследован (Collins et al., 1983₂; Nazare, 1991; Iakoubovskii et al., 2004₂). Усложнение комбинации Ni-V атомами азота дает обширную последовательность возможных структурных моделей, часть из которых активна в ЭПР и ФЛ. Большое число систем ФЛ в синтетических кристаллах сопоставляется с Ni-содержащими центрами, однако в природных алмазах это разнообразие пока не выявлено. Численное моделирование показывает (Larico et al. 2009), что

многие Ni-содержащие центры имеют электронные переходы в области 1 – 2 эВ, однако в экспериментальных работах они пока не выявлены. Концентрация Ni-содержащих ОАЦ (ФЛ 1,4 эВ, поглощение БФЛ 1,883, 2,51 эВ) в пирамидах <111> намного выше, чем в <100> (Collins, 1990), в них же выше поглощение на 1332 см^{-1} . Эта закономерность объясняется не только влиянием Ni-содержащих ОАЦ на полосу 1332, но и большей концентрацией азота в соответствующих пирамидах (Collins, 1990). Таким образом, изучение трансформации как азотных, так и никелевых центров должно проводиться с учетом их взаимодействия.

1.2.9 Межузельные дефекты

К ДКС, связанным с межузельными углеродными атомами относят центры с поглощением на частотах 1530 и 1570 см^{-1} , системы *5RL*, *TR12*, дефект с поглощением на 1,685 и 1,859 эВ, активные в ЭПР центры *R1*, *R2*, *O3* (Mainwood, 1999; Hunt et al., 2000; Collins et al., 1983₁, 2007). Дефекты с межузельными углеродными атомами менее изучены, чем азотные и азотно-вакансионные, что вызвано, с одной стороны, большей подвижностью углеродных атомов, приводящей к формированию крупных центров, а с другой – их меньшей активностью в ФЛ и поглощении. Лишь в последнее десятилетие интенсивное развитие методов численного моделирования позволило продвинуться в понимании электронных, колебательных и структурных характеристик ряда собственных межузельных ДКС (Goss et al., 2003).

1.3 Неоднородности различной природы в кристаллах алмаза

Внутреннее строение кристаллов алмаза исследовано во многих работах, систематика и классификация приведены в трудах отечественных исследователей (Бескрованов, 1994, 2000; Смирнова, 1995; Хачатрян 2016). Первой в России монографией с описанием внутреннего строения алмаза был работа Варшавского

(1968) по изучению оптической анизотропии в октаэдрических кристаллах, в которой показано их сложное внутреннее строение. В.В Бескрованов (1994, 2000) провел комплексное исследование внутренних неоднородностей в алмазах из кимберлитовых трубок ЯАП; применил к алмазу аппарат онтогенического исследования, разработанный Д.П. Григорьевым (Григорьев, Жабин 1975). В.В. Бескрованов рассмотрел (1994) онтогенический цикл алмаза как всю совокупность минералогических событий от зарождения кристалла до его растворения. Этот цикл разделяется на этапы, затем – на стадии, в которых формируются гомогенные зоны (Рисунок 1.17).

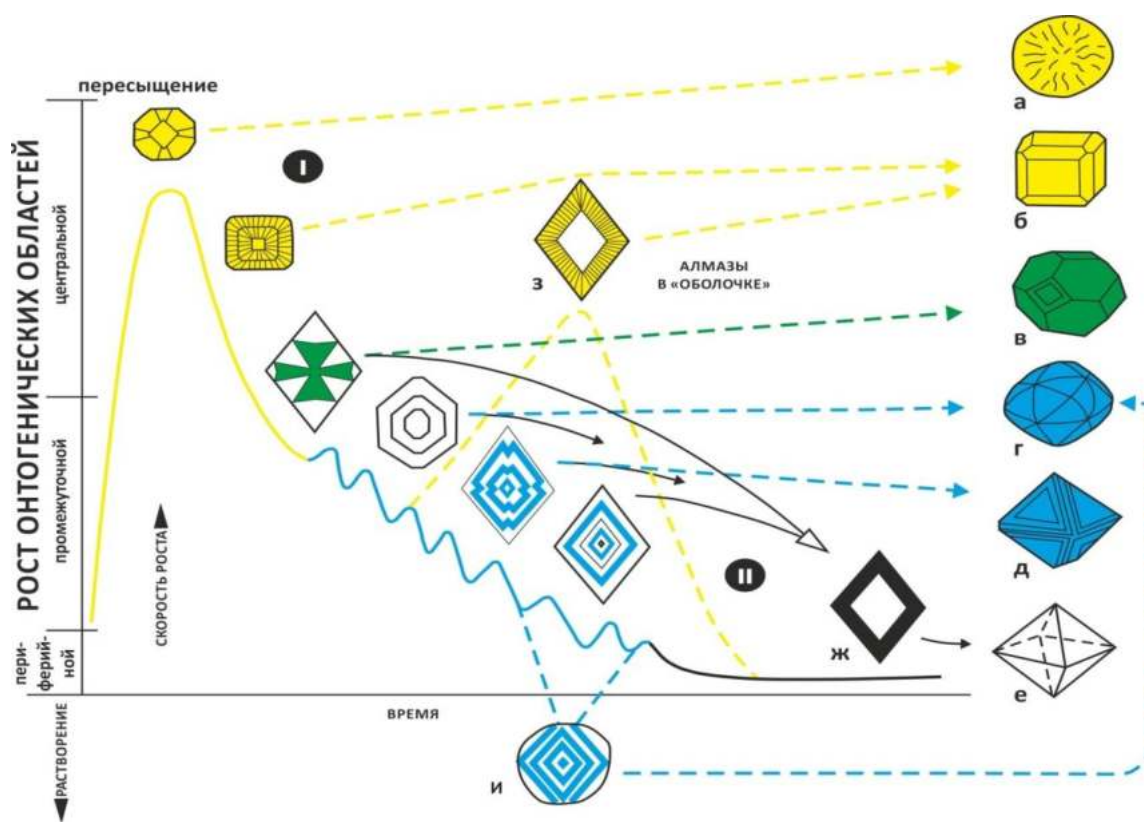


Рисунок 1.17 – Кристалломорфологическая эволюция природных алмазов (Бескрованов, 2000): а – сферокристалл; б – кубоид с гранями ромбододекаэдра; в – кубооктаэдр; г – округлая форма; д – грубослоистый, е – остросереберные октаэдры; ж – рост периферийной области; з – регрессивное образование алмазов в оболочке; и – образование округлых кристаллов в результате частичного растворения. I – преимущественно нормальный, II – преимущественно тангенциальный механизмы роста

На примере 115 пластинок В.В. Бескрованов проследил эволюцию анатомии и морфологии кристаллов; выделил три этапа алмазообразования, которым соответствуют три области в объеме реальных кристаллов: центральная, промежуточная и периферийная; ввел регрессивный и деструктивный этапы для объяснения генезиса кристаллов в оболочке и растворенных индивидов. В рамках приведенной схемы, кристаллы типа (Рисунок 1.17 *а, б, в*) должны иметь самую сложную ростовую историю, и соответственно самую высокую степень трансформации азотных дефектов N_{BS} , а кристаллы октаэдрического габитуса (Рисунок 1.17 *д, е*) должны иметь низкие значения N_{BS} . Однако в литературе кубоиды с высоким значением N_{BS} не описаны, а в октаэдрических кристаллах нет низкотемпературных *C*-дефектов. Поэтому модель онтогенического цикла В.В. Бескрованова не позволяет объяснить всю совокупность накопленных данных, и нуждается в дальнейшем развитии.

Рассматривая проблему неоднородностей в кристаллах алмаза, необходимо их разделить на ростовые и постростовые. Ростовые неоднородности могут быть дефектно-примесными либо ориентационными. Под ориентационными понимаются двойникование, срастания, расщепленный рост и другие варианты разориентировки отдельных субиндивидов или блоков, как разновидности поликристалличности. В качестве дефектно-примесных рассматриваются секториальные и зональные неоднородности (Леммлейн, 1973). Секториальные неоднородности обусловлены неоднородным захватом примеси и образованием ДКС при разных механизмах роста или поверхностями разной ориентации. Типичным случаем секториальной неоднородности в природных кристаллах алмаза являются индивиды смешанного габитуса «mixed-habit» (Zedgenizov et al., 2004; Skuzovатов et al., 2017). Зональные неоднородности обусловлены изменением условий роста или состава среды, тонкая зональность вызвана осциллярным захватом примеси.

1.3.1 Ростовые неоднородности

Типичный и легко выявляемый случай поликристалличности – это двойники по шпинелевому закону и закономерные сростки, описанные еще Ферсманом (1955). Более сложные случаи выделены Ю.Л. Орловым в VI- XI разновидности: балласы с радиально-лучистым строением (VI разновидность), незаконмерные сростки октаэдрических индивидов (VII разновидность), друзоподобные мелкокристаллические сростки (VIII разновидность), друзоподобные мелкокристаллические сростки неограниченных кристаллитов (IX разновидность), карбонадо – пористый агрегат разориентированных зерен размером 20 - 50 мкм (X разновидность). Кристаллы V- VII разновидности характеризуются высокой концентрацией азота, имеют включения эклогитового парагенезиса и их поликристалличность, вероятно, является разновидностью расщепленного роста (Ragozin et al., 2018).

В срезах природных монокристаллов алмаза выделяются секторы $\langle 111 \rangle$ (как сечение пирамиды) граней $\{111\}$, и секторы с общим направлением $\langle 100 \rangle$. Последние есть результат роста по нормальному механизму, который может приводить к образованию концентрической зональности. Тангенциальный рост граней $\{100\}$ характерен для синтетических алмазов, а в природных кристаллах пока не выявлен. В отдельных работах приводятся свидетельства роста кристаллов в направлении $\langle 110 \rangle$, $\langle 210 \rangle$ (Павлушин и др., 2017). Разный механизм роста обуславливает различия в типе и концентрации дислокаций, захвате примесей и, соответственно, в концентрации ДКС. В секторах $\langle 111 \rangle$ концентрация азота выше, а поглощение на 3107 см^{-1} центров N_3VH систематически ниже, чем в секторах $\langle 100 \rangle$ (Welbourn et al., 1989; Zedgenizov et al., 2006; Fritsch et al., 2007; Howell et al., 2012₁, 2012₂, 2013₁; Smit et al., 2016; Skuzovatov et al., 2017). Концентрация Ni и Co в пирамидах $\langle 100 \rangle$ выше, чем в $\langle 111 \rangle$ в 10-460 и 10-100 раз соответственно (Howell et al., 2013₂). Максимальное содержание Ni и Co достигает 36,4 и 1,25 ppm соответственно. Эта

закономерность прослеживается как в синхронных секторах пирамид $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$, так и в последовательно сменяющихся зонах с ростом по тангенциальному (пирамиды $\langle 111 \rangle$) и нормальному (пирамиды $\langle 100 \rangle$) механизму. В секторах $\langle 100 \rangle$ систематически ниже поглощение полосы B_2 , что может быть обусловлено меньшей концентрацией азота.

В синтетических кристаллах по тангенциальному механизму растут грани $\{100\}$, $\{111\}$, $\{110\}$, $\{113\}$, $\{115\}$ (Semic et al., 2020). Синхронные зоны пирамид разных граней отличаются концентрацией примесей: в синтетических кристаллах концентрация азота в пирамидах $\{111\}$ может быть в 2 раза больше, чем $\{100\}$, и в 100 раз больше, чем в $\{110\}$ (Burns et al., 1990). Концентрация бора в пирамидах граней $\{100\}$ может быть в 500 раз больше, чем $\{111\}$ (Клеріков et al., 2018).

Природные кристаллы с совместным ростом граней $\{111\}$ и субпараллельных $\{100\}$ поверхностей получили в англоязычной литературе обозначение «mixed-habit» (Howell et al., 2012₂). В таких кристаллах выявляются пирамиды роста в направлениях $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ с тонкой зональностью. Одной из особенностей этих кристаллов является множество субмикронных включений в пирамидах $\langle 100 \rangle$ (Рисунок 1.18). Методом КР в этих включениях диагностирован метан и графит (Smith et al., 2016). Иногда включения инициируют дисковые трещины, в таком случае кристаллы обладают эффектом астеризма (Rondeau et al., 2004). В кристаллах октаэдрической огранки тоже часто выявляется сложное внутреннее строение (sector-growth): выделяются пирамиды $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ (Bulanova et al., 2002). Исследование ФЛ томографией выявило, что большинство кристаллов из промышленных месторождений ЯАП имеют неоднородности, в том числе секториальные (Миронов, 1993, 1994; Помазанский, 2005).

Несмотря на секториальное строение, аналогичное кристаллам «mixed-habit», огранка этих кристаллов октаэдрическая, а в пирамидах $\langle 100 \rangle$ нет микровключений. Пирамиды $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ в таких кристаллах отличаются по общей концентрации азота незначительно, разница в поглощении полосы 3107 см^{-1} проявлена слабее.

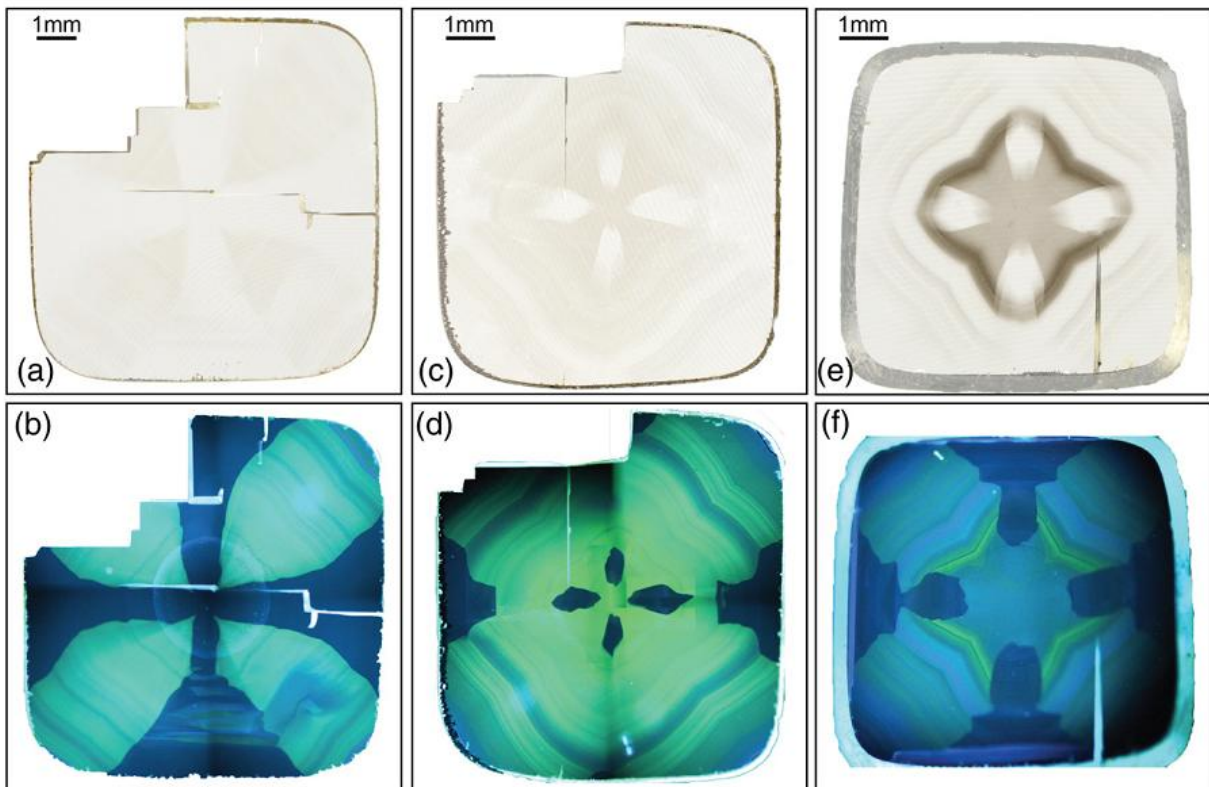


Рисунок 1.18 – Фотографии в проходящем свете (a-e) и КЛ (b-f) пластин, выпиленных из кристаллов «mixed-habit» по (100) (Smith et al., 2016)

Сильный контраст между пирамидами отмечается в распределении ФЛ ОАЦ: в пирамидах $\langle 100 \rangle$ выше интенсивность ФЛ Ni-содержащих центров $S1$ и $S2$, секториальный характер распределения характерен для большинства ОАЦ (Stepanov et al., 2007).

На рисунке 1.19 приведен пример секториального кристалла из работы Титкова (2018), в котором пирамиды $\langle 100 \rangle$ контрастно выделяются по красной КЛ и желтой ФЛ, приписываемой Ni-содержащим ОАЦ. Этот пример демонстрирует контрастную разницу между природными и синтетическими кристаллами – в последних концентрация примесных центров Ni выше в пирамидах $\langle 111 \rangle$ (Collins, 1990).

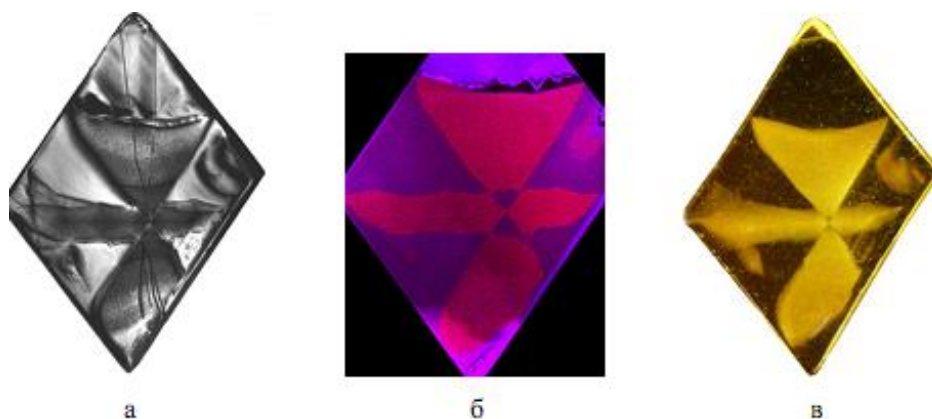


Рисунок 1.19 – Пример (Титков, 2018) секториального кристалла, срез по (110): *а*) рентгеновская топограмма по рефлексу ($\underline{111}$); *б*) изображение КЛ через красный светофильтр, *в*) ФЛ топограмма

Очевидно, что при росте такие индивиды (Рисунок 1.18 и Рис 1.19) имели типичную «mixed-habit» форму, но на последней стадии роста произошло переограничение с образованием октаэдрического кристалла, а сразу после формирования сингулярных граней $\{111\}$ рост кристалла прекратился. Среди кристаллов из месторождений ЯАП очень мало образцов, которые в морфологическом отношении соответствуют категории «mixed-habit», но во внутреннем строении многих кристаллов отмечается одновременное развитие пирамид $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$. Эффект переограничения на завершающей стадии роста является распространенным явлением в природном алмазе, как и в других минералах (Страшненко, 2019). Его описание и интерпретация сводятся обычно к применению терминов «выклинивание» (по Леммлейну, 1973), или «границ торможения», которые не раскрывают сущность явления. Для понимания богатства морфологии природных кристаллов алмаза требуется дополнительное изучение этого эффекта.

Зональность есть фундаментальное свойство кристаллов, они регистрируются в большинстве индивидов (Леммлейн, 1973). Иногда встречаются кристаллы с многократным чередованием этапов тангенциального $\{111\}$ и нормального $\langle 100 \rangle$ роста (Рисунок 1.20)

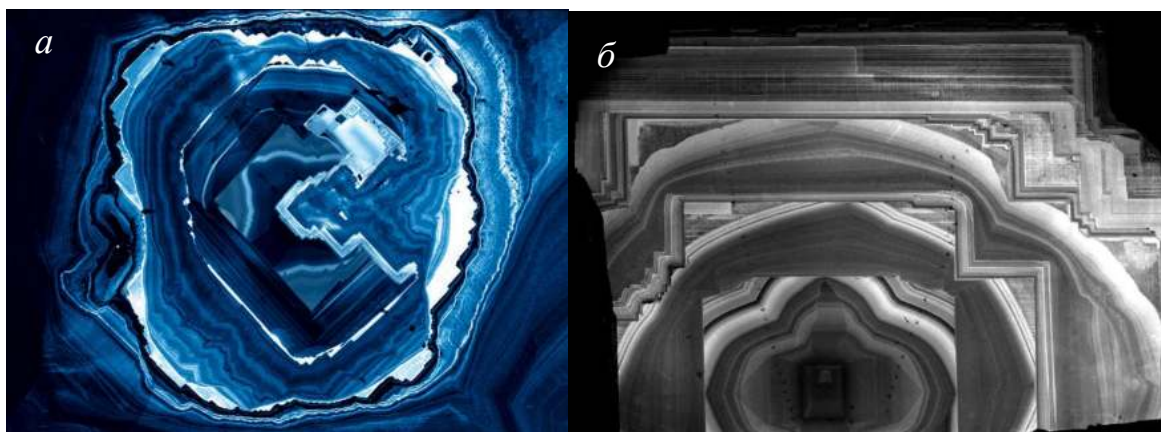


Рисунок 1.20 – Примеры внутреннего строения (КЛ пластин) кристаллов с многократным чередованием этапов тангенциального и нормально роста: *а)* кристалла из россыпей района Гуаниямо, Венесуэла (ARC Centre ...); *б)* из трубки Булфонтейн (CL image...)

Появляется зональность вследствие изменения условий роста: состава среды, температуры, давления, осциллярного захвата примеси (Boyd, 1987; Wright 2003). Исключением являются безазотные кристаллы алмаза типа Па, в которых нет контрастной зональности, выявляемой методами КЛ, ФЛ, ИКС. Образование кристаллов типа Па происходило в специфических условиях, на что указывает состав включений (Korolev et al., 2018). Часто в кристаллах алмаза встречаются зональные неоднородности, свидетельствующие о дискретности роста, чередовании этапов роста и растворения. В алмазе зональные неоднородности связаны не только с изменением условий роста, но и с разной термической историей последовательных зон: центральные области подвергались более длительному естественному отжигу, чем периферийные зоны. Таким образом, постростовые процессы, как результат длительного роста, ведут к появлению дополнительных неоднородностей.

1.3.2 Постростовые неоднородности

На ростовые секторы и зоны накладываются неоднородности, индуцированные пластической деформацией (ПД) и облучением. ПД разделяется на два основных типа: механическое двойникование (МД) и трансляционное

(дислокационное) скольжение. Так же выделяются высокотемпературные механизмы ПД: дислокационная ползучесть и диффузионное течение, ротационная пластичность. Таким образом, особенности механизма пластической деформации определяются температурой. При объемной перестройке структуры и при движении дислокаций возникают различные новые ДКС, которые исследованы в ряде работ (Howell et al., 2012₃; Титков, 2018; Hainschwang et al., 2020). Возникающие при ПД неоднородности, как и ростовые неоднородности (как элементы поликристалличности), исследуются и визуализируются различными методами: классической дифрактометрией XRD, рентгенодифракционной топографией XRDT (Agrosi et al., 2013), дифракцией обратнорассеянных электронов EBSD.

При анализе распределения КЛ по пластинам кристаллов алмаза можно наблюдать много интересных эффектов: люминесценция зон, образовавшихся при возобновлении роста после частичного растворения кристалла, часто слабая (Gaillou et al., 2012; Зедгенизов и др., 2019); плоскости скольжения, пересекающие весь кристалл имеют прерывистый характер – они местами очень слабо контрастны (Hanley et al., 1977; Zezin et al., 1992); по отдельным локальным участкам цвет и спектры КЛ могут кардинально отличаться (Zezin et al., 1992). Очевидно, что многие из этих эффекты взаимосвязаны – возобновление роста происходит с изменением примесного и дефектного состава, и при постростовой пластической деформации образуются производные ДКС, дополнительно проявляющие или контрастирующие ростовые неоднородности.

Радиационно-наведенные неоднородности выражаются в пятнах пигментации зеленого или коричневого цвета в приповерхностных слоях кристаллов (Орлов, 1984). Окраска в этом случае вызвана основными радиационными дефектами – нейтральной и отрицательно заряженной вакансией *GR1* и *ND1*, азотно-вакансионными центрами *H3* и *H4* (Nasdala et al., 2005).

1.3.3 Общие закономерности распределения дефектно-примесного состава по объему кристаллов

Распределение дефектно-примесного состава по объему кристаллов изучается и визуализируется различными методами, в основном оптической микроскопией, ФЛ и КЛ, оптическим поглощением и ИКС. В большинстве случаев исследования зональности природных алмазов типа Ia (Milledge et al. 1995; Mendelssohn et al., 1991; Taylor et al. 1995; Bulanova et al., 2002, 2003; Chinn et al., 2003; Appleyard et al., 2004; Kaminsky et al., 2004; Kohn et al., 2016) выявляется логичная закономерность: в центре больше относительная концентрация дефектов $B1$ (N_{BS}), к краю она снижается при возрастании доли азота в форме A -дефектов (Рисунок 1.21). Общая закономерность в распределении концентрации азота в объеме кристаллов отсутствует, о закономерности в распределении амплитуды полосы 3107 см^{-1} не сообщалось. В кристаллах с оболочкой, в периферийной части не регистрируются дефекты $B1$, но в большинстве случаев регистрируются C -дефекты. Иногда кристаллы с оболочкой бесцветные, в них C -дефекты методом ИКС не выявляются, концентрация азота в оболочке всегда выше 700 ppm.

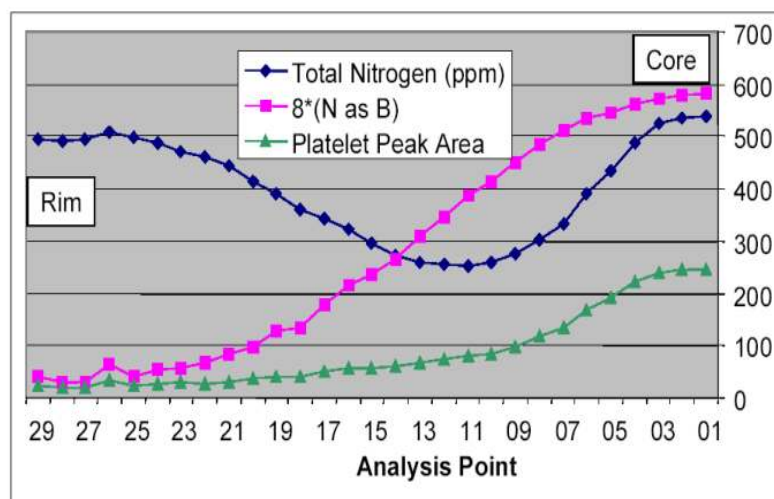


Рисунок 1.21 – Изменение общей концентрации азота, степени агрегации и интегрального коэффициента поглощения полосы $B2$ в объеме кристалла алмаза из кимберлитовой трубки Премьер (Chinn et al., 2003)

Анализ распределения азотных дефектов в объеме кристаллов основан на интерполяции полученных за несколько часов экспериментальных результатов (Evans et al., 1982), на сроки в миллиарды лет. В основе этого подхода лежат данные о температуре образования алмазов, определяемой по включениям (Буланова и др., 1993; Pearson et al., 1999), или о длительности их пребывания в верхней мантии исходя из геологических предпосылок (Mendelsohn et al., 1995, Taylor et al., 1990). При таком представлении уменьшение температуры гипотетического отжига всего на 10-20 К эквивалентно изменению его длительности на 1-2 Ga (Appleyard et al., 2004).

Сложность интерпретации возникает при исследовании распределения азотных дефектов в объеме образцов. В образце из работы (Chinn et al., 2003) концентрация азота в центре и на периферии составляет 500 ppm, а степень агрегации снижается от 80 до 5 % (Рисунок 1.21). Из предположения длительности отжига центральной области 3 млрд лет, согласно данным работ (Taylor et al., 1990; Mendelsohn et al., 1995₁) получается температура отжига 1510 К (для 1 млрд. лет – 1545 К, для 1 тыс. лет. – 2100 К). При этой температуре степень агрегации 5 % достигается за 45 млн лет. Следовательно, по приведенной выше интерпретации этот кристалл рос около 2,95 млрд. лет. Минимальная температура для отжига в течение 3 млрд. лет до степени агрегации 5% составляет 1400 К. Таким образом, алмазы с зональным распределением степени агрегации по объему претерпевают сложную динамику отжига, и представление результатов таких исследований на диаграмме, приведенной на рисунке 1.23, означает непрерывный рост кристаллов в течение нескольких миллиардов лет. Однако такая длительность противоречит данным о реальной скорости роста. Отбор для таких исследований однородных образцов (Mendelsohn et al., 1995₁) не решает указанных противоречий, но приводит к их игнорированию.

В работе (Kohn et al., 2018) применен анализ двухстадийного естественного отжига. Такой подход более адекватен для температурно-временных

реконструкций, однако не позволяет анализировать реальные распределения азотных ДКС, аналогичные показанному на рисунке 1.21.

1.4 Сравнение физических характеристик алмаза из разных объектов

Специфика алмаза как валютной ценности и географическое разделение центров алмазодобычи (Якутия) и научных центров (Новосибирск, Москва, Санкт-Петербург) долгое время ограничивали возможность его массовых исследований для практических алмазопроисловых работ. В последние 20 лет внедрение новой компактной высокопроизводительной аппаратуры, в частности, ИК-Фурье спектрометров, а также упрощение оборота технического алмаза дало возможность исследовать крупные выборки кристаллов, и получать представительные объемы точных и достоверных результатов. Поэтому существует острая необходимость разработки новых подходов к анализу и интерпретации получаемых при массовых оптико-спектроскопических исследованиях результатов и более глубокого понимания происходивших в кристаллах алмаза процессов.

Исследование физических свойств алмаза для геологопоисковых целей впервые провели Е.В. Соболев и С.В. Ленская (Соболев и др., 1965), установив распределение азота в форме дефектов A в кристаллах из кимберлитовой трубки Мир по результатам исследования спектров поглощения в УФ диапазоне. Сопоставление алмаза из различных месторождений проводится именно для выборок, так как в каждом месторождении присутствуют кристаллы с совершенно различными характеристиками, а сами кристаллы зональны. Соответственно, по одному кристаллу в большинстве случаев невозможно утверждать что-либо о характеристике всех других кристаллов этого месторождения. Эти работы были продолжены Биленко (1979, 1982); Коптилем (1980), установившими, что кристаллы из разных коренных месторождений, россыпей, низкоалмазоносных кимберлитовых трубок различаются по

распределению в них азота. Алмаз Мало-Ботуобинского района имеет более высокую концентрацию азота в форме *A*-дефектов, чем алмаз Далдыно-Алакитского района. Статистические распределения кристаллов по содержанию в них дефектов как одну из характеристик месторождения использовали (Клюев и др., 1979₂, 1980; Соболев и др., 1973). Одна из первых работ, в которой отражены особенности распределения концентрации азота по выборкам (Kaminsky et al., 2001₁), содержит свод данных по месторождениям различных регионов (Рис 1.22). Результаты более детальных исследований крупных выборок алмазов из коренных месторождений Якутской алмазоносной провинции (ЯАП) приведены в работах (Богуш и др., 2003; Богуш, 2004). Как видно из рисунка 1.22, распределения выборок алмазов по концентрации азота в форме *A*-дефектов часто бимодальны.

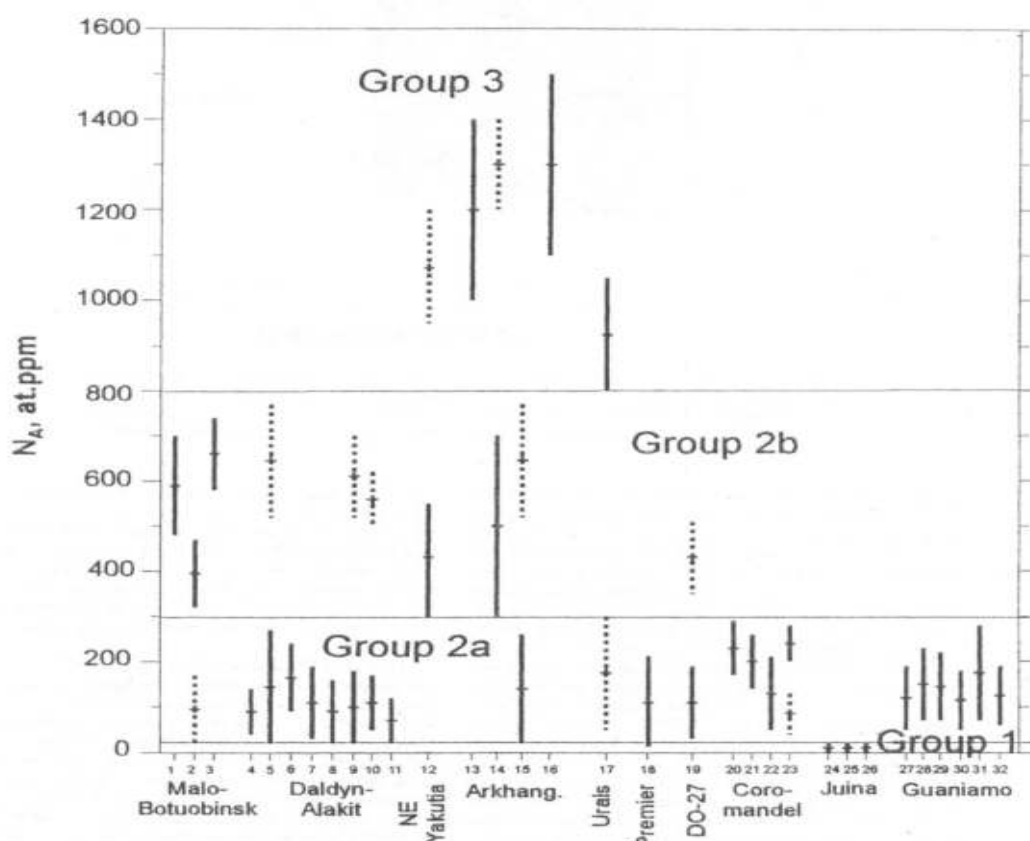


Рисунок 1.22 – Диапазоны содержания азота в форме *A*-дефектов в выборках кристаллов алмаза из месторождений различных регионов. Диапазон от -35% до $+35\%$ среднего значения, сплошная линия – главный максимум, пунктирная линия – второстепенный максимум (Kaminsky et al., 2001₁).

Бимодальность в распределении концентрации *A*-дефектов приводит к бимодальности распределений по другим параметрам — концентрации дефектов *B1* и *B2*. Соответственно, такие выборки некорректно описывать средними значениями, и необходимо развивать новые подходы для их сравнения.

К.П. Аргунов провел типизацию алмаза кимберлитовых трубок и россыпных проявлений на территории Сибирской платформы и выявил их прогнозно-поисковые типоморфные особенности (Аргунов, 1996), показал региональные различия алмаза Сибирской и Восточно-Европейской платформ. В.В. Бескрованов (2000) развил онтогенический подход, который объединяет физические и минералогические методы. Исследование внутреннего строения пластин алмазов по поглощению в УФ, ИК диапазоне, ФЛ, оптической анизотропии позволило на качественном уровне выявить общие закономерности эволюции кристаллов алмаза. Люминесцентный аспект онтогенических исследований был доработан В.П. Мироновым для определения внутреннего строения кристаллов при возбуждении ФЛ плоским лазерным лучом (Миронов, 1993). Этот подход позволил проводить томографию необработанных образцов. В такой форме метод нашел применение в практике алмазопроисковых работ для выявления изменения форм роста и распределения дефектов по объему необработанных кристаллов, что позволяет частично восстановить индивидуальную историю их образования. Изучение неоднородностей ФЛ позволило В.В. Бескрованову, В.П. Миронову и другим исследователям выявить специфичность сложного внутреннего строения кристаллов для отдельных кимберлитовых трубок (Миронов, 1993; Бескрованов, 2000). В такого рода исследованиях особенно существенна роль взаимодействия дефектов, приводящего к тушению люминесценции и провоцирующего неверную генетическую интерпретацию. В некоторых работах, наряду с изучением набора ДКС, определяется изотопный состав углерода и анализируются включения (Davies et al., 1999; Laiginhas, 2008), однако эти виды анализа предполагают разрушение изучаемых кристаллов.

В последующие годы в качестве дополнительных признаков алмаза разных месторождений были использованы усредненные содержания концентрации N_3VN , центров $B1$, $B2$, параметра N_{BS} , однако количество образцов из каждого источника в этих работах было ограничено (Harte et al., 1999; Хачатрян, 2003₁). Многочисленными исследованиями установлено, что алмаз различных алмазоносных провинций существенно отличается по N_{BS} и N_{tot} . (Рисунок 1.23). Так, среди кристаллов из кимберлитовых трубок Южной Африки велика доля низкоазотных образцов, в месторождениях Якутии чаще встречаются высокоазотные кристаллы с низким N_{BS} (Kaminsky et al., 2001₁), а в австралийском месторождении Аргайл преобладают среднеазотные кристаллы с высоким N_{BS} (Taylor et al., 1990). В алмазе некоторых объектов из провинции Жуина, Бразилия практически не обнаруживаются дефекты A и $B2$ (Kaminsky et al., 2001₁). По-видимому, первые полностью трансформировались в дефекты $B1$, а вторые разрушились в результате высокотемпературного отжига.

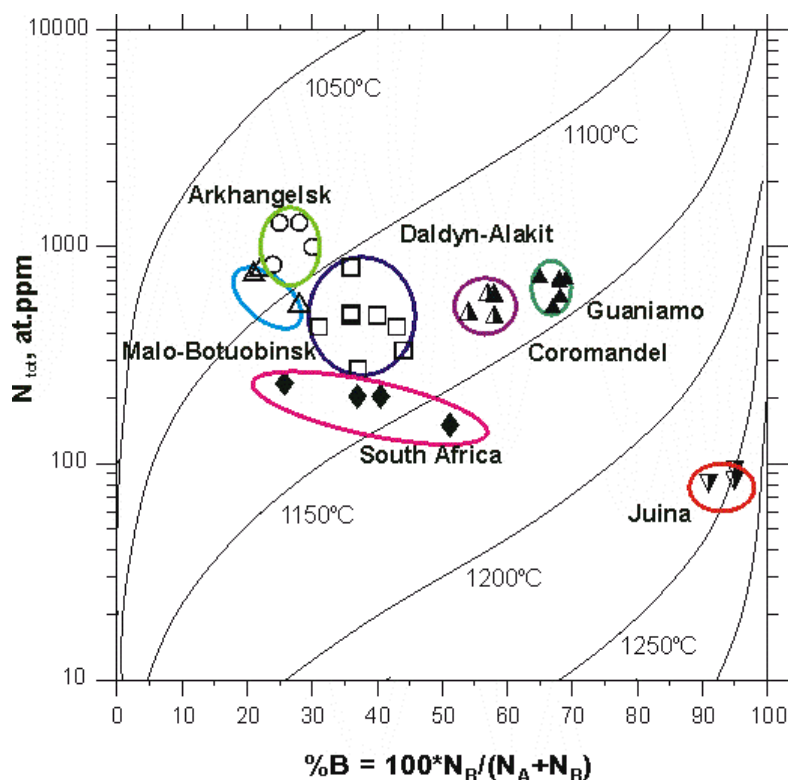


Рисунок 1.23 – Средние значения концентрации и степени агрегации азота в алмазе месторождений различных регионов, диапазоны равновесных температур отжига для 3 Ga (Хачатрян, 2003₁). Каждая точка соответствует месторождению

Как видно из рисунка 1.23, выборки алмазов из различных алмазоносных провинций сильно отличаются, меньше отличаются выборки из близлежащих алмазоносных полей и минимальны отличия между месторождениями одного кимберлитового поля. Выборки кристаллов месторождений из различных регионов существенно отличаются не только по N_{BS} , но и по a_{B2} , как установлено в работе (Хачатрян, 2003₂) и показано на рисунке 1.24. Примечательно, что нет существенной разницы в представлении результатов на диаграмме типа (Рисунок 1.23) при замене общей концентрации азота на коэффициент поглощения полосы $B2$. Очевидно, эти параметры взаимосвязаны: величина коэффициента поглощения полосы $B2$ при прочих равных условиях, пропорциональна общей концентрации азота.

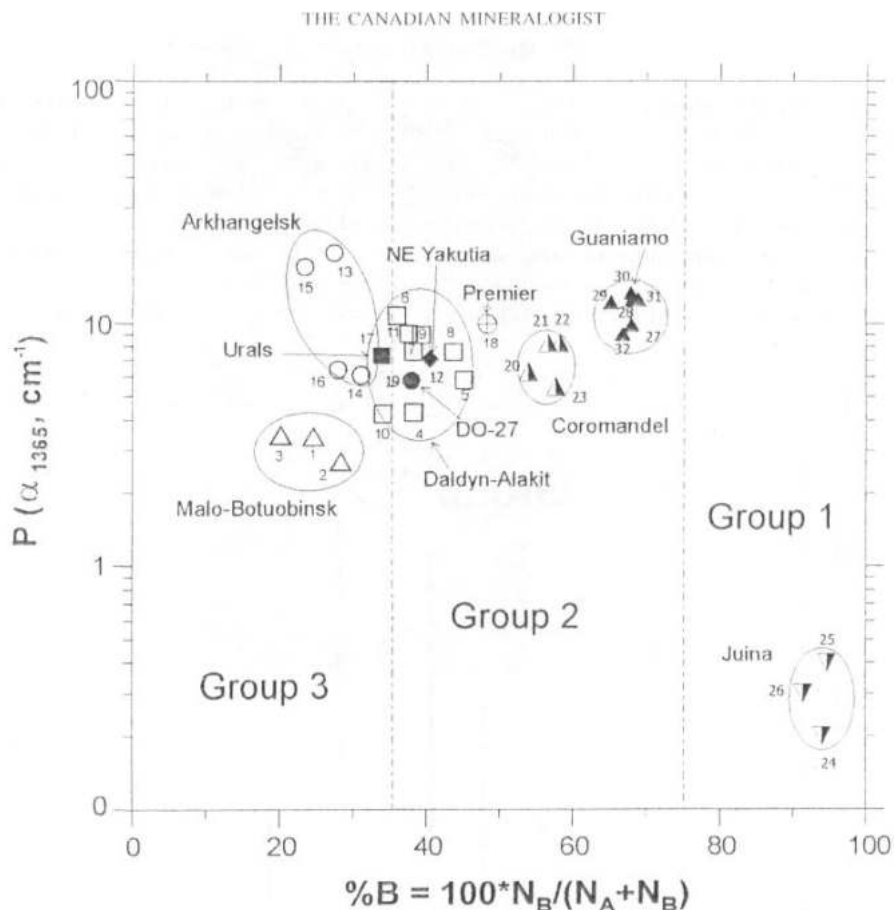


Рисунок 1.24 – Средние значения коэффициента поглощения полосы $B2$ и степени агрегации азота в алмазе месторождений различных регионов (Kaminsky et al., 2001₁). Каждая точка соответствует месторождению

В работе Богуш (2003) предложена методика сопоставления алмаза из разных источников по распределениям сразу трех и более параметров – N_A , N_B , a_{B2} в выборках от нескольких сотен до тысячи образцов (Рисунок 1.25). Методика позволяет наиболее полно описывать выборку кристаллов по данным критериям, и определять вероятность принадлежности одного кристалла к тому или иному месторождению (Богуш и др., 2004₁). Многомерные модели, аппроксимирующие плотность распределения вероятности нахождения алмазов отдельных месторождений в пространстве концентраций ДКС A , $B1$ и $B2$, позволяют устанавливать содержания кристаллов с определенным соотношением дефектов, и являются идентификационными моделями алмазов данного источника (Богуш и др., 2004₁).

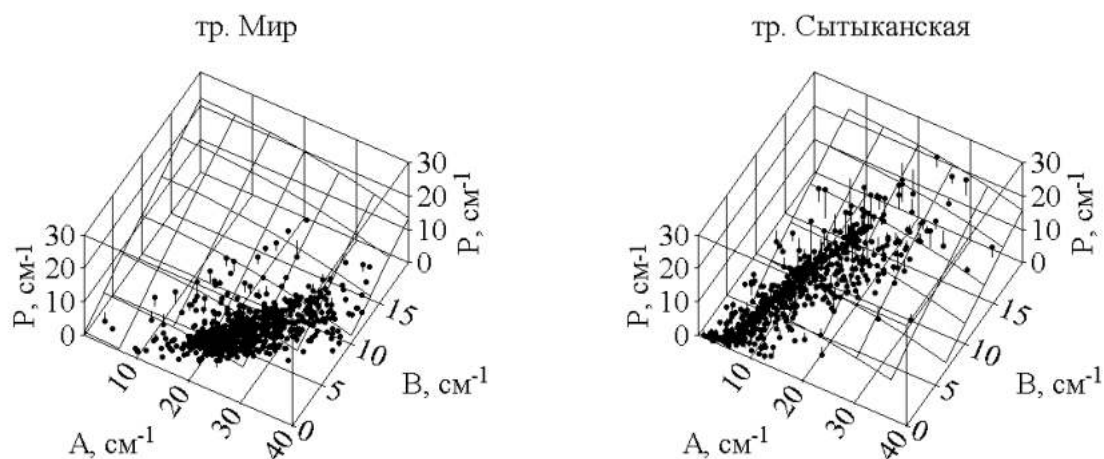


Рисунок 1.25 – Расположение алмаза из трубок Мир ($n=600$) и Сытыканская ($n=600$) на трехмерной диаграмме в координатах коэффициентов поглощения полос поглощения дефектов A , $B1$, $B2$ (P) (Богуш и др., 2004₁)

Увеличение числа одновременно анализируемых параметров повышает возможности выявления отличий разнородных объектов. Однако, особенностью такого способа представления результатов является отсутствие наглядности и сложность одновременного сравнения нескольких выборок. Описательный характер моделей не предусматривает пока дальнейшей генетической или минералогической интерпретации данных (Богуш и др., 2004₁).

Позднейший по времени подход для представления и анализа термической истории кристаллов предложен С.В. Софронеевым (2015, 2018). Этот подход заключается в анализе интегральной величины $k \times t$ (1.11):

$$k \times t = ((N_A)^{1-n} - (N_A + N_B / 2)^{1-n}) / (n-1) \quad (1.11)$$

где n – порядок реакции. По параметру ($k \times t$) анализируются выборки для сравнения разных алмазоносных объектов. Проводится восстановление термической истории кристаллов по анализу распределения параметра ($k \times t$) в объеме отдельных кристаллов. Безусловно, для восстановления термической истории такой подход более плодотворен, чем анализ на диаграмме Тэйлора, которая исходит из одновременности отжига. Однако анализируемый параметр $k \times t$ симметричен к изменениям модельного времени или температуры, одна из этих величин должна быть определена на основании иных данных.

На начало исследования, в опубликованных материалах не было данных об использовании в качестве возможного типоморфного признака ν_{B2} . Отчасти вызвано это тем, что использовавшиеся ранее сканирующие ИК спектрометры не позволяли при достаточной производительности проводить регистрацию спектров с необходимым высоким спектральным разрешением. Если кинетика образования ДКС $B2$ определяется законами распада твердого раствора, то их размер является очень чувствительным, но до сих пор не исследованным индикатором условий и эволюции среды алмазообразования и весьма специфичным типоморфным признаком при сравнении алмазов из различных источников.

1.5 Выводы к главе 1

Обобщение и анализ литературных данных по природе и трансформации азотных дефектов, по взаимосвязи различных характеристик в природных алмазах, позволяют сделать следующие выводы:

Каждая стадия трансформации азотных ДКС в ряду $C \rightarrow A \rightarrow B1$ имеет несколько альтернативных механизмов. Доминирование конкретного механизма

зависит от температуры, давления, концентрации ДКС. Кинетика трансформации азотных ОАЦ существенно изменяется присутствием других примесных и собственных ДКС, распределенных неравномерно по пирамидам роста. Определенные в лабораторных условиях ($T > 2000$ °С) кинетические параметры могут не соответствовать процессам, протекающим в природе при меньшей температуре ($T < 1400$ °С) по другому механизму.

Закономерности образования центров $B2$, их количественная взаимосвязь с дефектами A и $B1$ не исследованы. Отсутствие пропорциональности между коэффициентами поглощения полос $B1$ и $B2$ в литературных источниках объясняется разрушением центров $B2$, возможность незаконченности их формирования не рассматривалась. Для выявления причины нарушения пропорциональности между концентрациями центров $B1$ и $B2$, особенностей их образования и трансформации следует провести исследование распределения оптико-спектроскопических характеристик по сечению кристаллов.

Общие известные закономерности распределения ОАЦ в объеме кристаллов алмаза заключаются в следующем: 1) доля азота в форме $B1$ -дефектов снижается, а в форме A растет от центра к периферии кристаллов; 2) на периферии некоторых кристаллов в «оболочке» регистрируются C -дефекты; 3) закономерность в распределении по объему кристаллов концентрации азота, полосы 3107 см⁻¹ не выявляется. Предложенные модели трансформации ДКС не позволяют определять температуру роста кристаллов, оценивать ее изменение при росте кристаллов. Отсутствуют научные и методические основы для независимой оценки температуры и длительности естественного отжига по анализу распределения ДКС в кристаллах.

Трансформация азотных, водородных и никелевых центров происходит при их сложном и многоэтапном взаимодействии. При изучении кинетики и механизмов трансформации ДКС необходимо учитывать все имеющиеся в кристалле примесные и собственные ДКС.

Систематизация образования ДКС в алмазе на разных стадиях кристаллогенезиса и постростовой истории кристаллов не проводилась. Для

понимания взаимоотношения различных ДКС, особенностей их трансформации в природных процессах и при НРНТ обработке необходимо учитывать ростовую и термическую историю кристаллов, их внутреннее строение и примесный состав. Закономерности трансформации ДКС алмаза в природных процессах необходимо подтверждать или изучать на природных объектах.

Среднее по выборке кристаллов значение концентрации азота и его доли в форме *B1* отличаются в различных месторождениях. Необходимо исследовать возможность использования характеристик центров *B2* в природном алмазе как генетических индикаторов алмазообразования и провести их сравнение в алмазе из различных объектов.

ГЛАВА 2 АППАРАТУРА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Базовыми методами исследования были ИК спектроскопия поглощения и ФЛ спектроскопия. Применение ИКС позволяет определять концентрации азотных ДКС, коэффициенты поглощения различных собственных, примесных, примесно-вакансионных ОАЦ. ФЛ спектроскопия выявляет ОАЦ на качественном уровне, но номенклатура активных в ФЛ центров и предел их обнаружения выше, чем активных в ИКС. Оснащенные микроскопами спектрометры позволяют изучать неоднородности с локальностью до 10 мкм в случае ИКС и 1-2 мкм для ФЛ. На отдельных образцах регистрировались спектры поглощения в БИК, ВО, УФ диапазонах. На некоторых образцах применялись методы картирования EBSD, монохромная и цветная КЛ, спектроскопия КЛ. Изложенные в главе материалы опубликованы в статьях (Васильев, 2011₂, 2012, 2017₁, 2017₂, 2019; Васильев и др., 2004₄, 2013, 2017₂; Макаровский и др., 2001) и в тезисах конференций (Васильев, 2001; Васильев и др., 2001, 2004₂, 2007, 2007₁, 2019₁; Kudriavtsev et al., 2019).

2.1 Образцы и пробоподготовка

В работе приведены результаты исследования алмаза из месторождений ЯАП: кимберлитовых трубок Удачная, Айхал, Интернациональная, Мир, Дачная, Ботубинская, Нюрбинская, Комсомольская, Сытыканская, Краснопресненская, Заполярная, россыпей Анабаро-Оленекского междуречья, Мало-Ботубинского и Далдыно-Алакитского районов; из кимберлитовых трубок ААП: Архангельская, Карпинского-I, Снегурочка; из аллювиальных россыпей Красновишерского, Александровского и Горнозаводского района, месторождения «Ефимовское», россыпи Ичетью Среднего Тимана и некоторых алмазоносных объектов Бразилии, исследован импактный алмаз (якутит) Попигайской астроблемы, Эбеляхских россыпей. Внутренние неоднородности и спектроскопические

особенности синтетических алмазов исследованы на примере продукции ОАО «NDT».

Из части образцов были изготовлены плоско-параллельные пластины толщиной 0,4-1 мм в ОАО «NDT». Из нескольких образцов были изготовлены клиновидные образцы с утонением до 10 мкм, что позволило выйти на дифракционный предел локальности при исследовании в ИК диапазоне. Исследованы пластины, выпиленные из кристаллов месторождений Мир, Удачная, Айхал, Ботубинская, россыпей Анабара, Тимана, Урала, Бразилии, месторождения им. М.В. Ломоносова. При шлифовке кристаллов на гранильных кругах происходит их кратковременный нагрев до температуры выше 600 °С, и отжигаются некоторые собственные ДКС радиационного происхождения – вакансии и межузельные атомы. Каких-либо изменений в концентрации основных азотных дефектов при такой обработке не происходит. В случае изготовления пластин лазерной резкой с последующей полировкой, кристаллы не нагреваются выше 400 °С. При такой обработке концентрация вакансий не меняется, но начинается отжиг некоторых дефектов с межузельными атомами углерода. Лазерная резка кристаллов позволяет получать и изучать пластинки из незакономерных сростков и поликристаллов, которые с трудом поддаются шлифованию на ограночном диске

Для проведения картирования EBSD в некоторых случаях поверхность изучаемых пластин подвергалась ионной (Ar⁺) полировке на установке SEMPrep2 (Technoorg Linda) в различных режимах. Методические работы показали, что для картирования алмаза со стандартной ювелирной полировкой дополнительная обработка поверхности в большинстве случаев не требуется. Исследования КЛ проводились с напылением золота или углерода в стандартных режимах.

2.2 ИК-Фурье спектроскопия

Методические основы применения ИКС для исследования алмазов разработаны в большом числе работ (Клюев, 1983; Бокий и др., 1986; Boyd et

al., 1994, 1995; Davies, 1981; Хачатрян, 2003₂; Speich et al., 2018). Ниже рассмотрены некоторые аспекты регистрации и обработки спектров, которые напрямую связаны с достоверностью получаемых результатов и должны учитываться при проведении локальных исследований и при анализе литературных данных.

2.2.1 Расчет концентраций

Спектры ИК поглощения регистрировались на Фурье спектрометрах VERTEX-70 (Bruker) с микроскопами Hyperion1000, Hyperion2000, на спектрометре ФСМ1201 (НПО Мониторинг) с микроскопом при комнатной температуре. Собственное двухфононное поглощение в диапазоне 1500-3500 см⁻¹, использовалось как внутренний стандарт для вычисления толщины образцов d_a , учета отражения, преломления и рассеяния (Бокий и др., 1986). Параметрами внутреннего стандарта были выбраны средние значения коэффициентов поглощения на частотах 1973 см⁻¹ и 2500 см⁻¹: $\alpha_{1973} = 12,5 (\pm 0,2)$ см⁻¹, $\alpha_{2500} = 4,9 (\pm 0,1)$ см⁻¹. При изучении импактного алмаза обнаружено искажение спектров в области собственного поглощения, выражаемое в сглаженном характере максимумов при 1973, 2500 см⁻¹. Однако общий характер спектра в двух- и трехфононной области остается неизменным. Спектр поглощения алмаза в однофононной области представляет суперпозицию спектров, индуцируемых отдельными дефектами и подчиняется правилу аддитивности (2.1):

$$\alpha_\lambda = \sum k_i(\lambda) \alpha^i \quad (2.1)$$

где α_λ - регистрируемый коэффициент поглощения на длине волны λ ; $k_i(\lambda)$ – коэффициент, учитывающий форму спектра i -дефекта; α^i - коэффициент поглощения, пропорциональный концентрации i -дефекта. На основе такого подхода Ключев (1983) предложил следующие уравнения расчета коэффициентов поглощения систем A и BI (2.2, 2.3):

$$\alpha_{1282}^A = 1,2(\alpha_{1282} - 0,41\alpha_{1175})^i \quad (2.2)$$

$$\alpha_{1175}^{B1} = 1,2(\alpha_{1175} - 0,42\alpha_{1282}) \quad (2.3)$$

возможно использование соотношений коэффициентов поглощения на 1010 см^{-1} и 1100 см^{-1} (2.4, 2.5):

$$\alpha_{1282}^A = 8,3(\alpha_{1100} - 1,25\alpha_{1010}) \quad (2.4)$$

$$\alpha_{1175}^{B1} = 3,5(\alpha_{1010} - 0,114\alpha_{1100}) \quad (2.5)$$

где α_{1282}^A – коэффициент поглощения полосы *A*-дефектов в максимуме ($\nu = 1282 \text{ см}^{-1}$); α_{1175}^{B1} – соответствующее значение для дефектов *B1* ($\nu = 1175 \text{ см}^{-1}$). Связь между коэффициентами поглощения и концентрацией азота в форме ДКС *A* (N_A) и *B1* (N_{B1}) известна (Boyd et al., 1994, 1995) (2.6, 2.7):

$$N_A = 16,5 \alpha_{1282}^A, \text{ ppm} \quad (2.6)$$

$$N_{B1} = 79 \alpha_{1175}^{B1}, \text{ ppm} \quad (2.7)$$

При регистрации в спектрах полосы *C*-дефектов алгоритм вычисления их концентрации такой же (2.8):

$$N_C = 25 \alpha_{1135}^C, \text{ ppm} \quad (2.8)$$

В спектрах поглощения кристаллов с дефектами *B2* выделяется полоса поглощения *D* в диапазоне 1050–1335 см^{-1} (Рисунок 2.1) со слабо выраженными максимумами при 1090 и 1325 см^{-1} , пропорциональная по интенсивности коэффициенту поглощения *B2*. Коэффициент корреляции между коэффициентами поглощения полос *D* и *B2* составил 0,96, что позволяет ассоциировать данную полосу с дефектом *B2* и соответствует литературным данным (Woods, 1986).

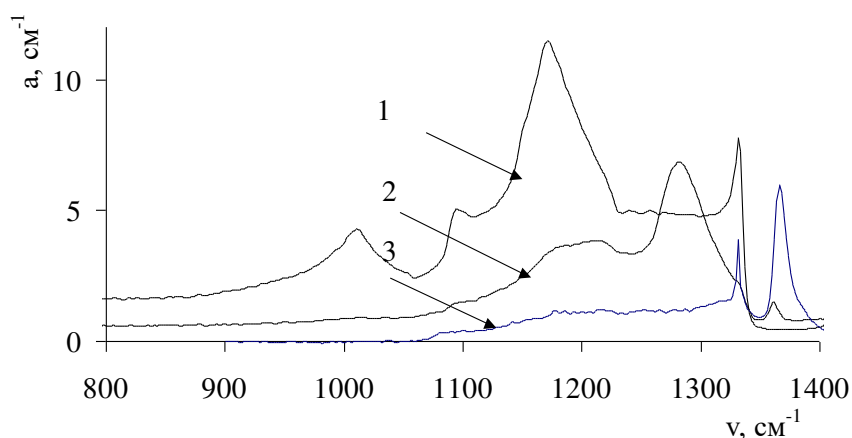


Рисунок 2.1 – Системы поглощения *B1*(1), *A* (2), *D* и *B2* (3)

Амплитуда полосы D достигает 15-20 % полосы $B2$, поэтому она может существенно исказить вычисляемые значения N_{tot} и N_{B1} . Для компенсации вклада полосы D измеряемые значения α_{1282} и α_{1175} надо уменьшать на 0,2 a_{B2} .

Обработка спектров позволила уточнить коэффициенты в уравнениях (2.2–2.4) (2.9 – 2.12):

$$\alpha_{1282}^A = 1,21(\alpha_{1282} - 0,41\alpha_{1175}) \quad (2.9)$$

$$\alpha_{1175}^{B1} = 1,21(\alpha_{1175} - 0,43\alpha_{1282}) \quad (2.10)$$

Если оптическая плотность кристаллов в диапазоне 1150-1300 см^{-1} превышает 4,5, то используются следующие соотношения:

$$\alpha_{1282}^A = 7,14(\alpha_{1100} - 1,2\alpha_{1010}) \quad (2.11)$$

$$\alpha_{1175}^{B1} = 2,91\alpha_{1010} \quad (2.12)$$

Уравнения (2.9) и (2.10) совпадают с приведенными в (Клюев, 1983; Бокий и др., 1986), уравнения (2.11), (2.12) отличаются вследствие отсутствия вклада A -дефектов в поглощение на частоте 1010 см^{-1} .

Обработка спектров и расчет концентраций проводились с использованием различных программ (И. Макаровский, 2002; О. Ковальчук, 2007, L. Speich, 2018) позволяющих:

- пересчитывать спектр оптической плотности в спектр коэффициентов поглощения с использованием внутреннего стандарта;
- определять значения коэффициентов поглощения, соответствующих дефектам A , $B1$, $B2$ и N_3VN с учетом наложения полос, положение максимума полосы $B2$;
- производить расчет концентраций A , $B1$ дефектов, определять размеры $B2$ дефектов с использованием различных алгоритмов;

2.2.2 Некоторые методические аспекты регистрации спектров поглощения

При сравнении результатов разных лет, на спектрометрах разных типов, необходимо учитывать отличие в режимах регистрации. Этот учет важен при

анализе тонких линий, таких как 3107 см^{-1} и ее спутники, линии радиационно-наведенных дефектов, линии в спектрах с низкотемпературными *C*-дефектами. Особенности пересчета концентрации *C*-дефектов в спектрах, зарегистрированных с различным разрешением приведены в работе (Liggins, 2010). Спектры линии 3107 см^{-1} со спектральным разрешением $0,5$ и 1 см^{-1} отличаются по амплитуде менее чем на 4% (Рисунок 2.2 *a*), зарегистрированный с разрешением 2 см^{-1} имеет амплитуду на 14% меньше истинной. Поэтому, при сравнении амплитуды тонких полос поглощения с данными литературных источников, необходимо учитывать режимы регистрации или проводить коррекцию на аппаратную функцию спектрометра.

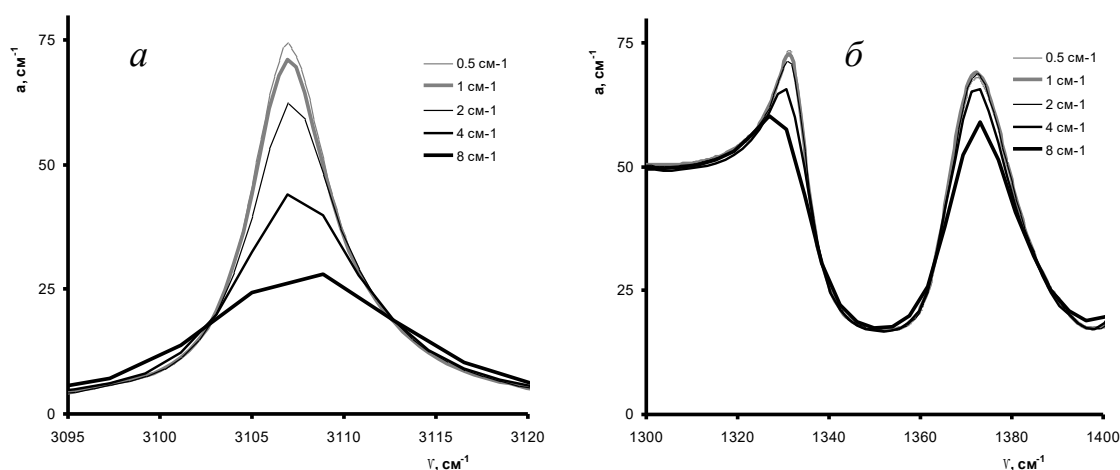


Рисунок 2.2 – Регистрируемый контур полос поглощения: 3107 см^{-1} (*a*); *B1* и *B2* (*б*) при разном спектральном разрешении (кристалл Ичб1)

При анализе широких полос поглощения *B1* и *B2*, разница между спектральным разрешением $0,5, 1, 2\text{ см}^{-1}$ не превышает 2% , но при разрешении 4 и 8 см^{-1} спектры искажаются существенно (Рисунок 2.2 *б*). Исходя из приведенных данных оптимальным разрешением, с учетом времени регистрации, является 2 см^{-1} . Для изучения формы тонких линий достаточно использовать разрешение 1 см^{-1} .

При исследовании неоднородностей в алмазах из-за конечной толщины пластины происходит перекрытие зон с разными характеристиками (Рисунок 2.3 *a*). Ширина переходной области всего на 14% меньше толщины пластины при ее ориентации (100) и не удастся выявить четких границ между зонами в

распределении дефектов. Для достижения минимального перекрытия зон, локальные измерения в кристаллах с зонами $\{111\}$ необходимо проводить на пластинах, представляющих сечение (110) (Рисунок 2.3 б), так как в этом случае границы между зонами не перекрываются. Резкий контраст при исследовании пластин (100) может наблюдаться только между соседними пирамидами роста граней октаэдра, так как эти границы лежат перпендикулярно наблюдаемому сечению. При изучении кристаллов с зональностью по $\{100\}$ оптимальным сечением будет (110) .

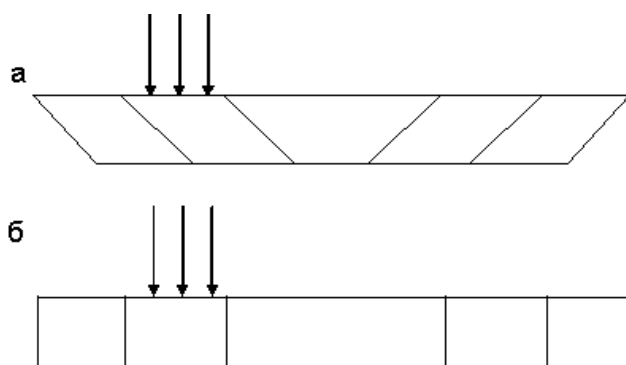


Рисунок 2.3 – Геометрия исследуемой области при изучении пластинок, выпиленных из октаэдрических кристаллов по сечению (100) (а) и (110) (б)

Помимо ориентации пластины, на локальность исследований влияет ее толщина. Угловая апертура стандартного для микроскопов Nuregion объектива 15х около 60° , соотношение диаметра пучка к толщине пластины около 0,5. При этих условиях локальность регистрации спектров с пластинок толщиной 0,5 мм составляет 0,25 мм (Рисунок 2.4).

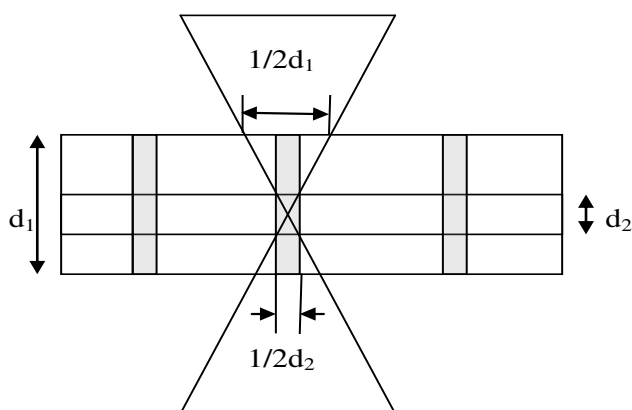


Рисунок 2.4 – Геометрия исследуемой области при различной толщине зонального образца.

Для изучения тонкой контрастной зональности с локальностью на дифракционном пределе (10-15 мкм) необходимо использовать препараты толщиной 30-40 мкм. Сложно изготовить свободно лежащие пластинки такой толщины и большой площади. Однако для профилирования кристаллов достаточно изготовить клиновидную пластинку со срезом по интересующему сечению. На таких клиновидных образцах можно добиться максимального латерального разрешения. В некоторых случаях пространственное разрешение можно увеличить за счет деконволюции профиля исходя из граничных условий и предельного пространственного разрешения. Интерференционные наложения при исследовании тонких пластин фильтруются через Фурье-преобразование.

2.3 Люминесцентная спектроскопия

Спектры ФЛ регистрировались при комнатной температуре и при 77К на спектрометре Horiba FL-3 с возбуждением Хе лампой мощностью 450 Вт, лазерами 405, 450, 630 нм; на спектрометре InVia (Renishaw) с лазерами 405, 450, 488, 787 нм при 77К и при комнатной температуре. Изучение концентрационного тушения ФЛ *N3* проводилось на оригинальном спектрометре с монохроматорами ДМР2 с возбуждением лазером ЛГИ-505 с длиной волны 337 нм, длительностью импульса 10 нс и частотой 100 Гц при комнатной температуре. Выбор азотного лазера обусловлен тем, что его рабочая длина волны попадает в диапазон спектра возбуждения системы *N3*.

Известно, что интенсивность ФЛ зависит от многих факторов, помимо геометрии образца и мощности накачки. Основные факторы, влияющие на интенсивность внутрицентровой люминесценции: концентрация центров ФЛ, концентрация центров тушения (Collins, 1992), совершенство кристаллической структуры, температура. При исследовании зональности ФЛ в кристаллах необходимо учитывать все эти факторы. На примере центров *N3* исследована зависимость влияния на интенсивность ФЛ концентрации дефектов *A*, *B1* и *B2*.

2.3.1 Тушение люминесценции центров N_3

Изучение концентрационного тушения ФЛ центров N_3 проводилось с возбуждением лазером ЛГИ-505. Высокое сечение КР в алмазе позволяет регистрировать линию КР на спектрометре с монохроматором ДМР2, но без определения полуширины и точного положения максимума. При возбуждении азотным лазером положение линии КР алмаза 352,8 нм. Для исследования был отобран 41 образец типа Ia октаэдрической формы размером 2 – 6 мм, с однородным внутренним строением при наблюдении ФЛ под биноклем. В проведенном исследовании внутренняя однородность алмазов являлась обязательным условием. Концентрация центров N_3 характеризовалась коэффициентом поглощения БФЛ 415,2 нм, k_{N_3} , в качестве фона определялся коэффициент поглощения при 425 нм. Типичные спектры поглощения алмазов с системой поглощения N_3 приведены на рисунке 2.5 а.

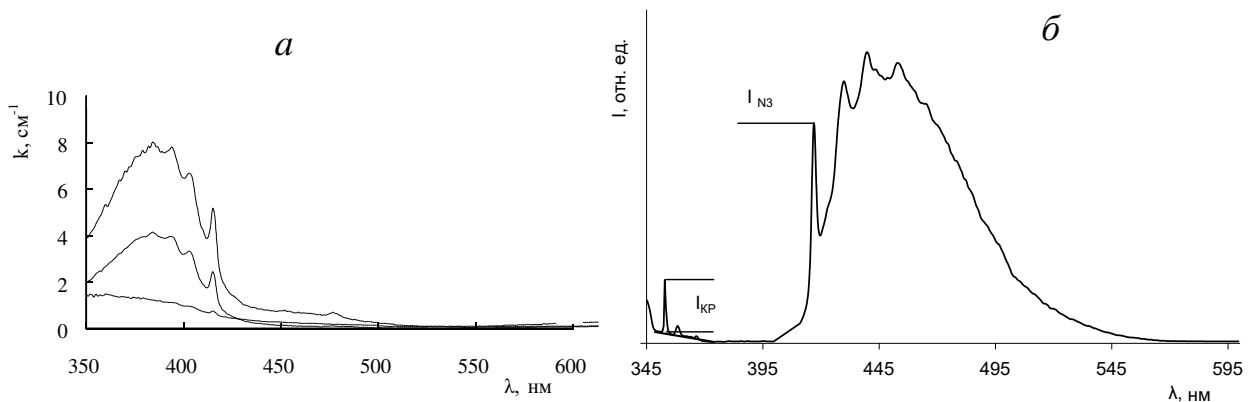


Рисунок 2.5 – Спектры с системой N_3 при 300К: а) поглощения; б) люминесценции с линией комбинационного рассеяния

Пример спектра ФЛ с линией КР приведен на рисунке 2.5 б. В связи с частой регистрацией в спектрах других систем интенсивность N_3 (I_{N_3}) определялась как разница максимума на 415 нм и сигнала на длине волны 395 нм, где ФЛ системы N_3 отсутствует. Реабсорбция и уширение не учитывались. Регистрируемый сигнал КР характеризовался пиковой интенсивностью. Величина

фона определялась как половина суммы интенсивностей в минимумах справа и слева от линии КР. Для проверки отсутствия нелинейных эффектов – вынужденного КР, насыщения поглощения центров N_3 , зарегистрированы спектры с линией КР при разной мощности лазера, что достигалось диафрагмированием лазерного пучка. Вследствие большой ширины аппаратной функции изменение интенсивности лазерной линии можно определять и на длинах волн более 338 нм. На рисунке 2.6 приведены зависимости интенсивности линии КР $I_{\text{КР}}$ и ФЛ I_{N_3} от интенсивности лазерной линии, измеряемой на длине волны 348 нм для трех кристаллов.

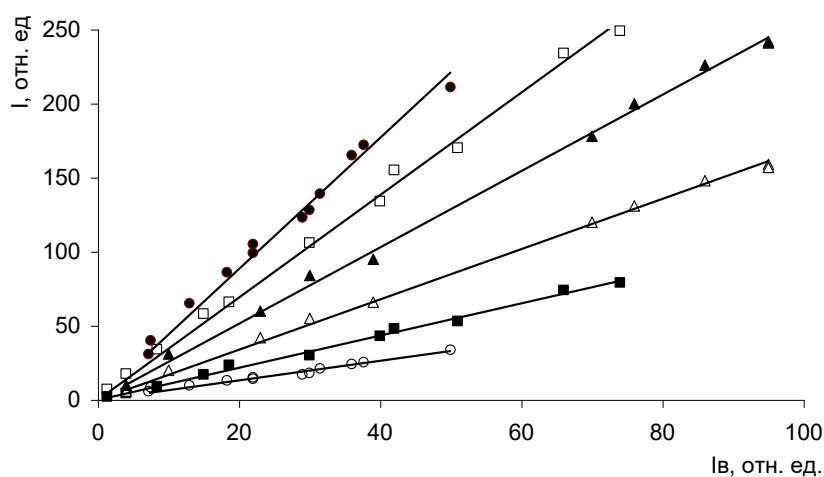


Рисунок 2.6 – Зависимости интенсивности линии КР (черные значки) и интенсивности ФЛ системы N_3 (белые значки) от интенсивности возбуждающего излучения ($\lambda=338$ нм) для трех кристаллов (\circ , \square , Δ). Сплошные линии – линейная аппроксимация экспериментальных данных

Из рисунка 2.6 следует, что $I_{\text{КР}} \approx I_{348}$; $I_{N_3} \approx I_{348}$ и эффекты вынужденного КР, насыщения поглощения в условиях эксперимента не отмечаются. Интенсивность ФЛ в максимуме БФЛ 415,2 нм нормировалась на интенсивность линии КР. Отношение нормированной интенсивности $I_{\text{норм}} = I_{N_3}/I_{\text{КР}}$ к коэффициенту поглощения K_{N_3} считалось пропорциональным выходу люминесценции центра N_3 ; $V_{N_3} \approx I_{N_3}/(I_{\text{КР}} K_{N_3})$. Так как измерения точного значения квантового или энергетического выхода ФЛ задача в данном случае не обязательная,

использованы косвенные измерения квантового выхода в зависимости от различных факторов. При изменении ориентации образца регистрируемый сигнал I_{N3} изменялся в пределах порядка, но для отношения $I_{N3}/I_{кр}$ изменения не превышали 10%. При переходе от образца к образцу разброс нормированных интенсивностей достигал трех порядков.

В соответствии с полученными результатами кристаллы разделены на две группы (Рисунок 2.7). У первой группы, включающей пять образцов, зависимость интенсивности люминесценции от концентрации центров $N3$ линейная, следовательно, выход люминесценции V_{N3} одинаков, что свидетельствует об отсутствии тушения, в частности, концентрационного. У образцов второй группы ФЛ значительно ослаблена. При увеличении N_{tot} от 80 до 1000 ppm выход люминесценции центра $N3$ уменьшается в 3000 раз (Рисунок 2.7 б). Влияние центров $B2$ на интенсивность ФЛ $N3$ не выявлено.

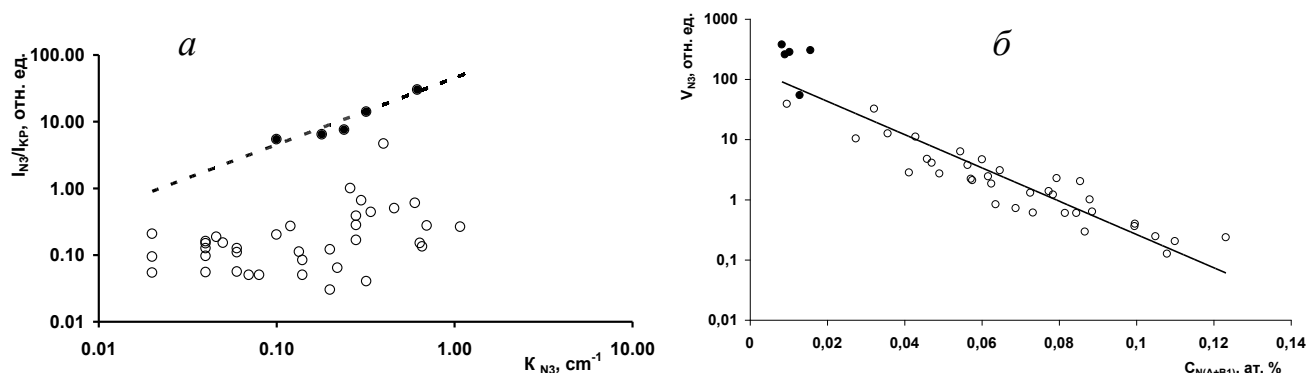


Рисунок 2.7 – Зависимости: а) нормированной интенсивности ФЛ центров $N3$ от коэффициента поглощения в логарифмических координатах. Сплошные значки (●) соответствуют образцам с линейной зависимостью (---) интенсивности от концентрации; б) выхода люминесценции центров $N3$ от общей концентрации азота. Сплошным значкам соответствуют образцы, в которых интенсивность люминесценции пропорциональна концентрации центров $N3$

В работах (Бартошинский и др., 1990; Соболев и др., 1990; Thomaz et al., 1978, Crossfield et al., 1974) предполагается, что тушение происходит вследствие

диполь-квадрупольного взаимодействия, по этой модели вероятность излучательного перехода P определяется соотношением (2.13):

$$P = (1 + \tau_r / \tau_n \sum_{i=1}^N r_k^{-8})^{-1} \quad (2.13)$$

где τ_r - излучательное время жизни изолированного центра, τ_n - время безизлучательного переноса энергии от центра люминесценции к дефекту, расположенному на единичном расстоянии, r_k - расстояние между центром люминесценции и дефектом, сумма учитывает безизлучательные переходы по всем n дефектам. Тушение сопровождается снижением времени затухания люминесценции и уширением бесфононной линии. В этой модели выход люминесценции в случае высокой концентрации центров тушения аппроксимируется экспоненциальной зависимостью (2.14) (Crossfield et al., 1974):

$$V_{N3} = A \times \exp(-B \times N_{tot}) \quad (2.14)$$

где $B = 630000 \text{ ppm}^{-1}$, $A = 150 \text{ см}$. Показатель экспоненты определяется отношением времен излучательного и безизлучательного переходов τ_r/τ_n , полученные результаты в соответствии с расчетами (Crossfield et al., 1974) отвечают значению $\tau_r/\tau_n \cdot 10^{-8}$. Приняв, в соответствии с работами (Бартошинский и др., 1990; Thomaz et al., 1972, 1978), $\tau_r = 4 \times 10^{-8} \text{ с}$, время безизлучательного переноса τ_n оценивается как 10^{-16} с . Исходя из полученных результатов, данные работы (Плотникова, 1981) можно интерпретировать как полученные на образцах с близкими концентрациями центров $N3$ и различными концентрациями центров тушения, так как в работе (Woods, 1986) установлено, что в «упорядоченных» образцах концентрации центров $N3$, $B1$ и $B2$ пропорциональны.

Таким образом, нормированная на интенсивность линии КР интенсивность БФЛ системы $N3$ в ФЛ, отнесенная к концентрации $N3$, может служить мерой тушения люминесценции в данном алмазе и позволяет снизить влияние геометрических факторов на результаты эксперимента. По-видимому, эти результаты справедливы в общем виде и для центров с аналогичными зависимостями БФЛ и кинетики затухания от концентрации азота: $N3$, $N4$

(Crossfield et al., 1974; Collins et al., 1983₁; Thomaz et al., 1978), *GRI* (Davies et al., 1987; Davies et al., 1973; Davies et al., 1992), с тушением по такому же механизму.

Возможности использования алмаза как активного элемента в лазерной технике далеко не полностью раскрыты даже применительно к хорошо исследованным центрам *N3* и *H3* (Rand et al., 1985, Nakashima et al., 1990). Дезактивация возбужденных состояний примесью азота уменьшает реальный коэффициент усиления на этих центрах и повышает порог генерации, что, по-видимому, имело место в работе (Миронов, 1995). Перспективным представляется достижение больших концентраций центров *N3* и *H3* в алмазе с содержанием азота менее 200 ppm. Возможный путь достижения высоких концентраций центров люминесценции радиационного происхождения *H3*, *H4* без необратимых нарушений алмазной матрицы — многократные циклы облучение-отжиг.

2.3.2 Изучение ФЛ в диапазоне 800- 1100 нм

Основной объем проведенных ранее исследований ФЛ был сосредоточен на изучении систем в УФ и ВО диапазонах. Системы ФЛ в БИК диапазоне исследованы относительно слабо, поэтому в работе сделан упор на изучение систем в области 800-1100 нм. Эти работы проводились на спектрометре Renishaw In Via со штатными лазерами 514 (Ar⁺), 787 нм и с внешними полупроводниковыми лазерами 405, 450, 488, 530 нм. Калибровка спектрометра по длинам волн проводилась по Ar-Ne лампе Renishaw. Для отсечки второго порядка дифракции при работе с внешними лазерами, перед входной щелью полихроматора ставили светофильтры 450, 500, 550 нм. Образец помещали на охлаждаемый жидким азотом медный теплопровод в пенопластовом сосуде, при этом он находился ниже уровня стенок сосуда в атмосфере азота, что позволяет избегать заиндевения. Были проведены контрольные исследования интенсивности основных систем ФЛ при возбуждении 787 нм (аналогичные представленным на рисунке 2.6). Эти работы показали линейную зависимость интенсивности от

мощности накачки в использованных режимах. Снижение интенсивности при проведении измерения отмечено только для линии 830 нм.

2.4 Спектроскопия поглощения в ультрафиолетовом и видимом диапазоне

Спектры поглощения в диапазоне 200–400 нм и 400–800 нм регистрировали на спектрометрах МДР-41 и Shimadzu UV-2550. При исследовании алмазных пластин (Глава 5) спектры поглощения в УФ регистрировались на компьютеризированном микроскопе-спектрофотометре МСФУ-Л с диафрагмами 0,1 мм и с заменой элементов стеклянной оптики на кварцевую, с лампой ДКсШ-150 в качестве источника излучения. Спектры поглощения в диапазоне 400–1200 нм с локальностью до 50 мкм регистрировались на спектрометре Vertex-70 с микроскопом Nupregion 1000, в диапазоне 350–700 нм на спектрометре Renishaw InVia. Охлаждение образцов для изучения на просвет проводилось в термостате Linkam TMS600.

2.5 Электронная микроскопия

2.5.1 Исследование методом EBSD

Исследование методом EBSD проводилось в ООО «ТЕСКАН» на SEM MIRA III (Teskan) с детектором EBSD Symmetry (Oxford Instruments) при ускоряющем напряжении 20 кВ. Шаг измерения на разных образцах в зависимости от поставленных задач варьировался от 10 мкм до 5 нм. В некоторых случаях поверхность подвергалась травлению пучком ионов Ag⁺ на установке SEMPrep2 (Technoorg Linda). Интерпретация данных EBSD проводилась в программном пакете Channel5. Представление результатов исследования методом EBSD приводилось в нескольких вариантах. Для выявления пространственного распределения разориентированных областей отрисовывались карты обратных

полюсных фигур IPF. Эти карты могут отрисовываться относительно одной из осей (X, Y, Z), либо по углу Эйлера. В таких картах цветовая кодировка соответствует углу отклонения ориентации фрагментов относительно заданного началом координат. В некоторых случаях более информативны карты контраста полос, в которых яркость определяется четкостью и интенсивностью линий Кикучи на изображениях дифракции BSE. Статистические распределения отклонения ориентации от заданного приводятся на диаграммах в координатах «частота – угол отклонения» или в полярных координатах с цветовой кодировкой частоты. В этом случае цвет определяется долей фрагментов с одинаковым отклонением от заданного направления. Результаты приводятся на картах IPF, и либо на диаграммах в полярных координатах, либо на частотных распределениях. В случае двойниковых субиндивидов, на картах IPF граница между ними маркируется красным цветом. Ориентация координат для построения карт IPF EBSD выбрана так, чтобы максимизировать цветовой контраст между субиндивидами, если не указано иное. Раскраска карт IPF проводилась либо в ориентации максимального цветового контраста, либо в зависимости отклонения от направления [100], соответствующие комментарии приводятся в тексте.

Простейший случай закономерных ростовых неоднородностей наблюдается в двойниках алмаза по шпинелевому закону. На рисунке 2.8 *а* приведена фотография сдвойникового по шпинелевому закону кристалла. На рисунке 2.8 *б* показана фотография в косом свете с поляризатором вырезанной из него по {110} пластины, изображения карт IPF EBSD (рисунок 2.8 *д-з*) и изображения дифракции BSE субиндивидов (рисунок 2.8 *в, г*), которые являются основой для диагностики структуры и определения ориентации. На рисунке 2.8 *б* видна двойниковая граница в виде светлой линии. Контур этой линии не совпадает с визуализируемой на рисунках 2.8 *в-е* из-за малой глубины анализа методом EBSD.

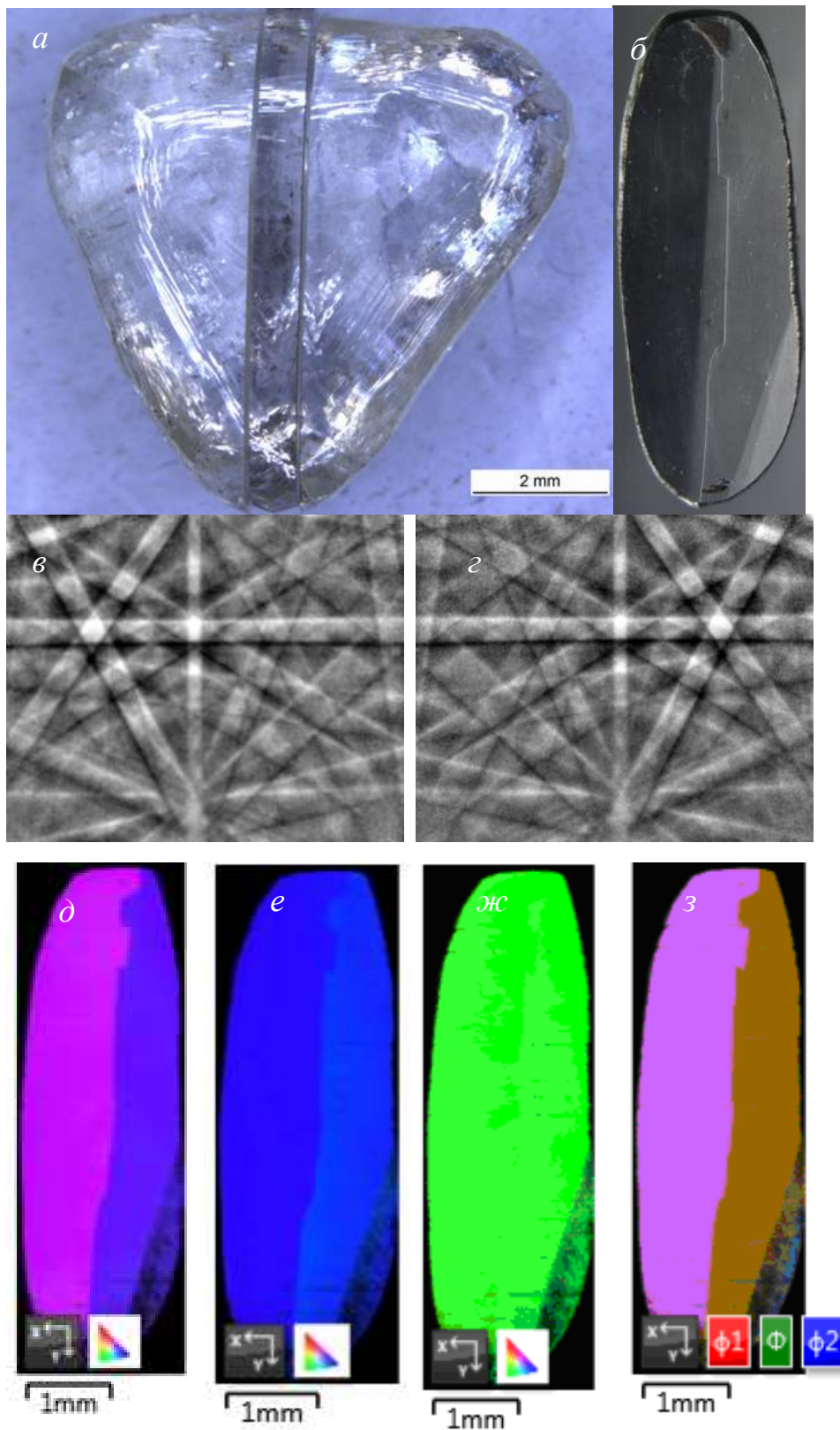


Рисунок 2.8 – Кристалл общий вид с разрезами по (110) (*a*); фотография в косом освещении пластины (*б*); картины дифракции BSE субиндивидов (*в*, *г*); изображения карт IPF EBSD разных осей (*д*, *е*, *ж*) и угла Эйлера (*з*)

Так как закон двойникования в этом случае предполагает поворот вокруг оси L3 на 60°, цветовой контраст проявлен на карте IPF EBSD, соответствующей этой оси, и на карте углов Эйлера.

2.5.2 Визуализация КЛ и ФЛ неоднородностей алмаза

Монохромные изображения КЛ и рельефа поверхности во вторичных электронах (SEI) получены на SEM CamScan MX2500S при ускоряющем напряжении 12 КВ в центре изотопных исследований ФГУП ВСЕГЕИ. Для этих исследований пластинки и необработанные кристаллы напылялись золотом.

Цветные КЛ (ЦКЛ) изображения и КЛ спектры при 77 К регистрировались на оригинальной установке на базе SEM Camebax (Заморянская и др., 2004) в лаборатории «Диффузии и дефектообразования в полупроводниках» ФТИ им. Иоффе. Некоторые ЦКЛ изображения получены на приставке CITL в НГУ при ускоряющем напряжении от 12 до 20 КВ.

Изображения ФЛ получены на бинокulare Leica M 205 при возбуждении лазерами 405, 450, 488 нм через краевые светофильтры 450 и 500 нм. Изучение ФЛ позволяет быстро и без пробоподготовки визуализировать внутренние неоднородности в кристалле, однако существенным недостатком этого способа является низкая контрастность. Так как ФЛ возбуждается во всем объеме алмаза, то зоны с разной ФЛ неизбежно перекрываются и размываются.

КЛ микроскопия – это самый информативный и контрастный метод для выявления неоднородности различной природы в алмазе. Регистрируемый сигнал КЛ складывается из рекомбинационной и внутрицентральной люминесценции. На спектрах КЛ большинства природных кристаллов выделяется широкая бесструктурная полоса (А-полоса КЛ, не соответствует одноименному азотному центру) с максимумом около 450 нм. Природа этой системы остается дискуссионной, она связана с дислокациями и частичной sp^2 гибридизацией (Takeuchi et al., 2001). А-полоса КЛ обусловлена рекомбинацией электронно-дырочных пар через уровни дефектов с sp^2 гибридизацией. Этот процесс

конкурирует с рекомбинацией свободных и связанных экситонов: чем совершеннее структура, тем выше интенсивность систем $N9$ и $N10$ и ниже интенсивность A -полосы (Kawarada et al., 1994). На рекомбинационную A -полосу КЛ накладываются внутрицентровая люминесценция систем $N3$, $H3$, $H4$, $3H$, NV (575), и широкая бесструктурная полоса ФЛ $B2$ центров. Механизмы переноса энергии к центрам ФЛ при электронном возбуждении в алмазе остаются слабо исследованными (Lipatov et al., 2016). Интенсивность внутрицентральной люминесценции часто выше фоновой интенсивности A -полосы КЛ. Поэтому выявляемая зональность в большинстве случаев обусловлена неравномерным распределением интенсивности A -полосы КЛ, $N3$, $H3$ и других ОАЦ. Интенсивность внутрицентральной ФЛ, в свою очередь, зависит не только от концентрации центров ФЛ, но и от концентрации центров тушения, совершенства структуры и других факторов. Контрастность изображений КЛ определяется комплексом параметров, и выше при электронно-зондовом сканировании, чем при широкопольном стационарном облучении с использованием приставки СІТЛ (Рисунок 2.9).

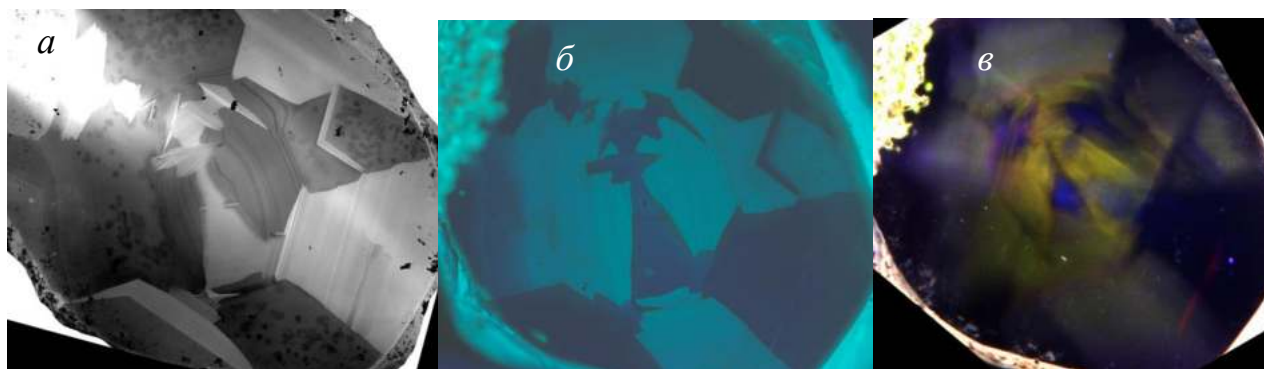


Рисунок 2.9 – Изображения монохромной (а), цветной (б) КЛ и ФЛ при λ_{ex} 405 нм (в) кристалла 615-66, полученные в сканирующем режиме на СЭМ (а) и стационарном режиме в оптическом микроскопе с приставкой СІТЛ (б)

Интенсивность КЛ может зависеть от реабсорбции. Глубина проникновения электронов в алмаз, в соответствии с формулой Канаи-Окаямы (Канага, Окаяма, 1972) составляет 2,5 мкм при энергии 20 КэВ и 1 мкм при 10 КэВ. Область возбуждения КЛ сопоставима с глубиной проникновения электронов, поэтому при напряжении 10 КэВ глубина выявляемых неоднородностей выше

дифракционного предела оптической микроскопии. Достоинством изучения КЛ с приставкой стационарной КЛ (типа CITL) являются наблюдение естественных цветов КЛ, слабость эффектов зарядки поверхности и потенциально более высокое разрешение. Контрастность выше в сканирующем режиме за счет более высокой плотности потока электронов. Однако выявление неоднородностей может зависеть от кинетических характеристик люминесценции, так как при сканировании проявляются системы с малым временем возбуждения и затухания, а в стационарном режиме соответственно системы с длительным послесвечением. В стационарном режиме подсвечиваются трещины, поверхностные неоднородности, включения, что дополнительно снижает контрастность. Яркость различных зон определяется условиями получения изображений: спектральной чувствительностью фотоприемника, скоростью сканирования, температурой.

2.6 Выводы к главе 2

Анализ контура полос поглощения A , $B1$ и $B2$ позволил уточнить коэффициенты для нормировки спектров ИКС, определения параметров N_A , N_B , a_{B2} , ν_{B2} . Поглощение центров $B2$ в диапазоне $1050\text{--}1335\text{ см}^{-1}$ (полоса D) необходимо учитывать для корректного вычисления концентрации азота.

Комбинационное рассеяние может использоваться в качестве меры интенсивности возбуждающего излучения для определения относительного значения выхода люминесценции, для компенсации влияния геометрических факторов – размеров, формы и ориентации образца на результаты эксперимента. Интенсивность фотолюминесценции, нормированная на интенсивность линии комбинационного рассеяния, не зависит от формы и объема кристалла, мощности накачки в пределах линейности КР и ФЛ.

Выход люминесценции центров $N3$ в алмазах согласуется с моделью диполь – квадрупольного взаимодействия, определяется концентрацией основных азотных A -дефектов. Время безизлучательных переходов между центрами

люминесценции $N3$ и тушащими центрами, определенное по модели диполь-квадрупольного взаимодействия составляет 10^{-16} с. Интенсивность ФЛ пропорциональна концентрации центров люминесценции $N3$ для образцов с концентрацией примесного азота менее 200 ppm.

Катодолюминесцентная микроскопия – это самый контрастный и чувствительный метод выявления внутренних неоднородностей в кристаллах алмаза, связанных с вариациями набора ДКС. Контрастность изображений КЛ определяется комплексом параметров, и выше при электронно-зондовом сканировании, чем при широкопольном стационарном облучении; пространственное разрешение выше в стационарном режиме.

ГЛАВА 3 СЛАБОИЗУЧЕННЫЕ СИСТЕМЫ ФЛ И ИКС

При проведении исследования были обнаружены несколько неописанных ранее систем ФЛ, и слабо изученных систем поглощения в ИК диапазоне. В работах, посвященных изучению ФЛ алмаза можно найти множество редких и слабых линий и систем, даже предположительная интерпретация которых невозможна, так как нет других сопоставляемых им параметров. В настоящей работе, в ходе исследования кристаллов различных морфологических и физических типов, было выделено несколько систем, встречающихся в кристаллах с комплексом конкретных особенностей, что позволило предположить природу соответствующих этим системам ДКС. Изложенные в главе материалы опубликованы в статьях (Васильев, 2019; Васильев и др., 2018₃; Криулина и др., 2019; Vasilev et al., 2019₁, 2020₁, 2020₂) и в тезисах конференций (Измаленкова и др., 2004; Васильев и др., 2011₁, 2019₁; Kriulina et al., 2012; Vasilev et al., 2019₂).

3.1 Системы ФЛ в диапазоне 800- 1100 нм

В работе впервые проведено исследование ФЛ крупных выборок алмаза из различных источников в диапазоне 800-1100 нм при возбуждении лазерами 405, 450, 488, 514, 787 нм. Обнаруженные в этом диапазоне линии условно разделяются на четыре группы:

I. Наиболее часто встречающиеся линия 926 нм со спутниками 948, 971 нм (Dobrinets et al., 2013) и пара линий при 933 и 912 нм (Desgreiners et al., 1989).

II. Структурированные системы ФЛ в кристаллах с признаками пластической деформации.

III. Линии ФЛ кристаллах с пирамидами роста <100>.

IV. Линии ФЛ в кристаллах с дублетом 883,5/885 ростового Ni-содержащего ОАЦ.

Эти группы отличаются по характерным спектрам ФЛ видимого диапазона (Рисунок 3.1).

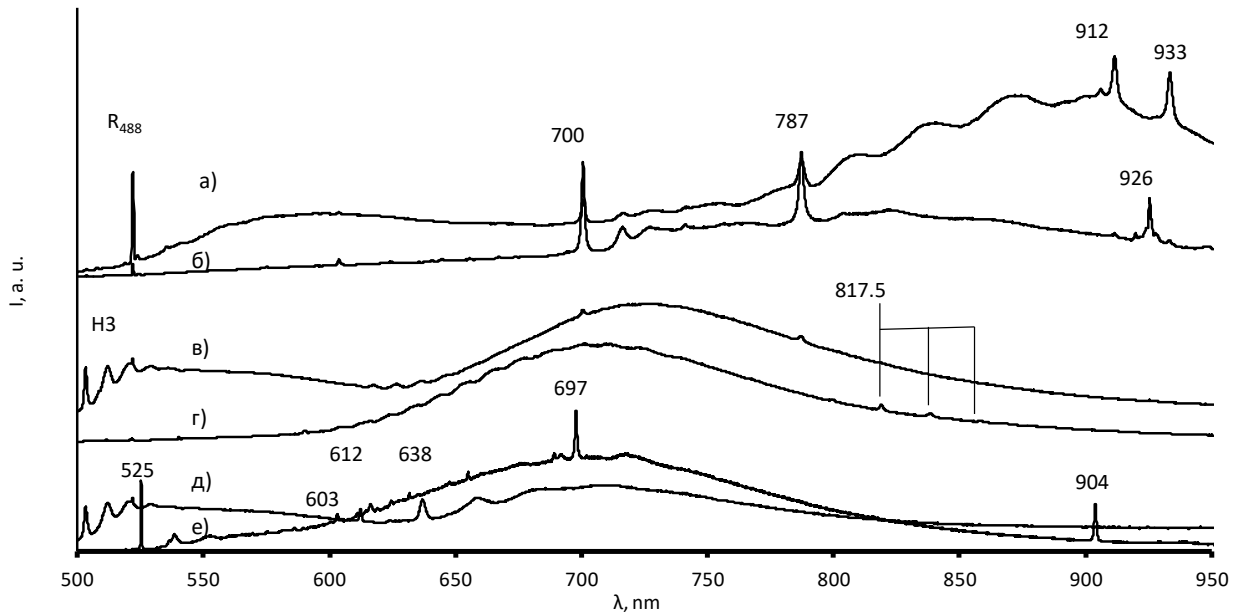


Рисунок 3.1 – Типичные спектры ФЛ при возбуждении 488 нм кристаллов группы I (а, б); II (в); IV (г); III (д, е) при 77 К. Здесь и далее спектры смещены для наглядности; R_{488} – линия комбинационного рассеяния

I. Исследования пластин показали, что система 926 нм локализована преимущественно в пирамидах роста $\langle 100 \rangle$. При возбуждении лазерами с $\lambda_{\text{в}}$ 405, 450, 488 нм система проявляет дублетную структуру с двумя пиками при 925,5 и 926,4 нм. При $\lambda_{\text{в}}$ 787 нм регистрируется только пик при 926,4 нм. При высокой интенсивности люминесценции обнаруживаются фоновые повторения 948 и 971 нм (энергетический сдвиг $\Delta E = 0,031$ эВ) (Рисунок 3.2 а). В большинстве случаев система 926 нм регистрируется совместно с интенсивной полосой при 787 нм, которая сопутствует центру $S3$. В кристаллах смешанного габитуса она регистрируется в пирамидах $\langle 100 \rangle$ (раздел 4.2.2). Лазер 787 нм попадает в БФЛ системы 787 нм, поэтому в спектрах регистрируется её широкое фоновое крыло с максимумом около 850 нм и локальными максимумами при 804 и 826 нм. При 787 нм часто регистрируется широкая полоса с максимумом около 900 нм, не

связанная с системами 787 или 926 нм. Интенсивность линии 926 нм в некоторых случаях многократно превышает амплитуду линии R_{787} .

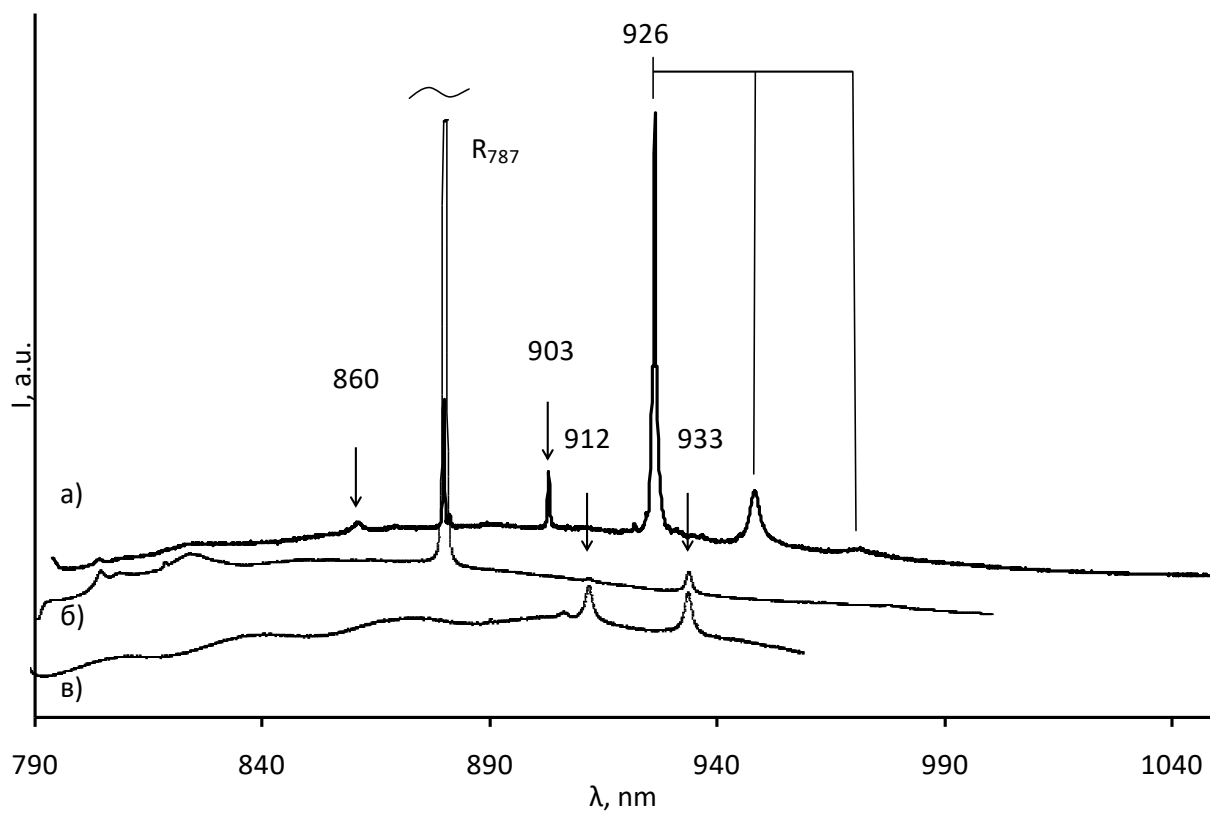


Рисунок 3.2 – Спектры ФЛ с линиями 926 нм (а), 912, 933 нм (б, в) при возбуждении 787 нм (а, б), 488 нм (в) при 77 К. Здесь и далее спектры смещены для наглядности; R_{787} – линия комбинационного рассеяния

Пара линий при 933 и 912 нм (Рисунок 3.2 б, в) регистрируется в спектрах кристаллов октаэдрического габитуса, в кристаллах смешанного габитуса она регистрируется в пирамидах $\langle 111 \rangle$. Иногда вместе с линией 933 нм регистрируется линия 812,5 нм. При $\lambda_{\text{в}}$ 405, 450, 488 нм линии 933 и 912 нм всегда сопутствуют широкой полосе, начинающейся от 700 - 720 нм с максимумом около 900 нм и локальными максимумами через 0,056 эВ (Рисунок 3.1 в). При $\lambda_{\text{в}}$ 405 нм эта люминесценция очень слабая, при 450 нм интенсивность линии 912 нм иногда выше, чем 933 нм, при $\lambda_{\text{в}}$ 488 нм их интенсивности сопоставимы, а при $\lambda_{\text{в}}$ 787 нм интенсивность линии 933 нм в 4 – 10 раз превышает интенсивность линии 912 нм. Интенсивность линии 933 нм при $\lambda_{\text{в}}$ 787 нм не превышает 2% амплитуды R_{787} .

При указанных условиях регистрации сигнал КР второго порядка при $\lambda_{\text{в}} 787$ регистрировался только в спектрах с линией 933 нм, в спектрах с другими системами соответствовал уровню шума. Одновременное присутствие полос 926 нм и 933 нм в спектрах ФЛ одного кристалла может указывать на его сложное внутреннее строение, например, на совместное развитие пирамид $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ и чередование зон с тангенциальным и нормальным механизмом роста.

II. Некоторые кристаллы имеют признаки пластической деформации – характерный рельеф с множеством параллельных линий в плоскости $\{111\}$ различной контрастности и часто коричневую окраску. Такие кристаллы чаще встречаются в россыпях Урала, Севера Якутии, реже в промышленных коренных месторождениях. Для этих кристаллов характерна особая ФЛ: при $\lambda_{\text{в}} 450, 488$ нм в спектрах регистрируется система $N3$, серия линий с шагом около 0,03 эВ в диапазоне 600 – 640 нм и широкая полоса с максимумом около 720 нм (Рисунок 3.1 з).

По линиям $\langle 110 \rangle$ пересечения слоев $\{111\}$ пластической деформации, как по сильно деформированным областям кристалла, в отдельных случаях развиваются каналы травления. При возбуждении 450 нм во внутреннем строении таких кристаллов выделяются тонкие зеленые линии, люминесценция которых обусловлена центрами $N3$ (Рисунок 3.3 в), они маркируют плоскости скольжения (Gaillou et al., 2010, 2012; D’Haenens-Johansson, 2018). Наряду с зеленой ФЛ, на рисунке 3.3 (в) видно красное свечение полосы с максимумом при 720 нм, его распределение по кристаллу более равномерно. На рисунке 3.3 (г) показана эта же пластина при возбуждении 405 нм. При этом возбуждении в спектре доминирует система $N3$, система $N3$ также возбуждается, но ее интенсивность ниже. В спектрах ФЛ таких кристаллов, при $\lambda_{\text{в}} 787$ нм, регистрируются две структурированные системы. Первая включает набор эквидистантных дублетов 890/900,3 нм, 918/930 нм, 946,5/961,5 нм, 981/994 нм (Рисунок 3.4). Энергетический зазор между линиями (энергия фонона) ΔE в дублете 0,016 эВ, расстояние между дублетами 0,043 эВ; ширина (FWHM) линий первого дублета в

спектрах разных кристаллов находится в диапазоне от 0,004 до 0,006 эВ. Вторая система включает набор линий 946, 961,5, 986, 1020 нм.

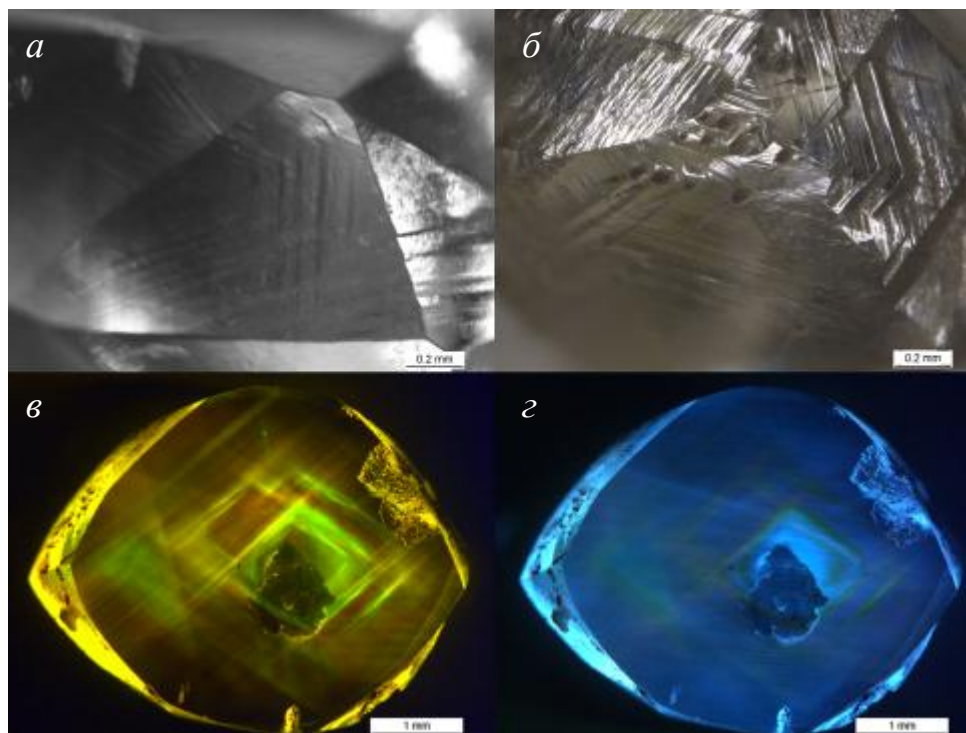


Рисунок 3.3 – Штриховка пластической деформации на поверхности кристаллов (*а*, *б*) и в ФЛ пластины при возбуждении 450 нм (*в*) и 405 нм (*г*)

Энергетический зазор между соседними линиями второй системы увеличивается на 0,01 эВ. Вместе с линиями второй системы часто регистрируется пик 921 нм, который иногда доминирует в спектре. При $\lambda_{\text{в}}$ 405, 488, 450 нм системы не регистрируются, как и при $\lambda_{\text{в}}$ 787 нм при комнатной температуре. Интенсивность линий в отдельных случаях достигает 50% от интенсивности R_{787} . Относительные интенсивности линий второй системы изменяются в широких пределах, обе системы часто регистрируются совместно. В отдельных случаях линия 946 нм доминирует в спектре, либо встречается индивидуально, иногда вместе с линией 986 нм. ИК спектроскопией в кристаллах с линией 946 нм *A*-дефекты не регистрируются, но обнаруживаются азотные дефекты *B1*. Полоса 921 нм доминирует в спектрах низкоазотных кристаллов. Вероятно, линии 921, 946, 961,5, 986, 1020 нм относятся к различным, но близким по структуре ОАЦ.

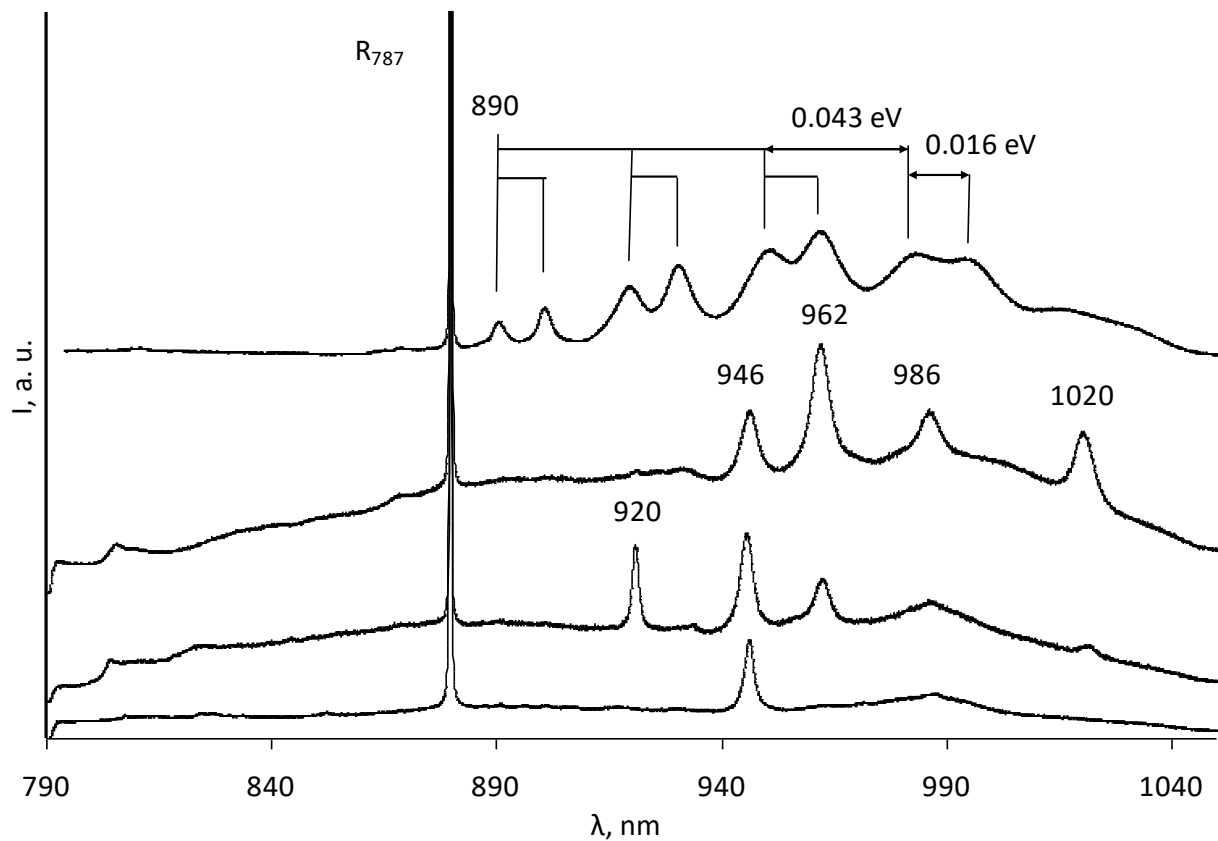


Рисунок 3.4 – Спектры ФЛ кристаллов с признаками пластической деформации. Возбуждение лазером 787 нм, 77 К

По-видимому, при дислокационном скольжении и механическом двойниковании возникают не реализуемые при обычных цепочках трансформации азотно-вакансионные, азотно-дислокационные и другие структурные дефекты. Методом ЭПР в кристаллах с признаками пластической деформации установлено большое число дефектов, предложены их модели (Титков, 2018). Исследование природы систем ФЛ в пластически деформированных кристаллах, выявление соответствующих им систем ЭПР представляет интерес для понимания дефектообразования и трансформации дефектов в материалах со структурой алмаза.

III. В кристаллах кубического габитуса с C -дефектами регистрируется система $H2$ (986 нм). В таких индивидах иногда обнаруживается линия 904 нм, со спутником 939 нм (Рисунок 3.5). По-видимому, эта линия соответствует полосе 905 нм, описанной в работе (Hainschwang et al., 2006) и предположительно

соответствующей водородсодержащему дефекту. Интенсивность этой линии может на два порядка превышать амплитуду R_{787} (Рисунок 3.5 *д*). В спектрах таких кристаллов может регистрироваться система с БФЛ 817,5 нм и повторениями при 834,5 и 852 нм (ΔE 0,031 эВ), система с БФЛ 891 нм и повторениями при 930 и 965 нм (ΔE 0,056 эВ) (Рисунок 3.5 *в*), система с БФЛ 836 нм (ΔE 0,031 эВ) (Рисунок 3.5 *б*). В спектрах кристаллов с пирамидами роста $\langle 100 \rangle$, с интенсивной широкой полосой при 520 нм, при $\lambda_{\text{в}}$ 405, 450 нм (но не 787 нм) регистрируется система с БФЛ 820,5 нм и фоновым повторением около 841 нм (Рисунок 3.5 *а*). При комнатной температуре в спектрах большинства кристаллов с такой ФЛ регистрируются полосы 582, 656 нм.

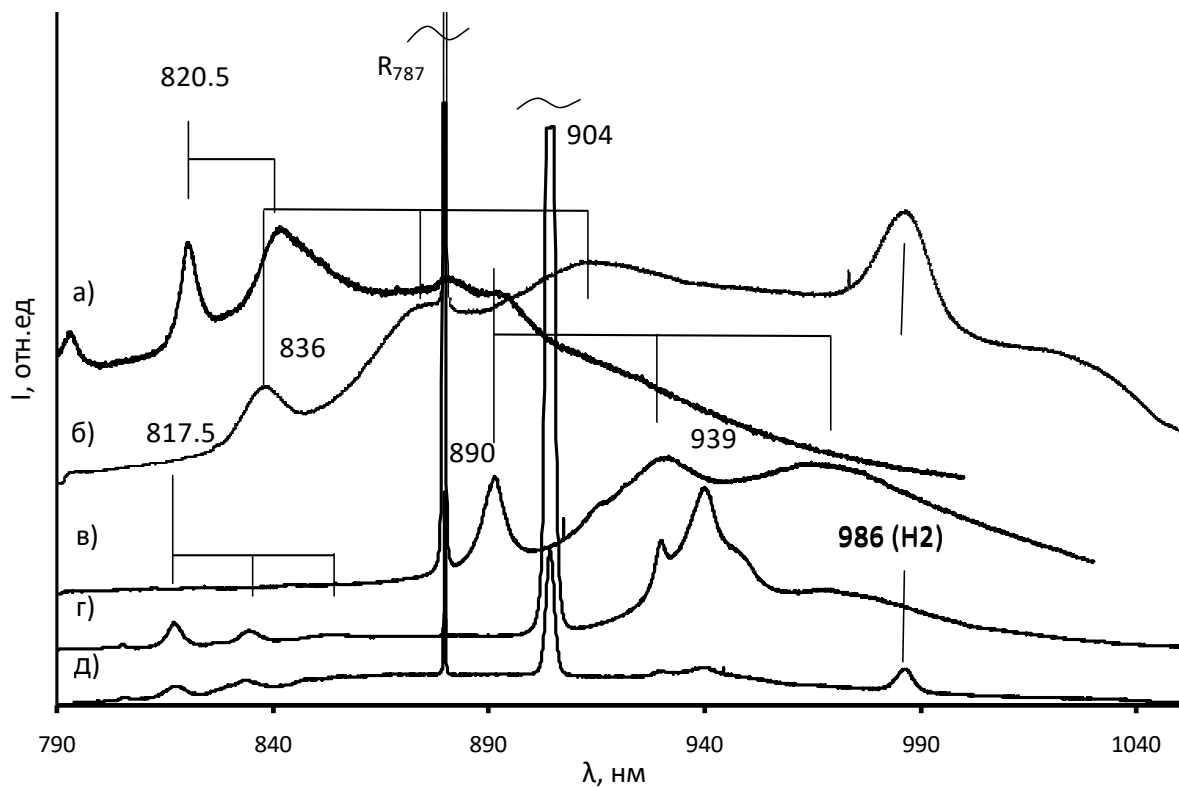


Рисунок 3.5 – Спектры ФЛ кубоидов и кристаллов с пирамидами роста $\langle 100 \rangle$. Возбуждение лазером 450 нм (*а*), 787 нм (*б-е*), при 77 К

IV. В спектрах ФЛ некоторых кристаллов регистрируется дублет 883/884,5 нм. Большинство кристаллов с этим дублетом имеют характерные системы люминесценции в видимом диапазоне (Рисунок 3.1 *з*), описанные ранее

(Reinitz et al., 1998; Titkov et al., 2000). Большая часть кристаллов этой группы имеет желтую или коричневую окраску, но встречаются бесцветные и серые кристаллы. Спектры поглощения в ВО таких кристаллов отличаются от спектров, индуцируемых *C*-дефектами (King et al., 2005).

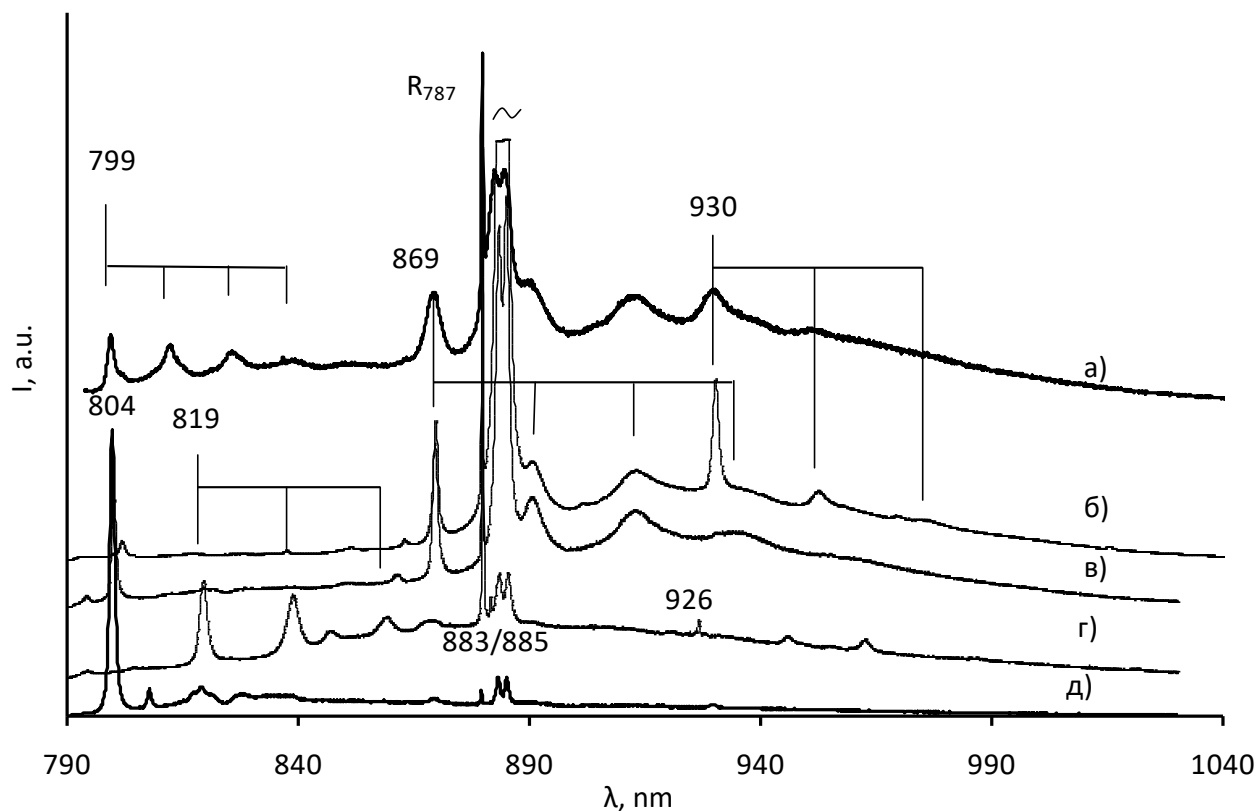


Рисунок 3.6 – Спектры ФЛ с дублетом 883/884,5 нм и сопутствующими системами при возбуждении 787 нм, при 77 К

Линии дублета в спектрах некоторых кристаллов хорошо разрешаются, но в некоторых сильно уширены. Положение максимумов дублета смещаются в пределах 0,5 нм. Этот дублет может быть на порядок интенсивнее линии R_{787} и часто сопровождается несколькими другими системами ФЛ. В спектрах с этим дублетом самой интенсивной бывает одиночная линия при 800 нм, ее амплитуда может более чем на порядок превышать интенсивность KR_{787} . В спектрах с этим дублетом могут отмечаться: система с БФЛ 799,5 и повторениями 812, 825,5, 839 (ΔE 0,024 эВ), система с БФЛ 819,6 нм и повторениями при 839, 859 нм (ΔE 0,035 эВ); система с БФЛ 869,5 нм, повторениями при 891, 913, 936 нм (ΔE 0,033 эВ); система с БФЛ 930 нм и повторениями 952, 975 нм (ΔE 0,030 эВ). Интенсивность

систем с БФЛ 819,6 нм, 869,5 нм иногда многократно превышает интенсивность КР₇₈₇, но в отдельных случаях линии дублета едва различимы на фоне указанных систем. Наряду с перечисленными, регистрируется много менее интенсивных линий 807,5, 814, 830, 846, 863,5, 882, 929, 954 нм и др. Большинство систем II, III и IV групп не возбуждаются в УФ и ВО диапазонах и поэтому ранее не были описаны. Интенсивность большинства выявленных систем ниже интенсивности линии КР; соответствующие системам полосы поглощения не выявлены. Эти группы отличаются также по характерным спектрам ФЛ видимого диапазона, основные параметры выявленных систем приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Основные системы ФЛ алмаза в БИК диапазоне

Группа	λ , нм	E, эВ	Фоновые реплики, нм	Энергия фона E _p , эВ	λ_{ex} , нм	локализация	Азотные центры	Природа ОАЦ	примечание
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I	926	1,339	948, 971	0,031	405, 450, 488, 787	<100>	A, B	H	Тонкая структура БФЛ; (Dobrines et al., 2013)
	912	1,360	-	0,056	405, 450, 488, 787	<111>	A, B	-	Широкая полоса 700-950 нм (Disgreiners et, al., 1989)
	933	1,329	-					-	
II	946	1,311	-	-	787	-	A, B	дислокационная	Широкая полоса 600-750 нм
	961,5	1,290	-	-		-			
	986	1,258	-	-		-			
	1020	1,215	-	-		-			
	920	1,348	-	-		-			
	890/ 900,3	1,393 / 1,377	918/930, 946,5/961,5, 981/994	0,043		787	-		
III	817,5	1,517	835, 853	0,031	787	<100>	A, C	-	Вместе с 904
	820,5	1,511	840	0,035	405, 450	<100>	A, C	-	Вместе с 584, 657 нм
	836	1,483	873, 911	0,06	787	<100>	A, C	-	-
	890	1,393	928, 970	0,057	787	<100>	A, C	-	-

продолжение таблицы 3.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	904 (902,5- 905)	1,370 - 1,373	939	0,051	405, 450, 488, 787	<100>	A, C	H	Поглощение (Hainschwang et al., 2005, 2006)
	986 (H2)	1,258	-	-	405, 450, 488, 787	<100>	A, C	VN_2^-	Поглощение, (Hainschwang et al., 2006)
IV	883/ 885	1,404 / 1,401	-	-	405, 450, 488, 787	-	A, B, C, C+	V_2Ni+	Поглощение (Yelisseyev, Kanda, 2007 Orwa et al., 2010)
	800	1,550	-	-	405, 450, 488, 787	-	-	-	Поглощение (Hainschwang et al., 2006)
	799,5	1,551	812,2, 825, 837,5	0,024	787	<100>	A, C+	Ni	Вместе с SI, 883/885
	819,2	1,514	838,5, 858,7	0,035					
	869,6	1,426	891,913,936	0,034					
930	1,333	951, 974	0,030						

Близость БФЛ систем IV группы, энергии колебаний, характера электрон-фононного взаимодействия указывают на структурную схожесть соответствующих ОАЦ. Как отмечено ранее в разделе 1.2, в алмазе выявляется более 20 Ni-содержащих ОАЦ (Yelisseyev, Kanda, 2007). Дублет 883/884,5 появляется в спектрах непосредственно после ионной имплантации Ni, соответствует низкотемпературному ростовому дефекту (Orwa et al., 2010). Поэтому логично предположить, что ОАЦ третьей группы соответствуют структурно близким Ni-содержащим ДКС.

Описанные выше системы встречаются в разных комбинациях, имеют различную природу, и могут соответствовать разным ростовым зонам или секторам роста в одном кристалле. Системы первой и второй группы регистрируются как совместно, так и по отдельности. Дублет 883/884,5 может регистрироваться совместно с линиями второй группы. Однако системы третьей и четвертой групп в большинстве случаев не регистрируются вместе с системами первой группы. Системы первой группы характерны для кристаллов с высокой

долей азота в форме дефектов *VI*. Системы третьей и четвертой групп отмечаются в спектрах кристаллов с *C*-дефектами – одиночными атомами азота. Возможно, система 926, как *S2*, *S3*, 787 относится к высокотемпературным центрам, возникающим в результате трансформации ОАЦ III и IV групп.

Наряду с описанными выше системами, в спектрах ФЛ единичных кристаллов регистрируются другие полосы, но их редкая встречаемость не позволила провести сопоставление с другими особенностями ФЛ, ИК поглощения или морфологии кристаллов.

3.2 Особенности ФЛ кубоидов с *Y*-дефектами

В кубоидах с *Y*-дефектами при возбуждении 787 нм регистрируется набор узких линий в диапазоне 800 – 900 нм. Природа *Y*-дефектов еще не установлена, они считаются низкотемпературными дефектами, но последние исследования показали их устойчивость при высокотемпературном (2000 С) отжиге (Kurganov et al., 2020). Ниже представлены основные спектроскопические особенности кристалла с *Y*-дефектами на примере образца из трубки Удачная Ubk 1-2 (Рисунок 3.7).

На спектре поглощения выделяются несколько отдельных полос поглощения: 905, 614 нм и полоса с максимумом около 490 нм. При температуре 77 К ширина пиков 905 и 614 нм снижается, но новые полосы не выявлены. Полоса 614 нм проявляется в реабсорбции на спектрах ФЛ, как будет показано далее. В спектрах ИК поглощения регистрируются полосы *A*-дефекта (максимум 1282 см⁻¹), *C*-центров (1344 см⁻¹), *C*+ центра (он же *X*) (1332 см⁻¹) и *Y*-центра. В спектрах поглощения проявляется в диапазонах 1100-1660 см⁻¹ и 2800-3300 см⁻¹. Спектр поглощения представляет собой набор узких линий 1264 и 1300 см⁻¹ в однофононной области, 1353, 1359, 1362, 1375, 1384, 1396, 1420, 1430, 1458, 1466, 1503, 15401576 см⁻¹ в двухфононной области и 2850, 2920, 2933, 2942, 2950, 2965,

2973, 3055, 3073, 3085, 3105, 3183, 3212, 3218, 3235, 3253, 3268 cm^{-1} в трехфононной области.

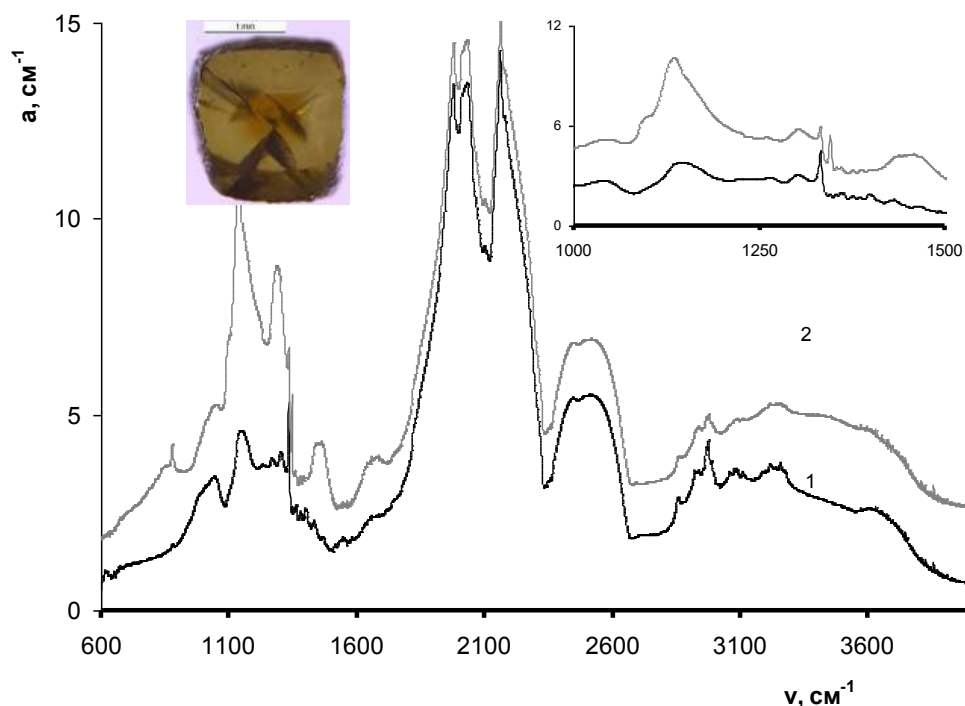


Рисунок 3.7 – Спектры поглощения в ИК диапазоне периферийной (1) и центральной (2) зон кристалла Ubc 1-2. На вставках приведены фотография пластины и спектры после вычитания поглощения A -дефектов. Спектры смещены для наглядности

При возбуждении 405 нм в спектре ФЛ (Рисунок 3.8) отмечается широкая бесструктурная полоса с максимумом около 580 нм, узкие линии 689 нм и 698 нм. В реабсорбции на спектрах ФЛ проявляется полоса поглощения 614 нм. На фоне широкой бесструктурной полосы отмечаются слабые максимумы 503, 525, 630, 632, 638, 743 нм. При возбуждении 450 нм в спектре проявляется система $H3$, максимум широкой бесструктурной полосы смещается до 620 нм, относительная интенсивность линий 689 нм и 698 нм возрастает (Рисунок 3.8). Качественной разницы между спектрами ФЛ периферийной и центральной частей кристалла не выявлено. При комнатной температуре при возбуждении 405 нм спектр представляет собой широкую бесструктурную полосу с максимумом около 630 нм, узкие линии не выделяются.

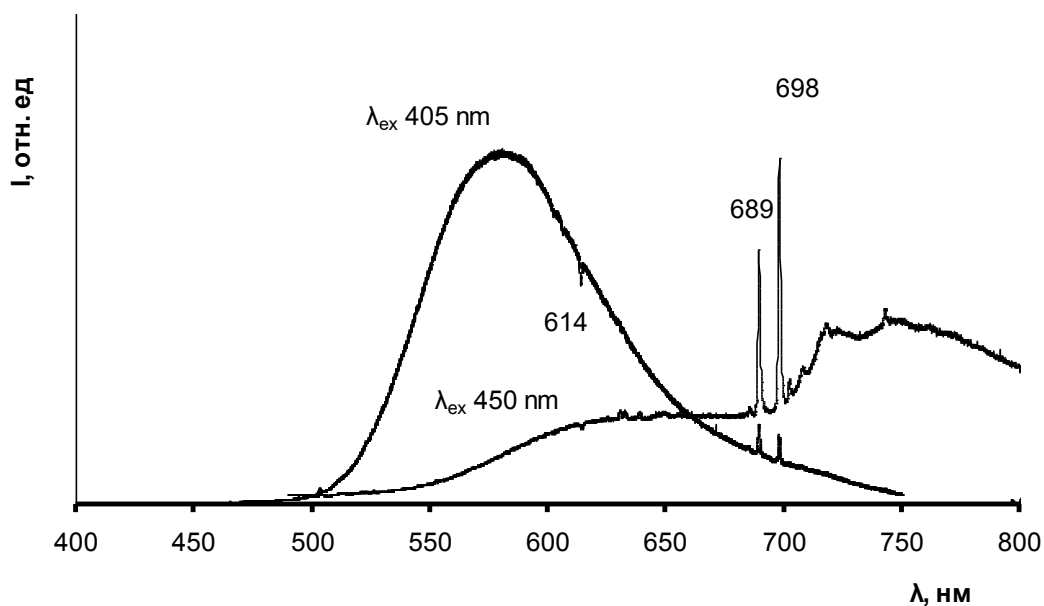


Рисунок 3.8 – Спектры ФЛ кристалла Ubk 1-2 при возбуждении 405 и 450 нм при 77 К

При возбуждении 787 нм в спектре (Рисунок 3.9) регистрируется очень интенсивная линия 905 нм, со спутниками 930 и 940 нм, в спектре периферийной части интенсивнее система $H2$ (986 нм).

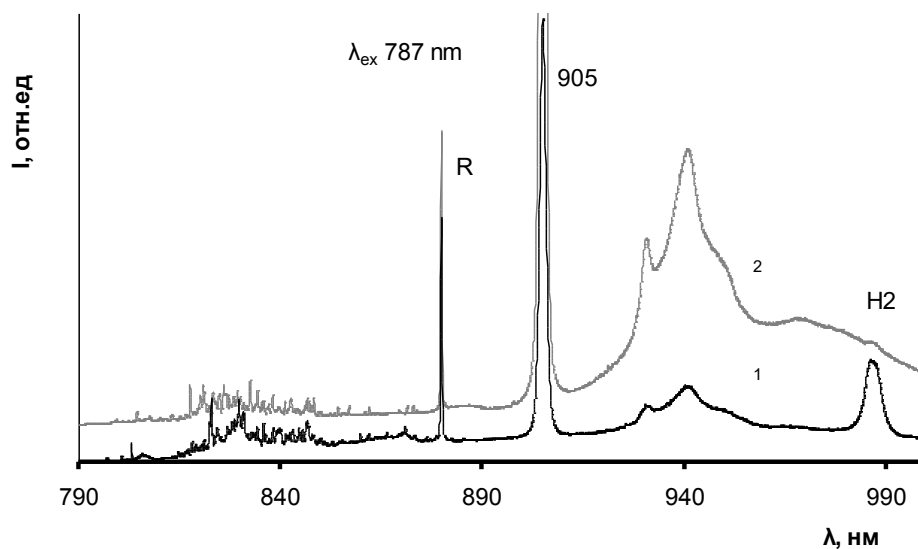


Рисунок 3.9 – Спектры ФЛ кристалла Ubk 1-2: периферийной (1) и центральной (2) зон при возбуждении 787 нм при 77 К. R - линия комбинационного рассеяния. Спектры смещены для наглядности

В области 800-880 нм при возбуждении 787 наблюдается набор узких линий. Набор этих линий и их относительные интенсивности постоянно

меняются: на рисунке 3.10 представлен набор последовательно зарегистрированных спектров.

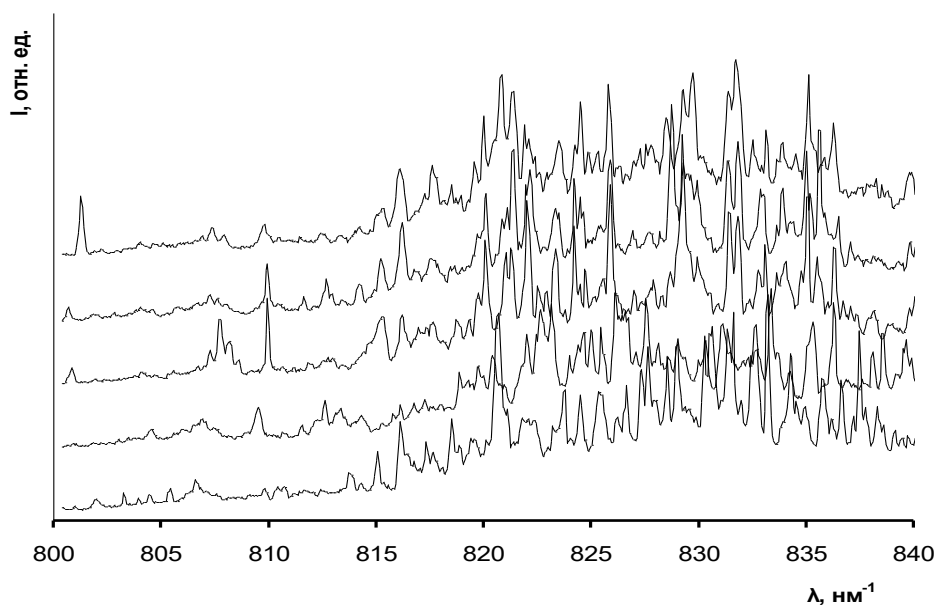


Рисунок 3.10 – Спектры ФЛ кристалла Ubk 1-2 с регистрацией через 5 секунд в одной области при возбуждении 787 нм при 77 К. Спектры смещены для наглядности

На рисунке 3.11 представлен еще один набор последовательно зарегистрированных спектров и спектр при комнатной температуре. Видно, что в спектре при комнатной температуре линии сильно уширены.

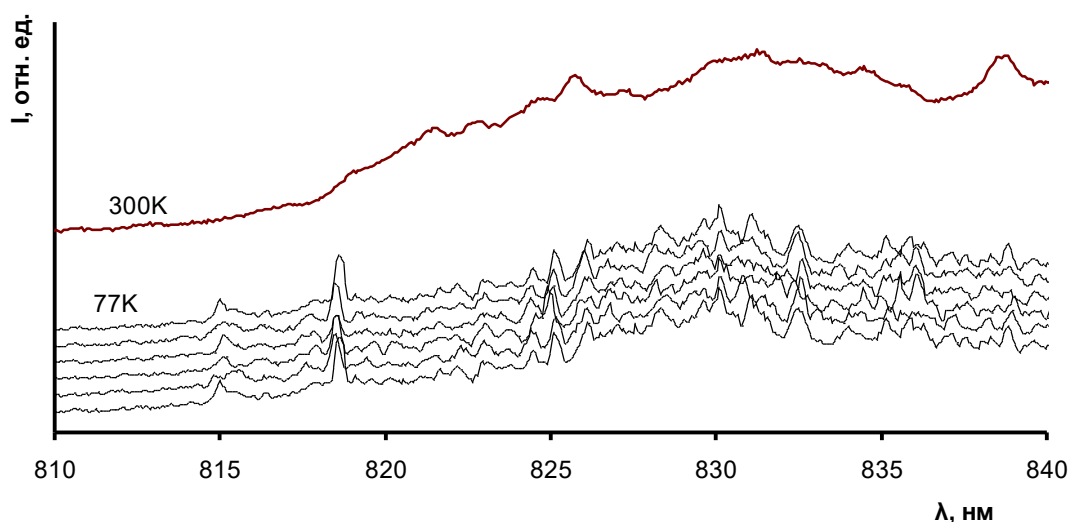


Рисунок 3.11 – Спектры ФЛ кристалла Ubk 1-2 с последовательной регистрацией через 2 секунды в одной области при возбуждении 787 нм при 77 К; спектр при 300 К. Спектры смещены для наглядности

Снижение относительной мощности лазера от 100 до 1 % не сопровождается изменениями в характере спектров. Природа этих линий требует дальнейшего изучения. Возможно, эти линии связаны с содержащими углеводородные соединения микровключениями, в этом случае Y -центры соответствуют не ДКС, а содержанию или поверхности микровключений.

3.3 Системы ФЛ в алмазе типа IaB

Для алмаза с низкой модельной температурой, представленного оболочкой кристаллов IV разновидности Орлова, характерен простой набор диагностируемых ФЛ ОАЦ. Чаще всего это системы 638 нм, 575 нм, $H3$ и $H2$, которые являются самыми простыми, производными от C и A -дефектов азотно-вакансионными центрами NV , N_2V и их ионизованными аналогами NV^+ , N_2V^+ . При отжиговой трансформации образуется большое количество активных в ФЛ ОАЦ различной природы, характеристики которых приведены в обзорах (Zaitsev, 2001; Dobrinets et al., 2013). По-видимому, по аналогии с трансформацией азотных ДКС, при длительном природном отжиге многообразие активных в ФЛ ОАЦ сокращается. В кристаллах с высокой степенью трансформации дефектов стадии $A \rightarrow B1$, регистрируется несколько специфических систем ФЛ. Это пара линий при 536 и 575 нм (не принадлежит центру NV ; Collins, 2002), и система с максимумами 660, 670, 700 нм. Эти системы регистрируются в спектрах ФЛ кристаллов из россыпей АОМ, Урала, Бразилии (Nauman et al., 2003), но очень редко встречаются в спектрах кристаллов из промышленных коренных месторождений ААП и ЯАП. Линии 536 и 575 нм регистрируются в спектрах ФЛ при комнатной температуре и при 76 К (Рисунок 3.12). Эти линии могут быть связаны с пластической деформацией алмаза типа IaB, так как регистрируются в спектрах кристаллов с системами ФЛ БИК-диапазона группы II (Табл. 3.1). В

лабораторных условиях эти линии появляются после облучения электронами кристаллов типа IaB и отжига при 1900 К (Collins, 2002).

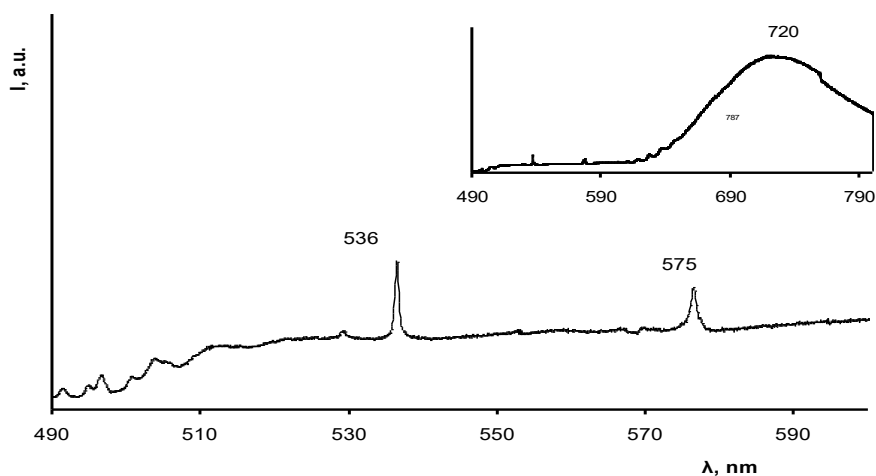


Рисунок 3.12 – Спектры ФЛ кристалла Ud9-64 типа IaB (тр. Удачная) при возбуждении 488 нм, при 76 К. На вставке приведен спектр в расширенном диапазоне 490-800 нм, типичный для кристаллов с пластической деформацией (Рисунок 3.1 в)

Система с максимумами 660, 670, 700 нм (Рисунок 3.13) регистрируется в кристаллах типа IaB с высокой концентрацией центров N_3VN (Lang et al., 2007; Van der Bogert et al., 2009), аналогичный спектр приведен на рисунке 5.46.

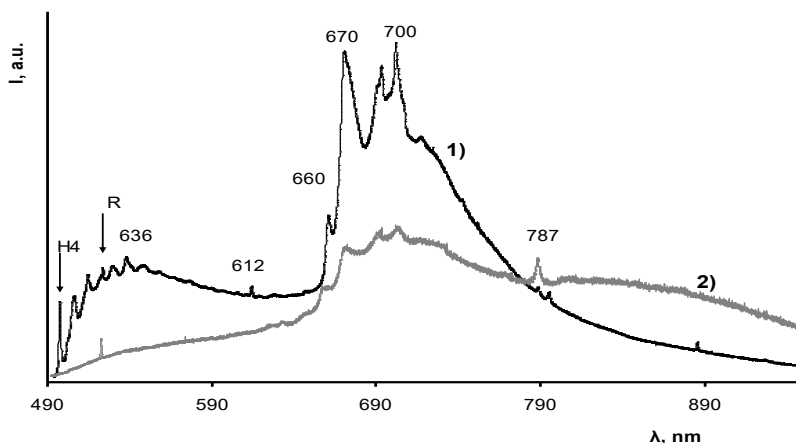


Рисунок 3.13 – Спектры ФЛ кристалл 671-66 типа IaB (коллекция AP) при возбуждении 488 нм, при 76 К (1) и комнатной температуре (2)

Таким образом, кристаллы типа IaB могут быть выявлены не только методом ИКС, но и при изучении ФЛ. Для кристаллов типа Ib-IaA также характерен свой набор систем ФЛ (Hainschwang et al., 2013). Коричневые

кристаллы с окраской различной природы различаются по набору систем ФЛ (Hainschwang et al., 2005; Byrne, 2013; Breeding, et al., 2009; Fische et al., 2009), набор спектров ФЛ меняется при отжиге кристаллов (Wang et al., 2018). Метод ФЛ спектроскопии более универсальный, чем ИКС, для него нет ограничений по форме, размеру, трещиноватости кристалла и наличия в нем включений. Поэтому по спектрам ФЛ можно проводить экспрессную типизацию кристаллов для различных целей.

3.4 Системы и отдельные линии в ИК поглощении

При исследовании кристаллов с *C*-дефектами выявлено несколько слабоизученных систем поглощения. Эти системы ранее были приведены в результатах изучения кристаллов типа Ib (Hainshwang et al., 2006, 2012), но не описаны в исследованиях алмаза месторождений России. В кристаллах алмаза из месторождения имени М.В. Ломоносова, в спектрах поглощения ИК диапазона которых регистрируются только *C* и *A*-дефекты (тип Iab), обнаруживаются полосы поглощения с коэффициентом поглощения до 2 см^{-1} с максимумами 1386, 1432, 1446, 1456, 1465, 1504, 1550, 1562, см^{-1} (Рисунок 3.14).

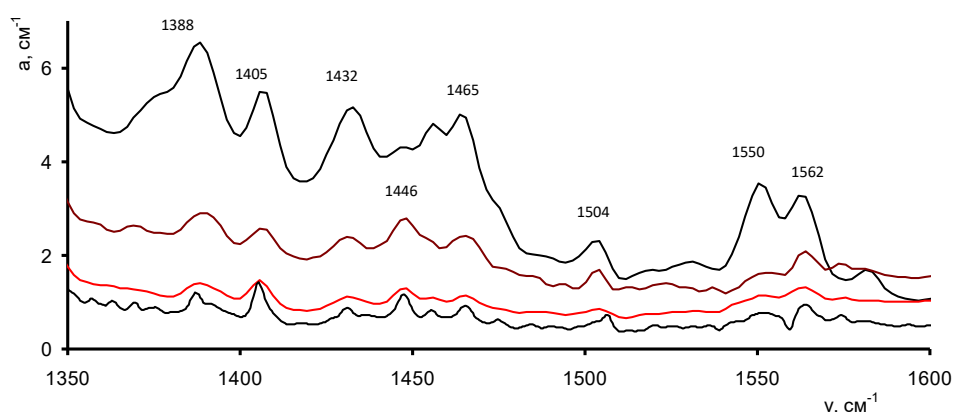


Рисунок 3.14 – Спектры ИКС различных кристаллов типа Iab из тр. Архангельская

В области 3000-3500 в спектрах таких кристаллов регистрируется независимая от предыдущей система с максимумами 3311, 3189, 3154, 3144, 3050 см^{-1} (Рисунок 3.15). Полосы этих систем присутствуют в спектре наряду с известными линиями 3107, 3237, 2786, 1405 см^{-1} . По-видимому, эти полосы соответствуют низкотемпературному аналогу центра N_3VH . Наличие этих полос является дополнительным индикатором низкотемпературного генезиса кристаллов.

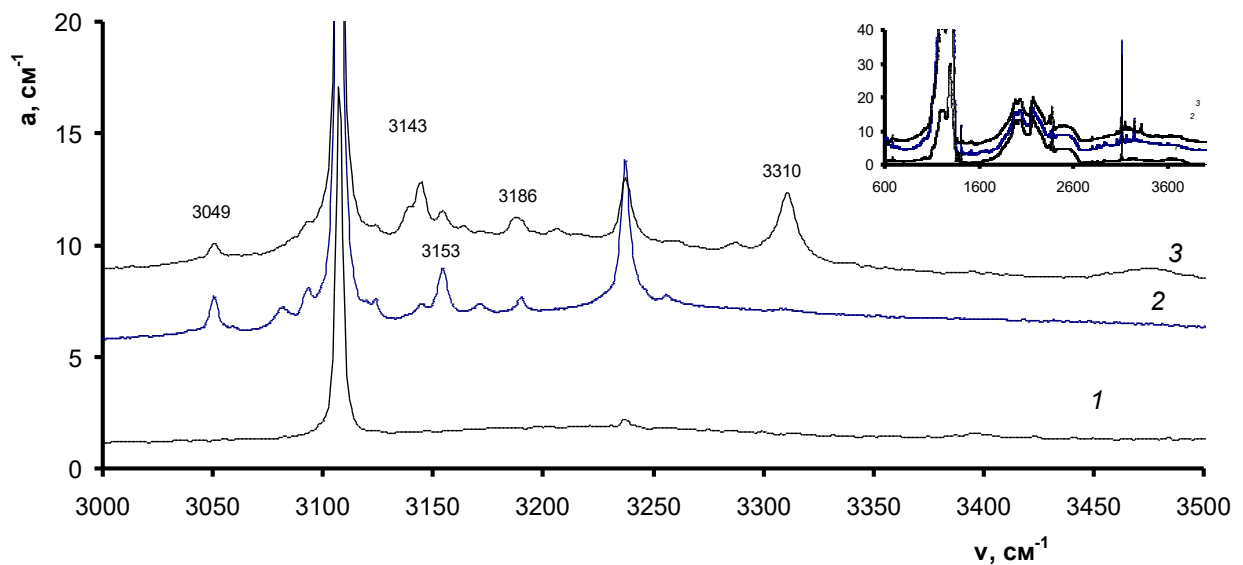


Рисунок 3.15 – Спектры ИКС кристаллов типа Ia b из тр. Архангельская с редкими полосами поглощения в области 3000-3500 см^{-1} . На вставке приведены спектры в полном масштабе

В кристаллах типа Ia b с низкой концентрацией C-дефектов иногда выявляются одиночные пики при 1363 см^{-1} (Рисунок 3.16 а). В спектрах внешней зоны типа Ia b кристаллов в оболочке вместе с пиком 1344 см^{-1} C-дефекта регистрируются пики 1353 и 1374 см^{-1} (Рисунок 3.16 б). Эти пики ранее были описаны в спектрах кристаллов из россыпей северо-востока ЯАП (Титков и др., 2015) и в продукции Ekati Mine (Lai et al., 2020). По-видимому, соответствующие им ДКС являются самой низкотемпературной формой азотно-водородных центров.

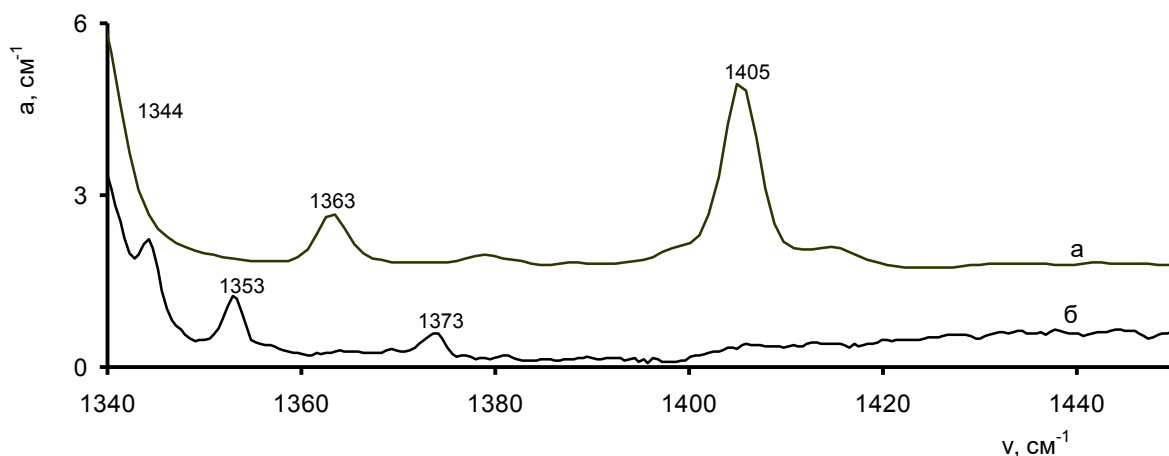


Рисунок 3.16 – Спектры ИКС кристалла типа IaB из тр. Архангельская (а) и внешней зоны кристалла в оболочке из тр. Удачная (б)

Эти линии не описаны в спектрах HPHT или CVD алмаза. Идентификация соответствующих этим пикам ДКС является интересной задачей для дальнейших исследований. Её решение поможет выявить отличия природной трансформации ДКС от наблюдаемых в лабораториях процессов.

3.5 Выводы к главе 3

Выявлен широкий перечень не описанных ранее систем ФЛ. Соответствующие им ДКС образуются вследствие пластической деформации алмаза, часть связана с примесью Ni и водорода. Обнаружение систем ФЛ, соответствующих Ni-содержащим и деформационным ДКС расширяет возможности выявления их симметрии и энергетической структуры.

В кристаллах с C-дефектами выявляется набор узких линий, который может соответствовать низкотемпературным водородсодержащим ДКС. Выявление этих линий в спектрах ИКС кристаллов алмаза является индикатором их природного происхождения. Таким образом, кристаллы типа IaB могут быть выявлены не только методом ИКС, но и при изучении ФЛ.

Выявление распределения ОАЦ деформационной природы показывает, что они образовались после завершения роста кристаллов, что позволяет восстановить стадийность постростовых изменений алмаза. Обнаруженные системы являются новым очень чувствительным индикатором пластической деформации в алмазе.

Для кристаллов типа IaB характерные системы ФЛ – линии 536+575 нм, 660+670+700 нм. Выявляемый по спектрам ФЛ набор ОАЦ в кристалле алмаза является индикатором его примесного состава, термической истории и постростовых воздействий – пластической деформации, облучения. Набор систем ФЛ может использоваться как характеристика для экспрессной классификации кристаллов алмаза, выявления однородных групп и типизации алмазоносных объектов.

ГЛАВА 4 РОСТОВЫЕ НЕОДНОРОДНОСТИ В КРИСТАЛЛАХ АЛМАЗА

Неоднородности в кристаллах могут быть дефектно-примесными, либо связанными с разориентировкой структуры – ориентационными. Под ориентационными неоднородностями (OpH) в работе понимаются двойникование, срастания, расщепленный рост и другие варианты разориентировки отдельных субиндивидов или блоков – разновидности поликристалличности. В качестве дефектно-примесных рассматриваются зональные (ЗоH) и секториальные (СеH) неоднородности в монокристаллах или монокристаллических субиндивидах. Изменение P-T параметров или состава среды, осциллярный захват примеси при росте кристалла обуславливают ЗоH. Закономерные СеH обусловлены неоднородным захватом примеси и образованием ДКС при разных механизмах роста или поверхностями разной ориентации. Типичным случаем СеH в природных кристаллах являются индивиды смешанного габитуса «mixed-habit» (Zedgenizov et al., 2004; Lang et al., 2007; Скузоватов, 2012; Howell et al., 2013₂; Rakovan et al., 2014; Smit et al., 2016; Skuzovатов et al., 2017). Ниже представлены основные выявленные в работе типы OpH в алмазе, которые, с одной стороны, отражают условия роста и эволюцию ростовой среды, с другой стороны – должны учитываться при исследовании зональности, а с третьей – интересны как кристаллографическое явление, как элементы строения реальных кристаллов. Изложенные в главе материалы опубликованы в статьях (Васильев и др., 2017, 2018₃, 2018₅; Петровский и др., 2018; Клепиков и др., 2019₁, 2019₃, 2020₂, 2021; Klerikov et al., 2017; Vasilev et al., 2019₁, 2020₁; Pavlushin et al., 2021) и в сборниках тезисов конференций (Богуш и др., 2007; Васильев и др., 2010₂, 2014₁, 2014₂, 2019₄, 2021; Клепиков и др., 2017; Vasilev et al., 2019₂, 2019₃; Kudriavtsev et al., 2019).

4.1 Ростовые ориентационные неоднородности

Двойниковые субиндивиды проявляются в огранке кристалла даже в случае сильного растворения. Показанный на рисунке 2.8 случай шпинелевого двойника демонстрирует основные аспекты визуализации данных EBSD на простейшем примере. Более сложный случай – двойник прорастания (кристалл В16489, р. Вижай) представлен на рисунке 4.1. Красной линией показаны границы 60° , которые выявляют четыре закономерно ориентированных субиндивида. Концентрация азота в этом кристалле 840 ppm, $N_{BS}=93\%$, $a_{3107}=60\text{ см}^{-1}$.

Сложность морфологии многих кристаллов алмаза обусловлена их ОрН. Примечательно, что такие кристаллы во всех исследованных случаях имеют высокую концентрацию N_{tot} и N_{BS} . Из пяти кристаллов, отобранных из коллекции АР по критерию высоких значений этих параметров для изучения их анатомии, все пять оказались с ОрН.

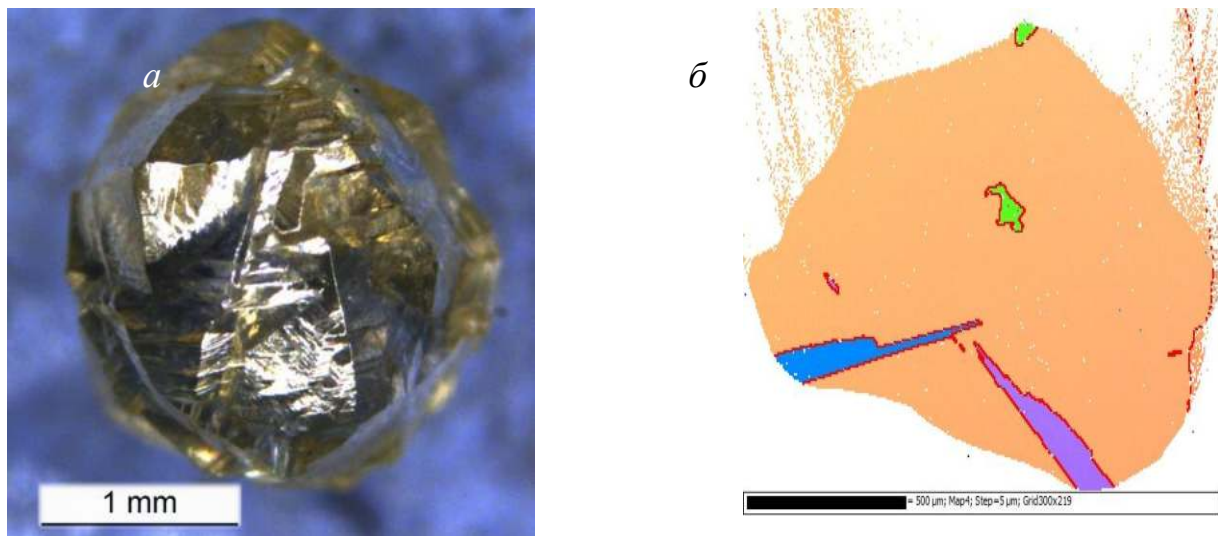


Рисунок 4.1 – Двойник прорастания (четверник) В16489 (р. Вижай): общий вид (а) и карта IPF EBSD среза через центр (б), $N_{tot}=840\text{ ppm}$, $N_{BS}=93\%$, $a_{3107}=60\text{ см}^{-1}$

На рисунке 4.2 представлен кристалл В16531 (р. Вижай) с очень высокой концентрацией азота ($N_{tot}=2450\text{ ppm}$, $N_{BS}=84\%$), он имеет «леденцовый» рельеф. На карте IPF EBSD видна незакономерная разориентировка структуры в этом

кристалле. В нем обнаружено включение рутила с включением циркона. Включения эклогитового парагенезиса типичны в аналогичных, специфических для севера Якутии, алмазах V-VII разновидности.

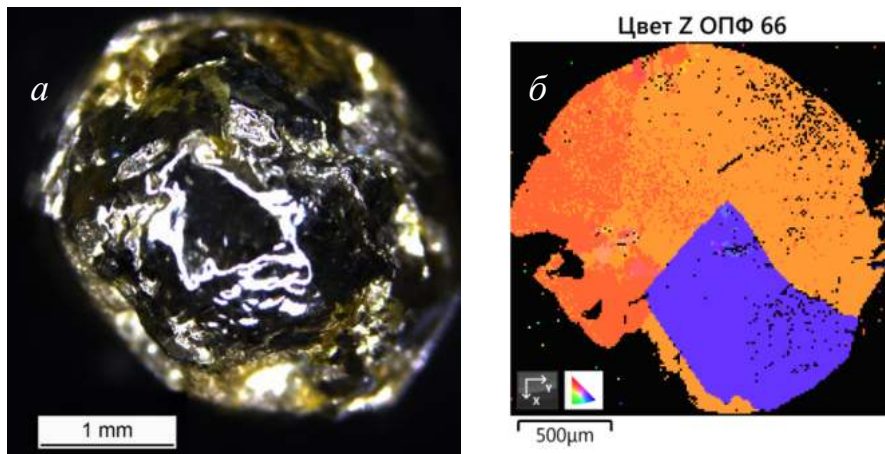


Рисунок 4.2 – Кристалл В16531 (р. Вижай) общий вид (а) и карта IPF EBSD среза через центр (б), $N_{tot}=2450$ ppm, $N_{BS}=84$ %

Образец Ич44 (Рисунок 4.3) из россыпи Ичетью является двойником прорастания, но во внешней морфологии эта особенность почти не проявлена. На поверхности кристалла граница между субиндивидами маркируется небольшой ступенькой. В объеме этого кристалла N_{tot} меняется от 1500 до 2000 ppm, N_{BS} близка к 100%.

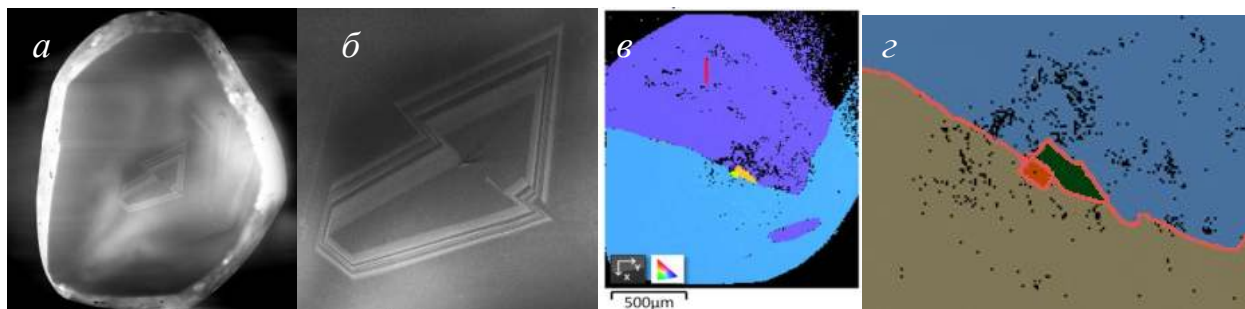


Рисунок 4.3 – Кристалл Ич44 (Ичетью): КЛ пластины (а, б) и карта IPF EBSD среза через центр (в), увеличенный фрагмент центральной части в углах Эйлера (г), красным на (г) выделены границы 60° . $N_{tot}=2000$ ppm, $N_{BS}=95$ %

Образец А-52 из россыпей Анабара является сложным незакономерным сростком (Рисунок 4.4), в нем отмечаются и двойники прорастания. Искажения во

внутреннем строении субиндивида с двойником прорастания аналогичны визуализируемым в образце Ич44.

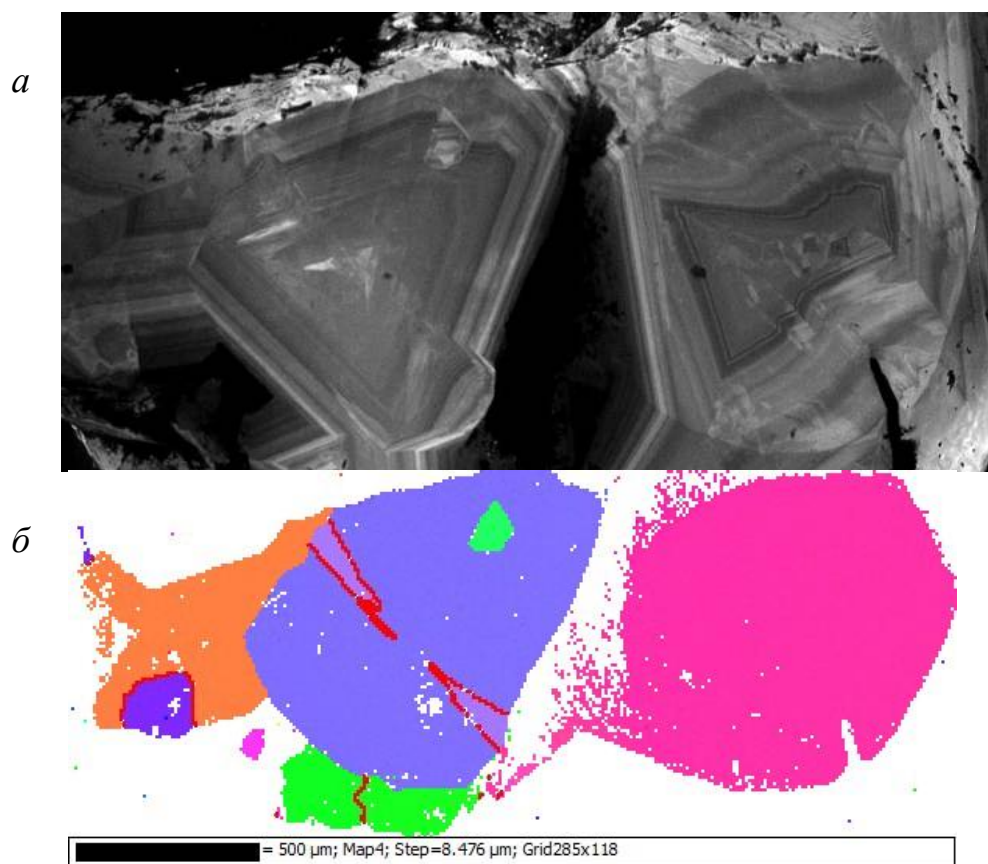


Рисунок 4.4 – Незакономерный сросток с двойниками прорастания А-52 (Анабар): КЛ после приполировки (а) и карта IPF EBSD (б)

Следующий кристалл Ич 61 представляет собой незакономерный сросток (Рисунок 4.5), аналогичный образцу А-52. В отличие от А-52, в ходе дальнейшего роста субиндивиды сформировали общую поверхность. Этот образец обладает несколькими различными типами неоднородности, и имеет сложную ростовую историю. Результаты его детального изучения приведены в главе 5. Основная особенность, которая обусловила детальное исследование этого кристалла, заключается в более темной КЛ его центральной области, имеющей очень контрастные границы без закономерной кристаллографической ориентации.

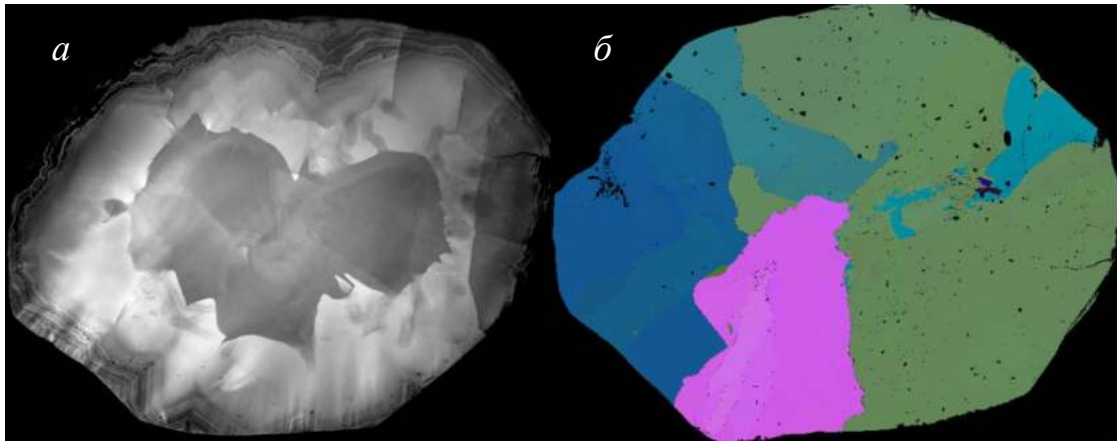


Рисунок 4.5 – КЛ пластины из кристалла Ич 61 (а) и карта IPF EBSD (б). Незаконмерный сросток субиндивидов, с поверхностью растворения без входящих углов

Интересным примером кристалла с меняющимся при росте размером субиндивидов, и со сложной термической историей роста является следующий образец (Рисунок 4.6). Это индивид из тр. Ботубинская с низкотемпературной желтой оболочкой, на рисунке показан фрагмент вырезанной из него пластины. На карте IPF EBSD видно, что центральная часть имеет мелкокристаллическое строение. Алмаз с такой степенью поликристалличности, аналогичной карбонадо, ранее не был описан в месторождениях ЯАП. При росте кристалла количество разориентированных субиндивидов уменьшалось. Оболочка сложена крупными монокристаллическими областями, окрашена *C*-дефектами, что свидетельствует о краткости ее отжига при ростовых температурах. Изображение КЛ визуализирует многократное повторение некоторой последовательности смены условий. Оболочка имеет сложное строение – в ней ламели тангенциального роста перемежаются областями нормального роста (Рисунок 4.6 з). Такие неоднородности характерны для оболочечной части кристаллов IV разновидности Орлова.

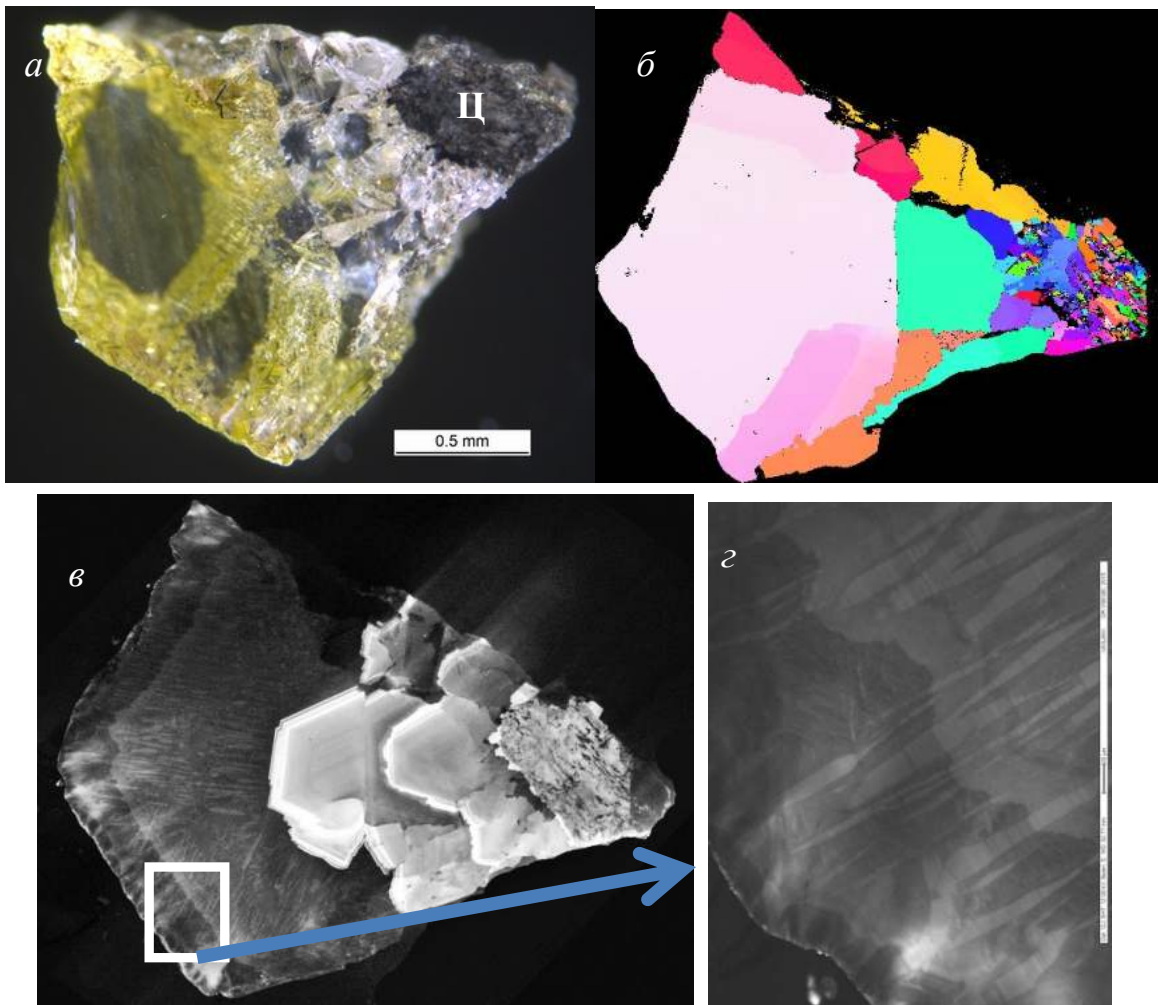


Рисунок 4.6 – Неоднородности в кристалле с оболочкой Я7 (тр. Ботуобинская), пластинка представляет сектор, ростовой центр обозначен литерой Ц: *а*) фотография в проходящем свете (темное поле); *б*) карта IPF EBSD; *в*), *г*) КЛ изображение пластины и монокристаллического фрагмента (*г*) оболочки с секториальными микронеоднородностями

Разновидностью поликристаллического алмаза с более сложной анатомией является баллас. Классический баллас – это радиально-лучистый агрегат округлой формы (сферокристалл волокнистого строения), зачастую бесцветный. Однако детальное изучение округлых кристаллов показывает, что их анатомия может иметь разные варианты (Pavlushin et al., 2021). На рисунке 4.7 приведены изображения сечения округлого кристалла Br1 из россыпей р. Макауба (Бразилии). Он состоит из разориентированных блоков, в нем выделяется центральная часть квадратного сечения и периферийная зона. Углы

разориентировки не превышают 8 градусов, как видно из диаграммы распределения углов разориентировки и диаграммы в полярных координатах.

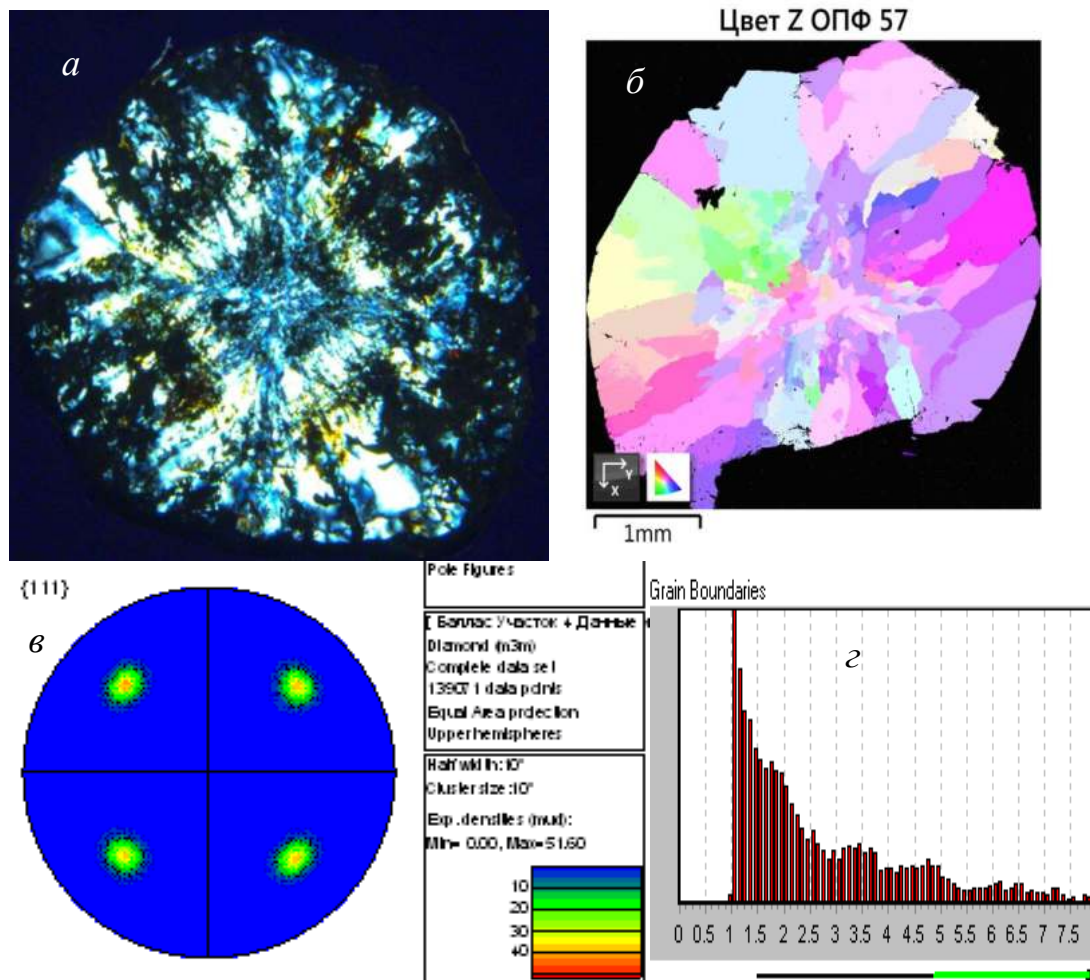


Рисунок 4.7 – Баллас BR1: темнопольное изображение пластины в проходящем свете (а); карта IPF EBSD (б); распределение углов ориентации в полярных координатах (в); распределение граничных углов (г)

Следующий образец 225-76 (Красновишерский район) массой более 10 карат состоит из разориентированных субиндивидов (Рисунок 4.8). Однако на КЛ изображении видно, что в прозрачном, свободном от включений центре есть несколько зональных субиндивидов с одинаковой ориентацией: на каком-то этапе этот образец представлял собой закономерный сросток. В центральной части образца N_{tot} в пределах 250-600 ppm, N_{BS} до 70 %, к краю N_{tot} снижается до 300-250 ppm, $N_{BS} = 30\%$. При дальнейшем росте происходил захват включений и разориентировка субиндивидов, углы её не превышают 8°. Таким образом, по

степени разориентировки в пределах 8° исследованные образцы занимают промежуточную позицию между моно- и поликристаллами.

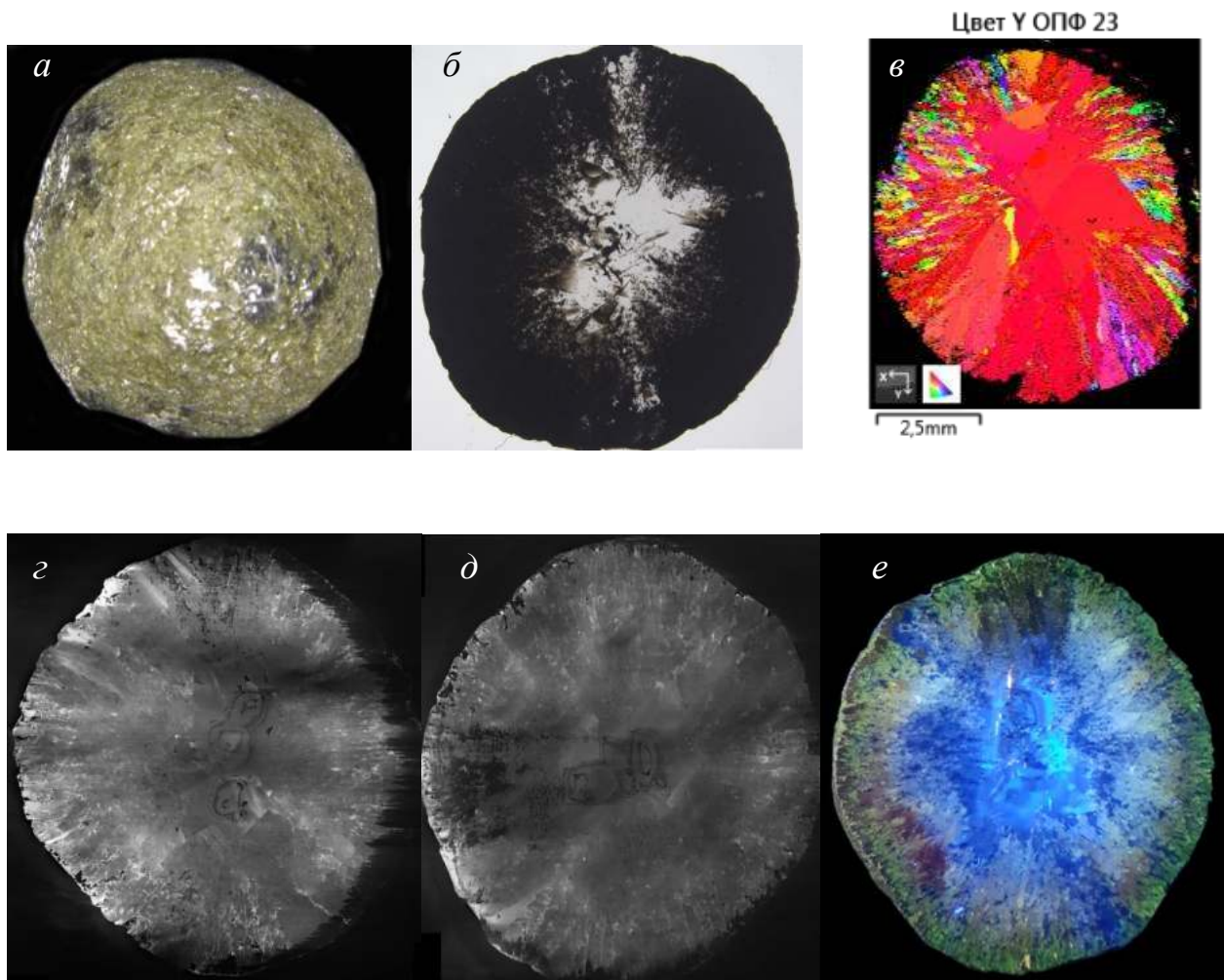


Рисунок 4.8 – Баллас 225-76: общий вид (а), пластина центрального сечения в проходящем свете (б); карта IPF EBSD (в); изображения КЛ пластины центрального среза с двух сторон (г, д); изображение ФЛ (е) при возбуждении 405 нм

Предельным случаем поликристалличности среди разновидностей алмаза является карбонадо – мелкокристаллический агрегат. Природа карбонадо остается дискуссионной (Shiryaev et al., 2019), в представленном на рисунке 4.9 агрегате зональность не выявлена.

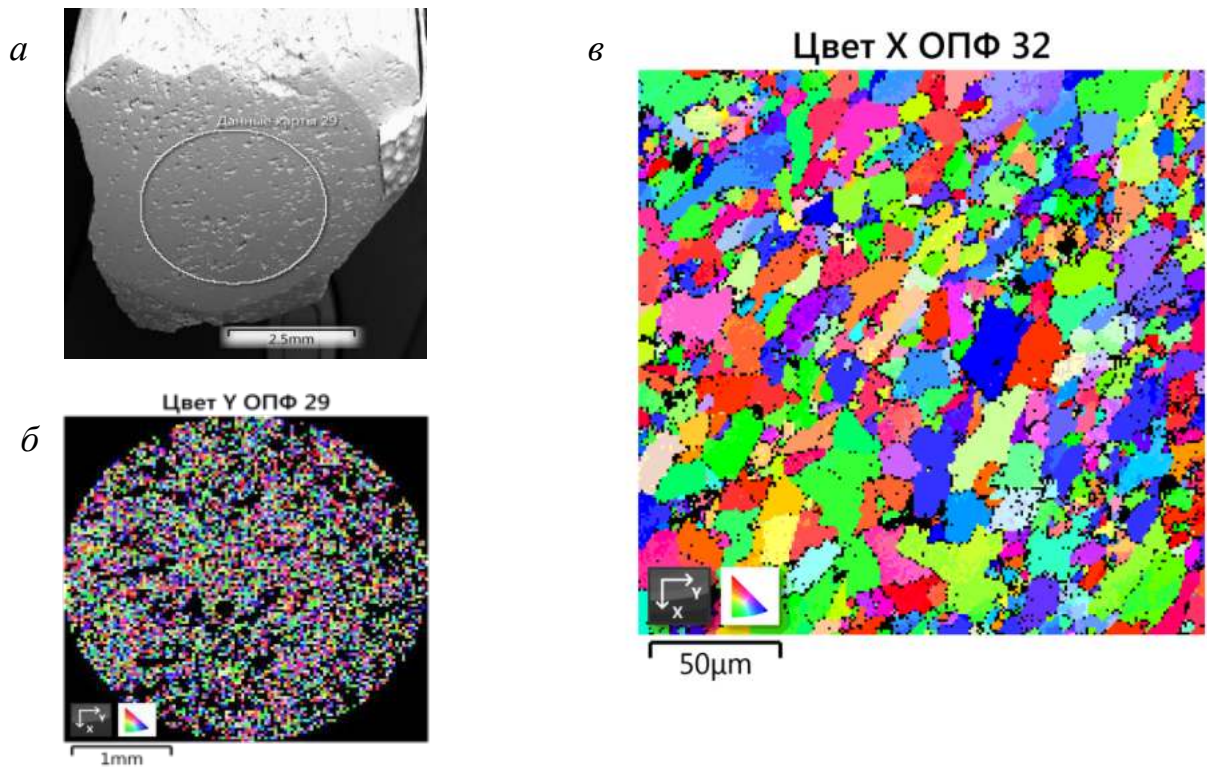


Рисунок 4.9 – Карбонадо: общий вид полированного среза (а); карта IPF EBSD выделенной на (а) области (б); увеличенный фрагмент карты IPF EBSD (в)

Результаты исследования методом EBSD показали, что ОпН встречаются чаще, чем это следует из морфологического изучения кристаллов. Большое количество кристаллов со сложной морфологией имеют неоднородности ориентационной природы, которые могут перекрываться монокристаллическими блоками на поздних этапах кристаллогенеза.

4.2 Дефектно-примесные неоднородности

При росте кристалла в среде с изменяющимися параметрами формируются зональные дефектно-примесные неоднородности ЗоН, они часто имеют осциллярный характер. При одновременном росте граней разных простых форм возникают секториальные неоднородности (СеН).

4.2.1 Зональные неоднородности

Этот тип неоднородности встречается в большинстве кристаллов алмаза, как и других минералов. Чаще всего выявляемая зональность сопровождается вариациями N_{tot} . Эти вариации, в свою очередь определяют различие концентрации азотных ОАЦ разной природы в последовательных зонах. ЗоН есть и в кристаллах, сложенных пирамидами $\langle 111 \rangle$, и в кристаллах, сложенных пирамидами $\langle 100 \rangle$. Однако, кристаллы, сложенные только или в основном пирамидами $\langle 111 \rangle$ составляют большинство индивидов, а кристаллы с пирамидами $\langle 100 \rangle$ в подавляющем большинстве имеют также пирамиды (или зоны) $\langle 111 \rangle$. В соответствии с доминирующим механизмом роста, в сечении октаэдрических кристаллов ЗоН имеют вид плоскопараллельных слоев (Рисунок 4.10).

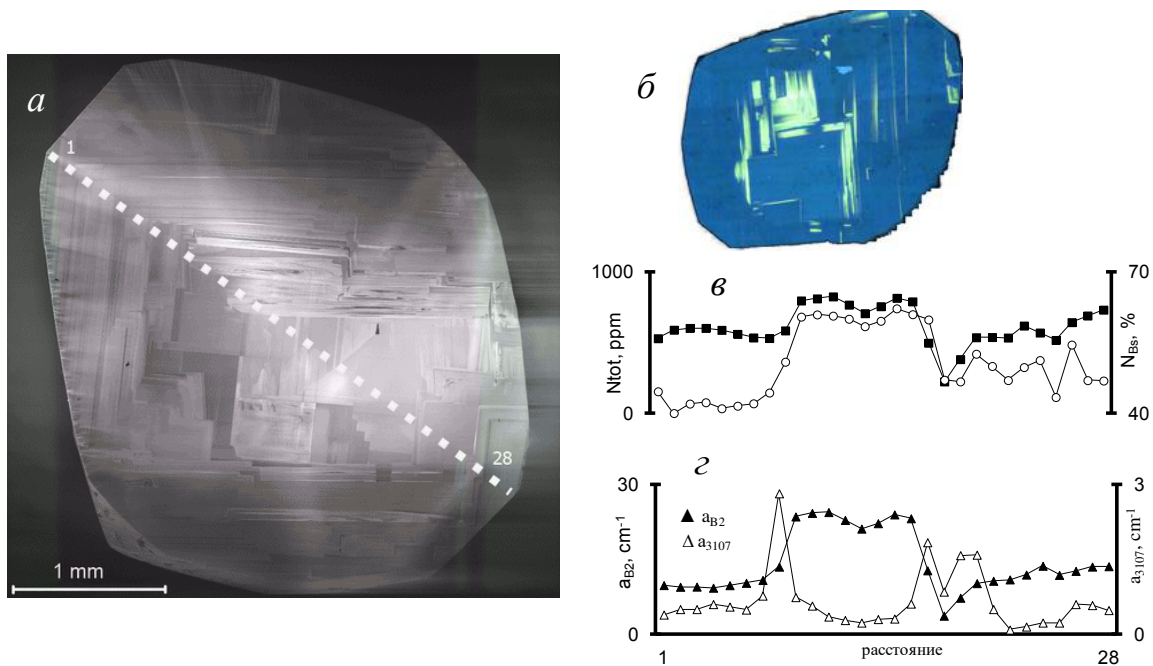


Рисунок 4.10 – Зональные неоднородности $\{111\}$ в сильно растворенном кристалле ИЧ 97: КЛ (а) и ЦКЛ (б); центральное сечение в ориентации, близкой к (100). Показано распределение по сечению кристалла N_{tot} , N_{BS} (в), a_{3107} и $a_{\text{B}2}$ (г) по профилю (а)

В кристаллах, сложенных пирамидами $\langle 100 \rangle$, зональные неоднородности имеют волнистый, в пределе – концентрический вид. В соответствии с характером зональности в кристаллах по КЛ четко разделяются пирамиды $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. При изменении доминирующего механизма роста происходит и смена типа зональности. На рисунке 4.11 представлен пример кристалла со сложной зональностью: в нем выделяется центральная область с преимущественно тонкой волнистой зональностью, и внешняя часть с тонкой параллельной зональностью.

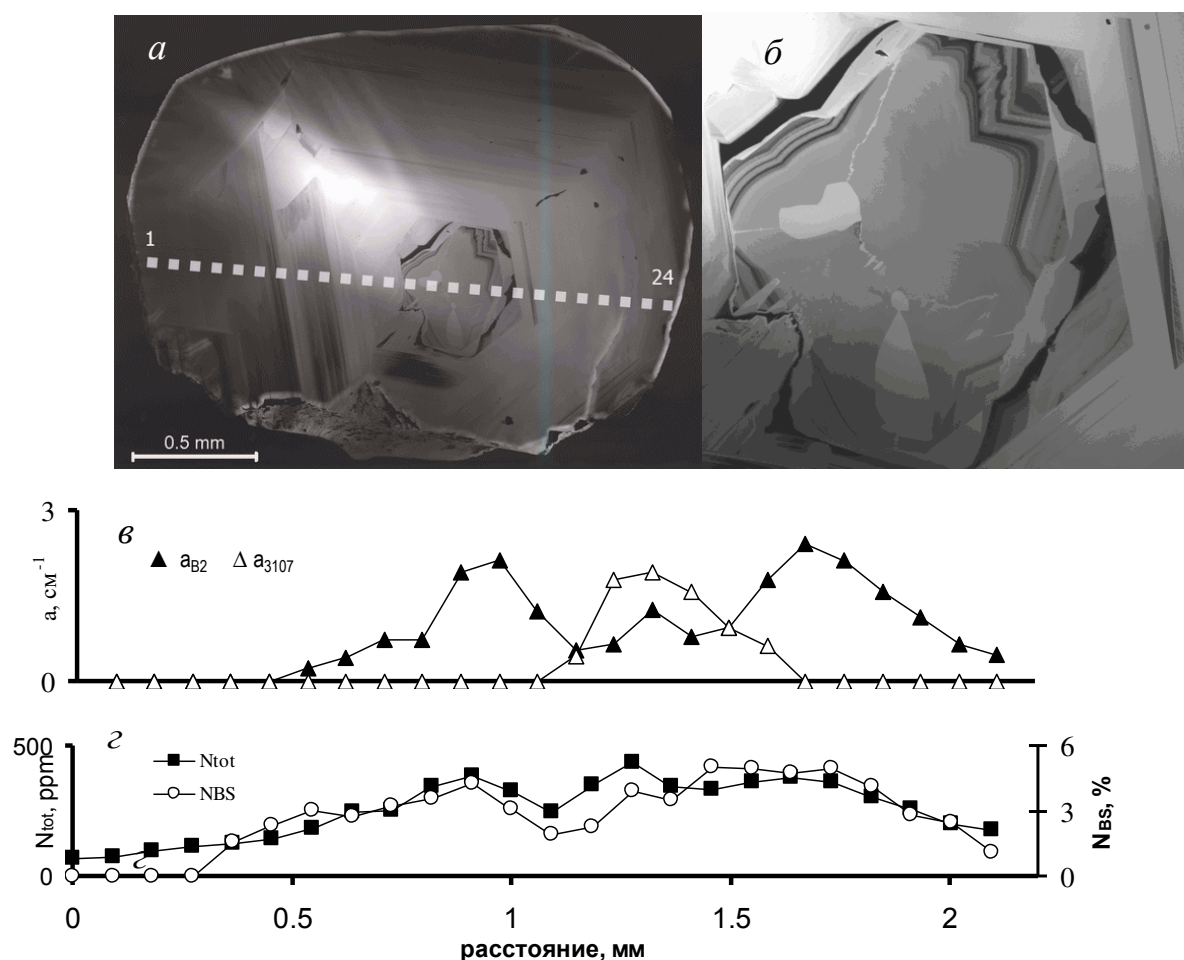


Рисунок 4.11 – Зональные КЛ неоднородности в сильно растворенном кристалле ИЧ 20, центральное сечение в ориентации, близкой к (100) : а) общий вид; б) увеличенная центральная область. Показано распределение по сечению кристалла a_{3107} и a_{B2} (в), N_{tot} и N_{BS} (г), по профилю (а)

В центральной части, в массиве пирамид $\langle 100 \rangle$ выявляются очень тонкие светлые пирамиды $\langle 111 \rangle$. В этом кристалле N_{BS} менее 5 %, и на фоне низкого N_{B}

видны некоторые закономерности в распределении ДКС: в центральной части выше a_{3107} и ниже a_{B2} ; в области октаэдрической зональности a_{B2} возрастает, но a_{3107} снижается; области максимального N_{tot} не соответствует максимальное значение a_{B2} . Причина этих закономерностей не очевидна, но весьма интересна.

4.2.2 Секториальные неоднородности

В кристаллах алмаза СеН наблюдаются при одновременном росте граней $\{111\}$ и поверхности кубоида в направлении $\langle 100 \rangle$. Типичный пример – это кристаллы смешанного габитуса, «mixed-habit» в англоязычной литературе (Lang et al., 2007) (Рисунок 4.12).

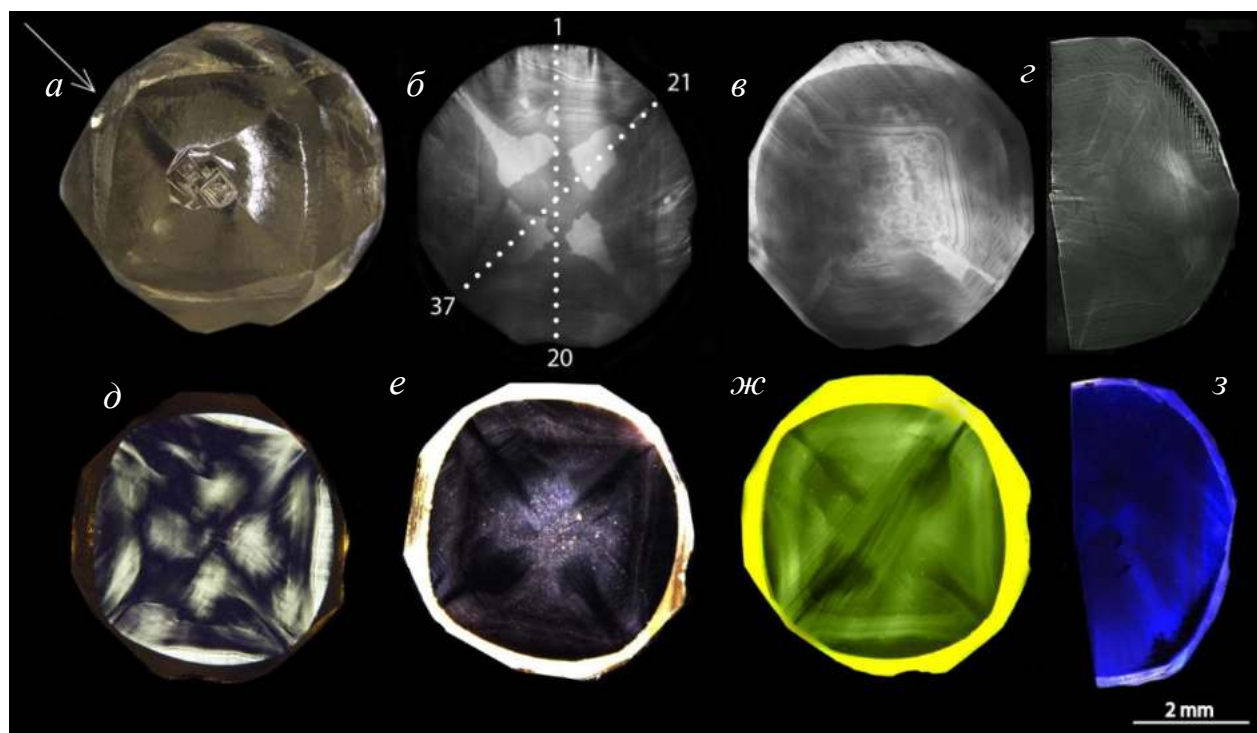


Рисунок 4.12 – Кристалл 123-76 смешанного габитуса: *a)* общий вид, реликт грани октаэдра показан стрелкой; *б, в)* КЛ изображение пластины сечения (100) с двух сторон, вынесены профили измерения ИК спектров; *г)* КЛ изображение пластины сечения (110); *д)* anomalous double refraction; *е)* темнопольное изображение; *ж)* распределение зеленой ФЛ систем $S1$, $S2$, $S3$; *з)* распределение ФЛ системы $N3$

В природных макрокристаллах не описан тангенциальный рост граней $\{100\}$, в этом направлении реализуется нормальный механизм роста, с

поверхностью субпараллельной $\{100\}$. В некоторых случаях развитие по нормальному механизму приводит к концентрической зональности. Образец 123-76 (AP) – это желтовато-коричневый прозрачный кристалл массой 278 мг, изометричный равномерно растворенный тетрагексаэдр с шестью реликтами граней куба, покрытыми тетрагональными ямками, и двумя реликтами граней октаэдра с тригональными ямками (Рисунок 4.12 *a*). В центральной части пластины видны секторы роста граней $\{100\}$ и $\{111\}$ (Рис 4.12 *б-в*). Для секторов $\langle 111 \rangle$ характерна тонкая прямолинейная зональность, а для секторов $\langle 100 \rangle$ – волнистые зоны. В средней части кристалла доминируют слоистые волнистые зоны с общей ориентировкой $\{100\}$. В секторах $\langle 100 \rangle$ локализуется множество субмикронных включений, хорошо видимых в темнопольном изображении (Рисунок 4.12 *e*), что придает этим зонам более темную окраску. Диагностировать включения методами КР и ИК спектроскопии не удалось, согласно литературным данным, они содержат метан и графит (Smith et al., 2016). На периферии кристалла доминирует зональность многочисленных ступенек $\{111\}$, они сменяют криволинейную кубическую зональность (Рисунок 4.13). Во внешней части кристалла и секторах $\langle 111 \rangle$ нет микровключений, зеленая люминесценция очень слабая (Рисунок 4.12 *ж*). Распределение ФЛ системы $N3$ по объему кристалла весьма равномерное, но в октаэдрических секторах интенсивность несколько выше (Рисунок 4.12 *з*). Этот индивид обладает необычными для кристаллов смешанного габитуса и кубоидов значениями N_{BS} – 66-67 % по всему объему кристалла, при N_{tot} от 680 ppm во внешней зигзагообразной октаэдрической зоне до 1680 ppm в пирамиде октаэдра (Рисунок 4.13 *з*).

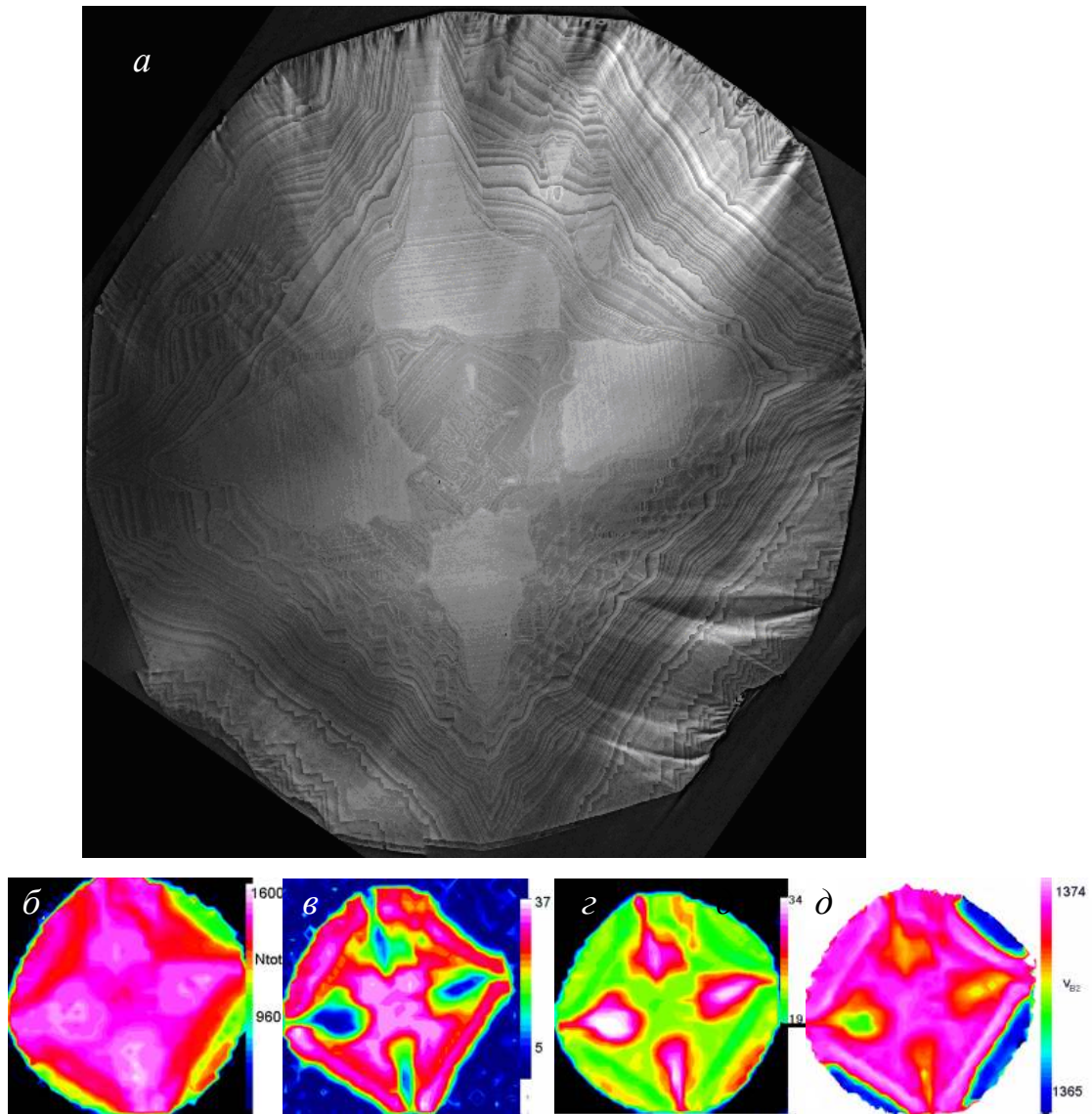


Рисунок 4.13 – КЛ пластины центрального сечения кристалла 123-76 (а) и карты распределения по ней N_{tot} (б), a_{3107} (в), a_{B2} (г); v_{B2} (д). На б-д вынесены максимальные и минимальные значения параметров

В секторах $\langle 111 \rangle$ концентрация азота систематически выше на 15-20 %, чем в синхронных им $\langle 100 \rangle$. В секторах $\langle 111 \rangle$ a_{3107} систематически меньше, чем в синхронных им $\langle 100 \rangle$ (соответственно 5 и 35 см^{-1}). Для повышения локальности была изготовлена клиновидная пластина сечения $\{110\}$ с толщиной от 50 мкм к краю кристалла до 7 мкм в центре. На этой пластине установлено, что a_{3107} достигает 45 см^{-1} в секторе $\langle 100 \rangle$, а в синхронной зоне сектора $\langle 111 \rangle$ менее 0,5 см^{-1} (Рисунок 4.14).

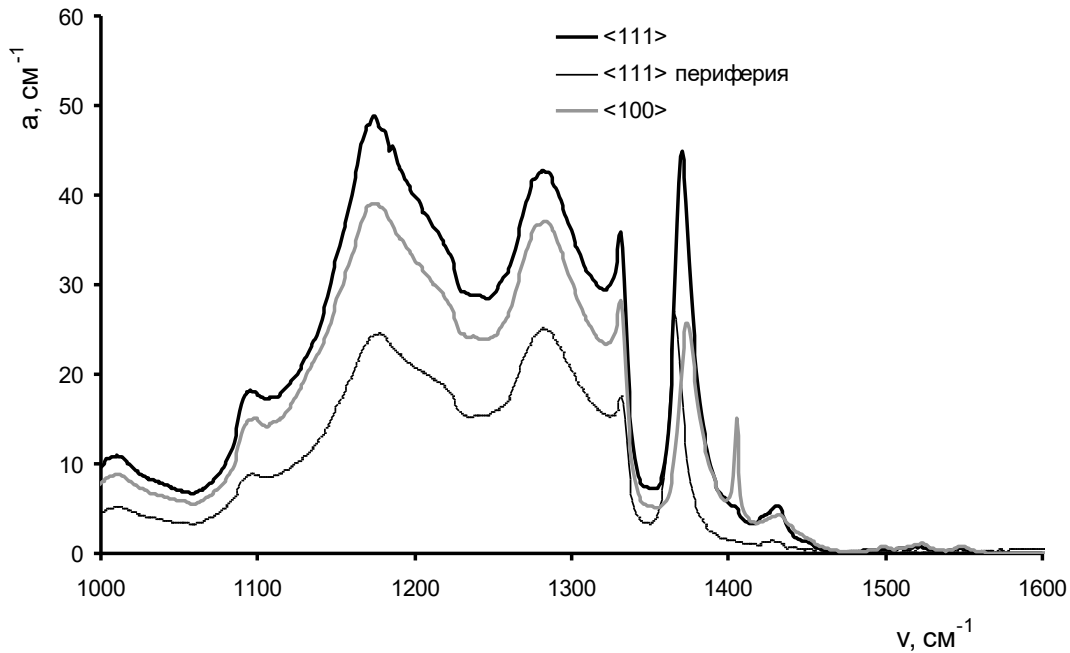


Рисунок 4.14 – Спектры ИКС синхронной зоны кристалла 123-76 в секторе $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$, и спектр периферийной зоны $\langle 111 \rangle$

Обращает на себя внимание обратный характер зависимости между распределением a_{3107} и a_{B2} , на фоне менее контрастного изменения N_{tot} . В пирамиде $\langle 111 \rangle$ a_{B2} и K_{B2} меньше, чем в пирамиде $\langle 111 \rangle$ почти в два раза, что не пропорционально меньшей на 20 % концентрации N_{tot} и N_B . Еще одной особенностью спектров этого кристалла является смещение пика $B2$ -дефекта. 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 $1370\text{-}1372 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, секториальный характер имеют распределения всех определяемых ИКС параметров. Окраска этого кристалла обусловлена системой $N3$, коэффициент поглощения бесфононной линии в объеме кристалла составляет $3,3 \text{ см}^{-1}$, одинаковый у пирамид роста $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$, а в приповерхностной части снижается до 2 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 $489, 498, 523, 526, 536, 557, 575, 603, 700.3, 787 \text{ нм}$ (Рисунок 4.15). 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 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) интенсивность полос 700,3 и 787 нм в секторе куба на 3 порядка сильнее, чем в секторе октаэдра. В секторах $\langle 111 \rangle$ регистрируются линии 912, 933 нм, в секторах $\langle 100 \rangle$ – полоса с максимумом 926 нм.

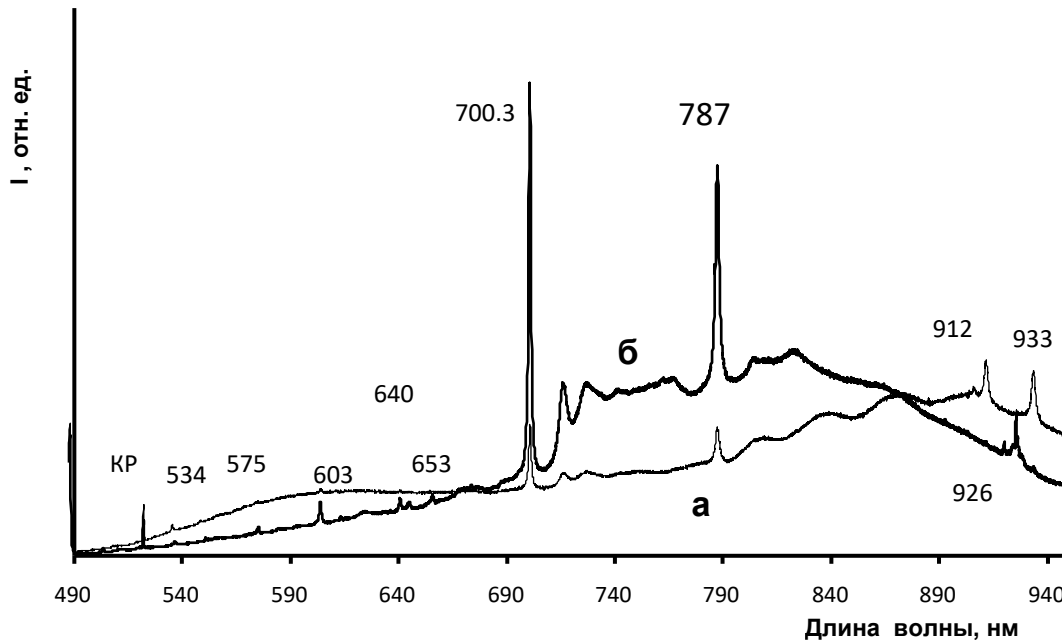


Рисунок 4.15 – Спектры ФЛ кристалла 123-76 при возбуждении 488 нм: *а*)- сектора $\langle 111 \rangle$; *б*) - сектора $\langle 100 \rangle$. Интенсивность КР на спектрах *а*) и *б*) одинаковая

Таким образом, образец 123-76 позволяет продемонстрировать несколько общих закономерностей, наблюдаемых в кристаллах смешанного габитуса: обратную зависимость между распределением a_{3107} и a_{B2} ; диспропорционирование в распределении a_{3107} , N_{tot} , систем ФЛ 700, 787, 912, 926 нм; смену механизма роста на завершающей стадии формирования кристалла.

Несколько другой тип кристалла смешанного габитуса 615-66 из коллекции АР представлен на рисунке 4.16. В КЛ зональность секторов $\langle 111 \rangle$ также имеет округлый вид, но отсутствует мелкая волнистость. В ФЛ зональность выражена слабее. Секторы $\langle 100 \rangle$ насыщены включениями, что видно на темнопольном изображении (Рисунок 4.16 *г*). На этом образце проявлены неоднородности постростовой природы – темные изометричные пятна в секторах $\langle 100 \rangle$ (Рисунок

4.16 *a*), приуроченные к включениям. На изображении ЦКЛ эти пятна имеют желтый цвет, очень низкий контраст.

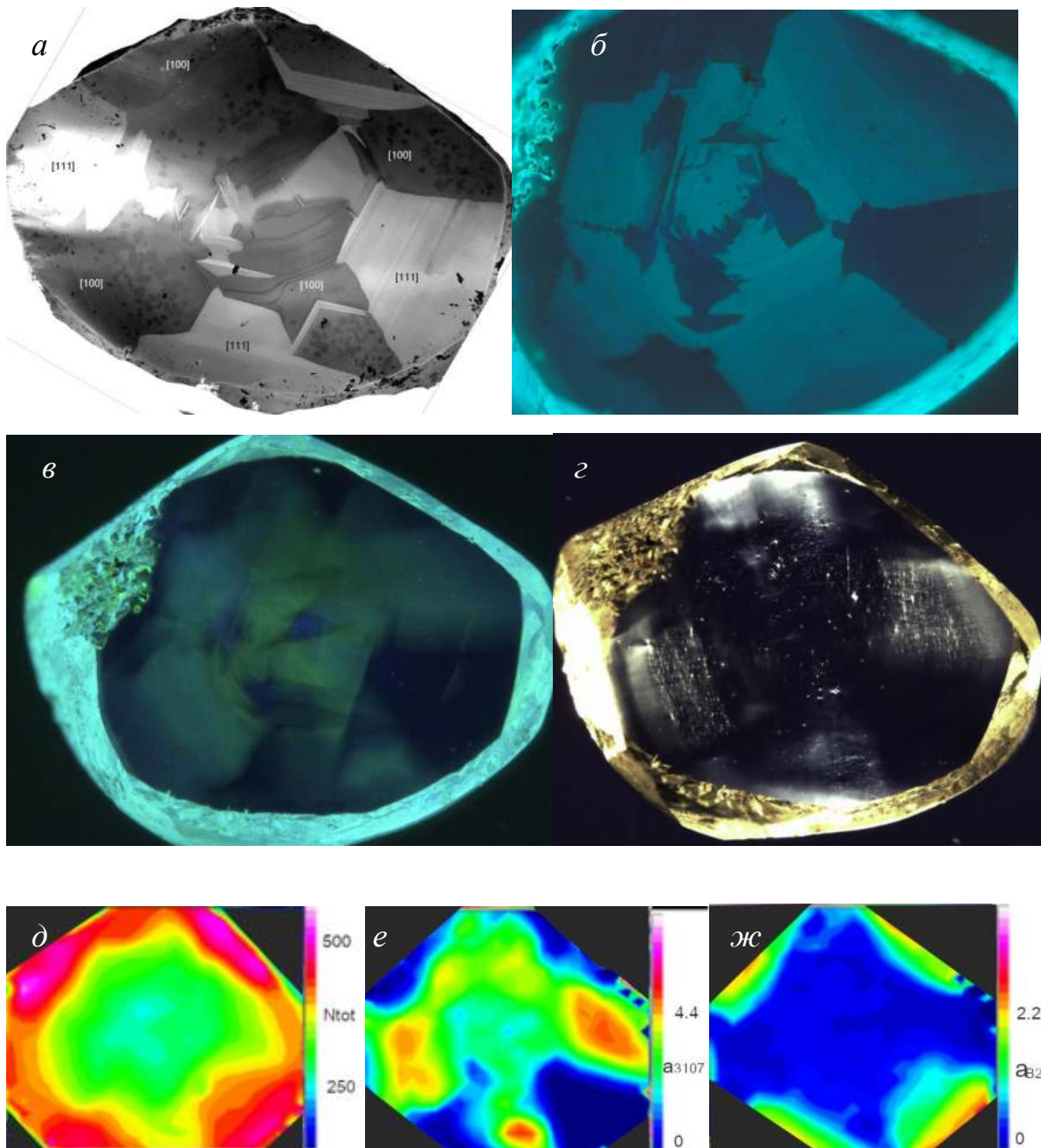


Рисунок 4.16 – Изображения пластин кристалла 615-66: КЛ (*a*); ЦКЛ обратной стороны (*б*); ФЛ при возбуждении 405 нм (*в*); темнопольное в проходящем свете (*г*); и карты распределения по ней N_{tot} (*д*); a_{3107} (*е*); a_{B2} (*ж*)

На примере кристалла 615-66 (Рисунок 4.17) подтверждается закономерность диспропорционирования a_{3107} по пирамидам роста. Интересной

особенностью является то, что центры $B2$ отмечаются только в областях с максимальным содержанием азота, им соответствуют минимальные значения a_{3107} . В обратном характере зависимости между a_{3107} и a_{B2} прямая причинно-следственная связь по-видимому отсутствует. Обратная зависимость вытекает из общей закономерности: 1) меньшей концентрации N_3VN в пирамидах $\langle 111 \rangle$ чем в пирамидах $\langle 100 \rangle$; 2) большей концентрации N_{tot} в пирамидах $\langle 111 \rangle$. В свою очередь линейная зависимость между a_{B2} и N_B линейная, а зависимость N_B от N_{tot} квадратичная, что следует из кинетического уравнения (Глава 1). Поэтому небольшая разница в 10-20 % N_{tot} сопровождается отличием на 30-40% по a_{B2} . В связи с нелинейным характером зависимости и перекрытием разных секторов и ростовых зон, количественный анализ различных ДКС следует делать на пластинках маленькой толщины или по профилям, проходящим в объеме через однородные области.

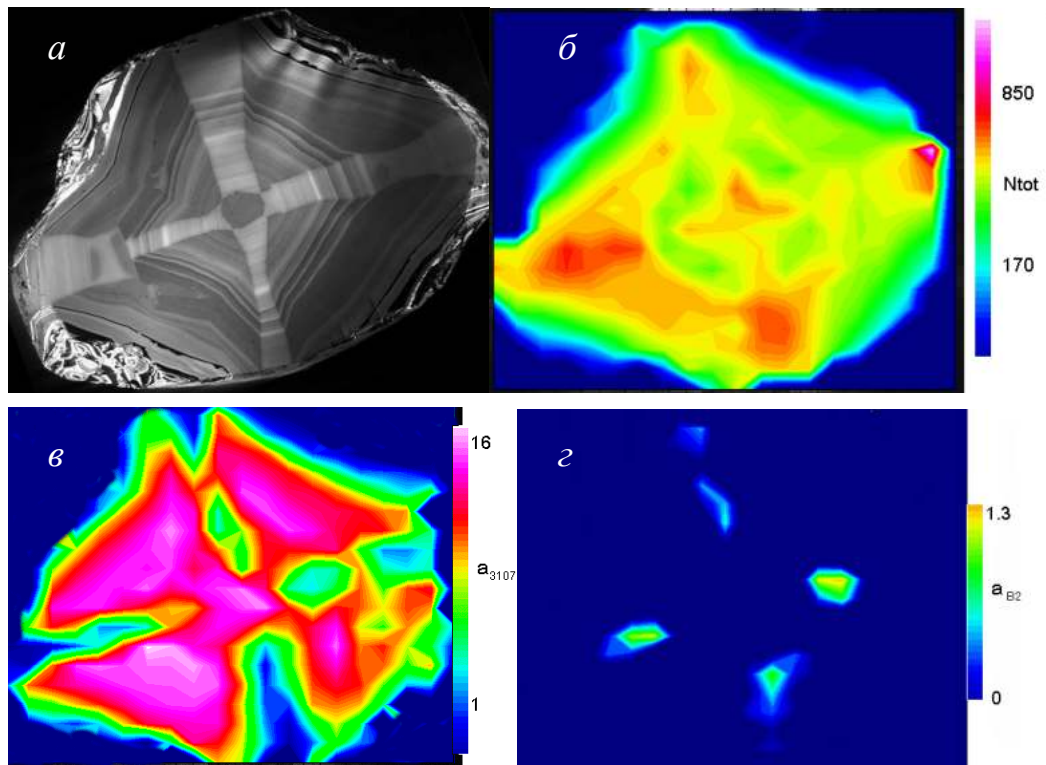


Рисунок 4.17 – КЛ пластины из кристалла 615-66 (а) и карты распределения по ней N_{tot} (б); a_{3107} (в); a_{B2} (г)

СеН могут быть визуализированы и в кристаллах октаэдрического габитуса, и в шпинелевых двойниках (Рисунок 4.18). В кристаллах октаэдрического габитуса выявляемые КЛ и ФЛ пирамиды $\langle 100 \rangle$ не содержат микровключений, типичных для кристаллов смешанного габитуса, а диспропорционирование a_{3107} менее выражено. Очевидно, есть принципиальная разница между СеН в кристаллах смешанного габитуса и в октаэдрических кристаллах с секториальной зональностью, которая выражается даже в отличии набора центров ФЛ, как показывает сравнение рисунков 4.12 и 4.18. В октаэдрических кристаллах Мирнинского поля одним из типичных видов внутренних неоднородностей являются показанные на рисунке 4.18 пирамиды $\langle 100 \rangle$. Но в шпинелевом двойнике не мог реализовываться нормальный механизм роста с концентрической зональностью. Если бы нормальный рост происходил на сдвойникованном кристалле, граница между субиндивидами имела бы не линейный, а неровный вид. Таким образом, визуализируемые в октаэдрических кристаллах секториальные неоднородности не соответствуют нормальному росту кристаллов смешанного габитуса, они имеют другую природу.

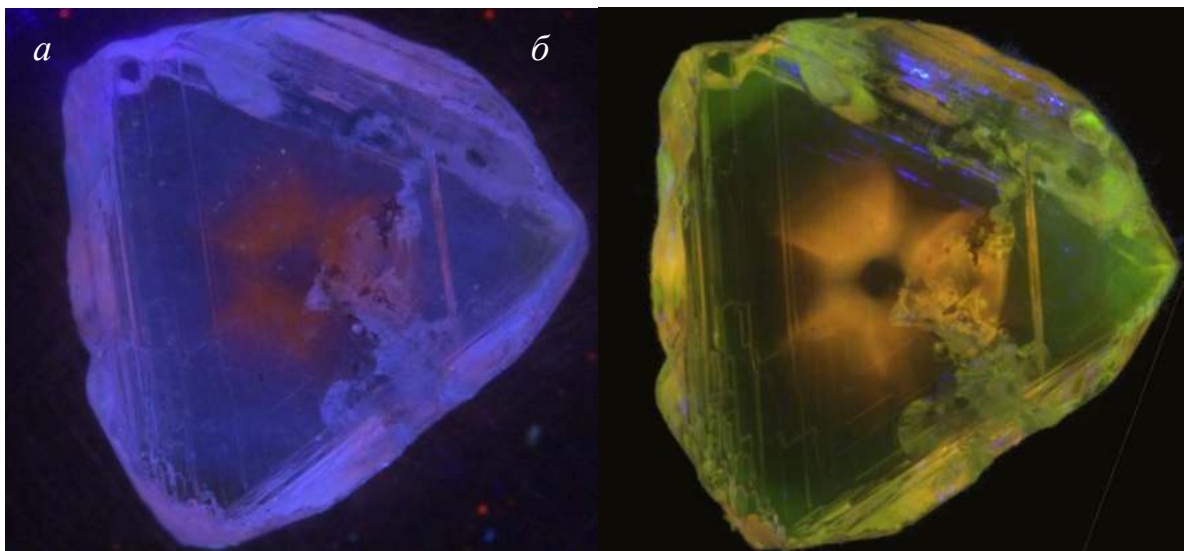


Рисунок 4.18 – Секториальные неоднородности ФЛ в объеме шпинелевого двойника М56-9 при возбуждении 405 нм (а) и 450 нм (б)

В большинстве кристаллов алмаза, как и других минералов, встречаются ЗоН. Чаще всего выявляемая зональность сопровождается вариациями N_{tot} . Эти

вариации, в свою очередь, определяют различие зон в концентрации азотных ОАЦ разной природы. Более сложные случаи зональности заключаются в смене механизма роста (Рисунок 4.19). В большинстве кристаллов выявляется центральная часть с волнистой зональностью пирамид $\langle 100 \rangle$ либо с совместным ростом пирамид $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$.

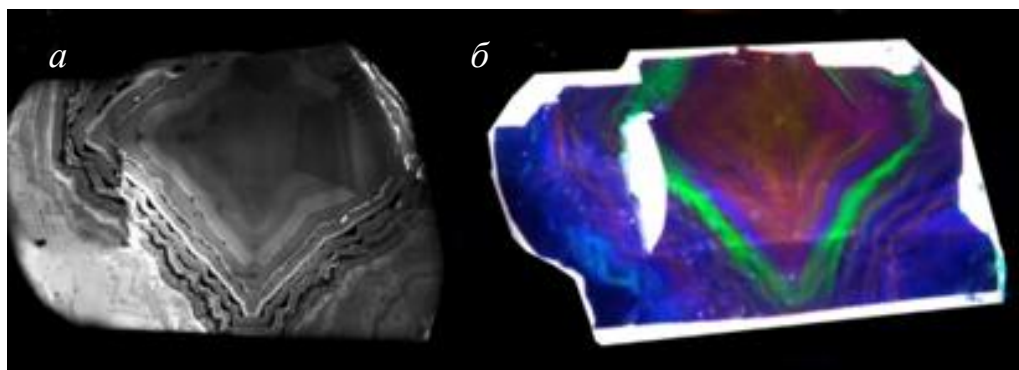


Рисунок 4.19 – Изображения кристалла 612-66: *а*) катодолуминесценция пластины, вырезанной по (100); *б*) фотолуминесценция при возбуждении 405 нм

Смена механизма роста возможна как с нормального на тангенциальный, так и наоборот. Один из примеров приведен на рисунке 4.19.

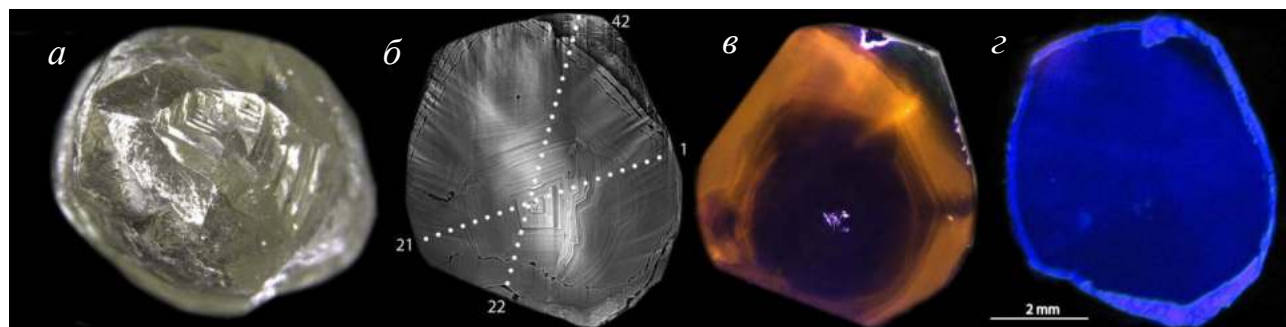


Рисунок 4.20 – Изображения кристалла 122-76: *а*) общий вид; *б*) КЛ пластины, вырезанной по (100); *в*) распределение желтой и зеленой систем ФЛ; *г*) распределение ФЛ системы $N3$

Образец 122-76 – прозрачный искаженный додекаэдронид массой 158 мг (Рисунок 4.20 *а*). Внутреннее строение этого кристалла раскрывает как смену механизмов, так и дискретность роста. В центральной части кристалла видна прямолинейная зональность $\{111\}$, которая сменяется криволинейными

поверхностями пирамид $\langle 100 \rangle$ (Рисунок 4.20 б). Во внешней части кристалла, как и в образце 123-76, появляется зубчатая зональность ориентации $\{111\}$.

Центральное октаэдрическое ядро имеет максимальные значения N_{tot} на уровне 800-890 ppm, N_{BS} 47-50 % , a_{3107} на уровне 0,8-1,5 cm^{-1} . Промежуточная зона с криволинейной зональностью не отличается по N_{tot} и N_{BS} , но a_{3107} в ней возрастает до 13 cm^{-1} . Внешняя зона характеризуется пониженным N_{tot} и N_{BS} (300-500 ppm, 33-35 %), а также низким значением a_{3107} и уменьшением ν_{B2} (1364-1366 cm^{-1}). В этом кристалле октаэдрические и кубические секторы/зоны имеют явные отличия по a_{3107} и ν_{B2} . В промежуточной кубической части a_{3107} достигает значения 16 cm^{-1} , а ν_{B2} доходит до 1377,5 cm^{-1} , тогда как в центре кристалла эти параметры составляют 0-2 cm^{-1} и 1366-1368 cm^{-1} соответственно.

Спектры ФЛ этого кристалла похожи на спектры образца 123-76. Центр имеет 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 системы $N3$ (Рисунок 4.20 в), в приповерхностной части $GR1$, отмечены пики 552, 587, 636, 662 нм. Коэффициент поглощения системы $N3$ в этом кристалле около 1,1 cm^{-1} . При возбуждении 405 нм видно, что распределение интенсивности системы $N3$ по кристаллу равномерное, но темнее внешняя октаэдрическая зона. Желтая ФЛ намного интенсивнее в кубической зоне.

При КЛ визуализации внутреннего строения некоторых кристаллов были выявлены секториальные неоднородности: в пирамидах граней $\{100\}$ КЛ визуализирует три исходящих из одной точки луча (Рисунок 4.21). Лучи видны на КЛ изображении поверхности целого кристалла 605-66 (Рисунок 4.21 а, б), и на КЛ изображении плоско-параллельной полированной пластины из кристалла 223-76 (Рисунок 4.21 в-д). Кристаллы с аналогичными секториальными неоднородностями и спектроскопическими особенностями ранее отмечены в трубке Орапа (Ботсвана) (Timmerman et.al., 2018). Природа такого внутреннего строения в цитируемой работе не обсуждается.

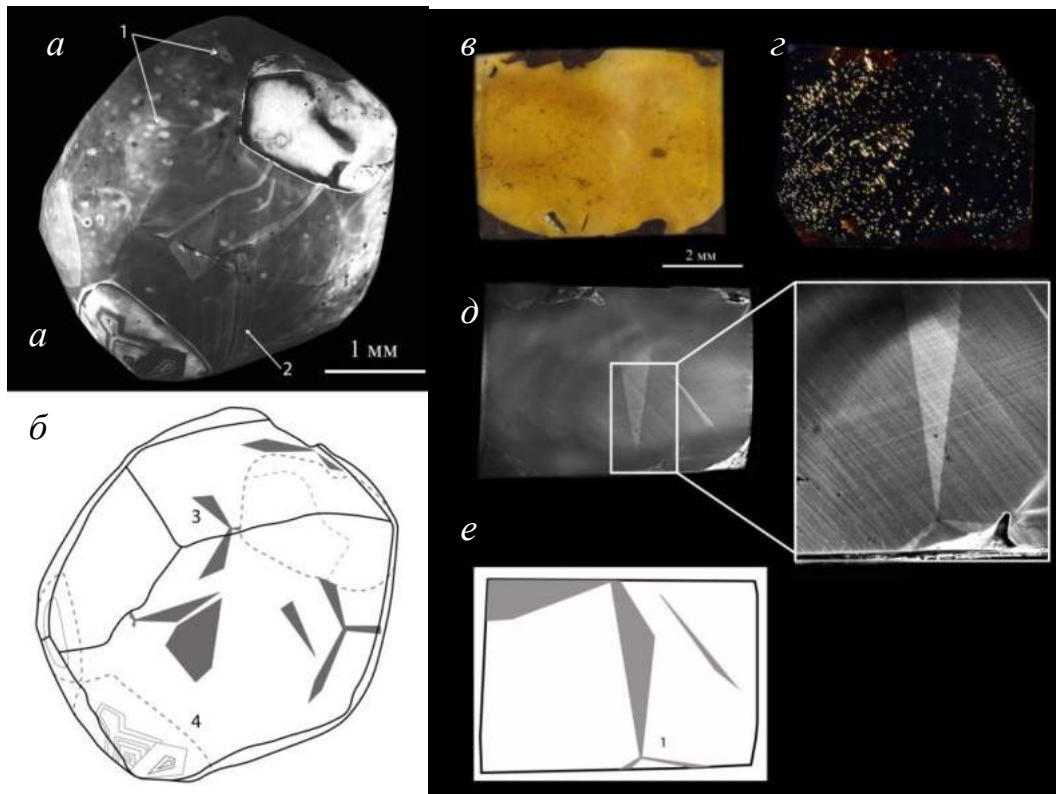


Рисунок 4.21 – Изображения кристаллов КЛ 223-76605-66 и 223-76: КЛ изображение (а) кристалла 605-66 и схема (б) поверхностных неоднородностей. На КЛ поверхности кристалла (а) проявляются: следы природного облучения в виде светлых изометричных пятен (1); плоскости пластической деформации в виде ярких слоев $\{111\}$, секущих весь кристалл (2). На схеме (б) серым показаны выделяющиеся в КЛ лучи (3) и их фрагменты. Пунктиром обведены (4) три области тангенциального роста граней $\{111\}$. Пластина 223-76: в) в отраженном свете; г) темнопольное в проходящем свете; д) монохромная КЛ; е) схема выявляемых ростовых неоднородностей в виде лучей (1). На поверхности кристалла проявляются следы пластической деформации в виде ярких слоев $\{111\}$, секущих весь кристалл

На поверхности кристалла 605-66 по люминесценции выявлены следы постростовых воздействий: яркие однородные пятна, в некоторых случаях с темным центром и секущие кристалл слои $\{111\}$, индуцированных пластической деформацией. На схеме (Рисунок 4.21 б) показаны основные ростовые неоднородности этого кристалла: 1) основной объем сформирован кубоидом; 2)

на поверхности кристалла выявляются характерные фрагменты с тремя лучами, исходящими из одной точки, и фрагменты лучей; 3) в трех участках наблюдаются светлые участки, по характерной зональности соответствующие пирамидам роста граней $\{111\}$. Расположение участков с тремя лучами достаточно строго ориентировано относительно участков с октаэдрической зональностью. На пластине кристалла 223-76 лучи проходят в объем кристалла, что видно в проходящем свете (Рисунок 4.21 в). На КЛ изображении (Рисунок 4.21 д) видно, что основная часть поверхности однородна, и есть три четко выделяющихся луча, исходящих из точки (очевидно, под углом 120°).

При совместном росте граней $\{110\}$ и $\{100\}$ могут возникать кристаллы, форма которых показана на схеме (Рисунок 4.22). Как видно, габитус кристаллов остается кубическим, а на месте ребер возникают грани ромбододекаэдра. Кристаллы такой формы описаны в аллювиальных россыпях северо-востока Сибирской платформы (Pavlushin et al., 2017) и среди микрокристаллов (Квасница и др., 1999). При сечении такого кристалла вблизи поверхности в направлении $\langle 111 \rangle$ будут наблюдаться секториальные неоднородности в виде лучей, исходящих из одной точки. В зависимости от относительной площади граней $\{110\}$ и сечения картина неоднородностей может меняться в широких пределах (Рисунок 4.22 б-в).

При такой интерпретации можно объяснить множественность фигур в виде трех лучей (Рисунок 4.22 б) на поверхности кристалла 605-66. В кристаллах с такой морфологией 8 вершин с симметрией L_3 , каждой из которых может соответствовать обсуждаемая фигура. Изучаемый кристалл сильно растворен и не имеет реликтов граней куба, а распределение пирамид роста в объеме кристаллов алмаза очень неравномерно, поэтому на КЛ изображении поверхности проявляется сразу 4 фрагмента с симметрией L_3 .

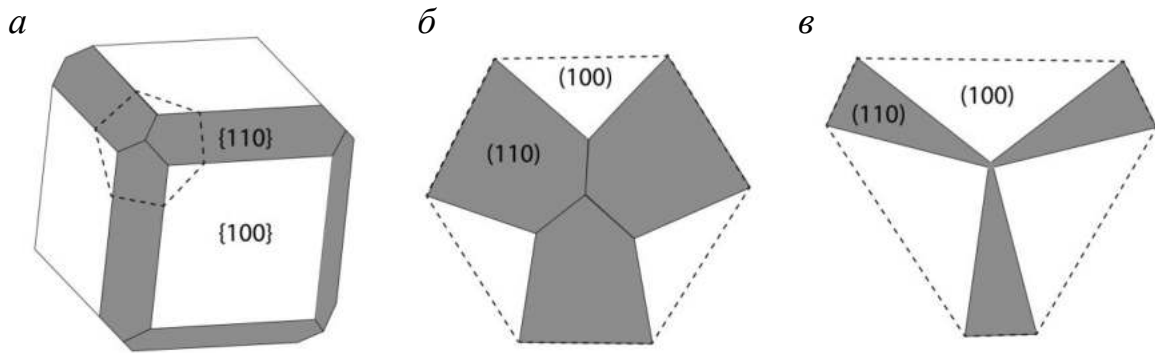


Рисунок 4.22 – Схема ограничения кристалла с совместным ростом $\{110\}$ и $\{100\}$ (*a*), и сечения в плоскости $\{111\}$ (*б*, *в*) при разном соотношении площадей граней. Пунктир на (*a*) соответствует сечениям (*б*, *в*)

Для понимания специфики внутренних неоднородностей в кристаллах алмаза важно сравнить данные по природным и синтетическим кристаллам. В НРНТ кристаллах синтетического алмаза также всегда присутствуют зональные и секториальные неоднородности. Ключевым отличием секториальных неоднородностей является тангенциальный рост всех граней (Рисунок 4.23).

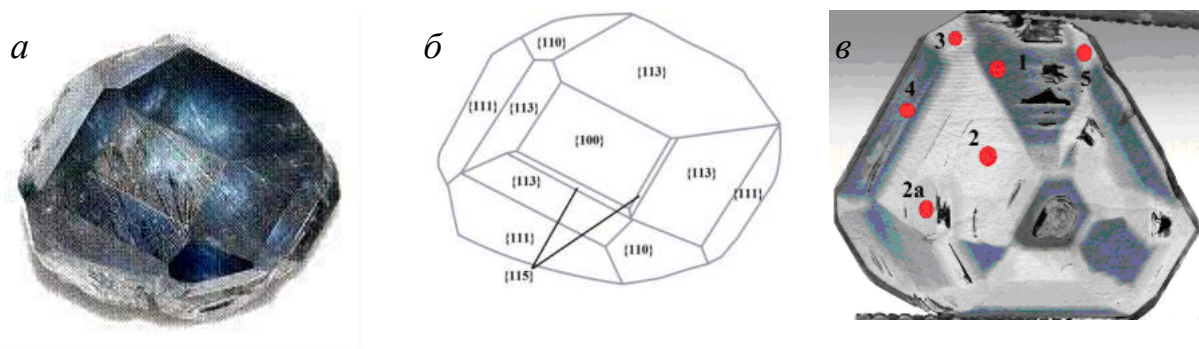


Рисунок 4.23 – Синтетический НРНТ кристалл типа Пв массой 2,17 г. производства «NDT»: *a*) общий вид; *б*) схема ограничения; *в*) изображение пластины сечения $\{100\}$ в проходящем свете. Концентрация бора по точкам 1-5 соответственно 10,29; 0,99 ;0,02; 1,95; 9,36; 0,79 ppm

В огранении НРНТ кристаллов выделяются формы типа $\{111\}$, $\{110\}$, $\{100\}$, $\{311\}$, $\{511\}$ с четкими гониометрическими рефлексами. Пирамиды этих граней отличаются по концентрации азота и бора (до 500 раз), но во всех отмечается тонкая параллельная зональность, указывающая на тангенциальный механизм роста.

Таким образом, полученные результаты показывают возможность совместного роста пирамид граней $\{110\}$ и $\{100\}$ в природном алмазе, четкую границу между соответствующими пирамидами роста, и возможность сосуществования в одном кристалле слоев роста граней $\{110\}$, $\{100\}$ и $\{111\}$. Слои роста граней $\{111\}$ образовывались на последнем этапе роста кристалла, и соответствуют быстрому регенерационному переограниению с образованием переходных форм ромбододекаэдр-октаэдр.

В некоторых кристаллах ЗоН связаны с изменением механизма роста с нормального на тангенциальный или наоборот, последний случай характерен для кристаллов в оболочке.

4.2.3 Комплексные зонально-секториальные неоднородности. Кристаллы в оболочке

Кристаллы в оболочке выделены Ю.Л. Орловым в IV группу минералогической классификации. Они примечательны наличием на периферии желтых слоев с С-дефектами (Рисунок 4.6), но в некоторых случаях оболочка бесцветна, хотя выделяется характерным рельефом (Kamiya et al., 1965; Yelisseyev et al., 2004; Lai et al., 2020). Оболочка может возникать на кристаллах всех морфологических типов и с разной термической историей. Для этой части типичны включения карбонатов, нормальный механизм роста. На рисунке 4.24 представлена пластина, вырезанная из кристалла в оболочке (тр. Юбилейная). В нем выделяются две области – центральное прозрачное ядро и желтая насыщенная микровключениями оболочка. Переходная зона содержит множество графит-сульфидных включений, делающих кристалл в целом непрозрачным.

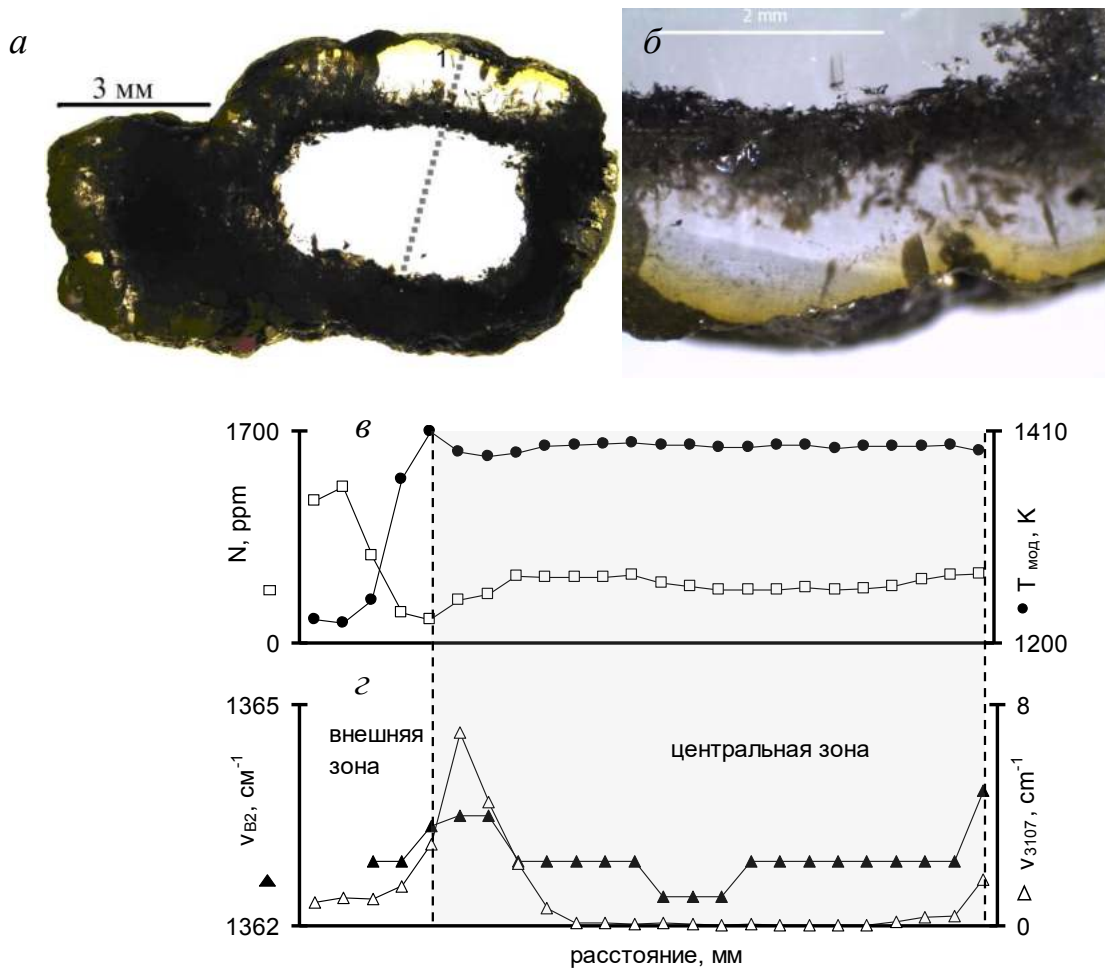


Рисунок 4.24 – Фотография в проходящем свете (а) кристалла в оболочке U10 (тр. Юбилейная) и увеличенный фрагмент приповерхностной части (б); цифра 1 соответствует началу профиля; в) профили изменения N_{tot} , T_{mod} ; г) v_{B2} ; а₃₁₀₇

На примере этого кристалла видно, что центральная область имеет высокое значение N_{BS} и соответственно T_{mod} . В оболочке выше N_{tot} , а на границе между оболочкой и центральной частью повышен a_{3107} , положение v_{B2} смещено в коротковолновую сторону.

Пример менее выдающегося по размеру, типичного кристалла в оболочке приведен на рисунке 4.25 (изображения получены Д.А. Зедгенизовым). В этом и подобных ему образцах оболочка однородна по цвету, а центральная область имеет сложную зональность. В ЦКЛ можно выделить несколько последовательно сменяющихся зон: яркая голубая ФЛ – слабая ФЛ – тонкая переходная зона с

яркой КЛ – слабая зеленая КЛ – ярко-зеленый поверхностный слой. В распределении основных анализируемых параметров по сечению этих образцов выявляются те же основные закономерности: в оболочке только дефекты *A* и *C*, термическая история центральных зон может быть совершенно разной. На границе между центральной зоной и оболочкой иногда выявляется узкая зона с повышенным значением a_{3107} . В спектре ФЛ оболочки этих кристаллов выделяются только известные системы *H3*, 638 нм, *H2*.

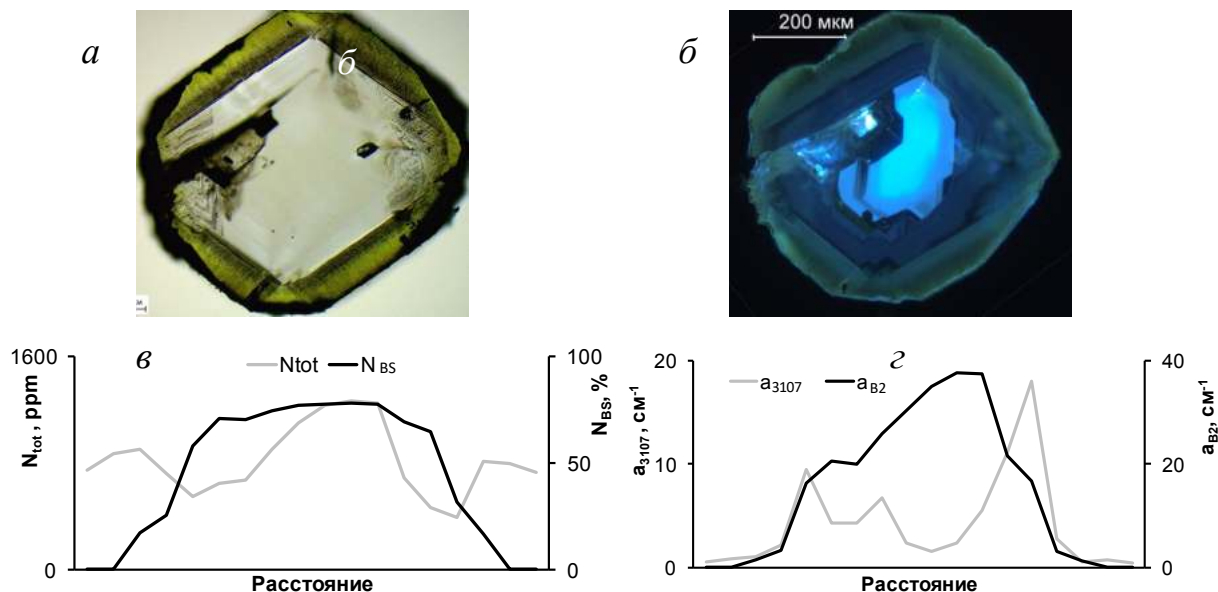


Рисунок 4.25 – фотография в проходящем свете (*a*) и изображение КЛ (*б*) типичного кристалла в оболочке Akh3 (тр. Айхал); *в*) профили изменения N_{tot} , N_{BS} ; *г*) a_{3107} , a_{B2} . Изображения кристалла предоставлены Д.А. Зедгенизовым

Особенности механизма роста оболочки визуализируются КЛ (Рисунок 4.6). В некоторых случаях она имеет микроблочное монокристаллическое строение, в некоторых случаях – сложена перемежающимися областями нормального и тангенциального роста. По-видимому, эта специфическая разновидность возникает в случае, когда нормальная компонента роста грани обеспечивается нормальным механизмом, но промежутки между положительными формами рельефа зарастают по тангенциальному регенерационному механизму.

В противоположность кристаллам в оболочке, которые отображают логичную смену последовательности дефектов, иногда встречаются индивиды с желтой центральной областью и бесцветной или слабее окрашенной периферией.

4.2.4 Кристаллы с «обратным» распределением цветовой зональности

Изучена природа неравномерности окраски некоторых кристаллов кубического габитуса. Они отличаются наличием желтой центральной области и бесцветной или слабее окрашенной периферией. Это кубоиды или их обломки из россыпей Урала, из кимберлитовой трубки Юбилейная и россыпи Исток Анабаро-Оленекского междуречья.

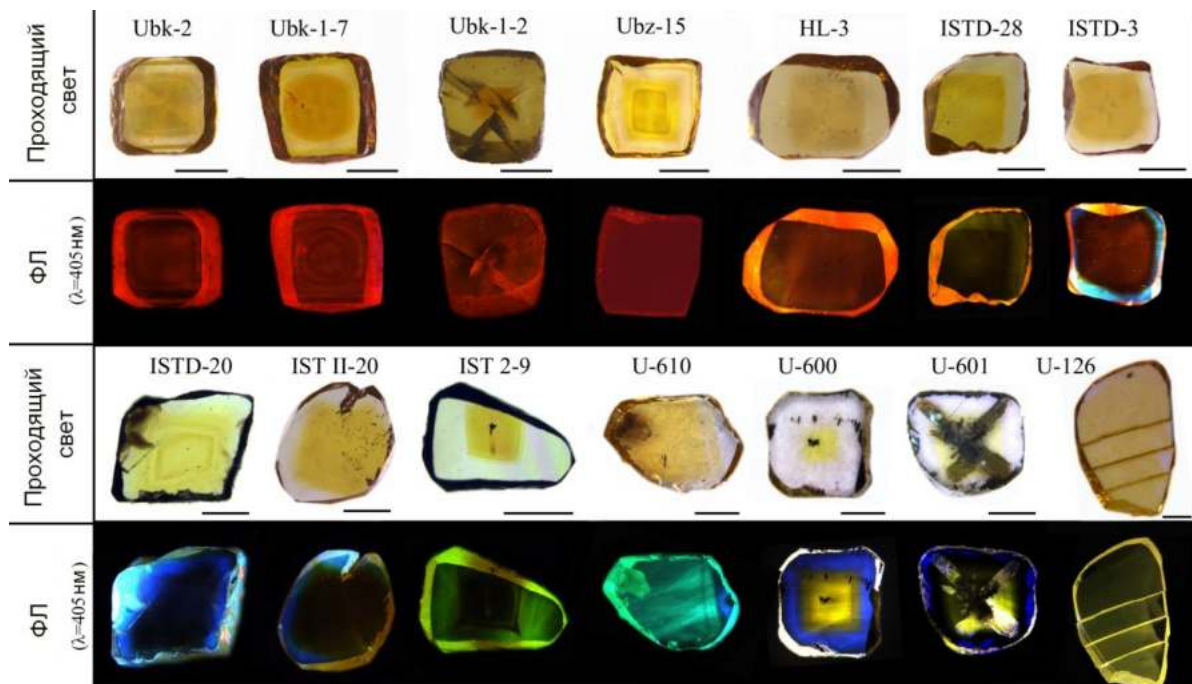


Рисунок 4.26 – Изображение кристаллов с темнее окрашенной центральной частью в проходящем свете и ФЛ при возбуждении 405 нм

Выделены три группы кристаллов по цвету и неравномерности ФЛ (Рисунок 4.26): 1) с равномерной красной ФЛ; 2) со слабой или красной ФЛ в центре и синей или зеленой в периферийной области; 3) кристаллы с желтой ФЛ в центре и синей или зеленой на периферии. Помимо неоднородности ядро/периферия, большинство исследованных кристаллов имеет тонкую зональность по распределению концентрации азотных и водородных дефектов и некоторых систем ФЛ. Далее обсуждаются усредненные параметры по зонам ядро/периферия.

В спектрах кристаллов первой группы поглощение в видимом диапазоне плавно возрастает от 500 до 400 нм, типично для кристаллов с *C*-дефектами (Рисунок 4.27 *а*). Спектры поглощения центральной и периферийной зон в видимой области отличаются только амплитудой, на них выделяются линия *H2* и полоса 614 нм, которая проявляется также на спектрах ФЛ как реабсорбция. Первая группа кристаллов имеет полосы 905 нм и 986 нм (*H2*) в спектрах ФЛ при λ_{ex} 787 нм (Рисунок 4.27 *в*). Эти полосы проявляются также в спектрах поглощения. При возбуждении 405 и 450 нм в спектрах ФЛ доминирует широкая бесструктурная полоса с максимумом около 600 нм (ВВ600) и полосы 575, 638 нм. Азот находится преимущественно в форме *C*-дефектов. Коэффициенты поглощения полос с максимумами 1344 см^{-1} и 1332 см^{-1} близки. На периферии кристаллов этой группы меньше N_{tot} и N_C и a_{1332} .

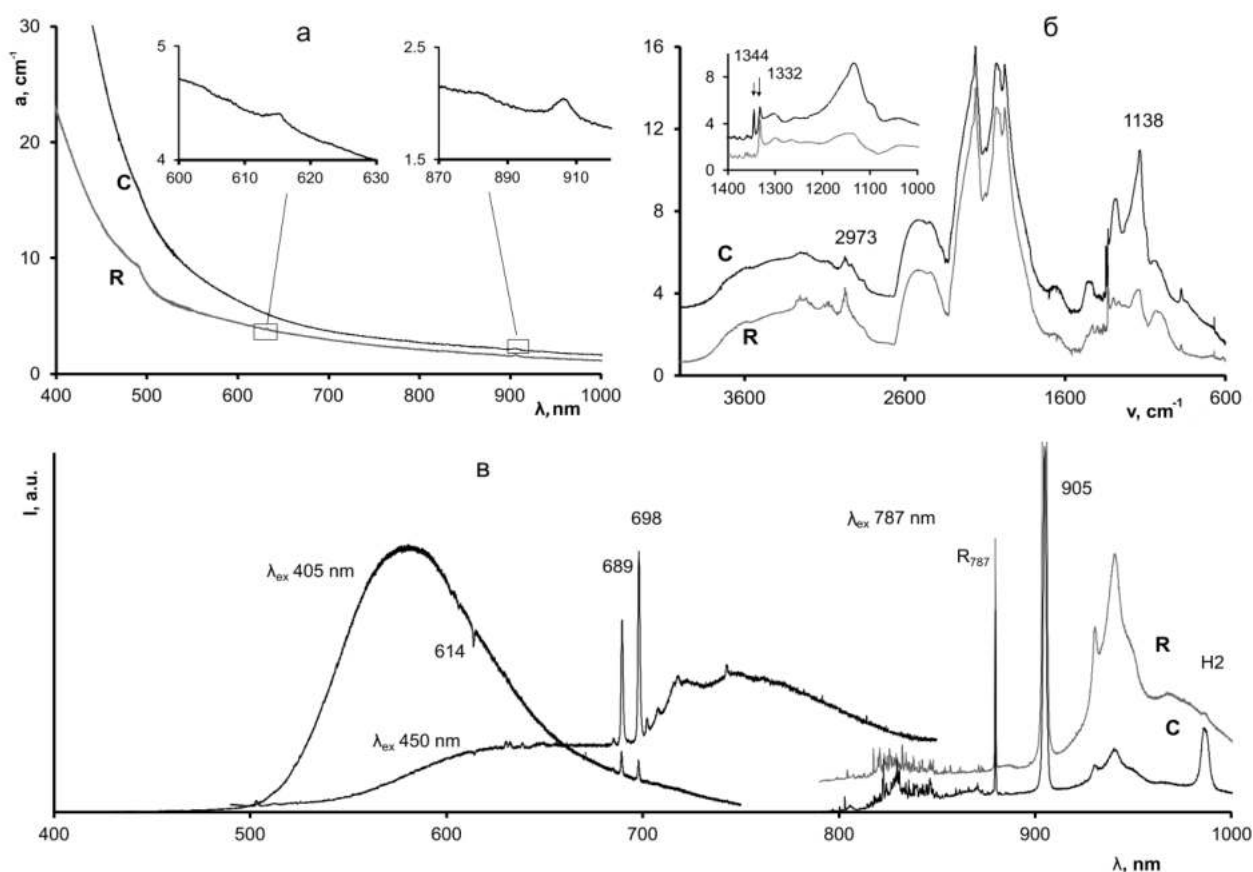


Рисунок 4.27 – Спектры кристаллов I группы центральной зоны (C) и периферии (R): *а*) поглощения в ВО; *б*) поглощения ИКС; *в*) ФЛ при 77 К возбуждением 405, 450 и 787 нм. На вставке (*а*) приведены увеличенные

фрагменты с полосами $H2$ и 614 нм, на вставке (б) приведены спектры после вычитания полосы A

Очевидно, в кристаллах этой группы зональность окраски связана с неравномерностью распределения N_{tot} . В спектрах ИК поглощения кристаллов этой группы a_{3107} менее $0,1 \text{ см}^{-1}$ или не регистрируется. В спектрах поглощения нескольких образцов выявлены структурированные системы поглощения Y -центра (Hainschwang et al., 2012) с локальными максимумами $1265, 1300 \text{ см}^{-1}$, и множеством полос в диапазонах $1330-1750, 2800-3300 \text{ см}^{-1}$.

У образцов второй группы контур спектров поглощения в видимом диапазоне такой же, как у кристаллов первой группы (Рисунок 4.28 а). Вторая группа кристаллов имеет зональную ФЛ, иногда красную в центральной части, в некоторых случаях – визуально не различимую.

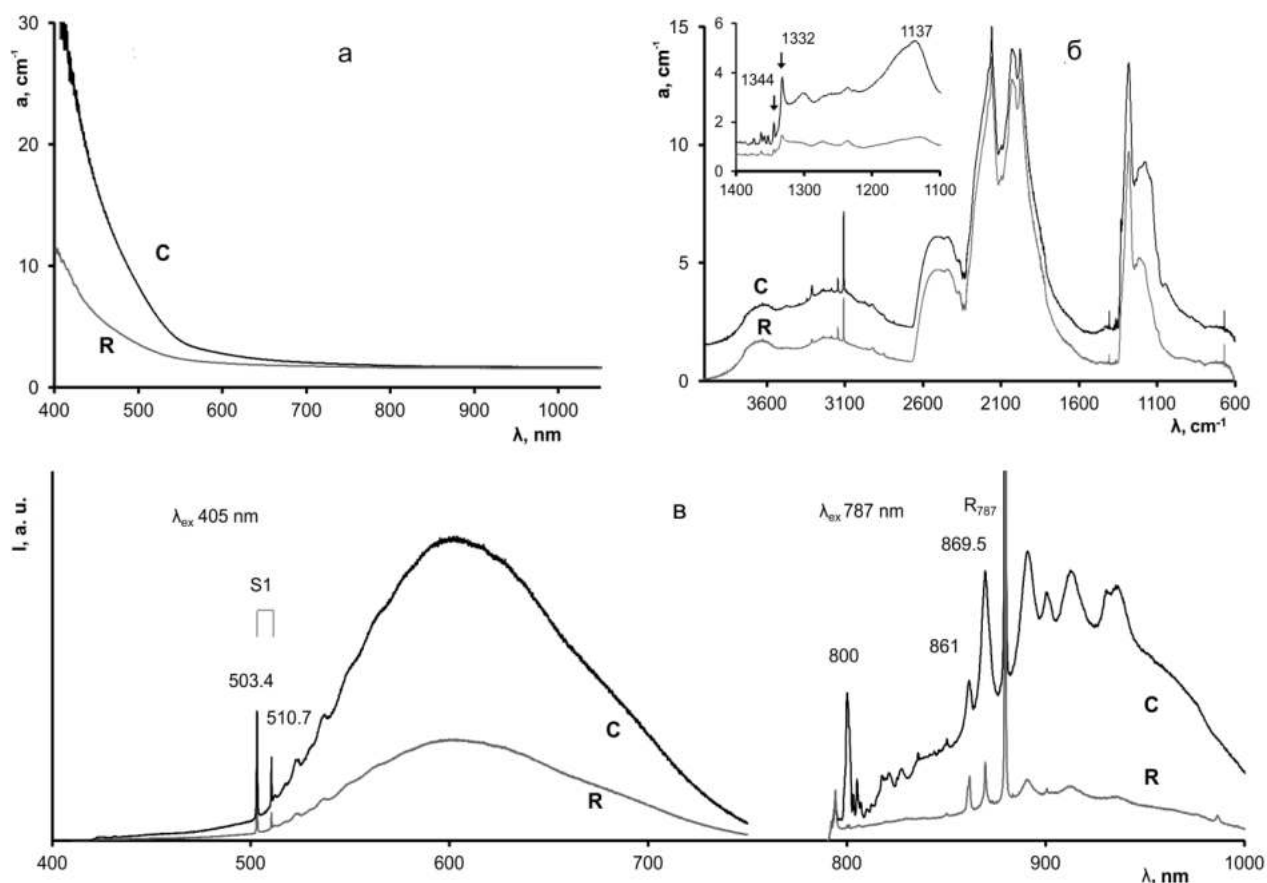


Рисунок 4.28 – Спектры кристаллов II группы центральной зоны (С) и периферии (R): а) поглощения в ВО; б) поглощения ИКС; в) ФЛ при 77 К с возбуждением 405 и 787 нм. На вставке (б) приведены спектры после вычитания полосы A .

Периферия кристаллов имеет синюю или зеленую ФЛ. В этих зонах регистрируются слабые системы $N3$ и $H3$, полосы 575, 638 нм. В центре кристаллов регистрируется широкая полоса с максимумом 600 нм и полосы 575, 638 нм. В двух кристаллах есть линия 565 нм; в одном есть линии 552, 685, 689 нм. При возбуждении 787 нм в спектрах ФЛ всех кристаллов регистрируется система $H2$. Спектры разных кристаллов этой группы отличаются. Все они имеют разнообразные особенности: полосы 805, 816, 827, 830, 864, 870, 900, 905, 930, 945 нм, природа которых не установлена. В этих кристаллах азот находится преимущественно в форме A -дефектов, но концентрация C -дефектов выше в центре, чем на периферии. Коэффициент поглощения полосы 1332 см^{-1} больше, чем коэффициент полосы 1344 см^{-1} . Контур спектров поглощения в видимом диапазоне такой же, как у кристаллов первой группы.

Кристаллы третьей группы имеют желтую люминесценцию в центре и синюю или зеленую на периферии. Азот находится в форме дефектов A . Полоса 1344 см^{-1} C -дефекта не регистрируется в спектрах ИКС, как и полосы, соответствующие Y -центру. В окрашенной части кристаллов регистрируется пик 1332 см^{-1} на фоне поглощения A -дефектов. В спектрах ФЛ окрашенной части при λ_{ex} 405 нм регистрируется широкая полоса с максимумом 600 нм и пики 503,2, 510,5 нм системы $S1$ (Рисунок 4.29 в). При возбуждении 450 регистрируется система $H3$ и пики 518, 524 нм системы $S2$. При возбуждении 488 нм в спектре доминирует широкая структурированная система с максимумом около 700 нм ($SB700$); при λ_{ex} 787 регистрируются системы с БФЛ 799,5, 819,6, 869,5, 930 нм. Система с БФЛ 799,5 имеет повторения 812, 825,5, 839 (сдвиг 0,024 эВ), система с БФЛ 819,6 нм имеет повторения 839, 859 нм (сдвиг 0,035 эВ); система с БФЛ 869,5 нм имеет повторения при 891, 913, 936 нм (сдвиг 0,033 эВ); система с БФЛ 930 нм имеет повторения 952 и 975 нм (сдвиг 0,030 эВ). В спектрах поглощения эти системы не регистрируются. В бесцветной периферийной части кристаллов системы в диапазоне 800-1000 нм отсутствуют; при λ_{ex} 405 нм регистрируется голубая ФЛ $N3$. Общий вид и особенности по зонам спектров поглощения ВО отличаются у кристаллов первой и второй групп (Рисунок 4.29 а). В спектре

поглощения окрашенной части наблюдается плавный рост от 600 нм, и на этом фоне широкая бесструктурная полоса в области 530-430 нм. В спектре поглощения периферийной области обр. U600 регистрируется система $N3$ с коэффициентом поглощения $0,2 \text{ см}^{-1}$ на 415 нм, в центре кристалла этого поглощения нет. В кристаллах U600 и U601 по распределению спектральных характеристик можно выделить три зоны: есть желтое ядро с интенсивной люминесценцией системы с максимумом около 700 нм, с поглощением 1332 см^{-1} ; есть бесцветная переходная зона со слабой люминесценцией $H3$; есть периферийная зона с четкой границей синей люминесценции системы $N3$. В переходной зоне a_{3107} такой же, как в ядре, в периферийной зоне на порядок ниже.

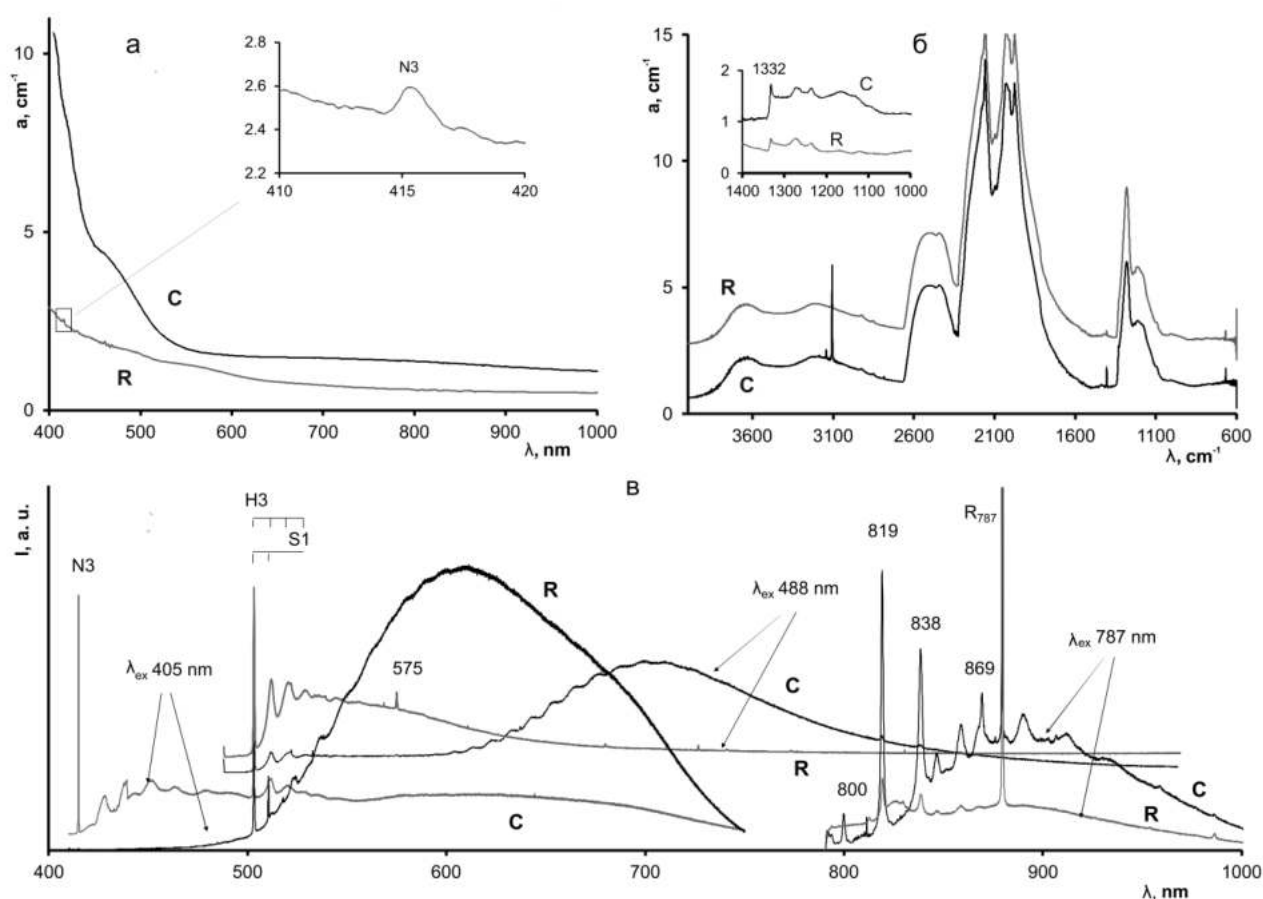


Рисунок 4.29 – Спектры кристаллов II группы центральной зоны (C) и периферии (R): а) поглощения в ВО; б) поглощения ИКС; в) ФЛ при 77 К с возбуждением 405, 488 и 787 нм. На вставке (а) приведен увеличенный фрагмент с БФЛ $N3$; на вставке (б) приведены спектры после вычитания полосы A

Основные выявленные тренды изменения параметров по сечению пластин приведены на рисунке 4.30. Кристаллы с сильнее окрашенным центром

разделяются на три группы по набору и распределению спектроскопических характеристик.

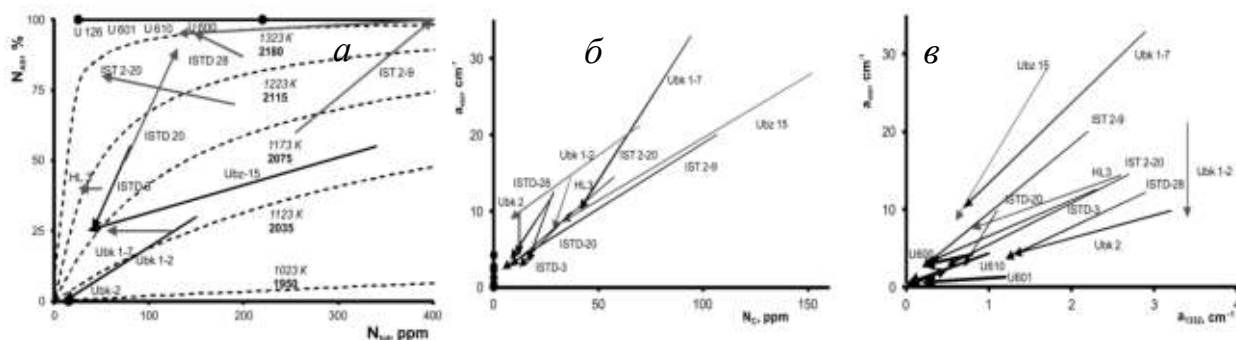


Рисунок 4.30 – Изменение по сечению пластин: а) $N_{AS}-N_{tot}$; б) $a_{450}-N_C$; в) $a_{450}-a_{1332}$. Стрелки соответствуют слабее окрашенным наружным зонам

В первой группе зональность окраски обусловлена C -дефектами. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации азота. В центральных частях кристаллов выше концентрация азота и поэтому сильнее окраска. Кристаллы второй группы имеют концентрацию C -дефектов в центре выше, чем на периферии. Концентрация A -дефектов и степень трансформации азотных дефектов выше на периферии. Известно, что в синтетических кристаллах часть A -дефектов может иметь ростовую природу (Palyanov et al., 1997, Vabich et al., 2002). Однако механизм роста синтетических кристаллов – тангенциальный. В синтетических кристаллах помимо пирамид роста $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ отмечаются $\langle 113 \rangle$, $\langle 115 \rangle$ и механизм их роста – послойный тангенциальный (Collins et al., 2003). Может ли азот в форме A -дефектов встраиваться в структуру при нормальном механизме роста граней $\langle 100 \rangle$ остается непонятным. Возможность ростовой природы части A -дефектов необходимо принимать во внимание, она может объяснять часть полученных результатов. Возможно, что в кристаллах второй группы часть A -дефектов возникает непосредственно при росте кристаллов, а не в результате трансформации C -дефектов.

Кристаллы третьей группы отличаются тем, что в ИКС спектрах есть полоса 1332 , но нет полосы 1344 см^{-1} C -дефектов. Полоса 1332 см^{-1} характерна для положительно заряженных центров C^+ (Lawson et al., 1998). В этой работе

установлено, что в результате облучения электронами снижается амплитуда полосы 1344 см^{-1} и возрастает амплитуда 1332 см^{-1} . Вместе с тем, пик на 1332 см^{-1} присутствует в спектрах, индуцируемых большинством примесных дефектов: азотных C , A , $B1$, $B2$, атомов бора (Zaitsev, 2001), в спектрах CVD кристаллов (Khan et al., 2010). Волновое число 1332 см^{-1} соответствует максимальной энергии колебаний в центре зоны Бриллюэна. Любой дефект кристаллической структуры, локально снижая симметрию, индуцирует поглощение на этом волновом числе (Бирман, 1978). Поэтому нельзя однозначно интерпретировать пик 1332 см^{-1} как соответствующий C^+ центрам. Этот факт указан в работе (Lowson et al., 1993), где отмечено, что полоса 1332 см^{-1} характерна для различных точечных дефектов. По-видимому, с этим фактом связана неоднозначность интерпретации некоторых экспериментальных результатов, в которых амплитуда полосы 1332 см^{-1} принимается пропорциональной концентрации Ni.

Экспериментальные работы по исследованию кинетики образования A -дефектов несколько противоречивы. Первые эксперименты провел Chrenco (1977) и выявил кинетику второго порядка с энергией активации образования A -дефектов 2,6 эВ. Дальнейшие работы (Клюев и др., 1982; Evans and Qi, 1982; Kiflawi et al., 1996₁; Collins, 2001) установили диапазон энергии активации 3,6-5,5 эВ. Энергия реакции активации $C \rightarrow A$, определенная в разных пирамидах роста, существенно отличалась. По-видимому, в зависимости от ряда факторов, кинетика этой реакции может существенно меняться. Такими факторами могут быть присутствие примесей, в частности Ni (Yelisseyev et al., 2007; Kiflawi et al., 1998₂), облучение (Collins, 1980; Kim et al., 2011), пластическая деформация. Комплексное влияние этих факторов существенно усложняет интерпретацию получаемых результатов и понимание процессов. Так, облучение, с одной стороны, стимулирует диффузионную активность примесных атомов с участием вакансий (Collins, 1980), с другой стороны, образующиеся межузельные атомы стабилизируют одиночные азотные атомы (Collins et al., 2003), при этом атомы азота и атомы d-элементов неравномерно распределены по пирамидам

роста. Но при интерпретации экспериментальных результатов многие из этих факторов не учитывались.

Известно, что люминесценция $S1$ и $S2$ обусловлена Ni-содержащими дефектами. Система SB700 также обусловлена Ni-содержащими центрами (Титков, 2018). Системы с максимумами 799,5, 819,6, 869,5, 930 нм ранее обнаружены в спектрах кубоидов, в большинстве случаев совместно с дублетом 883/885 нм низкотемпературного Ni-содержащего центра. Ранее показано (Yelisseyev et al., 2007), что Ni стабилизирует дефекты C^+ компенсируя заряд и снижает их диффузионную подвижность. По-видимому, в исследованных кристаллах третьей группы «обратное» распределение является следствием стабилизации атомами Ni одиночных атомов азота.

В кристаллах U600 и U601 распределение $N3$ по объему не совпадает ни с распределением окраски, ни с распределением никелевых центров ФЛ. В этих образцах по профилям наблюдается обратная зависимость между концентрацией центров $N3$ и концентрацией центров $N3VN$, которая будет более подробно обсуждаться в следующей главе.

Таким образом, исследование распределения дефектов в объеме кристаллов позволяет изучать закономерности трансформации дефектов кристаллической структуры и выявлять их природу. Причина изменения концентрации Ni при росте кубоидов требует дальнейшего изучения.

4.3 Эволюция ростовой формы, проявление ростовых неоднородностей в ограничении кристаллов

Морфологическое разнообразие кристаллов алмаза в природе есть следствие изменения условий их роста и последующего растворения. При этом предшествовавшие события имеют отложенное влияние на особенности морфологии кристалла. В большинстве месторождений алмаза встречаются кристаллы с четырехугольными углублениями на поверхности, обычно их относят к фигурам травления (Tappert and Tappert, 2011). Основанием такой

интерпретация является образование квадратных ямок в ходе экспериментов по травлению и растворению кристаллов алмаза (Pandya and Tolansky, 1954; Khokhryakov et al., 2007; Fedortchouk et al., 2007, Li et al., 2018). Однако такая интерпретация не единственно возможная, так как квадратные ямки образуются в нескольких ситуациях и при росте кристаллов. Соответственно, интерпретация наблюдаемых морфологических особенностей иная.

На исследованных в работе кристаллах поверхность с четырехугольными углублениями формируется мелкоступенчатым рельефом октаэдрических слоев в направлении $\langle 100 \rangle$. Этот рельеф появляется при смене габитусных форм кристаллов. При смене габитусных форм рост граней октаэдра начинается от субпараллельных $\{100\}$ поверхностей кубоида. На первой стадии такого роста поверхность покрывается комбинационной штриховкой с множеством углублений квадратного сечения. На этом этапе рост кристаллов происходит от существующих поверхностей, то есть по регенерационному механизму (Асхабов, 1976; Страшненко, 2019). Образование ростового слоя при тангенциальном механизме роста происходит при большом пересыщении через двумерное зародышеобразование, а в случае минимального пересыщения – движением винтовой дислокации (Трейвус, 1979). Поэтому при большом пересыщении, при прекращении нормального роста, лимитирующей стадией тангенциального механизма является двумерное зародышеобразование (Sunagawa et al., 1990). Дорастание граней от существующих поверхностей (регенерационный рост) происходит на несколько порядков быстрее, чем рост со стадией зародышеобразования. Такой регенерационный тангенциальный рост может происходить в нескольких случаях. Первый случай есть смена механизма роста с нормального пирамид $\langle 111 \rangle$ на тангенциальный рост граней $\{111\}$. Вторым есть рост кристалла после частичного растворения.

Поверхность нормального роста не имеет плоских участков и соответствующие ей при гониометрических исследованиях рефлексы размыты (Ракин, 2013). После перехода от нормального роста к тангенциальному, на поверхности кубоида появляется множество площадок $\{111\}$. Кристаллы на этом

этапе имеют кубический габитус, их поверхность сформирована комбинационной штриховкой поверхностей $\{100\}$. Визуально поверхность воспринимается как множество квадратных ямок (Рисунок 4.31 *a*), борта которых соответствуют $\{111\}$. Ростовая природа такого рельефа визуализируется при исследовании пластин и КЛ растворенной поверхности. На рисунке (Рисунок 4.31 *з*) представлено КЛ изображение поверхности растворения кристалла в области зоны регенерационного переогранения с характерными «редутовидными» неоднородностями. На этом рисунке виден переход от волнистой поверхности нормального роста пирамид $\langle 100 \rangle$ к тангенциальному росту слоев $\{111\}$. При дальнейшем росте происходит переогранение кристалла от кубоида к октаэдру, формируются ступенчатые ребра октаэдра, на вершинах остаются квадратные ямки, но их число при дальнейшем росте уменьшается. На последней стадии роста кристалла, ямки зарастают с образованием одной вершины.

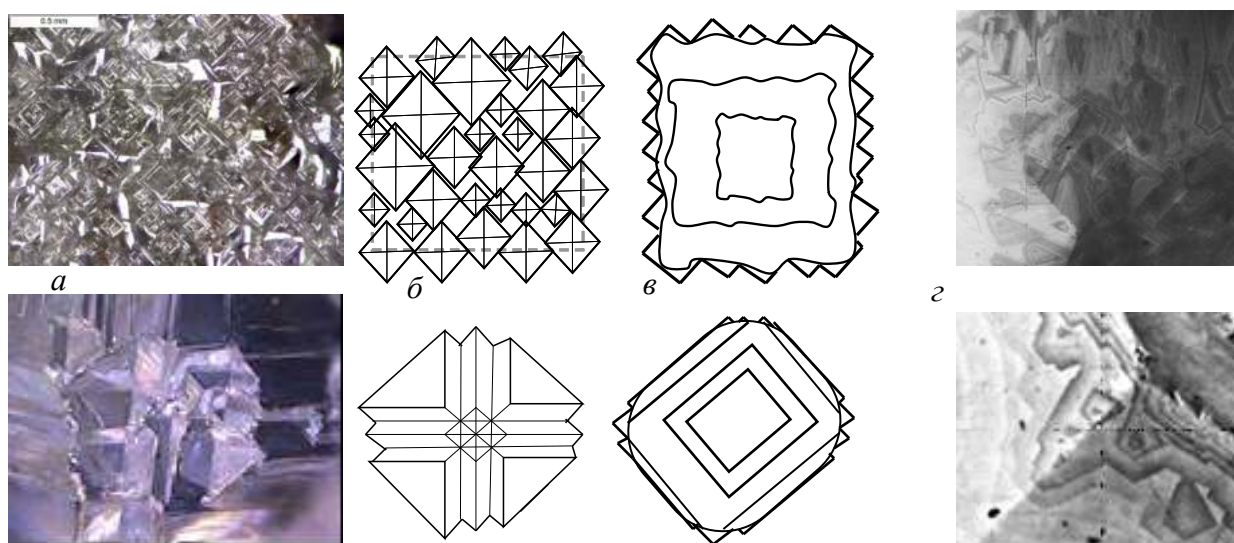


Рисунок 4.31 – Фотография (*a*) и схема рельефа по направлению $\langle 100 \rangle$ (*б*) и зональности по сечению (100) (*в*) кристаллов кубического габитуса (верхний ряд) и октаэдрического (нижний) на стадии регенерационного переогранения; *з*) фрагменты КЛ изображения зон регенерационного роста на поверхности растворенных кристаллов

Другая ситуация с регенерационным ростом имеет место после частичного растворения кристалла. Известно, что растворение начинается с вершин и ребер. Если кристалл продолжил рост после частичного растворения, то на округлых поверхностях растворения начинается рост ступеней $\{111\}$. На пересечении ступеней $\{111\}$ в этом случае также будут формироваться четырехугольные ямки. При длительном росте ямки уменьшаются, и в пределе зарастают с образованием одной вершины. В реальных кристаллах, однако, четырехгранная вершина октаэдра Платона не встречаются вследствие ростовой десимметризации (Ракин и др., 2016).

При продолжении тангенциального регенерационного роста кристалл постепенно переогранивается в октаэдр, схема этого процесса показана в работе (Zedgenizov et.al., 2006). В целом, морфология и габитус кристалла определяются продолжительностью этапов роста по нормальному, тангенциальному механизмам, растворения. При растворении кристаллов с рельефом полицентрического роста их поверхность может усложняться, так как на ростовой рельеф накладываются скульптуры травления.

При растворении кристалла зоны регистрационного переограничения четко визуализируются КЛ по характерным «редутовидным» фигурам (Рисунок 4.32). Таким образом, во многих случаях четырехугольные углубления на кристаллах алмаза – это проявление в рельефе поверхности полицентрического регенерационного роста граней $\{111\}$. Участки с таким рельефом являются индикатором сложного внутреннего строения кристалла. Эффект переограничения очень важен для понимания богатства морфологии природного алмаза. Чем крупнее кристалл, который подвергается переограничению, тем сложнее его морфология и тем сильнее эффект выражен. Эффект регенерационного переограничения резко снижает возможность выявления ростовых форм на алмазе с помощью гониометрии. Только на основании изучения конституционных особенностей кристаллов алмаза можно заключить, какие поверхности являются индивидуальными гранями (Pavlushin et al., 2017), какие – их микроступенчатыми комбинациями (Mironov, 2019).

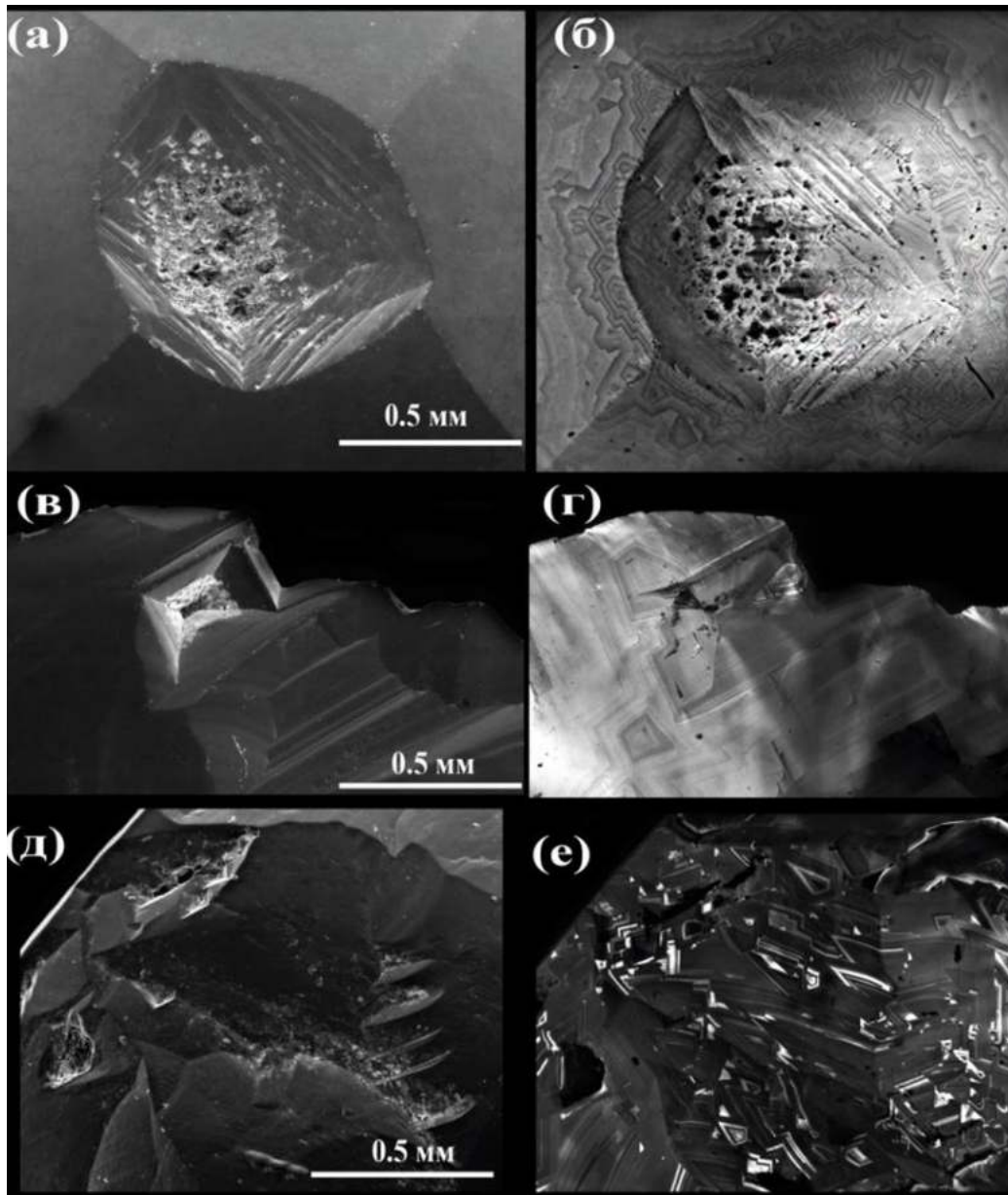


Рисунок 4.32 – SEI и КЛ изображения растворенных кристаллов с участками регенерационного переогранения – характерными «редутовидными» неоднородностями: 123-76 (*a* – SEI, *б* – КЛ), 126-76 (*в* – SEI, *г* – КЛ), 610-66 (*д* – SEI, *е* – КЛ)

В.В. Бескрованов (2000) на материале преимущественно октаэдрических кристаллов коренных месторождений ЯАП разработал схему изменения морфологии кристаллов в соответствии со снижением пересыщения от времени. Как показано выше, среди кристаллов ААП и Урала встречаются крупные кубоиды ювелирного качества без дефектов *В1*, крупные кристаллы смешанного

габитуса, которые дополняют диаграмму В.В. Бескрованова. Крупные кубоиды никогда не содержат дефекты $B1$ и $B2$ как доминирующие ДКС. Соответственно, они не подвергались длительному естественному отжигу, поэтому простая последовательность алмазообразования по схеме (Рисунок 1.17) не отражает естественное многообразие кристаллов и не учитывает их термическую историю.

В соответствии с доминирующими этапами кристаллогенеза, следующих из закономерностей анатомии исследованных кристаллов, можно выделить несколько этапов кристаллогенеза, которым соответствуют различия в механизме роста кристалла (Рисунок 4.32). Эти этапы в целом согласуются со схемой цикла кристаллизации В.В. Бескрованова, но дополняются этапом регенерационного переограничения. Самый быстрый рост – перпендикулярный поверхности (скорость по нормали V_{100}^{\perp}), образуются поверхности субпараллельные $\{100\}$. Так как пересыщение самое высокое, скорость роста самая большая, то этот этап самый короткий. Только на нем кристаллы могут зарождаться. Следующий этап – это регенерационный рост граней $\{111\}$ – тангенциальное нарастание со скоростью V_r^{\parallel} без двумерного зародышеобразования ростового слоя. Скорость такого роста по нормали V_r^{\perp} гораздо ниже нормального ($V_r^{\perp} \ll V_{100}^{\perp}$), но при снижении пересыщения они могут быть равны ($V_r^{\perp} = V_{100}^{\perp}$), в этом случае вырастают кристаллы смешанного габитуса. При дальнейшем снижении пересыщения нормальный рост прекращается ($V_{100}^{\perp} = 0$), но происходит смена габитусных форм с реализацией регенерационного тангенциального роста. Этот этап дольше чем первый, но степень агрегации азота по ростовым зонам в таких кристаллах не изменяется. При дальнейшем снижении пересыщения и прекращении переограничения скорость роста лимитируется двумерным зародышеобразованием или дислокационным ростом. Образование новых кристаллов на этом этапе не происходит. Этот этап самый длительный, нормальная компонента скорости роста (V_{111}^{\perp}) на порядки меньше, чем V_r^{\perp} . Так как рост на этом этапе самый длительный, успевает протекать трансформация $A \rightarrow B1$. Исходя из анализа внутреннего строения кристаллов и общих моделей кинетики кристаллизации, можно утверждать, что компоненты скорости $V_{100}^{\perp} \gg V_r^{\perp} \gg V_{111}^{\perp}$ отличаются на

порядки, при условиях соответствующих реализации каждого механизма. Эта общая схема цикла кристаллогенеза не включает особые, редкие физические или морфологические типы: кристаллы типа Па, Пб, карбонадо, которые росли в специфических для них условиях.

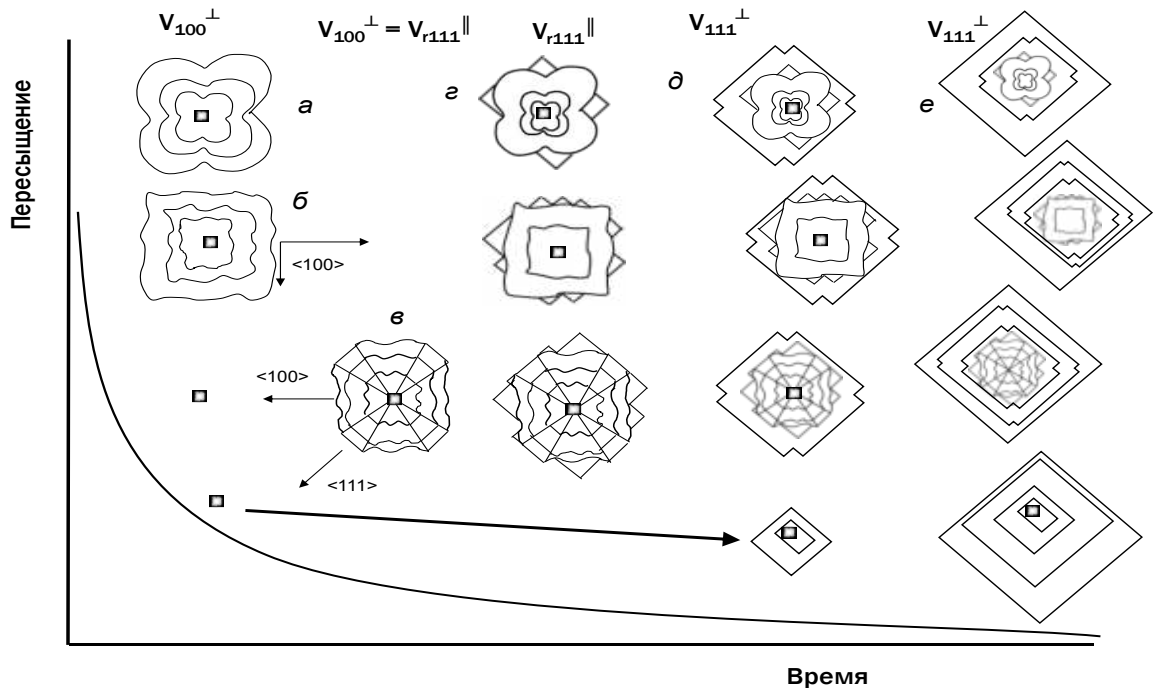


Рисунок 4.32 – Схема цикла кристаллизации с изменением зональности кристалла алмаза: *a*) – нормальный механизм, концентрическая зональность; *б*) – нормальный механизм, волнистая зональность; *в*) совместный рост по нормальному и тангенциальному механизму; *г*) регенерационное переограничение; *д*), *е*) тангенциальный рост. Зарождение кристаллов возможно только на стадиях *a*, *б*. Показаны компоненты скорости роста, определяющие форму кристалла

Образовавшийся на разных этапах цикла кристаллизации алмаз отличается набором ДКС:

I. Самый ранний этап: нормальный рост пирамид $\langle 100 \rangle$, реже $\langle 100 \rangle + \langle 111 \rangle$. В кристаллах выявляется концентрическая зональность, высокая концентрация a_{3107} , среднее значение N_{tot} , в ФЛ системы 926, S2, S3. На этом этапе рост кристаллов никогда не заканчивается. Этот этап всегда переходит в IV или V.

II. Нормальный рост пирамид $\langle 100 \rangle$ с образованием кубоида. Зональность в таких кристаллах волнистая. Кристаллы этого этапа редки в кимберлитовых

месторождениях ЯАП, более характерны для ААП, Урала, россыпей АОМ. На этом этапе могут вырастать крупные кристаллы типа IaA, IaA+Ib, ювелирного качества без субмикронных включений. Этот этап сменяется этапом IV. В ФЛ выявляются системы 700, 787 нм. 926 нм. Этому этапу в самостоятельном цикле кристаллизации соответствуют кубоиды, образовавшиеся, по-видимому, при активации кимберлитобразования.

III. Совместный рост пирамид $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. Вырастают кристаллы смешанного габитуса с микровключениями в $\langle 100 \rangle$. По-видимому, эти кристаллы образуются в специфических условиях, скорость роста пирамид $\langle 100 \rangle$ близка к скорости регенерационного роста граней $\langle 111 \rangle$. Кристаллы этой группы редки в кимберлитовых месторождениях ЯАП. В пределах пирамид зональность по N_{tot} , N_{BS} не выявляется.

IV. Этап регенерационного переогранения $\langle 100 \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$, при котором пересыщение недостаточно для реализации нормального роста. На этом этапе реализуется рост по регенерационному механизму граней $\{111\}$. Этот этап отмечается на всех кристаллах, в том числе крупных кубоидах типа IaA. Иногда отмечаются зоны с многократным чередованием этапов I-IV и III-IV. Этот этап часто завершает рост кристаллов. Набор ДКС в зонах этого этапа хорошо исследованный: A, B1, B2, N3, N3VN; в БИК диапазоне линии 912 и 933 нм.

V. Послойный рост пирамид $\langle 111 \rangle$. Скорость роста по тангенциальному механизму существенно ниже скорости нормального и регенерационного роста. Выросшие на этом этапе кристаллы имеют нормальное распределение по N_{tot} , низкую концентрацию водорода, зональность по N_{BS} , они росли при понижении температуры. С точки зрения продуктивности и качества кристаллов этот этап самый важный. Набор ДКС в зонах аналогичен предыдущему: A, B1, B2, N3, N3VN; в БИК диапазоне линии 912 и 933 нм. При высокой степени агрегации появляются характерные системы ФЛ: линии 536 и 575 нм (не NV), 670+700 нм.

На последнем периоде алмазообразования, по-видимому при формировании флюидонасыщенного кимберлитового расплава, на фоне резкого роста пересыщения по углероду реализовывался последний, самостоятельный цикл

кристаллизации. В.В. Бескрованов выделил этот этап как регрессионный, но с позиций доминирующего механизма роста он соответствует этапу II отдельного цикла кристаллизации. На этом этапе цикла кристаллогенеза могут вырастать крупные кубоиды. На нем происходил быстрый рост оболочки по нормальному механизму, с регенерационным заполнением отрицательных форм растущей поверхности. Однако кристаллы с оболочкой редки, что может объясняться локальностью флюидного потока, в котором растет оболочка.

Изложенные в главе материалы обосновывают первое защищаемое положение: **«При смене габитусных форм кристаллов алмаза, между этапами нормального роста пирамид $\langle 100 \rangle$ и тангенциального – пирамид $\langle 111 \rangle$, реализуется регенерационный рост граней $\{111\}$. Регенерационный рост приводит к переограниению всех ранее образованных кристаллов смешанного и кубического габитуса, обуславливает морфологическое разнообразие кристаллов и их зонально-секториальные неоднородности».**

4.4 Выводы к главе 4

В исследованных кристаллах не выявляются признаки перекристаллизации и постростовой диффузионной гомогенизации ни между соседними пирамидами роста простых форм $\{100\}$ $\{111\}$ $\{110\}$, ни между последовательными зонами.

Диспропорционирование в ростовом распределении азота и водородсодержащего центра N_3VN между пирамидами роста $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ имеет место как в случае их совместного роста, так и при их последовательной смене.

Общей особенностью природных кристаллов со сложным внутренним строением является их переограниение на последних стадиях роста за счет регенерационного нарастания слоев $\{111\}$. Переограниение происходит очень быстро относительно продолжительности роста всего кристалла. Этот эффект не позволяет выявлять возможные случаи роста граней других простых форм при изучении поверхности кристаллов.

В объеме пирамид $\langle 100 \rangle$ не выявляется зональность по степени агрегации азота стадии $A \rightarrow BI$. В пирамидах $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ кристаллов смешанного габитуса трансформация стадии $A \rightarrow BI$ проходила в постростовой период, что соответствует высокой скорости роста таких кристаллов.

В объеме кристаллов кубического габитуса с желтым ядром и бесцветной или слабее окрашенной периферией выявлено три типа распределения спектроскопических характеристик. В кристаллах первого типа в центре выше концентрация азота и поэтому сильнее окраска. Второй тип имеет неравномерное распределение примеси Ni. По-видимому, атомы никеля стабилизируют дефекты $C+$ и влияют таким образом на кинетику трансформации и окраску отдельных зон. Кристаллы третьей группы имеют долю азота в форме низкотемпературных C -дефектов в центре выше, чем их долю на периферии, а концентрация высокотемпературных A -дефектов выше на периферии. По-видимому, часть A -дефектов имеет ростовую природу, как это установлено в синтетических кристаллах. Три выявленных типа распределения обнаружены в кристаллах из разных источников; они отражают региональные особенности развития алмазообразующих систем.

Кинетика трансформации дефектов в объеме синхронных пирамид $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ кристаллов смешанного габитуса может отличаться, вследствие взаимодействия собственных (дислокации) и примесных дефектов, включающих атомы Ni, N, H.

ГЛАВА 5 ТРАНСФОРМАЦИЯ ДЕФЕКТОВ В АЛМАЗЕ ПРИ ЕСТЕСТВЕННОМ ОТЖИГЕ

Разнообразие примесного и дефектного состава кристаллов алмаза предполагает многоступенчатые пересекающиеся цепочки трансформации ДКС. В этой главе сведены результаты исследования распределения спектральных особенностей по объему кристаллов, на их основании выявлены не отмеченные ранее закономерности в трансформации ДКС. К ним относятся: изменение ДКС с поглощением на 1526 см^{-1} и 1550 см^{-1} ; эволюция центров $B2$ от зарождения до распада; взаимоотношение систем $N3$ и 3107 см^{-1} . Изложенные в главе материалы опубликованы в статьях (Васильев и др., 2005, 2007₂, 2017₂, 2018₄; Vasilev et al., 2019₁) и сборниках тезисов конференций (Васильев, 2005, 2007, 2009; Васильев и др., 2007₁, 2007₂, 2014₁, 2014₂; Софронеев и др., 2007; Vasilev, 2007; Vasilev et al., 2007, 2008, 2019).

5.1 Исследование полос поглощения 1550 см^{-1} и 1525 см^{-1}

В спектрах ИКС алмаза типа IaAB часто регистрируются слабые полосы с максимумами около 1526 см^{-1} и 1550 см^{-1} (обозначаемые далее для краткости E и F). Эти полосы не встречаются в кристаллах типа IIa, IaA или IaB без полосы $B2$ в спектрах ИК поглощения. Они отмечены только в «переходном» типе IaAB, что согласуется с литературными данными (Woods G. S., 1986) и свидетельствует об их взаимосвязи с дефектами $B2$. Полосы E и F не образуются при облучении или последующем отжиге (раздел 6.3). Эти полосы имеют низкие коэффициенты поглощения, для их анализа желательно использовать толстые образцы. Поэтому данная часть исследования проводилась не в пластинках, а на целых кристаллах. Для исследования взаимосвязи слабых полос поглощения в диапазоне $1520 - 1550\text{ см}^{-1}$ с дефектами A , $B1$ и $B2$ были отобраны минимально зашумленные в диапазоне $1350 - 1600\text{ см}^{-1}$ спектры поглощения 37 кристаллов октаэдрического габитуса размером $2 - 4\text{ мм}$, в которых методом ФЛ томографии не выявлены

контрастные неоднородности. Полосы E и F аппроксимировались распределением Лоренца для более точного определения положения максимумов ν_E и ν_F , высоты пиков, ширины на половине высоты и интегральных коэффициентов поглощения K_E и K_F (Рисунок 5.1).

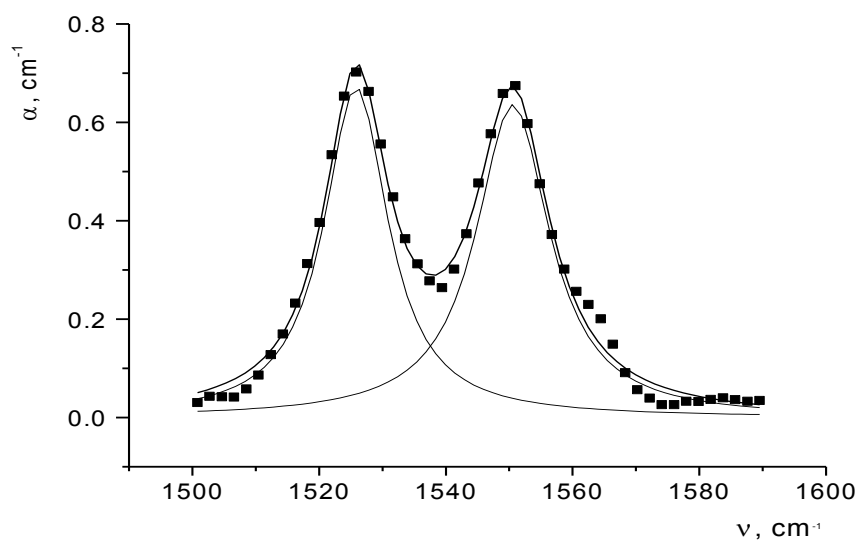


Рисунок 5.1 – Полосы поглощения E и F (■), сплошные линии – аппроксимация распределением Лоренца

Максимальные зарегистрированные значения коэффициентов поглощения (a_E и a_F) составляют $1,3 \text{ cm}^{-1}$ для полосы E , $1,6 \text{ cm}^{-1}$ для полосы F . Положение максимумов этих полос ν_E и ν_F , в приближении их Лоренцевой формы равны $1524 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$, и $1548 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$, а полуширины соответственно $11 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ и $12,6 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ при максимальных интегральных коэффициентах поглощения K_E — 29 cm^{-2} и K_F — 17 cm^{-2} , контур полос симметричен. В спектрах поглощения десяти образцов регистрируется слабая линия с максимумом около 1561 cm^{-1} , иногда в виде перегиба на плече линии F , как показано на рисунке 5.1. В спектрах поглощения большинства кристаллов регистрируется слабая структурированная система полос поглощения (Рисунок 5.2) в диапазоне $1420 - 1470 \text{ cm}^{-1}$ с доминирующей линией 1435 cm^{-1} , приписываемая центрам $B2$ (Sutherland et al., 1954; Woods, 1986). Вследствие низкой амплитуды и изменения контура системы для разных образцов это поглощение не анализировалось.



Рисунок 5.2 – Слабые полосы поглощения в диапазоне 1420 – 1480 cm^{-1} после вычета поглощения $B2$

В таблице 5.1 приведены значения концентрации азота в форме дефектов A и $B1$, коэффициенты поглощения (a_i), интегральные коэффициенты поглощения (K_i) и положение максимума (ν_i) полос $B2$, E и F .

Таблица 5.1 – Концентрация азота в форме дефектов A и $B1$, коэффициенты поглощения, интегральные коэффициенты поглощения и положение максимума полос $B2$, E и F .

Образец	N_B ppm	N_A ppm	N_{tot} ppm	a_{B2} cm^{-1}	ν_{B2} cm^{-1}	K_{B2} cm^{-2}	K_E cm^{-2}	ν_E cm^{-1}	a_E cm^{-1}	K_F cm^{-2}	ν_F cm^{-1}	a_F cm^{-1}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	28	85	113	8,9	1369,8	105	4,63	1523,7	0,33	2,54	1548,6	0,16
2	31	87	118	15,5	1368,2	187	4,04	1520,7	0,23	2,61	1547,6	0,17
3	18	63	81	6,8	1366,7	76	3,03	1522,6	0,21	0,90	1546,4	0,07
4	38	87	124	14,6	1367,2	163	5,01	1522,1	0,36	1,85	1546,8	0,13
5	17	114	131	2,7	1376,3	20	2,77	1527,6	0,21	1,94	1551,1	0,18
6	20	78	98	10,1	1366,4	104	3,14	1522	0,24	0,69	1544,6	0,05
7	36	66	102	13,1	1365,9	158	4,74	1521,9	0,29	2,90	1547,5	0,15
8	25	78	103	11	1368,1	117	4,10	1522,4	0,29	1,35	1547,4	0,09
9	27	65	91	8,7	1369,5	115	5,88	1522,8	0,29	3,50	1547,7	0,14
10	23	112	136	4	1374,4	34	4,56	1527,5	0,27	7,18	1550,9	0,41

продолжение таблицы 5.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
11	30	112	142	6,3	1373,3	64	7,12	1526,6	0,42	9,06	1550,6	0,41
12	23	96	119	6,5	1369,2	73	4,52	1524,5	0,29	3,86	1550,2	0,23
13	44	86	130	9,3	1374,3	90	19,3	1525	0,86	8,80	1549,9	0,41
14	35	128	162	7,2	1373,1	75	12	1526	0,53	8,79	1550	0,52
15	23	85	108	7,8	1368,1	86	3,90	1523,1	0,30	3,35	1547,6	0,14
16	31	81	112	7,1	1369,5	86	4,77	1524,3	0,35	4,02	1550	0,20
17	34	96	130	10,1	1371,8	123	8,04	1524,3	0,60	5,98	1549,5	0,23
18	39	61	100	15,6	1365,6	165	4,98	1521,5	0,27	3,96	1545,1	0,16
19	29	93	122	8,5	1370,2	99	7,49	1524,8	0,42	4,48	1549	0,22
20	73	106	179	13,3	1375,5	133	29,3	1527,8	1,04	33,27	1550,6	1,50
21	31	142	173	7,5	1375,4	74	11,9	1527,4	0,63	12,84	1551,5	0,53
22	17	89	105	4,1	1372,1	43	3,62	1525,1	0,25	2,75	1550	0,10
23	23	98	121	5,1	1372,8	54	4,97	1525,9	0,31	7,93	1551	0,29
24	28	109	137	6,5	1373,5	69	7,44	1526,2	0,41	6,79	1550,3	0,35
25	39	120	159	8,1	1374,2	81	11,1	1527,5	0,57	12,49	1549,3	0,63
26	32	103	135	6,7	1374,5	71	10,1	1527,1	0,49	8,41	1550,5	0,47
27	23	96	119	7	1370,3	77	4,55	1524,3	0,33	2,80	1549,3	0,17
28	30	100	131	8,6	1370,3	101	7,07	1524,4	0,43	4,73	1549,1	0,25
29	46	132	178	11,9	1372,5	137	11,7	1526	0,65	12,59	1550,5	0,62
30	53	148	200	12,3	1374,7	134	14,9	1526,2	0,81	16,85	1550,3	0,78
31	43	123	167	8,6	1375,5	83	14,5	1527,2	0,66	18,72	1551,2	0,83
32	36	92	128	8,2	1368,4	102	6,50	1524,9	0,34	7,87	1548,6	0,31
33	15	68	83	6,7	1365,2	65	—	—	—	—	—	—
34	2	32	34	1,81	1362,7	15	—	—	—	—	—	—
35	0,013	0,046	0,060	9,1	1363,7	81	—	—	—	—	—	—
36	0,010	0,039	0,049	5,6	1364	57	—	—	—	—	—	—
37	0,013	0,045	0,058	8,3	1362,1	64	—	—	—	—	—	—

Как показано в таблице 5.1, в спектрах поглощения пяти (N 33 – 37) образцов типа IaAB полосы *E* и *F* отсутствуют. В этих образцах полоса 1435 см^{-1} не регистрируется, ν_{B2} сдвинут в длинноволновую область ($1362\text{--}1365\text{ см}^{-1}$), контур почти симметричен и близок к распределению Лоренца (Рисунок 5.3 а). В остальных образцах положение максимума меняется от 1366 до 1376 см^{-1} , контур полос асимметричен с затяжкой в коротковолновую область (Рисунок 5.3 б).

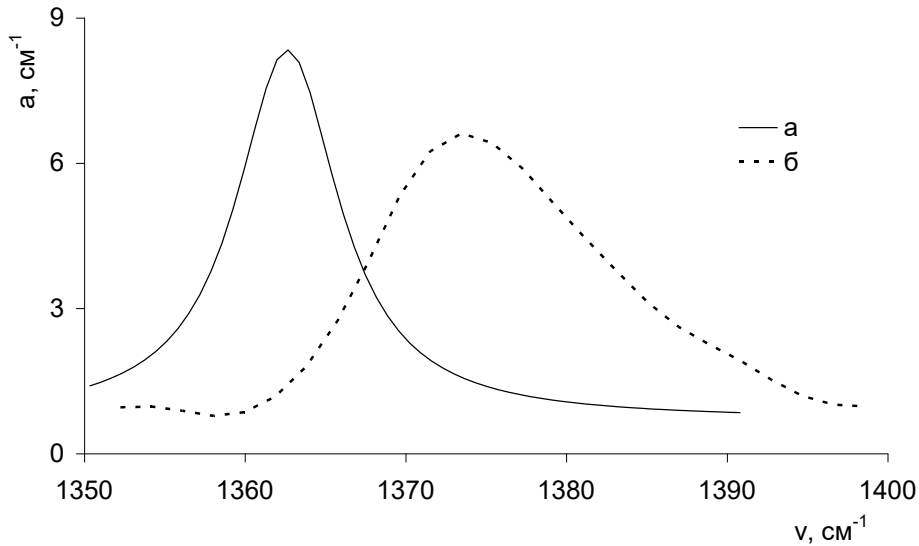


Рисунок 5.3 – Контур полосы поглощения $B2$: а) симметричный с максимумом 1362 см^{-1} , б) асимметричный с максимумом при 1374 см^{-1}

Таким образом, полосы E и F присутствуют только в «переходном» типе $IaAB$, но существуют и кристаллы этого типа, в спектрах поглощения которых полосы не регистрируются.

На рисунке 5.4 приведена зависимость K_{B2} от N_B из которого видно, что четыре кристалла соответствуют «упорядоченным», для этих образцов $K_{B2} \sim N_B$, еще девять образцов близки к этой группе.

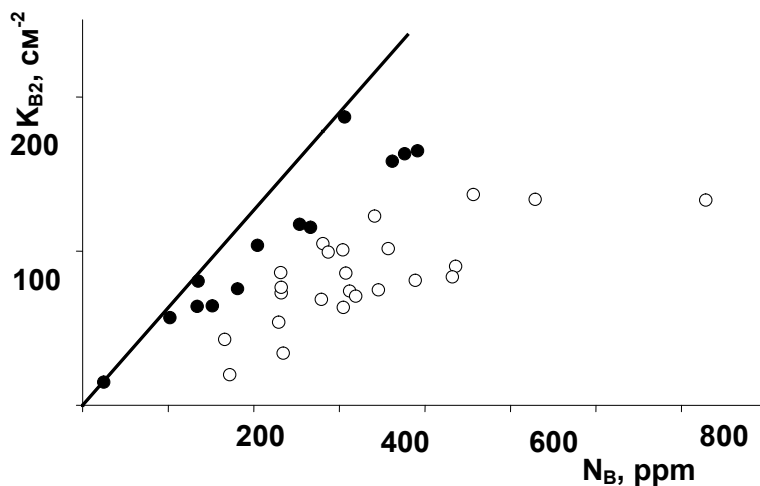


Рисунок 5.4 – Зависимость интегрального коэффициента поглощения полосы $B2$ от концентрации азота в форме $B1$ дефектов. Сплошная линия соответствует «упорядоченным» (по Woods, 1986) кристаллам. Сплошным кружкам соответствуют образцы, в которых $K_{B2} \approx N_B$

Очевидно, что K_{B2} может быть в несколько раз меньше предельного значения. Соответственно, N_{B2} не соответствует концентрации межузельных атомов углерода, появившихся при образовании дефектов $B1$. На рисунке 5.5 приведена зависимость K_E и K_F от K_{B2} , демонстрирующая в общем случае увеличение коэффициентов K_F , K_E с ростом концентрации дефектов $B2$. Отдельно располагаются «упорядоченные» образцы, в них коэффициенты K_F , K_E почти не увеличиваются при росте K_{B2} .

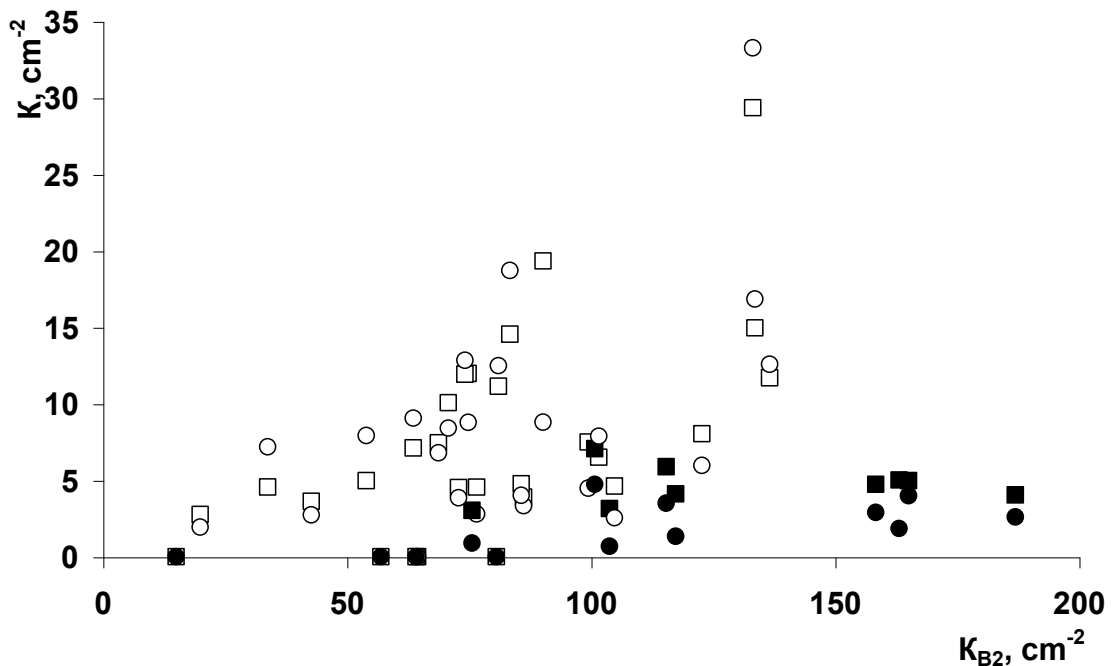


Рисунок 5.5 – Зависимость интегральных коэффициентов поглощения полос E (\square) и F (\circ) от интегрального коэффициента поглощения в полосе $B2$. Сплошным значкам соответствуют образцы, в которых $K_{B2} \approx N_B$

Отсутствие прямой пропорциональности между коэффициентами K_F , K_E и N_{B2} свидетельствует о различной природе полос поглощения $B2$, E и F . Однако существует явная зависимость положения максимума полос E и F от отношения K_E и K_F к K_{B2} , приведенная на рисунке 5.6.

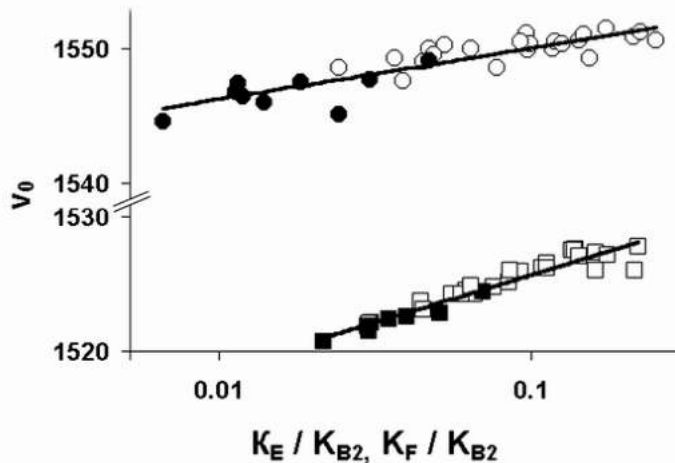


Рисунок 5.6 – Зависимость положения максимума полос E (\square) и F (\circ) от отношения их интегральных коэффициентов поглощения к интегральному коэффициенту поглощения полосы $B2$. Сплошным значкам соответствуют образцы, в которых $K_{B2} \approx N_B$

Из полученных результатов следует, что полосы E и F связаны с центрами $B2$. Можно предложить два механизма происхождения этих полос поглощения:

1) Полосы обусловлены скоплениями межузельных атомов, промежуточных перед образованием центров $B2$. В таком случае концентрация межузельных атомов в этих центрах ($C_E + C_F$) должна дополнять концентрацию межузельных атомов в $B2$ дефектах (C_{B2}) до $\frac{1}{4}$ значения N_B .

2) Поглощение вызвано дислокациями или микропустотами (voidetes), образовавшимися при распаде центров $B2$. При такой интерпретации, в случае полного распада центров $B2$, коэффициент поглощения в этих полосах должен быть максимальным. Однако, как было отмечено выше, в кристаллах типа IaВ с минимальным коэффициентом поглощения K_{B2} полосы E и F не регистрируются, хотя при сделанном предположении должны быть максимальны именно в этих образцах. В кристаллах типа IaВ без A и $B2$ центров, полосы E и F не регистрируются.

Исходя из того, что все дефекты $B1$ образовались из A , а большая часть межузельного углерода (C_i) находится в дефектах $B2$, E и F , можно оценить его концентрацию в этих дефектах. С помощью регрессионного анализа была

определена количественная зависимость между суммой интегральных коэффициентов поглощения полос K_E , K_F и интегрального коэффициента поглощения полосы $B2$ от концентрации азота N_{B1} дефектов в форме (5.1):

$$N_{B1} = 10,5 \cdot 10^{-4} (K_E + K_F + 0,12 \cdot K_{B2}) \quad (5.1)$$

представленная на рисунке 4.8. Получены следующие соотношения: C_{B2} (%ат) = $3,6 \cdot 10^{-5} \cdot K_{B2}$, $C_{(E+F)} = 2,6 \cdot 10^{-4} (K_E + K_F)$.

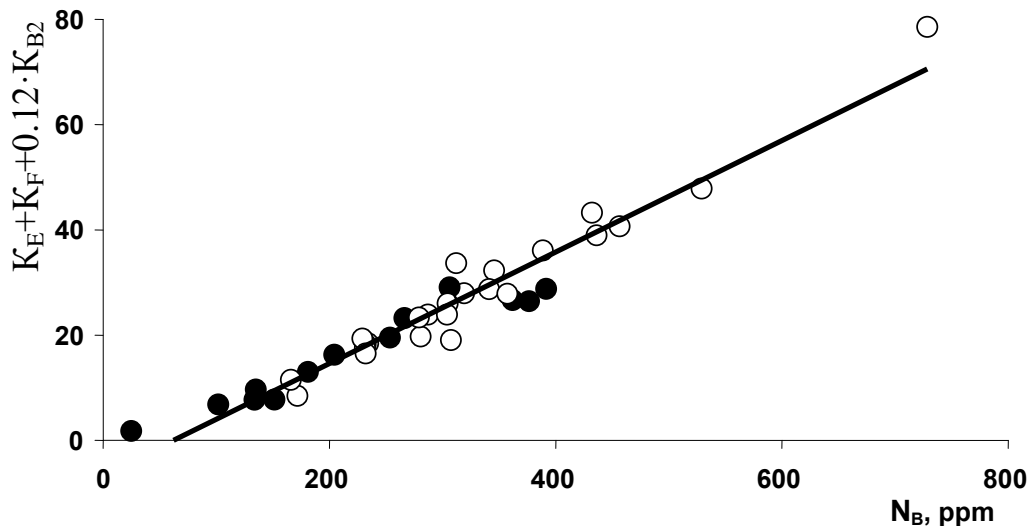


Рисунок 5.7 – Зависимость суммы интегральных коэффициентов поглощения K_E , K_F , и K_{B2} от концентрации азота в $B1$ центрах. Сплошным значкам соответствуют образцы, в которых $K_{B2} \approx N_B$. Сплошная линия — линейная аппроксимация

Определенное значение сечения поглощения для центров $B2$ соответствует значению, получаемому из работы (Woods, 1986). Соответственно максимальные значения концентрации межузельных атомов в изученных алмазах могут быть оценены как $2,6 \cdot 10^{-1} \cdot 65 = 17$ ppm в дефектах с полосами поглощения E и F . Концентрация межузельных атомов в дефектах $B2$ в этом кристалле $3,6 \cdot 10^{-2} \cdot 130 = 4,6$ ppm, при концентрации азота $N_B = 73$ ppm.

Известно, что чем более смещена полоса $B2$ в коротковолновую область, тем крупнее размер этих центров (Соболев и др., 1968). В работе (Goss et al., 2000) это смещение объясняется релаксацией напряжений, создаваемых центрами $B2$, при увеличении их размеров. Так как центры $B2$ – пластинчатые образования, то

увеличению размеров соответствует увеличение площади. Е.В. Соболев (1968) связывал коротковолновые колебания с краевыми частями центров B_2 , а длинноволновые с центральными частями для объяснения зависимости положения максимума полосы B_2 от размера ДКС. Размер центров, в свою очередь, определяется продолжительностью и температурой отжига и свидетельствует о полноте агрегации уже не азота, а межузельных атомов. То есть, чем крупнее центры B_2 , тем слабее должны быть полосы E и F . Сопоставление отношения интегральных коэффициентов поглощения полос E и F к B_1 и положения максимума полосы B_2 , приведенное на рисунке 5.8, подтверждает такую интерпретацию.

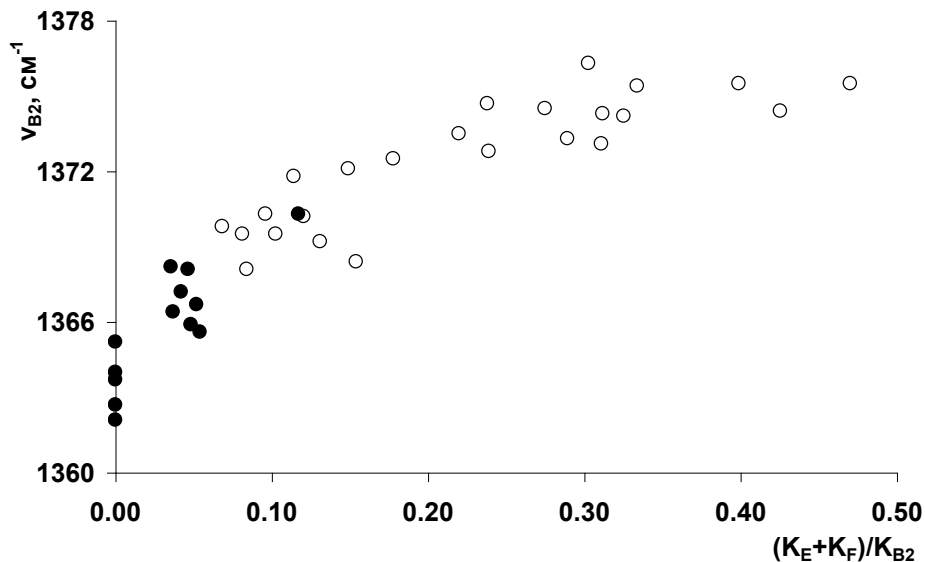


Рисунок 5.8 – Зависимость положения максимума полосы B_2 от отношения суммы интегральных коэффициентов поглощения K_E и K_F к интегральному коэффициенту поглощения K_{B_2}

Результаты, приведенные на рисунках 5.7 и 5.8, могут быть объяснены с позиций Е.В. Соболева, если принять, что полосы E и F соответствуют колебаниям краевых частей центров B_2 — «торцов», а сама полоса B_2 — колебаниям на «поверхности». Соответственно центры B_2 маленьких размеров будут иметь непропорционально низкие коэффициенты поглощения собственно полосы B_2 и большие коэффициенты поглощения полос E и F . В свою очередь

смещение максимумов этих полос объясняется релаксацией напряжений с увеличением размеров дефектов $B2$.

Таким образом, в большинстве случаев отсутствие пропорциональности между концентрациями центров $B1$ и $B2$ вызвано незаконченностью их формирования $B2$, и необходимо рассмотреть возможные механизмы их роста. В работе (Goss et al., 2003) предполагается, что существует как минимум два механизма формирования центров $B2$, первый заключается в диффузии дефектов A , приводящей к образованию дефекта $B1$ и межузельного углеродного атома по схеме: $2N_2(A) \rightarrow N_4V(B1) + I$. При этом, по-видимому, возможна диффузия не самих A -дефектов, а C -дефектов, образующихся вследствие частичной диссоциации A -дефектов при температурах более 2250 К. По второму из предложенных в работе (Goss et al., 2003) механизму рост дефектов $B2$ происходит путем смещения углеродного атома в межузельное положение и образования вакансии, диффундирующей далее к A -дефекту. Образуются сравнительно подвижные центры $H3$, а диффузия центров $H3$ к A -дефекту заканчивается образованием дефекта $B1$.

При формировании центров $B2$ по второму механизму образование дефектов $B1$ есть следствие роста центров $B2$. В этом случае концентрация межузельных атомов углерода в форме $B2$ должна быть равна, или превышать одну четверть концентрации атомов азота в центрах $B1$. В полученных результатах пропорциональность между концентрациями центров $B1$ и $B2$ нарушается в сторону «недостатка» последних. При этом, в исследованных алмазах не происходило разрушения центров $B2$. Следовательно, в исследованных кристаллах реализовался механизм образования пары $B1+I$, но не $V+I$.

По-видимому, центры $B2$, которые образовались во время роста кристалла, выступают далее в качестве «зародышей», на них переходят межузельные углеродные атомы из менее устойчивых промежуточных центров в ходе постростового отжига. Количество таких зародышей, при описании в рамках распада пересыщенного твердого раствора, можно считать пропорциональным пересыщению — концентрации появляющихся неравновесных межузельных

углеродных атомов. Чем меньше количество зародышей, тем больше размер итоговых выделений — центров $B2$, поэтому чем крупнее центры $B2$, тем меньше была скорость образования центров $B1$ и, соответственно, температура. В качестве промежуточных дефектов могут выступать кластеры межузельного углерода, возможные структуры которых исследованы в работах (Goss et al., 2000, 2003) – дефекты из трех, четырех, восьми межузельных атомов углерода.

5.2 Анализ распределения ДКС по объему октаэдрических кристаллов

В большинстве случаев исследования достоверные результаты о концентрации ДКС могут быть получены с малых участков однородных зон или секторов. Для выявления распределения центров A , $B1$ и $B2$ по объему и их влияния на оптическую анизотропию были отобраны шесть пластинок алмазов, выпиленных из кристаллов в плоскости (100) и приполированных. Кристаллы до обработки были плоскогранными октаэдрами, типичными для кимберлитовой трубки Мир. Образец 30 был кристаллом октаэдрического габитуса с полицентрическим ростом граней. Всего с использованием поляризационного микроскопа исследовано тридцать шесть пластин из кристаллов тр. Мир, отобранные образцы обладали минимальной оптической анизотропией, вызванной остаточными механическими напряжениями, и наиболее характерны по картинам внутреннего строения. Наблюдение пластин алмазов типа Ia в поляризованном свете позволило выявить явно выраженную слоистость по $\{111\}$, что указывает на тангенциальный механизм роста, пирамиды $\langle 100 \rangle$ в них не выявлены. Проведенные ранее (Софронеев и др., 1998) поляризационные измерения ($\lambda \approx 550$ нм) пластин (001) показали, что локальные оси оптической анизотропии в зонах пирамид $\langle 111 \rangle$ совпадают с направлениями типа $\langle 110 \rangle$, а наблюдение с $\lambda/4$ пластинкой показало, что сечения оптических индикатрис в одинаковых зонах соседних пирамид роста взаимно перпендикулярны.

Отобранные образцы представляют наиболее характерные картины внутреннего строения, которые в целом можно разделить на три группы:

1) Кристаллы с отсутствием зональности и картинами двулучепреломления типа «татами», характерными для низкоазотных кристаллов.

2) Образцы с зональными картинами двулучепреломления в виде слоистости по плоскостям $\{111\}$.

3) Кристаллы с зональным внутренним строением и однородными внешними областями и с минимальными в них неоднородностями.

По отобранным пластинам проведено определение концентраций азота в форме A и $B1$ дефектов, интегрального коэффициента поглощения и положения максимума полосы $B2$ по спектрам поглощения. Пластинки, приведенные ниже на фотографиях в поляризованном свете при различной ориентации, представляют одну четверть сечения кристалла, их размеры в среднем 3×4 мм, толщина 0.4 мм.

В пластине №30 однородное распределение N_A на уровне ~ 3 ppm (Рисунок 5.9). Концентрация $B1$ и $B2$ меньше предела обнаружения по спектрам ИК поглощения. В скрещенных поляризаторах пластина не затемняется при любом повороте образца в плоскости (100). Эта картина не исчезает при наблюдении по направлению $\langle 111 \rangle$.



Рисунок 5.9 – Фотографии алмазной пластины №30 в скрещенных поляризаторах при различной ориентации

В образце № 25 (Рисунок 5.10) присутствует почти изотропная периферийная зона, промежуточная со слоистостью по $\{111\}$ и центральная с пространственно неоднородной анизотропией. В центре пластины располагается область (фантом) с сильным двулучепреломлением по плоскостям $\{111\}$, которой

в остальных областях кристалла соответствуют неоднородности при ее центральной и краевой границах.

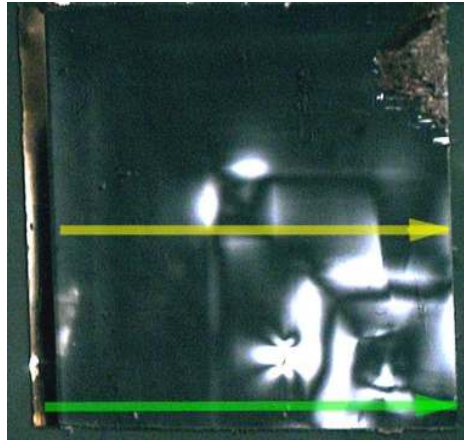


Рисунок 5.10 – Алмазная пластина №25 в скрещенных поляризаторах при ориентации ($E//\langle 100 \rangle$, $E//\langle 110 \rangle$). Ростовый центр кристалла соответствует правому нижнему углу

В низу по центру пластины находится включение, которое создает характерную картину двулучепреломления. Центральная область пластинки («фантом») имеет сложное внутренне строение в двулучепреломлении, проявляемое в различных ориентациях ($E//\langle 100 \rangle$, $E//\langle 110 \rangle$), объясняемое, вероятно, геометрией пластинки и ее толщиной, на что указывает соответствие длин областей сильного двулучепреломления вышине остатка естественной грани с левого края пластины.

На рисунке 5.11 приведены спектры поглощения, зарегистрированные в центральной области кристалла, промежуточной и периферийной.

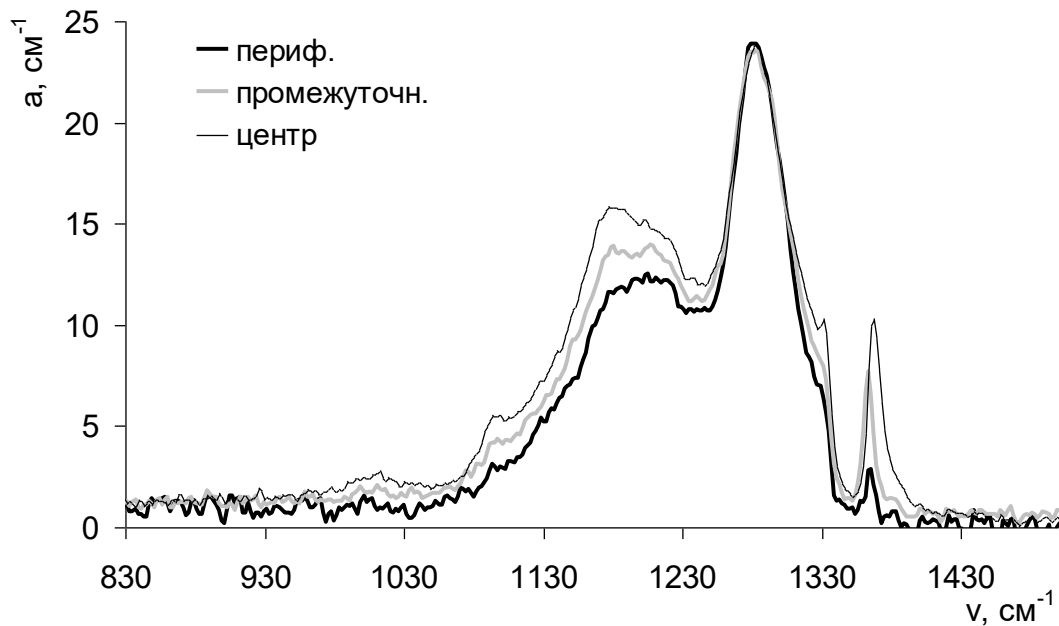


Рисунок 5.11 – Изменение контура спектров поглощения от ростового центра кристалла (центр) к периферии (периф.). Для наглядности спектры приведены к одному коэффициенту поглощения на частоте 1282 см^{-1} , умножением на фактор 1,15 (периф), 0,63 (центр)

Для наглядности сравнения спектры приведены к одному значению коэффициента поглощения на частоте 1282 см^{-1} , путем умножения на 1,15 (периферийная область) и 0,63 (ростовой центр кристалла). Приведенные спектры представляют характерную картину изменения свойств алмазов от центра к периферии, связанную, с постростовой трансформацией дефектов вследствие различных режимов отжига отдельных зон. Приведенные спектры демонстрируют уменьшение к периферии доли азота в форме дефектов *B1* по опусканию спектра в области 1180 см^{-1} и значительное уменьшение коэффициента поглощения полосы *B2*.

Распределение дефектов *A*, *B1* и *B2* по пластине №25 приведено на рисунке 5.12. В центральной области концентрация азота в форме *A*-дефектов около 780 ppm, в промежуточной снижается до 300 ppm, а в периферийной почти постоянна на уровне 380 ppm. Значительно сильнее относительные изменения концентрации азота в форме дефектов *B1* — в центральной части 340 ppm, в промежуточной

области 80 ppm, периферийной возрастает до 110 ppm, а у края кристалла составляет 50 ppm.

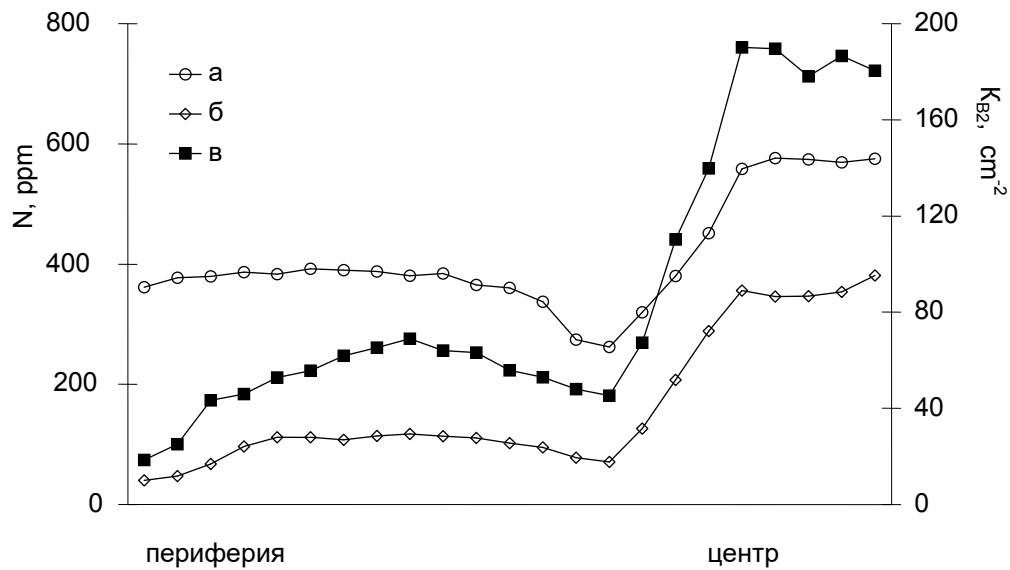


Рисунок 5.12 – Распределение по пластине №25: а) азота в форме дефектов *A*; б) азота в форме дефектов *B1*; в) интегрального коэффициента поглощения дефектов *B2*

Соответственно изменению концентрации центров *B1* происходит изменение интегрального коэффициента поглощения центров *B2* — от 190 см^{-2} в центральной области кристалла, с резким уменьшением до 53 см^{-2} в промежуточной области и плавным уменьшением до 18 см^{-2} к краю образца. Отношение концентраций дефектов *B1* к *A* снижается от центра к периферии, а небольшие увеличения, вероятно, вызваны погрешностями в определении абсолютных значений концентраций (Рисунок 5.13 а). В средней части кристалла прослеживается зона с пониженной концентрацией азота, но вследствие перекрытия разных слоев роста в используемой геометрии, ширина этой зоны и минимальная концентрация азота на графике не соответствуют истинным значениям.

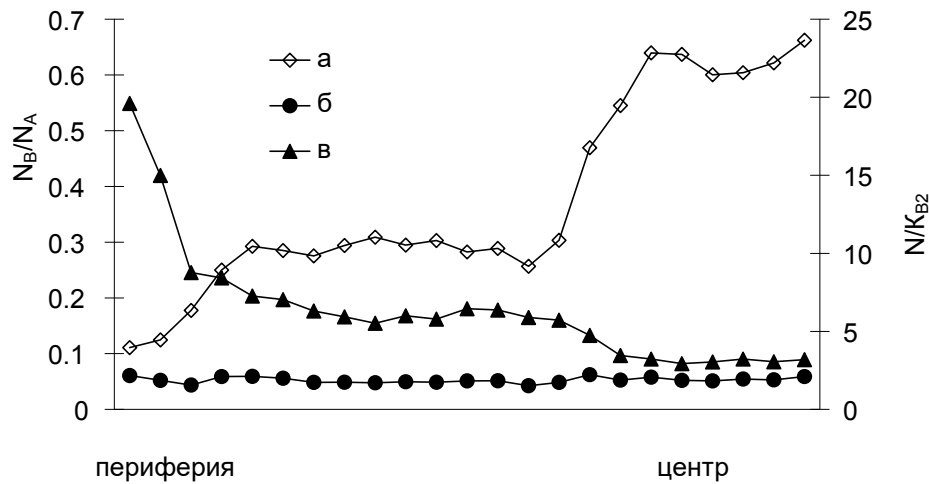


Рисунок 5.13 – Распределение по пластине №25: а) отношения концентраций азота в форме дефектов $B1$ и A ; б) отношения концентрации азота в форме дефектов $B1$ к интегральному коэффициенту поглощения дефектов $B2$; в) отношения концентрации азота в форме дефектов A к интегральному коэффициенту поглощения дефектов $B2$

Из рисунка 5.13 видно, что отношение N_B/K_{B2} почти постоянно по объему образца на уровне 1,7 см ppm, что соответствует «упорядоченным» алмазам, соответственно, отношение N_A/K_{B2} возрастает от центра к периферии. Отметим, что в оптически однородной периферийной зоне равномерное распределение A -дефектов, и неравномерное – $B1$ и $B2$, положение максимума полосы $B2$ так же не постоянно. Отдельная регистрация спектров поглощения в центре пластинке – «фантоме» позволила выявить минимальную по кристаллу концентрацию N_A - 19 ppm, N_B – 7 ppm, и $K_{B2} = 21,5 \text{ см}^{-2}$, положение максимума полосы $B2$ $1363,7 \text{ см}^{-1}$. Отметим, что выявленный спад N_A в середине образца соответствует ближней к центру кристалла части «фантома». Внешней части «фантома» не соответствует спад N_A . Положение ν_{B2} уменьшается резким спадом от $1367,3 \text{ см}^{-1}$ в центральной части кристалла до $1363,6 \text{ см}^{-1}$ в промежуточной области и плавно возрастает до $1365,8 \text{ см}^{-1}$ к краю образца (Рисунок 5.14).

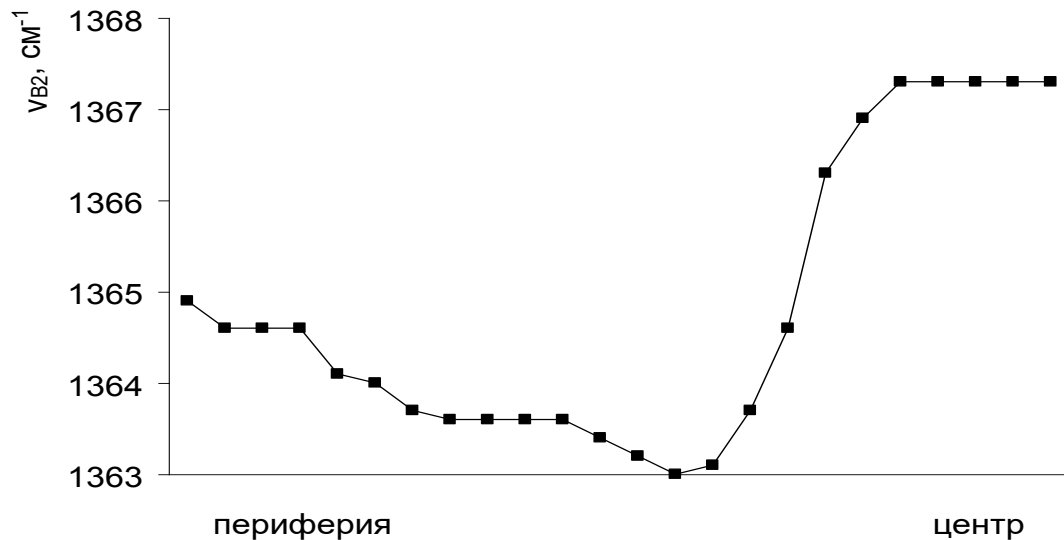


Рисунок 5.14 – Изменение положения максимума полосы B_2 по пластине №25

Для более детального исследования распределения N_A в пластине №25 проведено измерение коэффициентов поглощения по двум профилям (стрелки на рисунке 5.10) с участков диаметром 0,01 мм на длине волны 306 нм с использованием микроскопа – спектрофотометра МСФУЛ-312. Коэффициент поглощения a_{306} пропорционален N_A в алмазах типа Ia, и его измерение позволяет выявлять более тонкие неоднородности во внутреннем строении пластин, чем определяемые с использованием прибора ФСМ-1201 с микроскопом МИК-15. Микроскоп спектрофотометр МСФУЛ-312 оснащен съёмными поляризаторами, что позволяет проводить четкую пространственную привязку при регистрации спектров непосредственно с областей, примечательных по двулучепреломлению, что невозможно при измерениях на микроскопе МИК-15. Измеренные значения коэффициентов поглощения в неоднородных областях не совпадают с истинными значениями коэффициентов поглощения в однородных зонах вследствие их перекрытия при исследовании пластин, вырезанных по (100). Поэтому в зонах, которым на графике распределения измеренной концентрации дефектов соответствует локальный максимум, истинное значение концентрации выше измеренного, а в зонах с локальным минимумом, истинное значение концентрации ниже определяемого.

Распределение N_A приведено на рисунке 5.15, на котором видны некоторые локальные отличия от вышеописанных результатов при хорошем их общем совпадении.

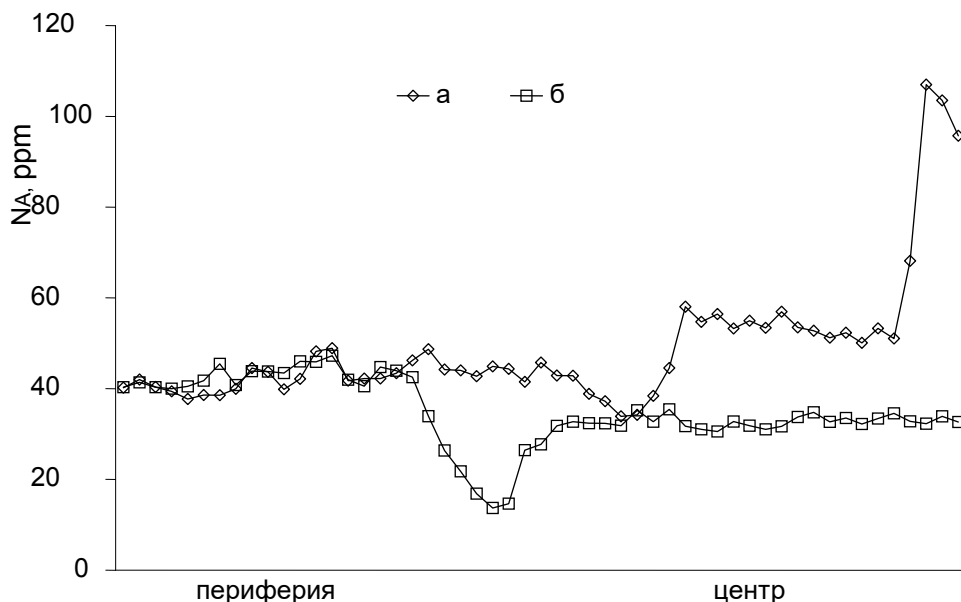


Рисунок 5.15 – Распределение по пластине №25 концентрации азота в форме *A*-дефектов при определении по коэффициенту поглощения на длине волны 306 нм: а) через центр кристалла; б) через центр пластины

Так, максимальное значение N_A в центре кристалла составляет около 110 ppm, различия объясняются неточной привязкой исследуемого профиля при регистрации спектров ИКС, по-видимому, он не проходит через центр кристалла. Примечательно, что в центральной области пластинки – «фантоме» минимальная концентрация N_A около 14 ppm — меньше, чем регистрируется по спектрам ИК поглощения, что может быть вызвано разными диаметрами исследуемой области. Внешней части «фантома» в остальном объеме пластины нет соответствующей зоны с пониженной концентрацией азота, в отличие от внутренней части, что соответствует исследованию поглощения в ИК диапазоне. Этот факт более подробно обсуждается далее.

Схожее с образцом № 25 внутреннее строение наблюдается в пластине №10: выделяется центральная зона с максимальными неоднородностями

в двулучепреломлении, промежуточная с ярко выраженной слоистостью по $\{111\}$ и периферийная с минимальными неоднородностями в двулучепреломлении, занимающая более половины объема кристалла (Рисунок 5.16). Во внешней области пластины присутствуют две области со значительным характерным двулучепреломлением, вызванным остаточными механическими напряжениями, возникшими в результате распиловки кристаллов. Такие картины оптической анизотропии присутствуют в большинстве пластин при наличии сколов, трещин или включений.

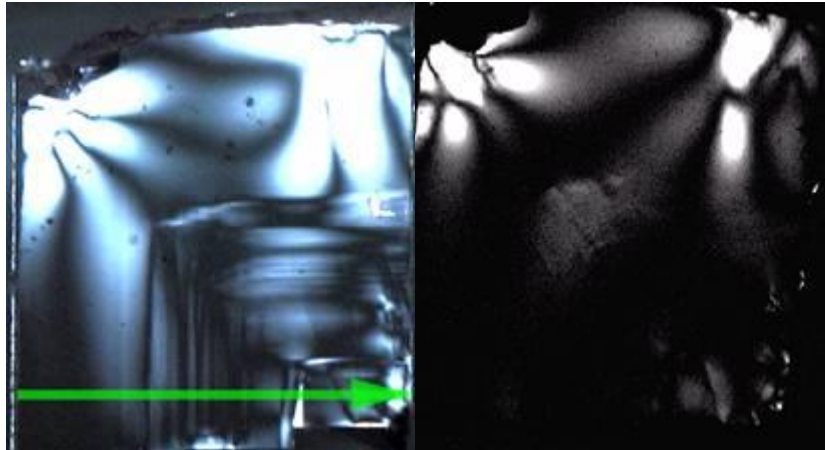


Рисунок 5.16 – Алмазная пластина №10 в скрещенных поляризаторах при различной ориентации ($E//\langle 100 \rangle$, $E//\langle 110 \rangle$). Ростовый центр кристалла в правом нижнем углу

В пластине №10 распределение N_A дефектов равномерно на уровне 450 ppm, только в промежуточной снижается до 350 ppm, а в периферийной почти постоянна на уровне 500 ppm. Распределение N_B показывает снижение концентрации от центра к периферии — в центре 130 ppm, в периферийной промежуточной области 80 ppm. K_{B2} уменьшается от 35 см^{-2} в центре кристалла до 15 см^{-2} к краю образца (Рисунок 5.17). Этот кристалл рос длительное время, достаточное для заметного изменения значения N_{BS} в ходе естественного отжига.

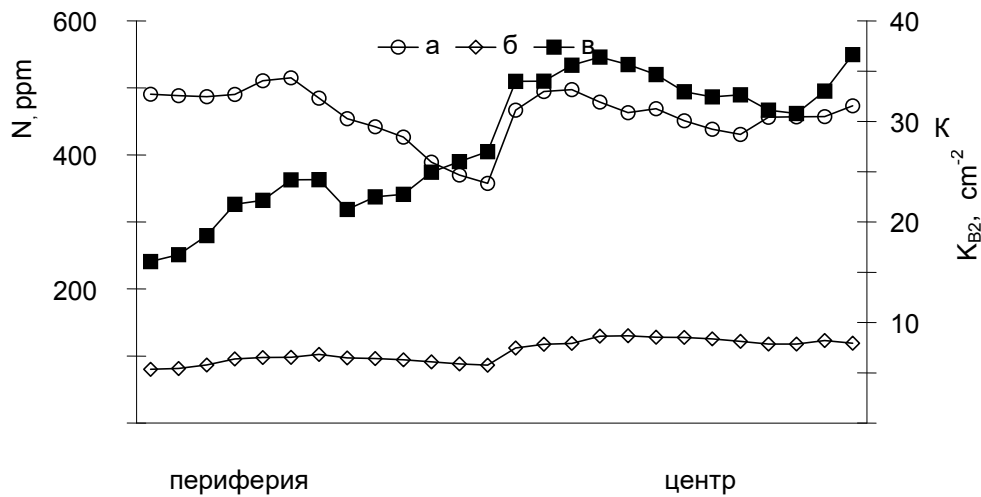


Рисунок 5.17 – Распределение по пластине №10 азота в форме дефектов *A* (*a*) и *B1* (*б*), интегрального коэффициента поглощения *B2* (*в*)

Отношение концентраций дефектов *B1* к *A* снижается от центра к периферии (Рисунок 5.18).

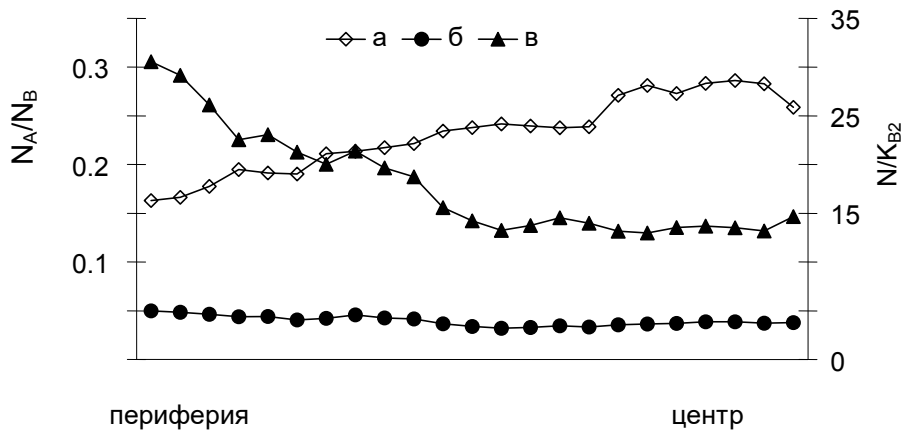


Рисунок 5.18 – Распределение по пластине №10: *a*) отношения концентраций азота в форме дефектов *B1* к *A*; *б*) отношения концентрации азота в форме дефектов *B1* к интегральному коэффициенту поглощения дефектов *B2*; *в*) отношения концентрации азота в форме дефектов *A* к интегральному коэффициенту поглощения дефектов *B2*

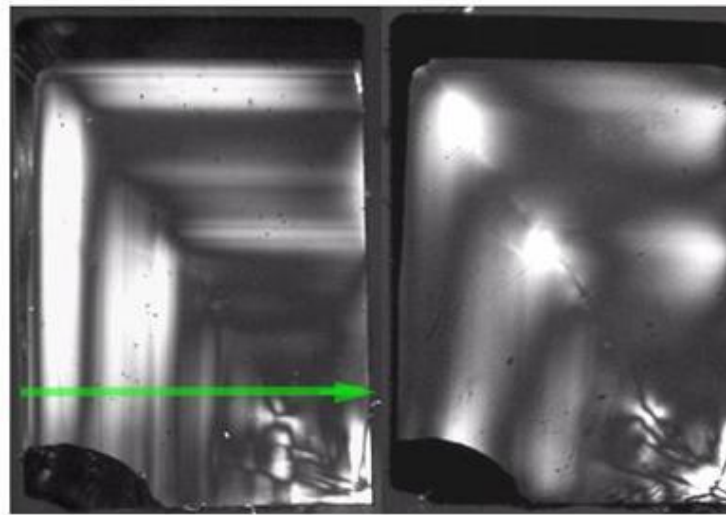


Рисунок 5.20 – Алмазная пластина №27 в скрещенных поляризаторах при различной ориентации ($E // \langle 100 \rangle$, $E // \langle 110 \rangle$). Ростовой центр кристалла в правом нижнем углу

Этот образец примечателен минимальными неоднородностями в двулучепреломлении, вызванными остаточными механическими напряжениями. Ростовому центру кристалла соответствует повышенная оптическая неоднородность. Распределение дефектов A и $B1$ в этой пластине неравномерно (Рисунок 5.21).

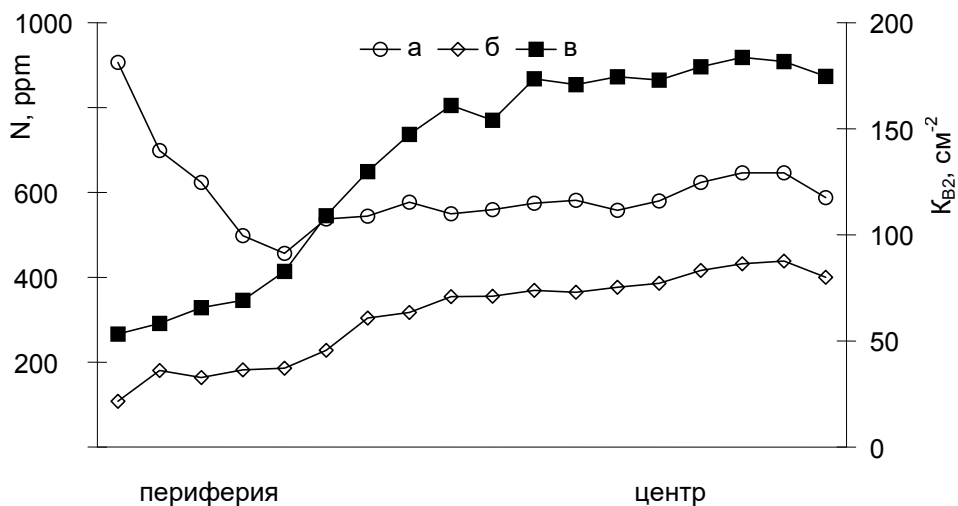


Рисунок 5.21 – Распределение по пластине №27: азота в форме дефектов A (a) и $B1$ ($б$); интегрального коэффициента поглощения дефектов $B2$ ($в$)

Концентрация N_A в центре кристалла на уровне 650, снижается в промежуточной части до 450 ppm и максимальна в периферийной области – 900 ppm. N_B снижается от 440 в центре до 100 ppm на периферии, K_{B2} уменьшается от 180 см^{-2} в центре до 50 см^{-2} в к краю (Рисунок 5.22 в). Отношение N_B/N_A снижается к периферии даже у края, на фоне значительного возрастания N_A .

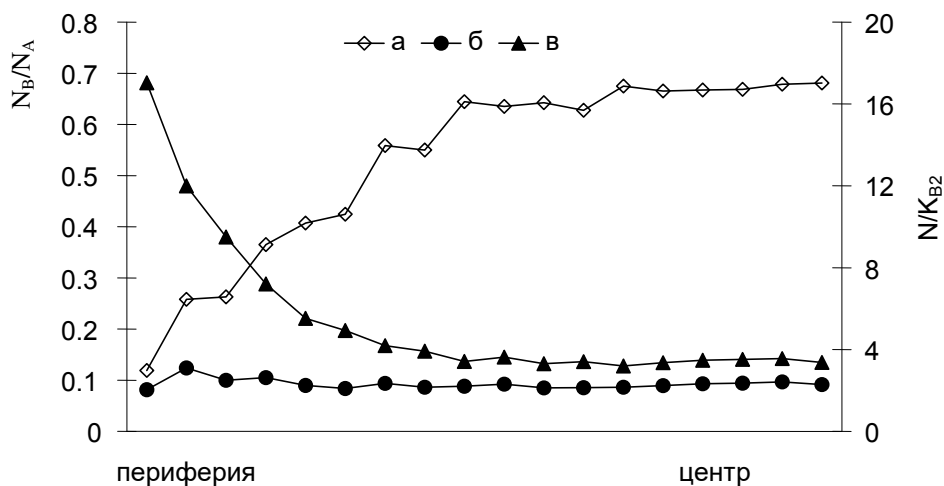


Рисунок 5.22 – Распределение по пластине №27: а) отношения концентраций азота в форме дефектов $B1$ к A ; б) отношения концентрации азота в форме дефектов $B1$ к интегральному коэффициенту поглощения дефектов $B2$; в) отношения концентрации азота в форме дефектов A к интегральному коэффициенту поглощения дефектов $B2$

Несмотря на значительные изменения N_B и N_A , K_{B2} , отношение N_B / K_{B2} почти постоянно по всему кристаллу в пределах $(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ (Рисунок 5.22 б), а отношение N_A / K_{B2} возрастает к периферии (Рисунок 5.22 в). Этот кристалл рос длительное время, достаточное для заметного изменения значения N_{BS} в ходе естественного отжига.

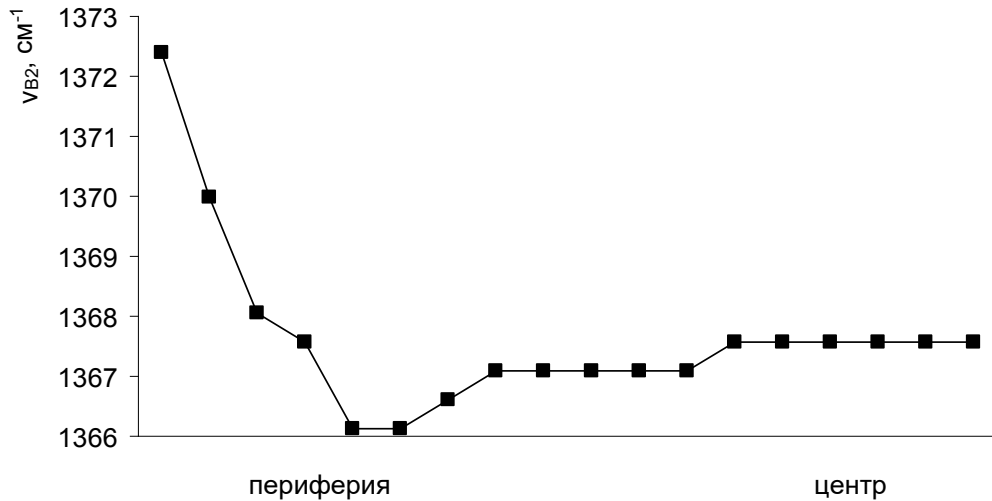


Рисунок 5.23 – Изменение положения максимума полосы $B2$ по пластине №27

Как и в предыдущих образцах, ν_{B2} меняется по площади пластины №27: коротковолновое в периферийной части пластины ($\nu_{B2}=1372,5 \text{ см}^{-1}$), смещается до $1366,1 \text{ см}^{-1}$ в промежуточной области, и слабо меняется в центральной части кристалла на уровне $1367,5 \text{ см}^{-1}$

Образец №17 представляет почти все сечение кристалла. В двулучепреломлении наблюдается характерная картина типа «песочных часов», равномерная слоистость развита во всем объеме образца (рисунок 5.24).

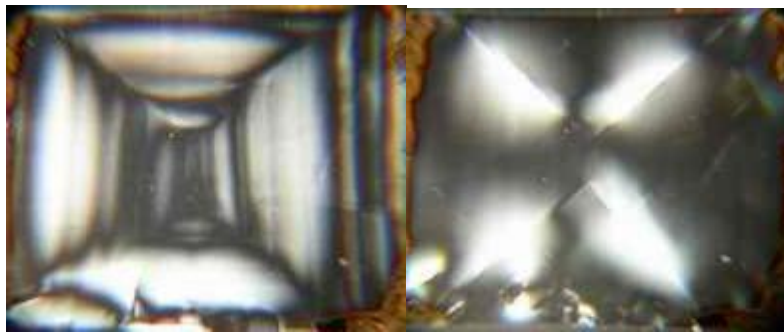


Рисунок 5.24 – Пластина №17 в скрещенных поляризаторах при различной ориентации ($E//\langle 100 \rangle$, $E//\langle 110 \rangle$)

В отличие от предыдущих пластинок, N_A повышается от 420 ppm в центре до 700 ppm в периферийной области и несколько снижается к самому краю пластины (Рисунок 5.25).

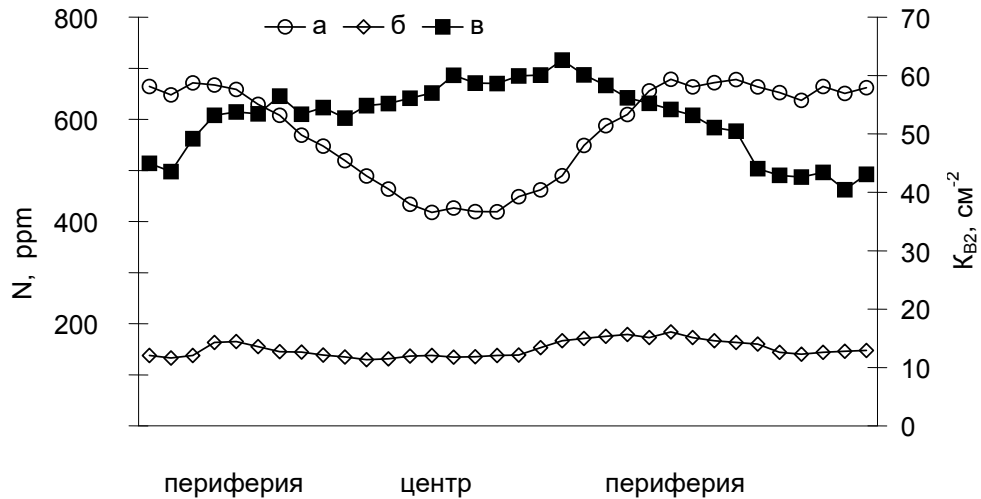


Рисунок 5.25 – Распределение по пластине №17: азота в форме дефектов A (a) и $B1$ ($б$); интегрального коэффициента дефектов $B2$ ($в$)

N_B повышается от 130 в центре до 180 ppm в промежуточной области и несколько снижается к периферии, K_{B2} уменьшается от 59 см^{-2} в центре кристалла до 41 см^{-2} к краю.

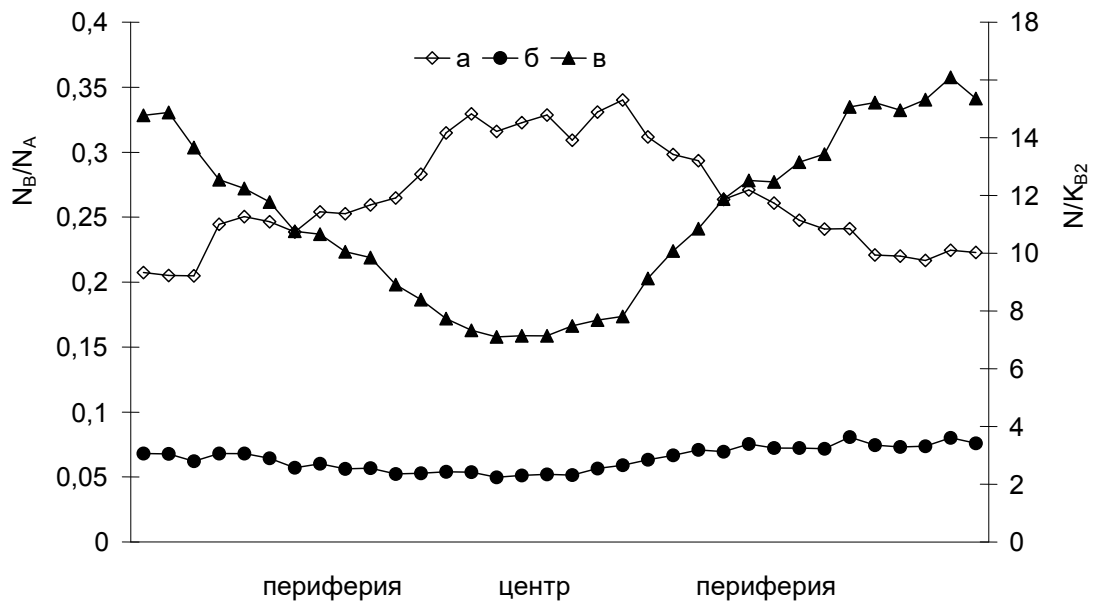


Рисунок 5.26 – Распределение по пластине №17: a) отношения концентраций азота в форме дефектов $B1$ к A ; $б$) отношения концентрации дефектов $B1$ к интегральному коэффициенту поглощения дефектов $B2$; $с$) отношения концентрации дефектов A к интегральному коэффициенту поглощения дефектов $B2$

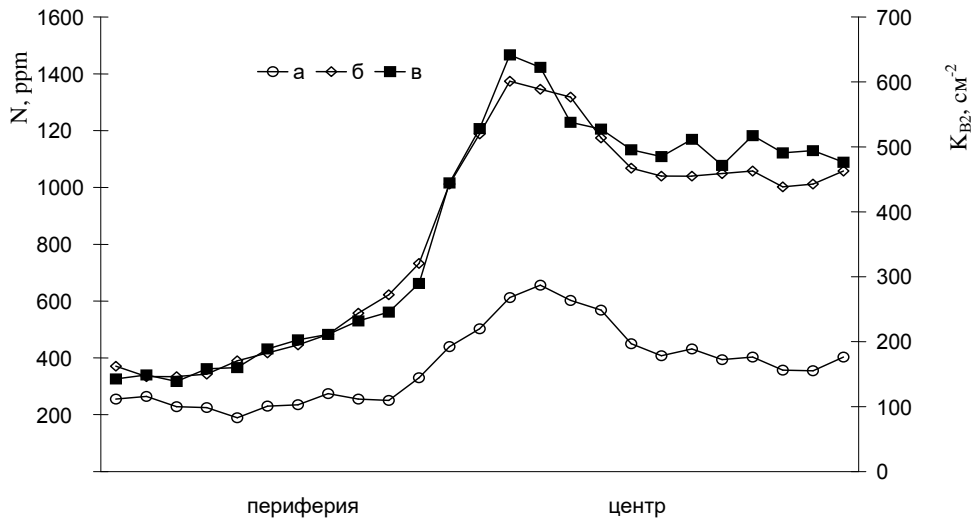


Рисунок 5.29 – Распределение по пластине №7: азота в форме дефектов A (a) и $B1$ (b); интегрального коэффициента поглощения дефектов $B2$ ($в$)

Отношение N_B/N_A снижается от центра к периферии от 2,8 до 1,3 (Рисунок 5.30 a), а отношение N_B/K_{B2} почти постоянно на уровне 2,1- 2,5 $\text{cm}^2\text{at}\%$.

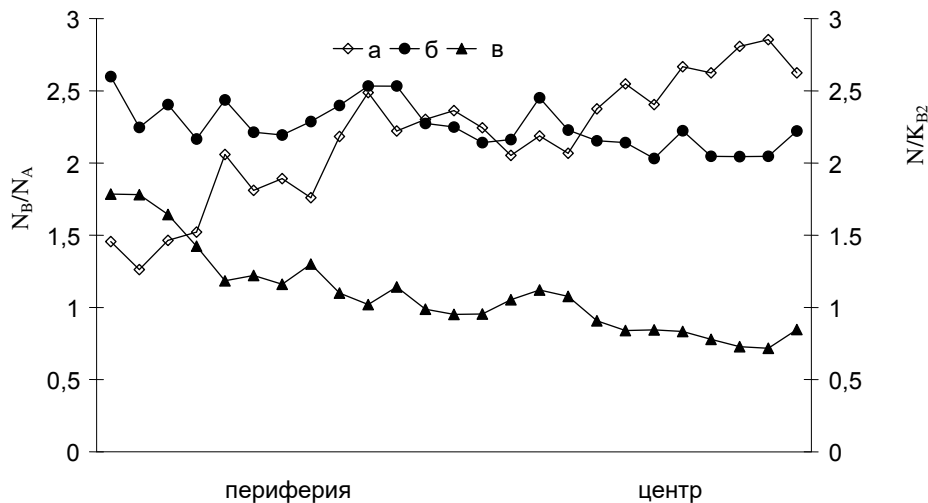


Рисунок 5.30 – Распределение по пластине №7: a) отношения концентраций азота в форме дефектов $B1$ к A ; b) отношения концентрации дефектов $B1$ к интегральному коэффициенту поглощения дефектов $B2$; c) отношения концентрации дефектов A к интегральному коэффициенту поглощения дефектов $B2$

Отношение концентрации азота в форме A -дефектов к интегральному коэффициенту поглощения полосы $B2$ возрастает от 0,74 в центре кристалла до

1,5 см² ppm на периферии. Изменение ν_{B2} (Рисунок 5.31) соответствует профилю изменения концентрации азота и варьируется в пределах от 1374 до 1364 см⁻¹. Примечательно, что минимальный размер дефектов $B2$ соответствует области кристалла с максимальной концентрацией азота, а вариация изменения положения максимума по объему этого кристалла превышает вариации между другими исследованными образцами.

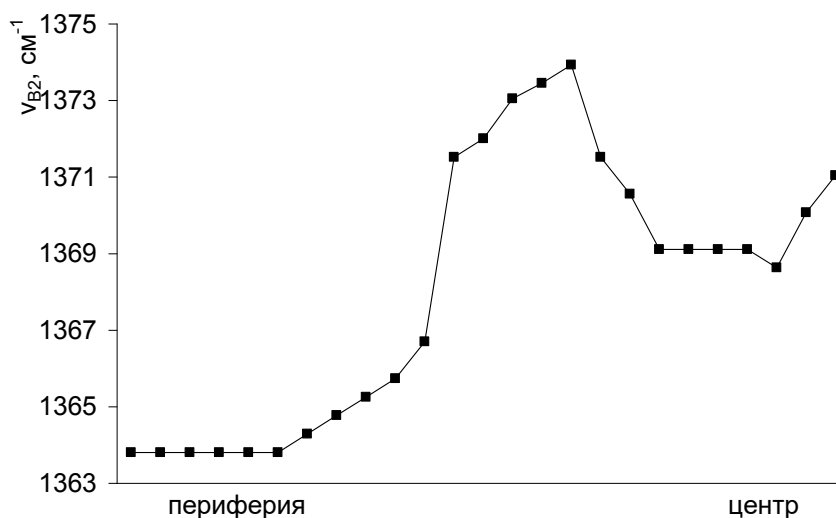


Рисунок 5.31 – Изменение положения максимума полосы B2 по пластине №7

Размер дефектов $B2$ на периферии этого образца максимальный, при концентрации азота около 600 ppm, и N_{BS} около 55 %, что превышает значение степени агрегации в других исследованных образцах.

5.3 Восстановление термической истории кристаллов

Исследование распределения ДКС A и $B1$, концентрации (интегрального коэффициента поглощения) и размера (по положению максимума полосы поглощения) центров $B2$ по пластинам позволило установить:

- 1) отношение N_B/N_A в исследованных кристаллах уменьшается от центра кристаллов к периферии на 25 – 80%;
- 2) отношение N_A/K_{B2} возрастает от центра к периферии в 2,5 – 6 раз;

3) отношение N_B/K_{B2} слабо изменяется по площади пластин, но отличается для разных образцов. Минимальное значение $N_B/K_{B2} = 1,6 \text{ см}^2 \text{ ppm}$, соответствующее «упорядоченным» образцам, отмечено только в образце №25;

4) к периферии кристаллов положение v_{B2} смещается в коротковолновую область, но по сечению кристалла эта закономерность часто нарушается.

На рисунке 5.32 приведены полученные результаты и расчетные изотермы отжига алмазов при 1400 и 1460 К в течение 3 млрд. лет. Изотерма 1400 К при 3 млрд. лет эквивалентна изотерме 1460 К при 280 млн. лет, 1425 при 1 млрд лет, 1625 К при 1 млн.лет или 1880 К при 1 тыс.лет. Представление результатов на диаграмме Тейлора показывает, что различные зоны одного кристалла не попадают на одну изотерму. Следовательно, отжиг этих образцов в ходе которого образовались дефекты $B1$, нельзя интерпретировать как постростовой, проходивший одновременно для всего кристалла.

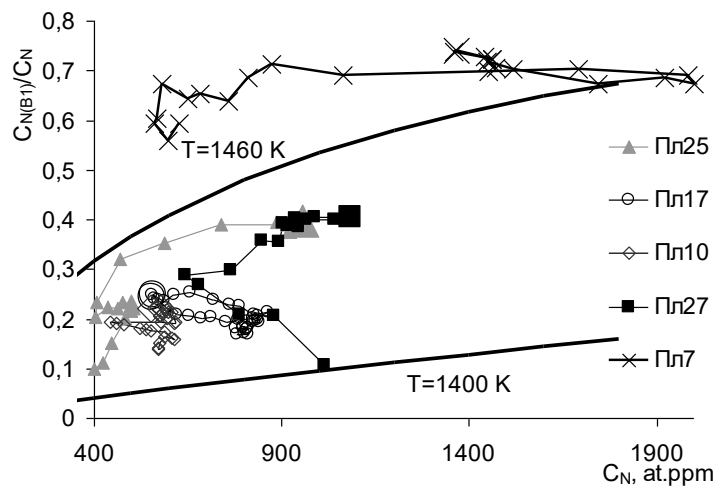


Рисунок 5.32 – Изменение степени агрегации азота по сечению исследованных образцов. Центральным областям кристаллов соответствуют крупные значки. Сплошными линиями приведены расчетные по (Taylor et.al. 1990) изотермы 1460 и 1400 К для времени отжига 3 млрд. лет

Как видно из рисунка 5.32, центральным областям кристаллов соответствуют большие температуры отжига, отклонения от этой закономерности находятся в пределах погрешности определения степени агрегации для всех образцов, кроме №7. Этот кристалл примечателен высокой концентрацией азота – 2000 ppm при высокой степени агрегации – до 75%. Вероятно, в этом кристалле

заметная часть азота находится в дефектах $B2$, неизбежно захватывающих дефекты A и $B1$ при росте и захватывающих диффундирующие азотные атомы. Азот, присутствующий в дефектах $B2$, не регистрируется, что приводит к некоторому занижению определяемой степени агрегации от реальной. Возможна и другая причина занижения регистрируемой степени агрегации азота от ожидаемой, заключающаяся в изменении кинетики твердотельной реакции при повышении концентрации азота вследствие взаимодействия дефектов или изменения объемных характеристик алмазной матрицы.

Полученные результаты соответствуют постростовому происхождению дефектов $B1$ и $B2$ в итоговом соответствии с процессами (5.2, 5.3):



Уменьшение N_{BS} от центра кристалла к периферии свидетельствует, что процесс образования дефектов $B1$ протекает во время роста кристалла, то есть температура, при которой кристалл рос, соответствует высокой скорости процесса. Поэтому о длительности и температуре постростового отжига свидетельствует только степень агрегации азота в приповерхностной области кристаллов. Постоянство отношения концентрации дефектов $B1$ к интегральному коэффициенту поглощения центров $B2$ по сечению кристаллов может иметь два объяснения:

1) Образование дефектов $B2$ происходит одновременно для всего кристалла, то есть после окончания его роста, в этом случае (5.4, 5.5):

$$dN_B/dt \gg dC_{B2}/dt \quad (5.4)$$

$$N_B/K_{B2} = f(T, t) \quad (5.5)$$

процесс протекает со скоростью, гораздо меньшей скорости формирования дефектов $B1$

2) образование центров $B2$ проходит синхронно с образованием центров $B1$, и время, прошедшее с начала роста алмаза до его окончания не сказывается на полноте формирования центров $B2$ из межузельных атомов углерода (5.6).

$$dN_B/dt < dC_{B2}/dt \Rightarrow N_B/K_{B2} = 1,7; N_B/K_{B2} \neq f(T, t) \quad (5.6)$$

В последнем случае скорость формирования центров $B2$ должна быть равна или превышать скорость формирования дефектов $B1$ и все кристаллы должны быть упорядоченными. Этот вариант опровергается разницей отношения N_B/K_{B2} в разных кристаллах. Таким образом, формирование центров $B2$ происходит в значительной мере после окончания роста кристаллов, в то время как большая часть дефектов $B1$ образовалась из A -дефектов при термодинамических параметрах, соответствующих росту кристаллов.

Примечательна пропорциональность между положением максимума и концентрацией азота (Рисунок 5.33), которая позволяет делать вывод о виде зависимости размера дефектов $B2$ от v_{B2} .

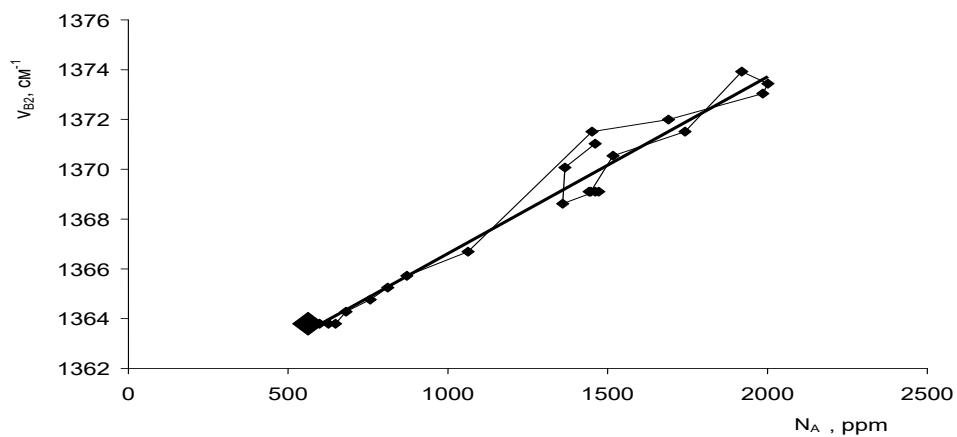


Рисунок 5.33 – Зависимость положения максимума полосы поглощения $B2$ от концентрации суммарной концентрации азота в образце №7 с постоянной по сечению степенью агрегации. Крупным значком обозначена крайняя точка измерения на периферии кристалла. Сплошная прямая линия – линейная аппроксимация экспериментальных результатов

Начальная скорость агрегации зависит не только от температуры, но и от концентрации дефектов A , поэтому в высокоазотных кристаллах максимум полосы $B2$ обычно располагается в коротковолновой области, что дало основание в работе (Woods 1986) вывести линейную зависимость между v_{B2} и α_{1282} . В случае, когда агрегация азота происходит после окончания роста кристаллов, то есть постоянна по сечению образцов, то и отношение N_B/K_{B2} должно быть постоянно, в этом случае v_{B2} зависит от N_B , что и наблюдается в образце №7.

Допустив, что в кристалле №7 все центры B_2 одного размера, а концентрация атомов в дефектах B_2 пропорциональна квадрату их линейных размеров (R_{B_2}), получаем параболическую зависимость между положением максимума и размером дефектов B_2 . Воспользовавшись данными приведенными в работах (Clackson et al., 1992; Kiflawi et al., 1998₁; Sumida et al., 1998), и приняв минимальный размер дефектов B_2 – 3нм при положении максимума 1378 см^{-1} , аппроксимируем эти точки параболической зависимостью (5.7) (рисунок 5.34):

$$R_{B_2}(v) = 0,089 \times (1380 - v_{B_2})^2 + 2 \quad (5.7)$$

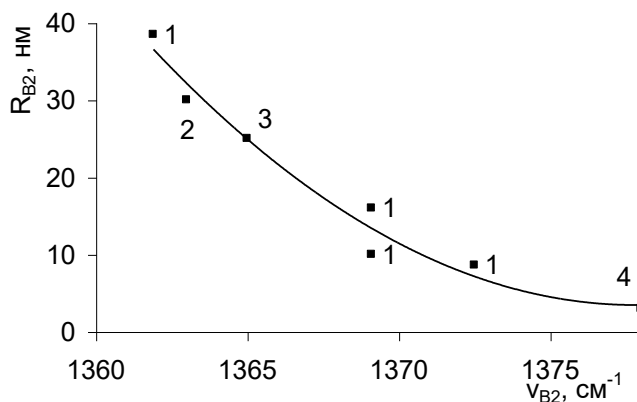


Рисунок 5.34 Зависимость положения максимума полосы B_2 от размера дефектов: данные работ 1 - (Clackson et al., 1990); 2 - (Kiflawi et al., 1998₁); 3 - (Sumida et al., 1988); 4 – предельные регистрируемые значения.

Приняв сечение поглощения полосы B_2 соответствующее «упорядоченным» алмазам $3,6 \times 10^{-5} \text{ ат}\% \text{ см}^{-2}$, можно оценить предельные концентрации межзельных атомов в дефектах B_2 ($C_{B_2}, \text{ см}^{-3}$) (5.8):

$$C_{B_2} = K_{B_2} \times 3,6 \times 10^{-5} \times 1,76 \times 10^{17} \quad (5.8)$$

В точках минимума и максимума распределения K_{B_2} по пластине № 7 концентрация межзельных атомов в дефектах B_2 составляет $8,8 \times 10^{18}$ и $4,1 \times 10^{19}$ ат см^{-3} . Приняв концентрацию избыточных углеродных атомов в дефектах B_2 в соответствии с моделью (Humble et al., 1982) 2 атома на элементарную ячейку или $15,8 \text{ ат}/\text{нм}^2$, и зная зависимость между размером дефектов B_2 и положением

полосы поглощения, можно оценить концентрации собственно дефектов $B2$ (N_{B2}) с учетом контура полосы поглощения (5.9):

$$N_{B2} = 0,4 \times 1,76 \times 10^{17} / 15,8 \int \alpha_{B2}(\nu) R_{B2}^{-2}(\nu) d\nu \quad (5.9)$$

Интегрирование осуществляется в пределах $1350 - 1380 \text{ см}^{-1}$, вычисление фона производится по коэффициентам поглощения в краях диапазона. В пластине 7 предельные концентрации собственно дефектов $B2$ в точках с крайними положениями ν_{B2} составляют $2,1 \times 10^{15}$ и $1,3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Запишем соотношение между количеством зародышей макродефектов, принимая далее его равным количеству дефектов $B2$ (N_{B2}), концентрацией межузельных атомов углерода C_I и температурой образования центров $B2$ в соответствии с классическим уравнением распределения зародышей по размерам на начальной стадии выделения новой фазы (Фольмер, 1986) (5.10):

$$N_{B2} = C_I \exp(-E_{B2}/kT) \quad (5.10)$$

Так как межузельные атомы углерода подвижны уже при комнатных температурах, а равновесные концентрации пренебрежимо малы, то их концентрация пропорциональна скорости образования $C_I \approx dC_I/dt = 1/4 dN_A/dt \approx N_{tot}^2 \exp(-E_A/kT)$, пропорциональной скорости агрегации азота, где E_{B2} и E_A – энергии образования центров $B2$ критического размера, и образования дефектов A . На рисунках 5.35 и 5.36 показаны выводимые из этого соотношения зависимости N_{B2} от температуры роста (*а*) и концентрации азота (*б*).

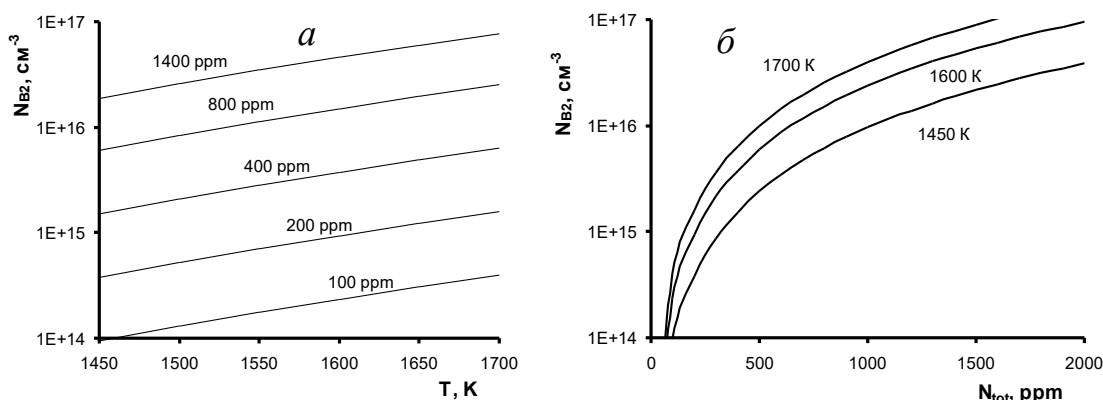


Рисунок 5.35 – Модельные зависимости концентрации центров $B2$: *а*) от температуры роста при разной концентрации азота в кристалле; *б*) от концентрации азота при разной температуре роста

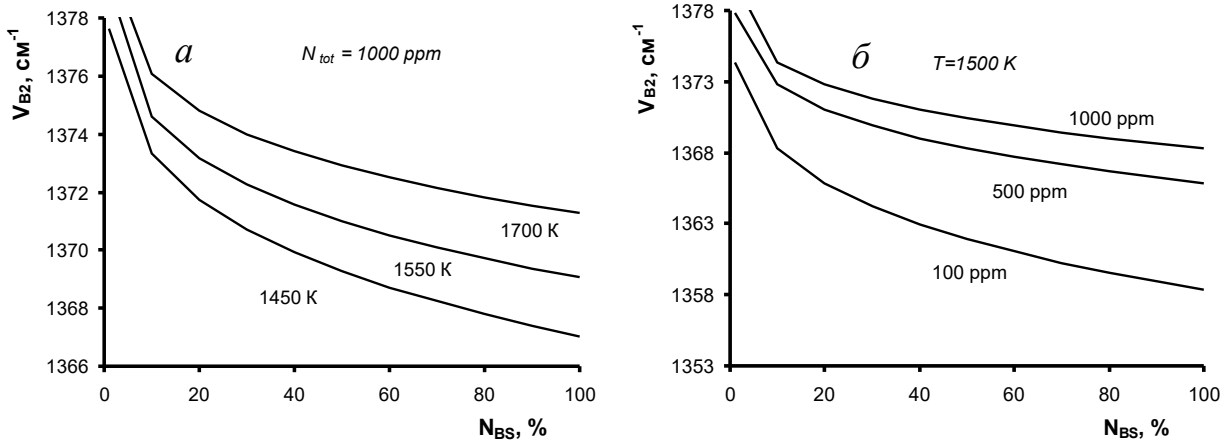


Рисунок 5.36 – Модельные зависимости положения максимума полосы $B2$ при отжиге кристалла: а) $N_{tot}=1000$ ppm при температуре образования 1450, 1550, 1700 К; б) температуре образования 1500 К при N_{tot} 100, 500, 1000 ppm

Общие закономерности изменения положения максимума полосы $B2$ (размера центров) приведены на рисунке 5.37. При естественном отжиге максимум полосы смещается в длинноволновую область. При прочих равных условиях большей температуре роста и большей концентрации азота соответствует коротковолновое положение максимума полосы $B2$.

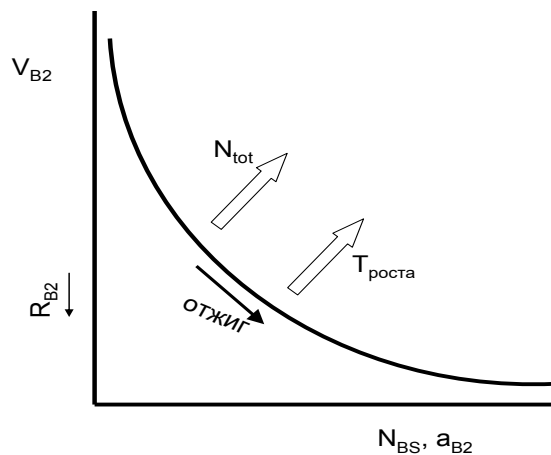


Рисунок 5.37 – Общая схема зависимости положения максимума полосы $B2$ (размера центров, R_{B2}) от доли азота в центрах $B1$ (степени агрегации) и поглощения полосы $B2$ при естественном отжиге кристалла. Стрелки показывают смещение тренда при увеличении общей концентрации азота и температуры образования кристалла.

Из приведенного выше соотношения следует (5.11):

$$kT/(E_{B2}+E_A) \approx \ln (N_{tot}^2/N_{B2}) \quad (5.11)$$

Показанная зависимость, как температурный индикатор, позволяет оценить изменение температуры роста алмаза от центра к периферии без определения ее абсолютного значения (5.12):

$$T/T_{max} = \ln (N_{tot}^2/N_{B2})_{max} / \ln (N_{tot}^2/N_{B2}) \quad (5.12)$$

Здесь T_{max} - максимальная температура, $(N_{tot}^2/N_{B2})_{max}$ – соответствующее этому значению температуры максимальное вычисляемое значение соотношения. На рисунке 5.38 приведено изменение температуры от центра к периферии в исследованных кристаллах, в соответствии с разработанным температурным индикатором. Максимальное значение соответствует образцу № 7. Допустив, что максимальная температура роста составляет 1700 К, что определено по составу включений алмазов из трубки «Мир» (Буланова, 1993), максимальное изменение температуры при росте кристаллов можно оценить в 240 К.

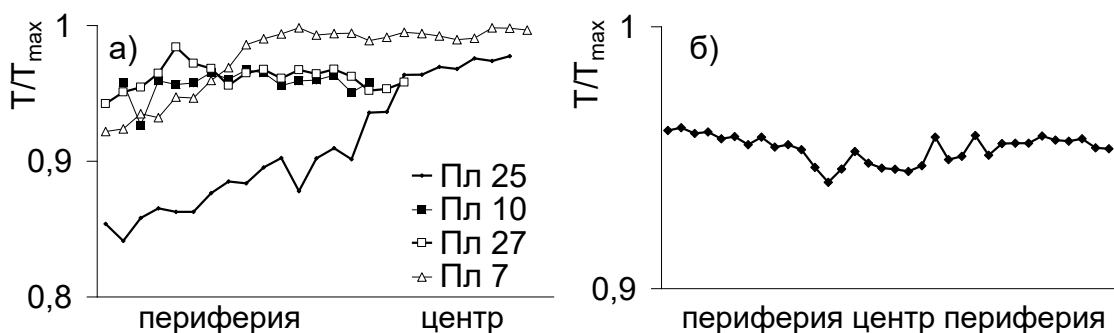


Рисунок 5.38 – Изменение температуры при росте алмаза: а) образцы №25 (—), №10(■), №. 27 (□), № 17 (Δ); б) № 7

В образце № 25 температура снижается от 1660 до 1440 К. Исходя из известных данных по кристаллизации алмаза в лабораторных условиях и термометрии включений, такой диапазон изменения температуры не соответствует реальным значениям. Поэтому, для калибровки геотермометра на основании разработанного температурного индикатора, необходимо получение реперных значений на основании минералогических геотермометров по включениям. Более детальные исследования приповерхностных слоев алмазов

необходимы, чтобы выяснить, соответствует ли прекращение роста резкому снижению температуры.

После определения температуры роста слоя вычисляется длительность роста каждого следующего слоя по кинетическому уравнению (5.13):

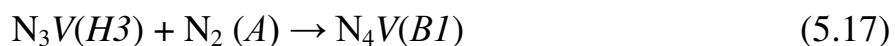
$$t_1 = (1/N_{A1} - 1/N_{tot1})/A_{Ar} \exp(-E_A/kT_1) \quad (5.13)$$

где t_i -вычисленная длительность, T_i вычисленная температура, – температура, N_{toti} – концентрация азота в точке (i), N'_{Ai} – концентрация азота в форме A , на момент прекращения роста соответствующего слоя для учета постростотного отжига при температуре T_i и длительности t_i на каждом этапе; в последующих точках N'_{Ai} необходимо вычислять. Далее (5.14):

$$t_2 = (1/N'_{A2} - 1/N_{tot2})/A_{Ar} \exp(-E_A/kT_2). \quad (5.14)$$

Приведенные данные показывают, что размер центров $B2$ по сечению этого кристалла изменяется более чем на два порядка, и контролируется общей концентрацией азота, то есть начальной концентрацией A -дефектов. К сожалению, до сих пор отсутствуют экспериментальные исследования образования центров $B2$ при различных условиях, необходимые для определения абсолютного значения температуры роста алмазов.

Теоретические исследования (Goss et al., 2003) образования центров $B2$ показали возможность их формирования, как скоплений межузельных углеродных атомов, двумя путями. Первый заключается в диффузии дефектов A , приводящей к образованию $B1$ и межузельного углеродного атома I непосредственно по схеме, приведенной выше. Второй путь заключается в росте дефектов $B2$ как дислокаций, с образованием вакансии, далее вакансия диффундирует к A дефекту, образуя сравнительно подвижные центры $H3$, а диффузия центров $H3$ к A заканчивается образованием дефекта $B1$ (5.15 -5.16):



Таким образом, по второму механизму образование дефектов $B1$ есть следствие роста центров $B2$, а по первому – наоборот, образование дефектов $B1$

есть причина роста центров $B2$. В случае реализации второго механизма отношение концентраций центров $B2$ к концентрации центров $B1$ должно быть постоянно для всех кристаллов, если, конечно, нет разрушения центров $B2$. В любом случае дефекты A участвуют в процессе в качестве эффективного стока вакансий при образовании $B1$. Поэтому в случае радиационного облучения безазотных алмазов центры $B2$ не появляются. Приведенные выше материалы позволяют заключить, что в исследованных образцах реализуется первый путь формирования дефектов $B2$.

Одним из следствий полученных соотношений оказывается возможность интерпретации представления данных в координатах « $a_{B2} - v_{B2}$ », как экспериментально измеряемого представления параметров « $N_{B2} - R_{B2}$ » для анализа термической истории и типоморфизма кристаллов. Проведенные выше построения неприменимы для кристаллов «сверхглубинного» генезиса (Kaminsky et al., 2001₂), в которых начался этап разрушения дефектов $B2$, и кристаллов типа IaB без $B2$ центров (Yurieva et al., 2017), загадка которых пока не разрешена.

Исследование распределения азотных дефектов A по пластине №25, схема которого приведена на рисунке 5.39, показало наличие низкоазотной области в объеме образца. Этот кристалл условно можно разделить на пять зон — центральную (I), промежуточную (III) и периферийную (V) с высокими концентрациями A -дефектов и зоны с пониженными концентрациями (II, IV).

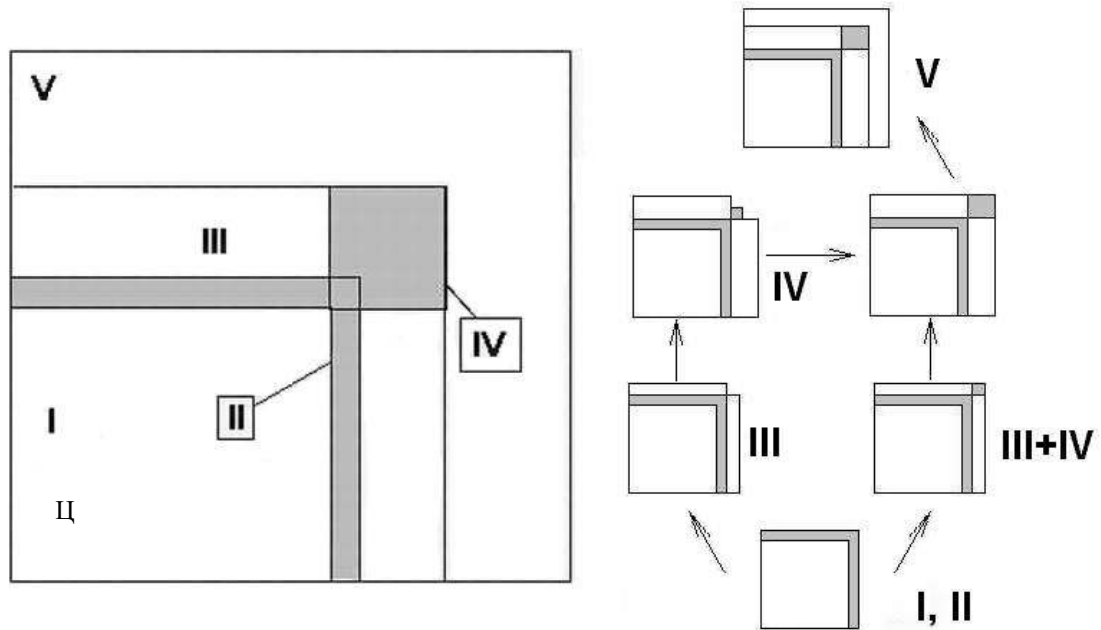


Рисунок 5.39 – Условная схема пластины № 25 (1/4 сечения (111), ростовой центр кристалла в левом нижнем углу (Ц) по распределению концентрации дефектов A и предположительные этапы ее роста; I – внутренняя область, III – промежуточная, V – периферийная область, II, IV – низкоазотные промежуточные области, выделены серым

Особенность данного образца в том, что между III и V нет соответствующей области IV низкоазотной прослойки, значит области III, IV росли или одновременно, или сначала III а затем IV, так как кристаллы с внешней морфологией, соответствующей II+IV, не встречены как среди природных (Орлов, 1984; Зинчук и др., 2003), так и среди синтетических (Пальянов, 1997) кристаллов. Как в первом, так и во втором случае низкая концентрация азота в алмазе (II) так влияет на рост кристалла, что и при восстановлении прежней, высокой концентрации азота в среде (область III) алмаз продолжает расти с меньшими концентрациями примеси. Существование такого «эффекта памяти», вероятно, вызывается модификацией неосновных граней $\{111\}$ при тангенциальном механизме роста. Приведенная схема представляет крайний, идеальный пример внутреннего строения, наблюдаемого в природных алмазах (Appleyard et al., 2004; Bulanova et al., 2002). В природных алмазах обнаруживаются низкоазотные зоны, и в большинстве случаев они индуцируют полицентрический, ступенчатый рост

граней с высокими концентрациями азота. Причина зональности таких кристаллов по концентрации примесного азота заключается в изменении РТ параметров и состава среды, концентрации в ней азота, о чем свидетельствует изменение изотопного состава углерода и азота в зональных кристаллах (Bulanova et al., 2003; Araujo et al., 2003). Однако, только перечисленными факторами нельзя объяснить сложное внутреннее строение кристаллов, один пример которого приведен на рисунке 5.39. Эта схема демонстрирует активное влияние азота на рост алмазов, стабилизирующего при некоторых условиях рост октаэдрических граней. Экспериментальные исследования (Yan et al., 2002; Yang et al., 2004; Stolk et al., 2003; Пальянов, 1997) также показывают существенное влияние азота на скорость роста и морфологию алмазных пленок, но природа этого эффекта требует дальнейших исследований.

5. 4 Концентрация азотно-водородного центра как индикатор термической активации

Во многих кристаллах границы зон с разной модельной температурой характеризуются повышенным содержанием водородсодержащего ДКС N_3VN (Костровицкий и др., 2015; Woods and Collins, 1983; Van der Bogert et al., 2003; Howell et al., 2012₂; Yuryeva et al., 2013; Kohn et al., 2016; Speich et al. 2017). В качестве примеров можно обратиться к рисункам (4.10, 4.23). В первом кристалле зона с повышенной концентрацией водорода не сопровождается видимыми в КЛ или оптической микроскопии неоднородностями, а во втором эта зона насыщена сульфидными включениями. Этот индивид имеет сложную термическую историю и зональное распределение по его объему определяемых по ИК поглощению характеристик. На КЛ изображении (Рисунок 4.10) видно, что изменение характеристик не сопровождается существенным изменением в характере зональности. Второй кристалл, из кимберлитовой трубки Юбилейная, также имеет сложное зональное внутреннее строение. Центральная прозрачная часть с

высокой модельной температурой окружена насыщенной сульфидами зоной с высокой концентрацией водорода (Рисунок 4.23).

В упомянутых выше исследованиях и в показанных примерах, наблюдается схема зонального распределения дефектов, общий вид которой приведен на рисунке 5.40.

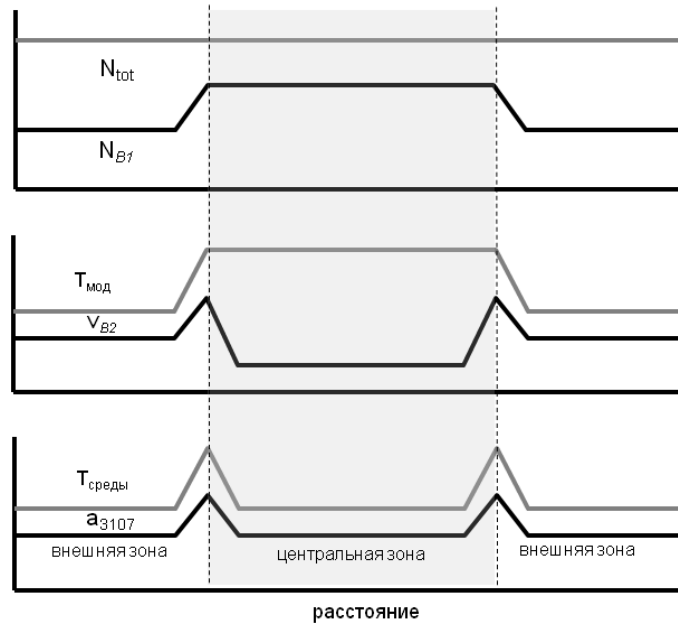


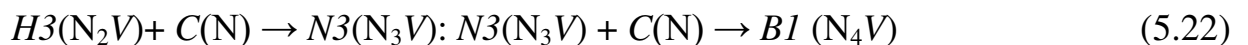
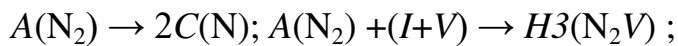
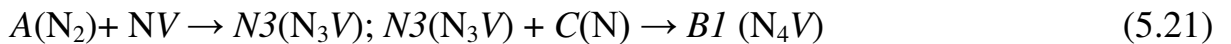
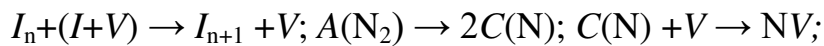
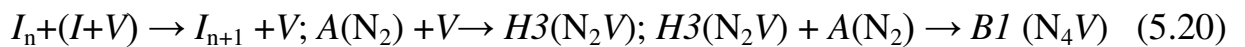
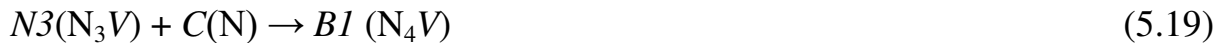
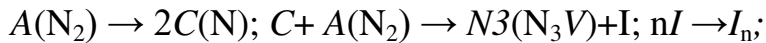
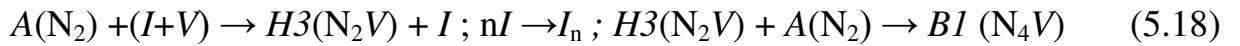
Рисунок 5.40 – Условная схема распределения по кристаллу алмаза с двумя контрастными ростовыми зонами N_{tot} , N_B , $T_{мод}$, v_{B2} ; a_{3107} , температуры роста кристалла $T_{среды}$

На этой схеме в кристалле выделены две зоны с одинаковой концентрацией азота. Во внутренней зоне выше доля азота в форме дефектов $B1$. На границе этих зон отмечается повышенное поглощение полосы 3107 см^{-1} . Расчет модельной температуры по кинетическому уравнению второго порядка дает большее ее значение во внутренней зоне. Особенности интерпретации термической истории такой схемы рассмотрены в работе (Kohn et al., 2016). Очевидно, что температуры отжига внешней и внутренней зоны при одинаковой длительности отличаться не могут. Следовательно, кристалл пребывал при температуре T_1 время t_1 , а затем, после окончания роста внешней зоны – при температуре T_2 время t_2 . Обычно при анализе трансформации азотных дефектов, на основании геологических предпосылок, исходят из времени постростового мантийного отжига 1 или 3 млрд

лет – это время t_2 . Очевидно, отрезок t_1 будет короче и соответственно температура T_1 в общем случае должна быть больше температуры T_2 . Так как из общих геологических предпосылок невозможно оценить время t_1 , то можно предполагать краткость этого интервала, но при повышенной температуре. Индикатором повышения температуры в отдельных ростовых зонах кристаллов алмаза выступает положение максимума полосы B_2 : на границе зон с разной модельной температурой максимум смещается в коротковолновую сторону (Speich et al. 2017; Woods et al., 1983; Van der Bogert et al., 2003; Yuryeva et al., 2013). Как показано выше, такое смещение указывает на меньший размер центров B_2 и соответствует большей температуре роста этой зоны. Эта схема демонстрирует общую закономерность – повышение температуры среды на некотором этапе роста кристалла алмаза сопровождается повышением концентрации в нем водорода.

До сих пор непонятна причина изменения концентрации азота как в разных зонах одного кристалла, так и в разных кристаллах. Этот параметр может быть связан не только с концентрацией азота в разных формах в ростовой среде, но и с давлением, температурой, механизмом и скоростью роста. Однако, в общем случае, распределение концентрации азота в выборке близких по морфологии и термической истории кристаллов из отдельного месторождения имеет близкий к нормальному характер распределения, то есть зависит в основном от одного фактора. Объяснение изменения содержания водорода в форме азотно-водородного центра более сложно, так как необходимым структурным элементом этого центра выступают не только атом водорода, но еще три атома азота и вакансия. Сложная природа центра подтверждается логнормальным распределением его концентрации в выборках алмазов из отдельных месторождений. Мультипликативная природа логнормального распределения показывает, что концентрация азотно-водородного центра зависит от многих факторов. Главными факторами, очевидно, выступают концентрации водорода и азота в ростовой среде. Для понимания факторов, влияющих на концентрацию центра N_3VH , необходимо рассмотреть возможные механизмы его образования.

Всего один атом водорода отделяет модель центра N_3VN от модели самого изученного азотно-вакансионного центра N_3 , состоящего из трех атомов азота и вакансии. Центр N_3 возникает при образовании дефектов BI и может рассматриваться как одна из стадий при их образовании. Существует несколько моделей образования центров BI (5.18 – 5.22), в которых азотно-вакансионные дефекты рассматриваются как промежуточные (Goss et al., 2003; Vins et al., 2010):



Какие из этих механизмов реализуются в природных процессах, зависит от температуры, концентрации азота, термической истории кристалла. Захват центром N_3 атома водорода выводит его из цепочки дальнейших преобразований и делает активным в ИК поглощении центром N_3VN . Однако, вопрос о том, на каком этапе образуются центры N_3VN , как и почему они связаны с температурой роста алмаза остается открытым. Самый очевидный ответ: чем больше водорода в ростовой среде, тем больше его абсорбируется поверхностью растущего кристалла. Чем больше водорода в алмазе, тем выше концентрация центра N_3VN . Это случай лимитирования концентрации центра N_3VN содержанием водорода в ростовой среде.

Можно предполагать диффузию водорода из среды в алмаз, как процесс не связанный с ростом кристалла. В случае такой постростовой диффузии концентрация центра N_3VN была бы большой не только в конкретном ростовом слое, но и во всем объеме кристалла. Следовательно, концентрация водорода в алмазе лимитируется не коэффициентом распределения между концентрацией в

алмазе и в окружающей среде (постростовой диффузией), а его захватом поверхностью растущего кристалла.

Другое возможное объяснение: при повышении температуры возрастает скорость трансформации дефектов, соответственно увеличивается количество центров N_3 , и при избытке в алмазе водорода растет концентрация центра N_3VH . Это случай лимитирования концентрации центра N_3VH концентрацией центров N_3 . При такой интерпретации концентрация центра N_3VH должна быть большой во всем объеме кристалла, что не соответствует наблюдаемому распределению.

Можно предположить, что при повышении температуры растущая поверхность захватывает больше примесей, и в частности, водорода. Если бы это была общая закономерность, то в зонах с повышенной температурой роста была бы выше концентрация азота, но такая закономерность не наблюдается. Исходя из изложенного выше, возрастание концентрации водорода в отдельных зонах кристалла определяется увеличением его содержания в ростовой среде.

Таким образом, в алмазе водород захватывается при росте кристалла и его последующее перераспределение по объему кристалла незначительно (Cherniak, 2012). Модели возможной роли соединений как эффективного энергоносителя рассмотрены в работах (Семененко, 1975; Larin, 1993; Gilat et al., 2005). Так как повышение концентрации водорода в среде сопровождается повышением температуры, то наблюдаемая закономерность есть первое прямое экспериментальное подтверждение роли водорода и его соединений как энергоемкого и подвижного активатора геологических процессов.

5.5 Постростовое перераспределение ОАЦ

При исследовании кристаллов из россыпи Ичетью был обнаружен индивид с интересными внутренними неоднородностями в КЛ (Рисунок 5.42 *а, б*). На КЛ изображении обеих сторон пластины выделяются перекрывающиеся неоднородности различной природы. По данным EBSD, этот образец состоит из разориентированных субиндивидов (Рисунок 5.42 *в*).

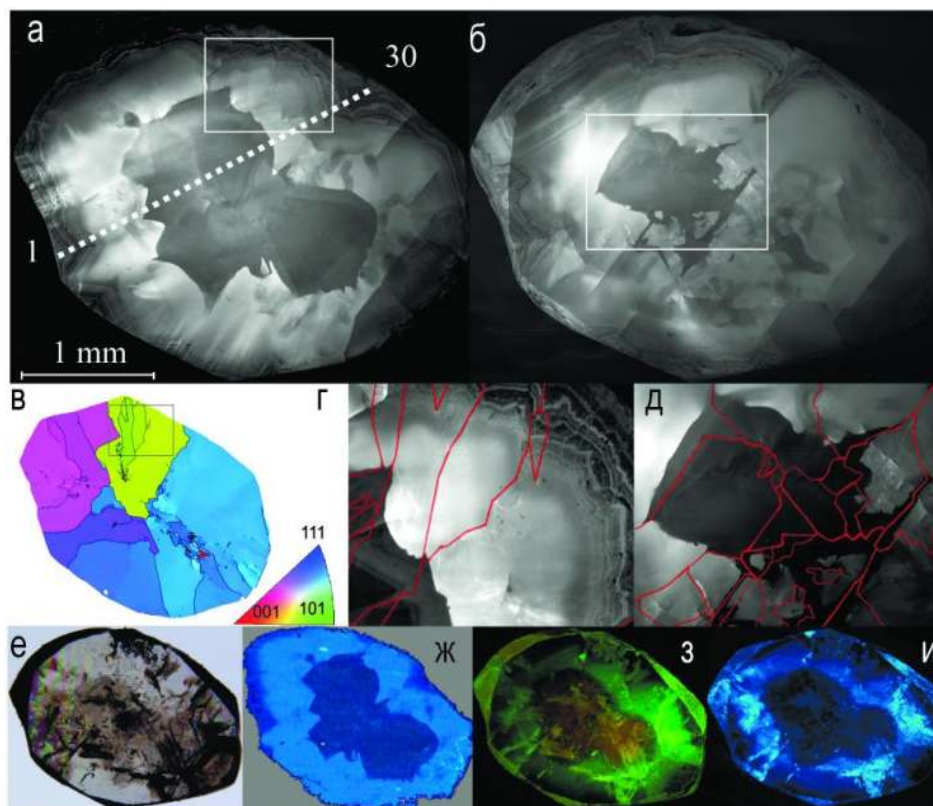


Рисунок 5.41 – Пластина Ич61: изображения КЛ с двух сторон (*а, б*); карта IPF EBSD (*в*); изображения КЛ увеличенных фрагментов, показанных на (*а, б*), красным обозначены границы разориентировки с карт EBSD (*г, д*); изображение в проходящем свете (*е*), изображение ЦКЛ (*ж*); изображения в ФЛ при возбуждении 488 нм через краевой светофильтр 500 нм (*з*) и 405 нм через светофильтр 450 нм. Пунктир на (*а*) показывает профиль, приведенный на рисунке 5.43

В центре пластины видны блоки с плоскопараллельной зональностью, которая к краю сменяется на волнистую. Ростовая зональность пересекается

темной центральной областью с неровными границами, вытянутыми вдоль границ монокристалльных субиндивидов. Эти устьевидные секторы вытянуты к входящим углам КЛ зональности в периферийных зонах. Этот кристалл имеет неоднородности различной природы, проявляемые различными техниками контрастирования: КЛ, ФЛ, ИКС, спектроскопии поглощения в ВО. В целом, кристалл трещиноватый и содержит множество включений. Форма и внутренние неоднородности, связанные с поликристаллическим строением, позволяют отнести образец к V разновидности Орлова, которая характерна для россыпей севера Сибирской платформы (Афанасьев и др., 2001; Ragozin et al., 2009, 2016). Концентрация азота в таких кристаллах в диапазоне от 900 до 3300 ppm; они насыщены включениями эклогитового парагенезиса. Оба фактора могут быть причиной расщепления при росте кристаллов, но в данном индивиду на картах ИКС и на изображениях КЛ можно выделить три отдельных субиндивида, одинаковых по спектроскопическим характеристикам. На начальном этапе этот образец был незакономерным сростком, аналогичным показанному на рисунке 4.4 образцу из россыпей Анабара.

Еще один вид неоднородностей – волнистые темные линии толщиной 60-80 мкм. Эти линии маркируют трещины, в некоторых случаях они переходят в каналы с темной точкой в центре и темной зоной радиусом 30-45 мкм. Эти линии выглядят как известные пятна пигментации, но в них не выявляется ФЛ соответствующей радиационным ОАЦ. В центре пластины в проходящем свете (Рисунок 5.42 *e*) выявляется квадратная область размером 0,3 мм, насыщенная включениями. Во включениях методом КР диагностирован пентландит. Во внешней части пластины диагностированы включения клинопироксена и анатаза.

Профиль изменения концентрации ДКС по пластине соответствует сложной ростовой истории кристалла. N_{tot} превышает 3100 ppm в центре и снижается до 70 к поверхности (Рисунок 5.42). N_{BS} около 98% в центре, снижается до 70% к поверхности.

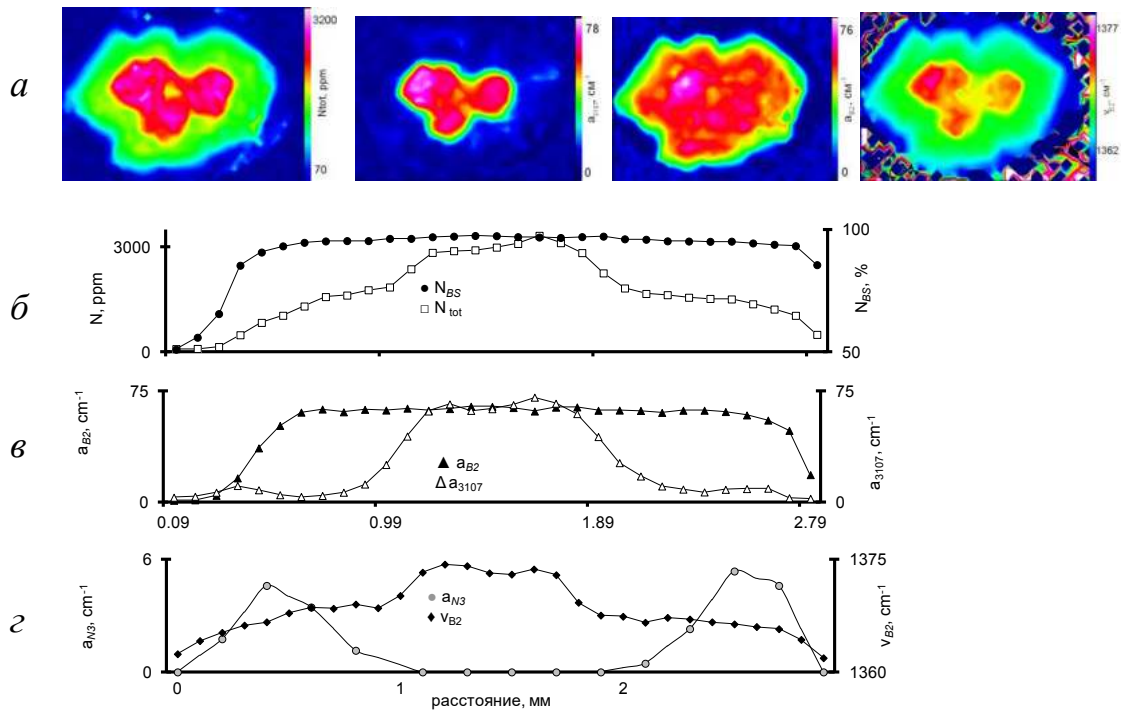


Рисунок 5.42 – Распределение по пластине Ичб1: *а*) карты общей концентрации азота N_{tot} , коэффициента поглощения α_{3107} , α_{B2} , положения максимума V_{B2} ; профили: *б*) общей концентрации азота (\square) и доле в форме $VI(\bullet)$; *в*) коэффициента поглощения полос $B2$ (\blacktriangle) и 3107 см^{-1} (\triangle); *г*) поглощения системы $N3$ на 415 нм (\bullet) и положения максимума $B2$ (\blacklozenge)

В центре пластины α_{3107} достигает 75 см^{-1} (Рисунок 5.43), что соответствует максимальным наблюдавшимся значениям (Howell et al. 2013₂, Rondeau et al. 2004). Основной особенностью, привлекавшей внимание к детальному изучению этого образца, послужила темная в КЛ область с устьевидными границами, вытянутыми вдоль трещин и межкристаллитных поверхностей. Темная в КЛ область не соответствует напрямую трем центральным субиндивидам, но охватывает их (Рисунок 5.42 *а, б*). Другой вид необычных неоднородностей – волнистые темные линии толщиной $60\text{--}80\text{ мкм}$, которые маркируют трещины. В центре пластины выделяется квадратное ядро, насыщенное включениями. В спектрах ИКС ядра не выявляются полосы карбонатов или водосодержащих включений, которые типичны для морфологически аналогичных ядер (cloudy inclusions) в некоторых алмазах ЯАП (Зедгенизов и др., 2007; Скузоватов и др., 2011). В спектре ядра полоса $B2$ имеет максимальную ширину, и

сдвиг в коротковолновую область, что соответствует максимальной температуре образования.

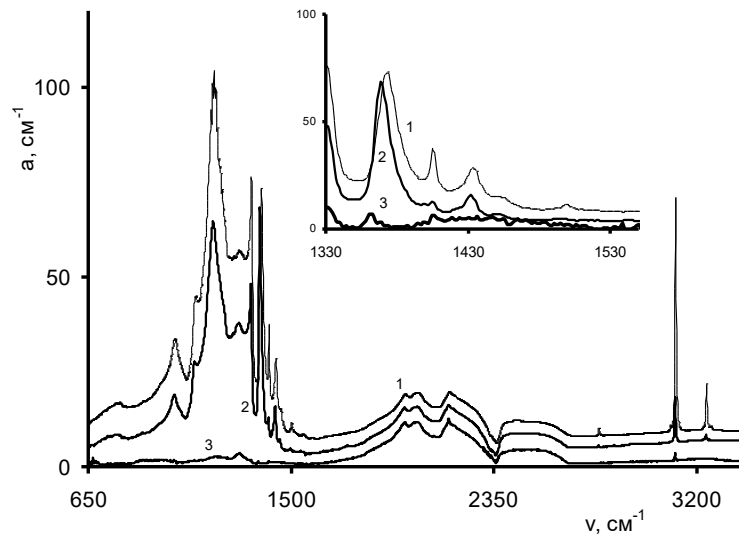


Рисунок 5.43 – ИКС спектры центральной (1), переходной (2) и внешней (3) зоны пластины Ичб1, на вставке показан диапазон 1350-1550 cm^{-1} . Спектры смещены для наглядности

В центральной части поглощение БФЛ *N3* не регистрируется, во внешней части достигает 5,3 cm^{-1} (Рисунок 5.44).

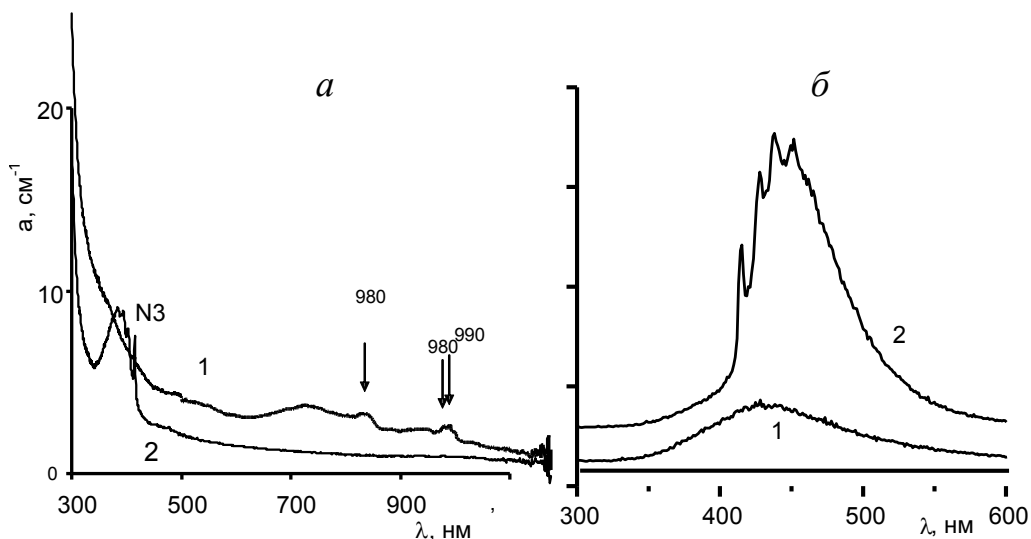


Рисунок 5.44 – Спектры поглощения (а) и КЛ (б) центральной (1) и внешней зоны (2) пластины Ичб1. Спектры смещены для наглядности

Эта особенность очень интересна, так как центр *N3* очень стабильный, он возникает при образовании *B1*, и отсутствие этого ДКС в центральной области в рамках стандартной модели трансформации ДКС не может быть объяснено.

Изображение ФЛ при возбуждении 405 и 488 нм также выявляет сложное внутреннее строение кристалла (Рисунок 5.41 з, и). На спектрах ФЛ центральной части регистрируется полоса 926, и система с максимумами 670 и 700 нм, которая встречается только в кристаллах с высоким значением N_{BS} (Рисунок 5.45). Эта система дает красную ФЛ центральной зоны (Рисунок 5.41 з). Спектры этой системы слабо отличаются при температуре 77 и 300 К. Интенсивная *H4* отмечается в переходной зоне. Системы *H3*, *3H*, 575, 612, 638, интенсивная линия *GR1* формируют спектр приповерхностной части. Полосы ФЛ в области 860-920 нм и 960-970 нм отмечаются в приповерхностных слоях при возбуждении 785 нм, по-видимому, они соответствуют вторичным включениям карбонатных минералов в приповерхностных трещинах, которые активны в ИКС.

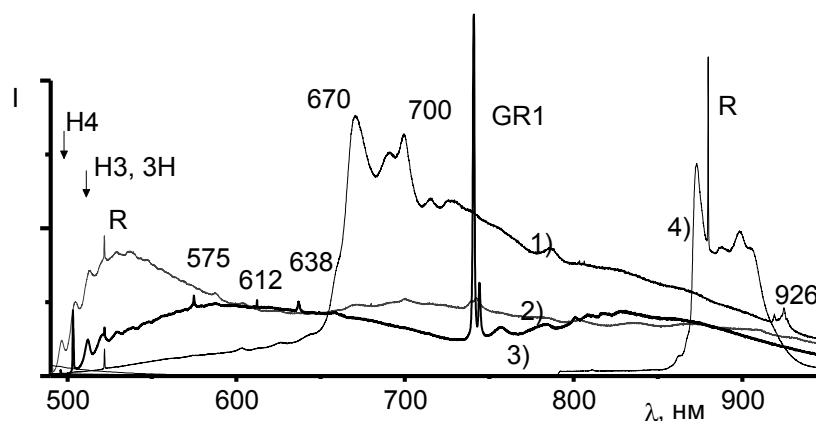


Рисунок 5.45 – Спектры ФЛ при возбуждении 488 нм центральной зоны (1), переходной (2), внешней (3) пластины Ич61 при 77 К

Другая особенность кристалла заключается в высоком значении N_{BS} . Термическая история кристалла при анализе диаграммы Тейлора представляется весьма простой – все точки ложатся на изотерму (Рисунок 5.46). Другое свидетельство термической истории заключается в зависимости между концентрацией N_B и a_{B2} .

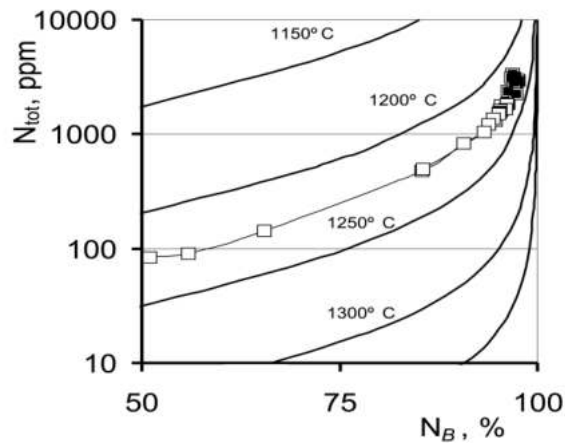


Рисунок 5.46 – Зависимость между N_{tot} и N_B в пластины Ичб1, черные точки соответствуют центральной зоне

Только спектры периферийной области можно отнести к «регулярным» по (Woods, 1986); в этой части a_{B2} пропорционален N_B (Рисунок 5.47). В переходной зоне a_{B2} постоянно, но интегральное поглощение $B2$ в диапазоне $1350\text{-}1450\text{ см}^{-1}$ сохраняет пропорциональность с N_B . В центральной части часть $B2$, по-видимому, разрушается с образованием не активных в ИКС дислокаций и азот-содержащих «включений» (Evans et al., 1995; Luyten et al., 1994; Van Tendeloo et al., 1990).

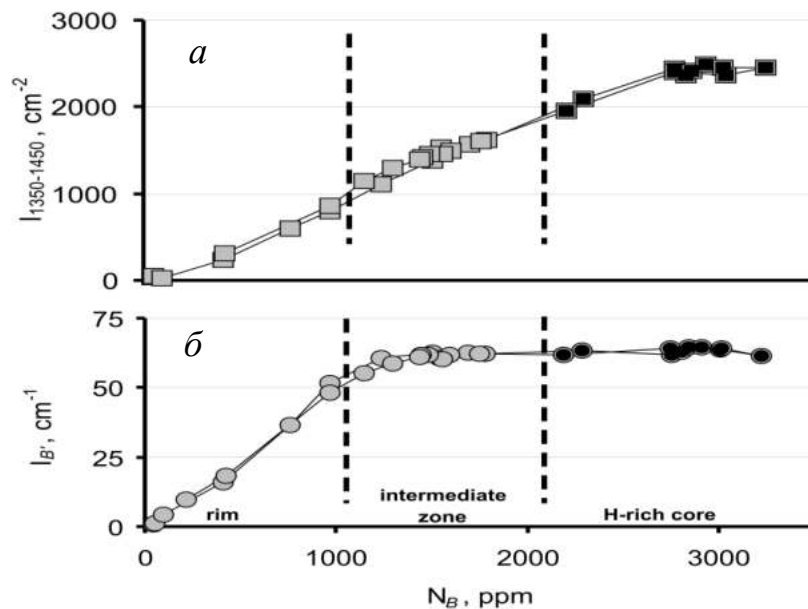


Рисунок 5.47 – Зависимость a_{B2} и K_{B2} (а) от N_B (б) во внешней, переходной и центральной зонах пластины Ичб1, черные точки соответствуют центральной зоне

Цвет КЛ основной площади пластины синий, но некоторые приповерхностные слои имеют зеленую КЛ систем $H3$ и $H4$ радиационной природы (Nasdala et al., 2013). Редкая система ФЛ с пиками 660, 670, 693, 700 нм наблюдалась в кубических секторах кристаллов с N_{BS} около 100% (Lang et al., 2007) и в высокоазотных фиолетовых кристаллах с высоким a_{3107} из тр. Аргайл (Van der Bogert et al., 2003).

Природа большинства активных в ФЛ ДКС пока не установлена, и закономерности их трансформации не изучены, в отличие от ИК-активных ДКС (Kiflawi et al., 2000). Есть центры с надежно установленной природой – NV , NV' , $H2$, $H3$, $GR1$, $3H$, $N3$. Выявлено множество слабых систем, природа которых до сих пор неизвестна (Dishler, 2012). Поэтому изучение закономерностей распределения ДКС по объему кристаллов может быть одним из путей определения их моделей.

Известно, что водород тушит ФЛ систему NV , возможно переводя эти центры в форму NVH . (Stacey et al., 2012). Концентрация центра N_3VH в синхронных зонах пирамид $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ кристаллов смешанного габитуса, которые отличаются по интенсивности КЛ (Howel et al., 2013). В некоторых зональных кристаллах отмечается обратная зависимость между a_{3107} и интенсивностью голубой КЛ (Howell et al., 2012₁). Однако на монохромных КЛ изображениях кристаллов смешанного габитуса люминесценция секторов $\langle 100 \rangle$ ярче, чем секторов $\langle 111 \rangle$ (Howel et al., 2013₂). При идентичных условиях наблюдения (Rondeau et al., 2004), в некоторых кристаллах КЛ секторов $\langle 100 \rangle$ ярче, а в некоторых – слабее, чем секторов $\langle 111 \rangle$. Следовательно, часть этих расхождений связана не только с режимами наблюдения, как показано ранее (Раздел 2.5), но и с реальным различием спектров КЛ. Важным фактором тушения люминесценции выступает также концентрация азота, как показано в разделе 2.3. В образце Ичб1 значение N_A мало, поэтому распределение азота не может объяснить наблюдаемые в КЛ неоднородности. Можно предположить, что водород, только часть которого находится в ИКС-активной форме, как-то снижает интенсивность КЛ. До сих пор не установлено, в какой форме водород

захватывается растущим кристаллом, и в какой ИКС-неактивной форме он находится в алмазе. Эксперименты по отжигу показывают как увеличение a_{3107} (Kiflawi et al., 1996₂), так и снижение (De Weerd, Collins, 2006). Следовательно, существуют несколько форм вхождения водорода в алмаз, есть предшествующая N_3VN форма, и есть продукт преобразования этого ДКС.

Отсутствие $N3$ в центральной части есть другая особенность этого образца. Согласно имеющимся моделям, при образовании $B1$ некоторая часть азота формирует $N3$. Есть несколько моделей формирования $B2$, в которых образуются азотно-вакансионные $H3$ и $N3$ (Goss et al., 2003; Vins et al., 2010), которые приведены выше в разделе 5.3. Конкретная модель реализации процесса может зависеть от температуры, давления, термической истории образца, набора других ДКС, стабилизирующих центры (как Ni) или увеличивающих подвижность (как радиационные центры и дислокации).

Известно, что $N3$ есть один из наиболее стабильных ДКС; он не отжигается при температурах ниже 2300°C (за достижимое в лаборатории время). Несмотря на температурную стабильность, все центры $N3$, как промежуточная стадия, перейдут в результате отжига в $B1$ (Vins et al., 2010).

Только один атом водорода отделяет модель центра $N3$ от структуры N_3VN центра с поглощением 3107 см^{-1} (Goss et al., 2014). Поэтому логично предположить возможность захвата центром $N3$ диффундирующего атома водорода. В результате центр $N3$ трансформируется ФЛ–неактивную, но ИКС-активную форму N_3VN . Полная трансформация $N3$ в форму N_3VN привела к отсутствию центров их в центральной части кристалла Ичб1. Существуют экспериментальные доказательства диффузии водорода в алмазе (Cherniak et al., 2012; Saguy et al., 2003). В исследованном кристалле, исходя из областей потемнения КЛ, расстояние диффузии водорода можно оценить в 50 мкм при наличии локального источника с высокой концентрацией.

В кристалле Ичб1 можно выделить четыре стадии образования. Первой было образование кубического насыщенного сульфидными включениями ядра. На второй стадии в обстановке с высокой концентрацией азота и водорода

образовался незакономерный сросток. На третьей стадии с меньшей концентрацией водорода субиндивиды незакономерного сростка сформировали общую поверхность, захватывая включения эклогитового парагенезиса. Четвертая стадия проходила в среде с низкой концентрацией азота и водорода, но с высокой скоростью роста по нормальному механизму, на что указывает характерная зональность. После окончания роста алмаз претерпел длительный отжиг, модельная температура для времени 1 млрд. лет соответствует 1225 °С (по Tailor, 1990). В течение такого отжига, водород диффундировал из центральной зоны преимущественно вдоль межкристаллитных границ и трещин, захватывался центрами N_3 , переводя их в ИКС-активную форму N_3VH . Растворение было последней стадией формирования облика кристалла. После выноса на поверхность он подвергся естественному облучению с образованием первичных радиационных дефектов GRI .

Аналогичные показанным на рисунке 5.41 неоднородности можно выявить на КЛ изображении кристаллов в опубликованных материалах (Shatsky et al., 2008; Thomson et al., 2014; Ragozin et al., 2016, 2017; 2018; Zedgenizov et al., 2019). Природа таких неоднородностей ранее не обсуждалась, так как их легко приписать дефектам напыления, тем более неоднородности очень часто приурочены к включениям. На рисунке 5.48 представлен случай двух кубических кристаллов (AP) U601 и U600, на КЛ изображении которых выделяются темные области, накладывающиеся на ростовые слои.

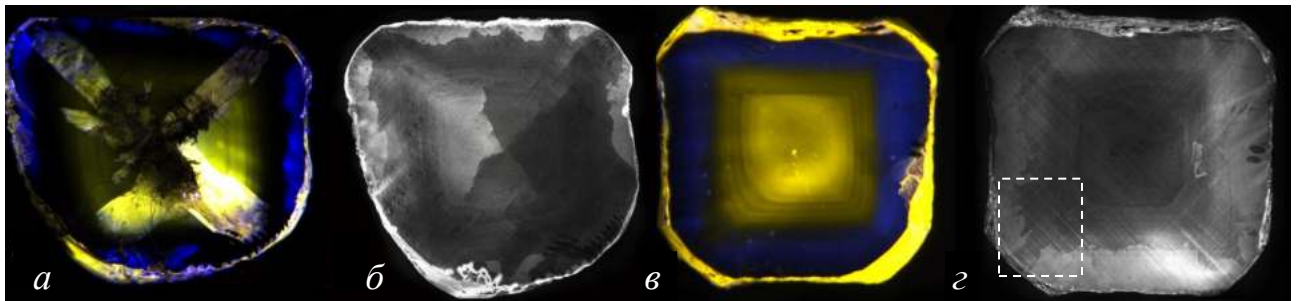


Рисунок 5.48 – Изображения ФЛ при возбуждении 405 нм (а, в) и КЛ (б, г) кристаллов U601 (а, б) и U600 (в, г) с неравномерным распределением синей ФЛ N_3 . На (г) выделена область, приведенная на рисунке 5.49 (в)

При сопоставлении изображений ФЛ и КЛ видно, что светлые в КЛ области имеют яркую синюю ФЛ N_3 . На рисунке 5.49 приведена схема распределения по пластине U600 N_{tot} и a_{3107} , из которой видно соответствие зонам с синей ФЛ минимального значения a_{3107} . Увеличенный фрагмент изображения КЛ демонстрирует диффузионный характер границ темной области.

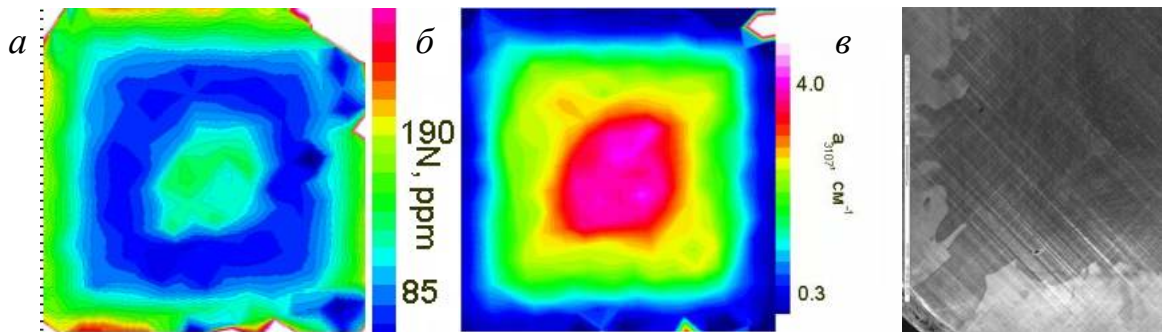


Рисунок 5.49 – Схема распределения по пластине U600 концентрации азота (а) и a_{3107} (б) и увеличенный фрагмент (в) изображения КЛ (5.48 г)

Другой пример вторичных изменений в кристалле, заключающихся в локальном понижении интенсивности КЛ, приведен ранее на рисунке 4.16 г. На рисунке 5.50 показаны ЦКЛ изображения фрагмента, выделенного на (а) по интенсивности красного (б), зеленого (в) и синего (г) каналов кодировки RGB, по которым видно, что темные области соответствуют ослаблению синей люминесценции либо A -полосы КЛ либо N_3 , как в приведенных выше примерах.

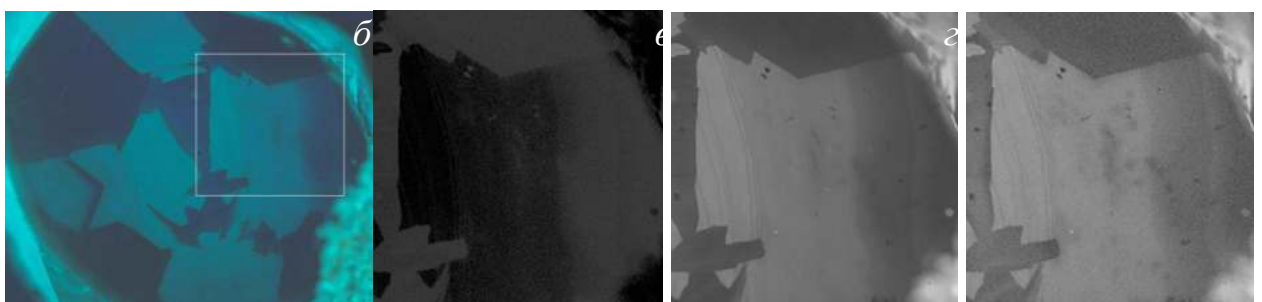


Рисунок 5.50 – изображения ЦКЛ кристалла 29-76, и изображения выделенного на (а) фрагмента по интенсивности красного (б), зеленого (в) и синего (г) каналов кодировки RGB

По-видимому, фазы во включениях могут быть источниками водорода, который диффундирует в прилегающий объем и переводит центры N_3 в форму N_3VH .

Изложенные в главе материалы обосновывают третье защищаемое положение: **«Образование и трансформация планарных комплексов межузельных атомов $B2$ происходит по механизму распада твердого раствора. Межузельные атомы углерода возникают при трансформации азотных дефектов на стадии $A \rightarrow B1$ и их поведение подчиняется закономерностям эволюции твердого раствора. Концентрация центров $B2$ зависит от температуры роста алмазного слоя и концентрации в нем азота. Комплексный анализ распределения в объеме кристаллов алмаза дефектов $B2$, A и $B1$ позволяет определять относительное изменение температуры роста кристаллов».**

5.6 Выводы к главе 5

Проведенные исследования позволяют сделать следующие основные выводы.

Нарушение пропорциональности между концентрациями атомов в дефектах $B1$ и $B2$ может быть вызвано не только распадом дефектов $B2$, но и незаконченностью их формирования. Образование дефектов $B2$ происходит через промежуточные стадии, сопровождающиеся появлением полос поглощения с максимумами около 1550 см^{-1} (E) и 1526 см^{-1} (F).

Полосы E и F вызываються дефектами, отличными от $B2$, но также состоящими из межузельных атомов углерода. Изменение положения максимумов полос E и F свидетельствует о сложном составе этих дефектов и некотором взаимодействии с центрами $B2$. Концентрация межузельных атомов в центрах, индуцирующих полосы E и F может в несколько раз превышать концентрацию межузельных атомов углерода в центрах $B2$.

Уменьшение отношения концентраций N_B/N_A от центра алмазов к периферии ($N_B/N_A = f(x)$) при постоянстве отношения N_{B1}/K_{B2} , ($N_B/K_{B2} = f(T,t) \neq f(x)$) отличающегося для разных кристаллов свидетельствует, что процесс

образования дефектов $B1$ из дефектов A протекает во время роста алмазов, а формирование центров $B2$ происходит в основном после окончания роста кристаллов.

Положение максимума полосы поглощения $B2$, и размеры центров $B2$ в образцах с однородным распределением степени агрегации азота определяются концентрацией азота. Рассмотрение образования дефектов $B2$ по механизму распада пересыщенного твердого раствора позволило разработать индикатор изменения температуры при росте кристаллов. Показано, что рост исследованных кристаллов из тр. Мир происходил на фоне понижения температуры.

Выявлена трансформация азотно-вакансионных центров $N3$ в водородсодержащие центры N_3VH , объясняющая сложную зональность в ФЛ и КЛ, приуроченную к включениям и межкристаллитным границам. Установлена корреляция концентрации водорода в последовательных ростовых зонах с температурой роста алмаза, что подтверждает роль соединений водорода как эффективного энергоносителя.

ГЛАВА 6 ПОСТРОСТОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ АЛМАЗА

После окончания роста кристаллов наступает не менее интересный и насыщенный событиями этап постростовых преобразований. Основные факторы воздействия на кристалл на этом этапе – механические напряжения, температура, растворение и травление, облучение. Ниже приведены результаты исследования некоторых случаев постростовых изменений, которые приводят к возникновению новых ОАЦ и иногда проявляются в морфологии кристаллов при растворении. В разделе не рассматривается весь комплекс особенностей рельефа поверхности, так как он определяется в основном режимами растворения и травления – температурой, давлением, составом и динамикой среды. Этот аспект морфологии кристаллов, как и трактовка рельефа механического износа требуют самостоятельного исследования. Проведены результаты изучения трех аспектов постростовых изменений: – 1) влияние механического двойникования и плоскостей скольжения на спектроскопические особенности и рельеф при растворении (травлении); 2) облучение алмаза в природных системах; 3) проявление внутреннего строения в рельефе кристаллов при растворении. Изложенные в главе материалы опубликованы в работах (Васильев, 2017₂; Васильев и др., 2016₁, 2018₂, 2019₃; Лукьянова и др., 2020) и в сборниках тезисов конференций (Васильев и др., 2010₁, 2014₁, 2014₂; Матвеева и др., 2011, Vasilev et al., 2011; 2019₂, 2019₃; Kudriavtsev et al., 2019).

6.1 Пластическая деформация и механическое двойникование

Механическое воздействие на кристалл ведет к упругой, пластической деформации и механическому двойникованию по $\{111\}$. Генерируемые при деформации дислокации и двойниковые границы взаимодействуют с азотными ОАЦ и формируют ряд новых ДКС (Shiryaev et al., 2007). Плоскости скольжения в деформированном алмазе выявляются КЛ и ЦКЛ, и исследованы в ряде работ

(Gaillou et al., 2010, 2012; Titkov et al., 2012; Eaton-Magaña et al., 2017). Механизм пластической деформации зависит от температуры: при большей температуре реализуется двойникование, при меньшей – дислокационное скольжение (Yu et al., 2012). Поэтому выявление ДКС, соответствующих различным механизмам деформации, может быть температурным индикатором. В ФЛ БИК диапазона были выявлены системы, характерные только для кристаллов с признаками ПД и описанные в главе 2. Первая система включает набор эквидистантных дублетов 890/900,3 нм, 918/930 нм, 946,5/961,5 нм, 981/994 нм, вторая включает набор линий 946, 961,5, 986, 1020 нм. Наличие этих систем является достаточным условием для утверждения о пластической деформации кристаллов, в которых они были выявлены. Если эти системы обнаруживаются в кристаллах октаэдрического габитуса, то в большинстве случаев на их поверхности выявляются обратноориентированные треугольные углубления, маркирующие плоскости двойникования или скольжения. Плоскости механического двойникования в плоскогранных октаэдрах могут быть выделены оптической микроскопией, как в шпинелевых двойниках (Рисунок 2.8). При незначительном растворении – скруглении ребер, на растворенных поверхностях появляется характерный рельеф полисинтетических двойников или деформационной штриховки (Рисунок 6.1).

Пластинки полисинтетических двойников по шпинелевому закону на кристаллах алмаза впервые описаны Брюстером в 1841 году (согласно Ферсман 1955). Двойниковую природу такого рельефа признавали А.Е. Ферсман и Ю.Л. Орлов. Толщина слоев такой штриховки, обособленных в рельефе кристаллов, лежит в широких пределах (Рисунок 6.1). Наличие двойниковых субиндивидов в кристаллах алмаза с таким рельефом подтверждается рентгено-дифракционными исследованиями (Titkov et al., 2012). Двойниковые субиндивиды возникают при деформации кристаллов в лабораторных условиях (Howell et al., 2012₃). При пересечении разнонаправленных плоскостей $\{111\}$ деформационной штриховки могут возникать каналы Розе по направлениям соответственно $\langle 110 \rangle$, с поперечными размерами до 0,4 мм (Schoor et al., 2016). Отдельные слои в

кристаллах алмаза с деформационной штриховкой отчетливо наблюдаются в КЛ и ФЛ (Gaillou et al., 2012). К областям кристалла с полисинтетическими двойниками приурочена окраска наиболее ценных фиолетовых и розовых кристаллов (Gaillou et al., 2012). Однако такая штриховка наблюдается только на растворенных кристаллах алмаза и никогда – на плоскогранных октаэдрах. На плоских гранях октаэдров наблюдаются линии, декорированные отрицательными обратно-ориентированными тригональными скульптурами (Рисунок 6.1 б).

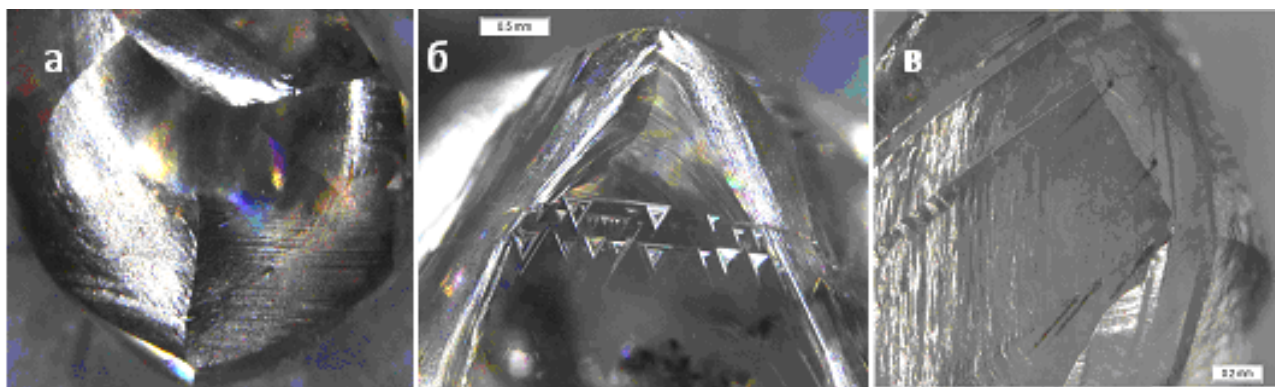


Рисунок 6.1 – Примеры кристаллов с деформационной штриховкой: *а*) мелкая штриховка плоскостей скольжения на додекаэдроиде; *б*) механическое двойникование на плоской и кривогранной поверхности октаэдроиде; *в*) штриховка с каналами травления по пересечению плоскостей механического двойникования

При некотором растворении ребер октаэдров на кривогранных поверхностях начинают появляться ступеньки, являющиеся продолжением декорированных тригонами линий. Так как такая штриховка не регистрируется на октаэдрах, возникает вопрос, какова реальная толщина двойниковых субиндивидов и их взаимоотношение с рельефом кривогранных поверхностей? Было проведено исследование нескольких кристаллов с деформационной штриховкой с целью выявить в них механические двойники. Были исследованы приповерхностные слои на пластинах из нескольких кристаллов алмаза с шагом 5-1 мкм, но двойниковые субиндивиды при таком разрешении не выделены.

Следующим этапом исследования стало изучение взаимоотношения каналов травления с механическими двойниками. На изображениях поверхности (Рисунок 6.2) четко видно, что каналы располагаются на пересечении плоскостей деформационной штриховки разных направлений. Устья каналов имеют гексагональную форму.

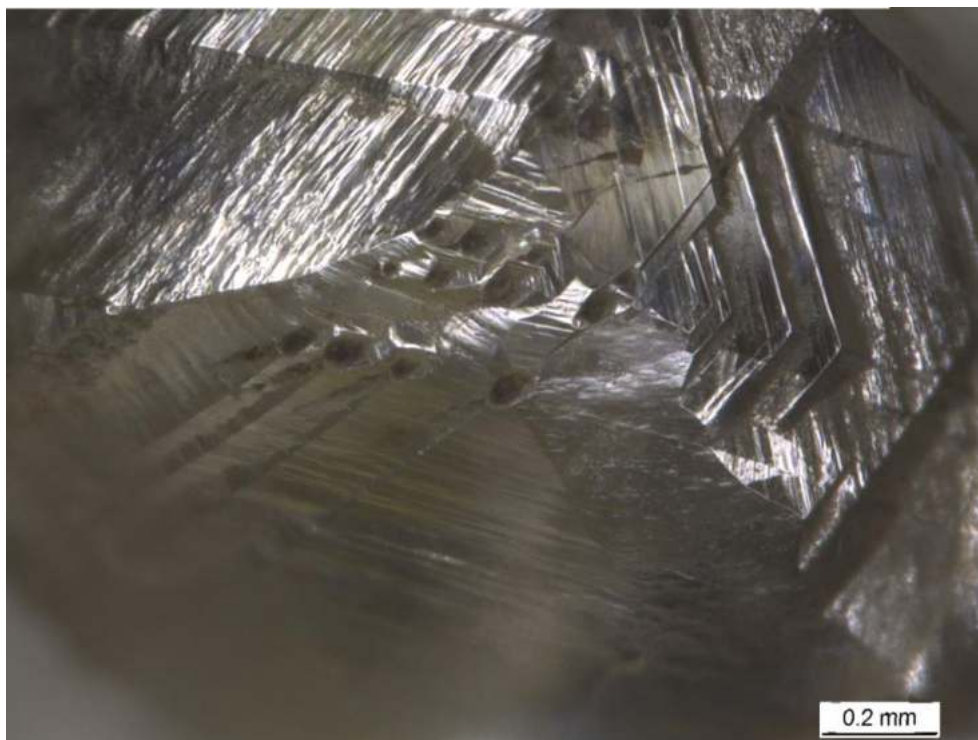


Рисунок 6.2 – Изображение области алмаза с каналами травления на пересечении плоскостей двух слоев механического двойникования. На поверхности различимы три системы плоскостей деформационной штриховки

Кристалл с каналами был распилен и отполирован. Область около одного из каналов исследована методом EBSD с максимальным пространственным разрешением. На КЛ изображении участка с каналом (Рисунок 6.3 *а*) видно, что он располагается на пересечении двух четких линий. При исследовании этих линий методом EBSD они оказались искомыми двойниковыми субиндивидами с толщиной 600 нм и 60 нм. Субиндивид толщиной 600 нм уверенно регистрируется при шаге карты 100-50 нм (Рисунок 6.3 *б*), но при шаге 1 мкм уже не выделяется. Приемлемое качество расшифровки картин EBSD субиндивида толщиной 60 нм получилось только при регистрации карты с шагом 5 нм (Рисунок 6.3 *в*). При

меньшем разрешении этот субиндивид выделяется только несколькими точками нулевых решений (Рисунок 6.3 б).

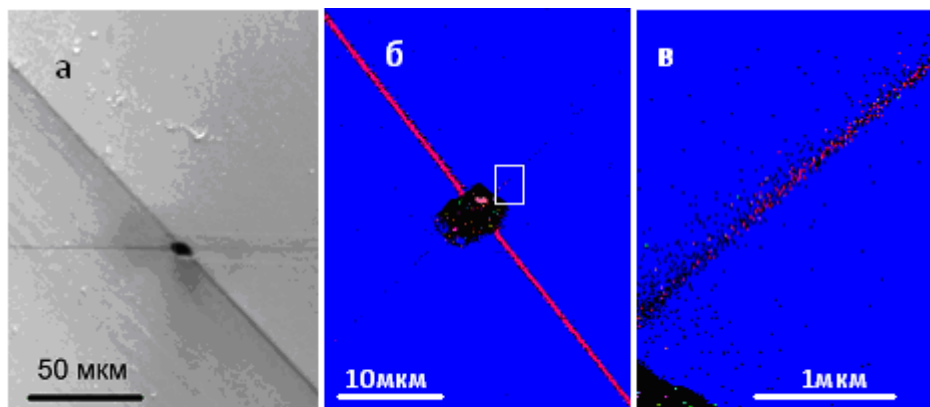


Рисунок 6.3 – Изображение области алмаза (Рисунок 6.2) с каналом травления на пересечении двух слоев механического двойникования: а) КЛ, черный ромб – выход канала; б) карта ОПФ EBSD с шагом 100 нм, красный цвет соответствует разориентировке 60° ; в) карта ОПФ EBSD области, выделенной на (б), с шагом 5 нм. Разная ориентация линий на рисунках а, б, в обусловлена наклоном в 70° при изучении EBSD

Из этих данных следует, что канал возникает не как нарушение сплошности при пересечении двух субиндивидов, а появляется при травлении по дважды объему. Травление понимается как разрушение алмаза в метастабильной области РТ параметров, в отличие от растворения, обратимого процесса в области термодинамической стабильности.

При механическом двойниковании толщина двойниковых субиндивидов в большинстве случаев менее 1 мкм, а возможно, и менее 100 нм. Поэтому сами субиндивиды в рельефе не проявляются, и толщина ступенек деформационной штриховки на поверхности растворенных кристаллов им не соответствуют. Но связь такой штриховки с двойникованием несомненна и доказана ранее (Titkov et al., 2012). Связь особенностей рельефа с двойниковыми субиндивидами алмаза можно объяснить, если детально рассмотреть растворение кристаллов. Как рост алмаза происходит по тангенциальному механизму (здесь не рассматриваются кубоиды), так и растворение кристалла происходит послойно –

по аналогичному тангенциальному механизму. Растворение начинается от ребер и вершин, и при переходе к сдвойникованному алмазу растворимый слой заканчивается, так как направление слоев меняется (Рисунок 6.4).

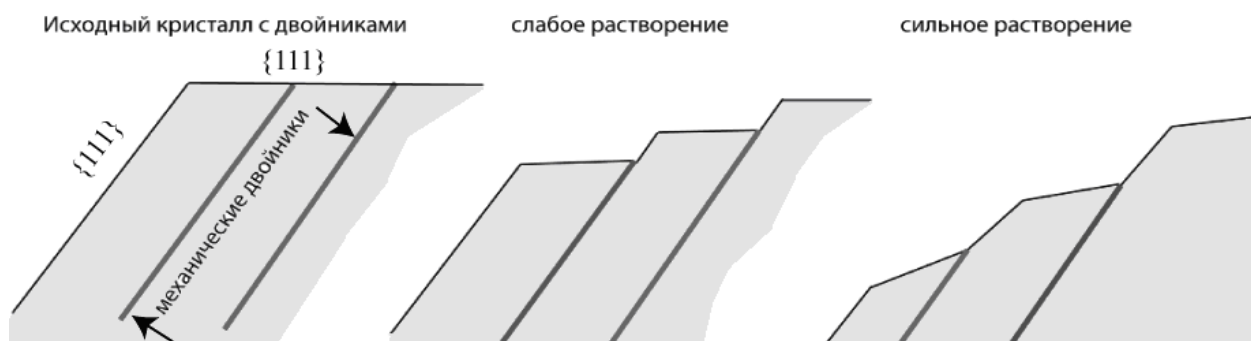


Рисунок 6.4 – Схема образования деформационной штриховки при растворении алмаза со слоями механического двойникования

Таким образом, двойниковые субиндивиды выступают стопорами растворения, и индуцируют возникновение ступенек деформационной штриховки. При таком механизме образования штриховки толщина двойниковых субиндивидов не сказывается на величине ступенек. Для возникновения толстых (более 500 нм) двойниковых субиндивидов необходимы гораздо более высокие напряжения, чем для тонких. Поэтому зарегистрировать такие структуры классическими дифракционными методами, и даже методом EBSD удается не всегда. Дальнейшее исследование в этом направлении необходимо для определением природы деформационной штриховки более мелкого масштаба, которая не дает четких линий в КЛ, позволяющих локализовать область исследования.

6.2 Природное облучение

На поверхности кристаллов алмаза из россыпей часто отмечаются следы облучения в виде пятен пигментации. Это приповерхностные области диаметром

от 50 мкм с бурой или зеленой окраской радиационного происхождения. Такие кристаллы характерны для регионов с рассыпной алмазоносностью – Урала, Севера ЯАП, Бразилии, Калимантана (Spenser, 1988; Smith et al., 2009). Причиной появления пятен пигментации является контакт алмаза с радиоактивными минералами (Mendellsohn et al., 1979; Vanse et al., 1973). Монацит, давидит, торит и другие тяжелые радиоактивные минералы накапливаются в россыпях вместе с алмазом. Кристаллы с пятнами пигментации или зеленой окраской обнаруживают в основном в россыпях, что дало основание рассматривать их как «признак древности». Этот признак иногда используется как аргумент в пользу докембрийской датировки гипотетических коренных источников. На алмазах из коренных месторождений пятна пигментации встречаются намного реже и в основном в коре выветривания. Известны случаи объемной зеленой окраски радиационного происхождения в кристаллах из коренных месторождений, чаще встречаются кристаллы с поверхностным зеленым окрашиванием. Очевидно, что в случае большой концентрации радиоактивных минералов или большой экспозиции, кристаллы алмаза могут приобретать и темно-зеленую, вплоть до черной, объемную радиационную окраску.

Для определения природы черной окраски исследованы шесть кристаллов из аллювиальных отложений реки Макауба, штат Минас-Жерайс, Бразилия (коллекция В.А Петровского ИГ Коми НЦ), и один кристалл из коллекции АР Среднего Урала музея ВСЕГЕИ. Из бразильских, три кристалла были октаэдроидами размером 2-3 мм, два кристалла – уплощенными по оси L4 додекаэдроидами размером 2-3 мм и один тетрагексаэдрокристалл размером около 1.5 мм. Уральский образец U1 имеет размер 4×6мм. Он ранее был уплощен шлифовкой до толщины 1,2-1,6 мм. Фотографии кристаллов приведены на рисунке 6.5 а. Все кристаллы имели алмазный блеск, гладкую поверхность и антрацитово-черный цвет. В очень ярком проходящем свете только самый маленький кристалл 10/22 слабо просвечивал зеленым, остальные были непрозрачны. На первом этапе проведены исследования целых кристаллов, далее из бразильских образцов вырезаны пластины толщиной 0,4-0,5 мм. Пластины из

октаэдровидов вырезаны лазером вдоль плоскости $\{001\}$ и затем были отполированы. Из додекаэдровидов пластины были изготовлены шлифованием в плоскости уплощения. Как будет показано далее, различные технологии изготовления пластин сопровождались различным нагревом при обработке. После изготовления пластины были исследованы комплексом методов.

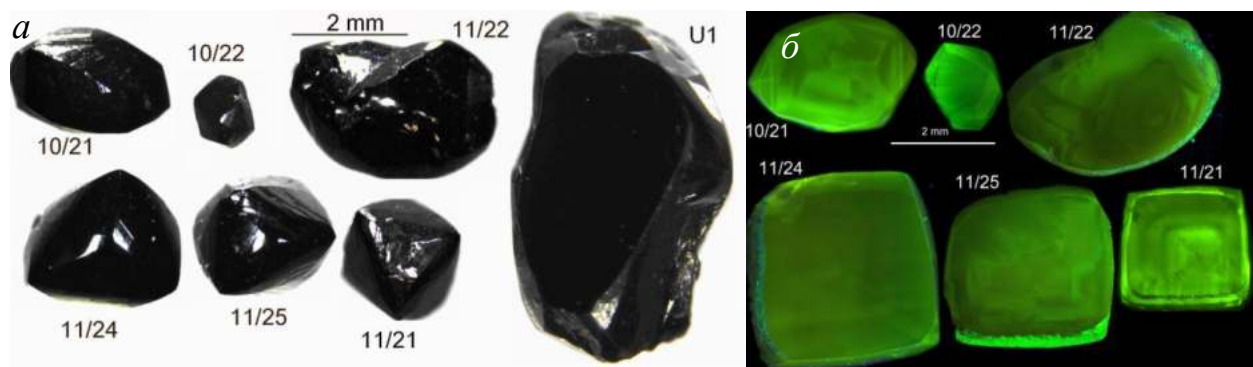


Рисунок 6.5 – Фотографии исследованных черных кристаллов (а) и ФЛ пластин при возбуждении 450 нм (б)

Интенсивность ФЛ в черных кристаллах ниже чувствительности прибора HORIBA FL3 (возбуждение Хе лампой 450 Вт). Объемные неоднородности в распределении зеленой фотолюминесценции центров $H3$ и $H4$ при возбуждении лазером 450 нм показаны на рисунке 6.5 б. Пластины сфотографированы через длинноволновый светофильтр с границей пропускания 500 нм при комнатной температуре. В пластинах видно зональное строение, связанное с неоднородностью в распределении A и $B1$ дефектов, и производных от них азотно-вакансионных центров $H3$ и $H4$. Как видно из рисунка 6.5, приповерхностные неоднородности радиационной природы отмечаются только в кристалле 11/21. Отсутствие приповерхностных неоднородностей указывает, что кристаллы не подвергались облучению α частицами.

В видимом диапазоне кристаллы были не прозрачны, пропускание начинается от 700 нм и минимально в области 750 – 1100 нм. При комнатной температуре в спектрах регистрируется плечо на 740 нм и система с БФЛ при 1076 нм. В спектрах ИКС регистрируются полосы A , $B1$, $B2$, 3107 см^{-1} (Рисунок

6.6). В спектрах поглощения всех бразильских кристаллов отмечена полоса с максимумом 1530 см^{-1} , с коэффициентом поглощения α_{1530} $0,6-0,7\text{ см}^{-1}$.

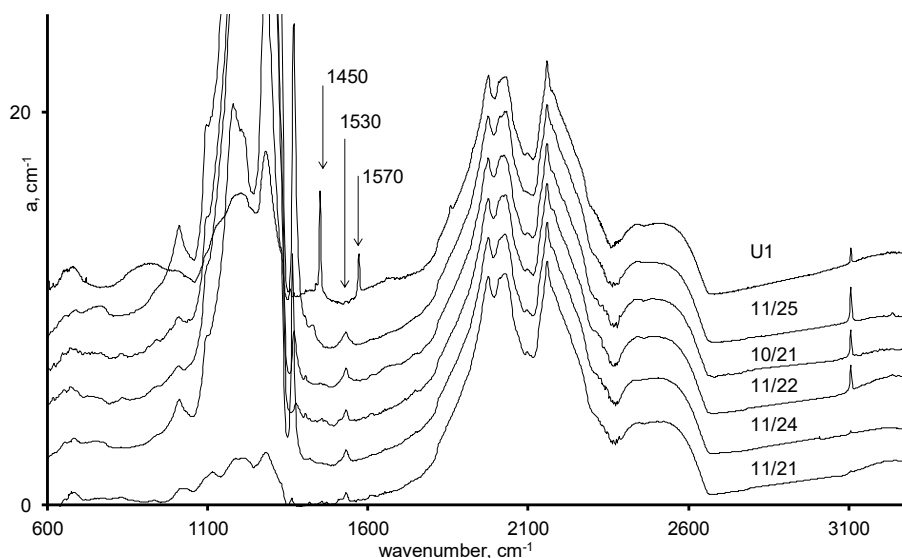


Рисунок 6.6 – Спектры поглощения черных кристаллов в ИК диапазоне

Эта полоса возникает в лабораторных условиях непосредственно после облучения, типичные спектры ИК поглощения алмазов типа Ia после облучения реакторными нейтронами (флюэнс около 10^{18} см^{-2}) и отжига при различной температуре приведены на рисунке 6.7.

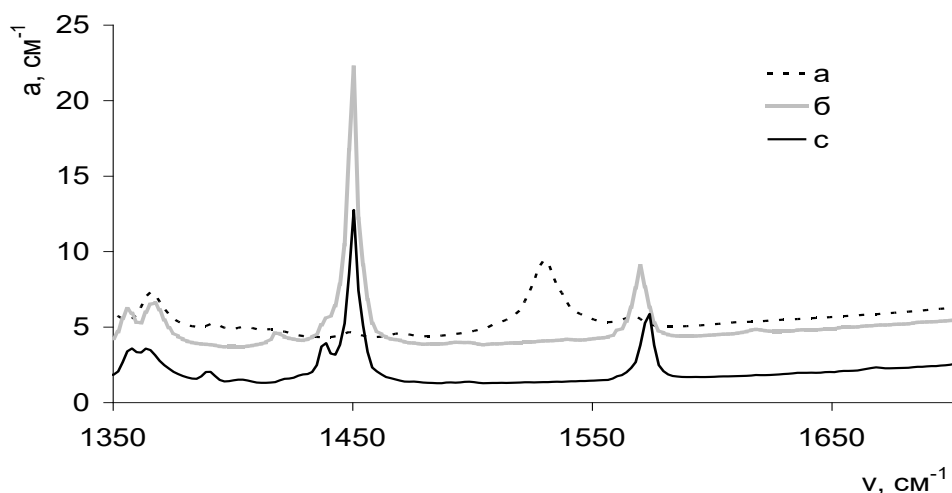


Рисунок 6.7 – Спектры поглощения алмазов после облучения реакторными нейтронами дозой 10^{18} см^{-1} и отжига: а) приг 400 К; б) при 850 К, в) при 900 К

Пластины окрашены в очень насыщенный зеленый (обр. 11/24, 11/25, 11/21) или коричневый (обр. 10/21, 11/22, 10/21) цвет (Рисунок 6.8). Окраска пластин равномерная, особенностей в цвете приповерхностных областей не выявлено. Окрашивающих включений не обнаружено. Незначительные вариации в насыщенности окраски наблюдаются только в пластине 11/25. Все кристаллы имеют внутренние неоднородности по концентрации азотных дефектов A , $B1$, системам поглощения $B2$ и 3107 см^{-1} . Эти неоднородности не влияют на цвет или насыщенность окраски.

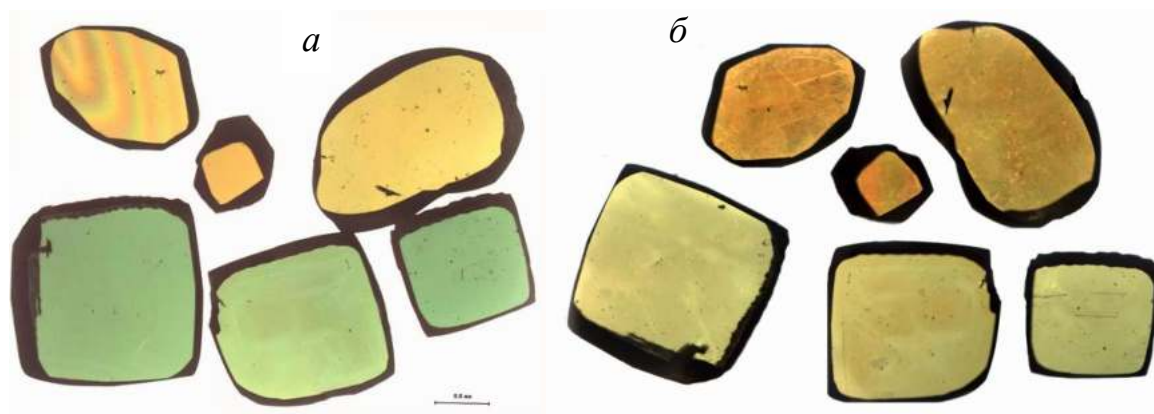


Рисунок 6.8 – Фотографии пластин, выпиленных из черных кристаллов алмаза в проходящем свете: а) после изготовления; б) после отжига в течение 5 минут при 600 C , на пластинах верхнего ряда виден графитизированный слой

В спектрах поглощения видимого диапазона (Рисунок 6.9) зеленых пластин есть системы поглощения 1077 нм , $GR1$, $3H$, 678 , 667 , 639 , 595 нм . Коэффициент поглощения полосы 1077 нм α_{1077} при комнатной температуре во всех образцах $0,6\text{ см}^{-1}$. При температуре 77 K полоса 1077 нм почти исчезает. Ее ширина на половине высоты снижается от 10 см^{-1} до 2 см^{-1} , положение не изменяется; появляется полоса 1070 см^{-1} с шириной на половине высоты 15 см^{-1} . В спектрах поглощения коричневых пластин вместо системы $3H$ регистрируется система $H3$ с характерными фоновыми повторениями; коэффициент поглощения фонового крыла системы $GR1$ почти в два раза ниже, чем в зеленых образцах (Рисунок 6.9). Значения интегрального коэффициента поглощения бесфонной линии $GR1\text{ K}_{740}$ [см^{-2}] в зеленых и коричневых кристаллах не имеют систематических отличий.

Концентрация нейтральной вакансии V^0 , в соответствии с калибровками (Davies 1999), составляет $(0,8-1) \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

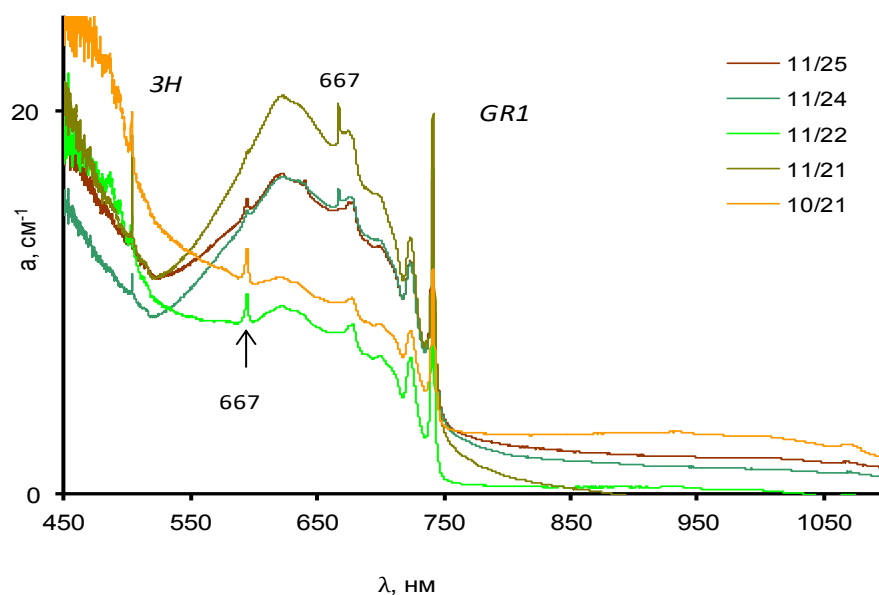


Рисунок 6.9 – Спектры поглощения пластин при 77 К. В диапазоне 450-500 нм спектры зашумлены из-за низкой чувствительности спектрометра.

Диапазоны изменения концентрации азота и коэффициентов поглощения основных систем поглощения приведены в таблице 6.1.

Таблица 6. 1 – Результаты исследования пластин методами абсорбционной спектроскопии

образец (цвет пластины)	N_A , ppm	N_{V1} , ppm	N_{tot} , ppm	N_{BS} , %	α_{B2} , см^{-1}	α_{3107} , см^{-1}	α_{740} , см^{-1} ($T=300\text{K}$)	A_{740} , см^{-2} ($T=77\text{K}$)
10/21(коричневый)	770-1100	200-360	1460-970	19-25	2,2- 6,5	0,1-5,3	5,2	800
11/22(коричневый)	660-1020	<60	660-1080	5	0-1,2	1,8-8,2	6	875
10/22 (коричневый, зеленый до обработки)	160	200	360	55	9	0,9	4,5	1010
11/24 (зеленый)	350-430	250-415	600-850	42-50	9,5- 16,6	0,16-0,23	9,2	870
11/25(зеленый)	240-790	200-1350	850-1900	20-75	4-38	0,3-4	8	820
11/21(зеленый)	30-150	0-220	40-370	0-70	0-12,2	0-0,5	10,8	810
U1 (черный)	140	50	190		0,6	0,8	–	–

В спектрах поглощения инфракрасного диапазона после изготовления пластин полоса поглощения 1530 см^{-1} не регистрируется. Вместо этой полосы появились полосы с максимумами при 1450 (*H1a*) и 1570 см^{-1} . Коэффициент поглощения полосы 1450 см^{-1} α_{1450} у разных кристаллов находился в диапазоне $0,6-6,4\text{ см}^{-1}$, коэффициент поглощения полосы 1570 см^{-1} α_{1570} у всех кристаллов около $0,8\text{ см}^{-1}$. После отжига в спектрах фотолюминесценции всех пластин при возбуждении 488 нм выявляются системы *H3*, *GRI*, в пластинах 10/22, 11/25 так же выявлена система *H4*.

Исчезновение в пластинах полосы 1530 см^{-1} и появление полос 1450 см^{-1} и 1570 см^{-1} указывает на значительный нагрев кристаллов при распиловке. Для оценки температуры нагрева кристаллов при механической обработке проведен их изохронный отжиг. Отжиг проводился в диапазоне $200 - 600\text{ °C}$ через 50 °C , с выдержкой 5 минут при каждой температуре. При температуре 600 °C началась поверхностная графитизация у коричневых пластин, но не обнаружена на зеленых пластинах. В результате отжига при 600 °C зеленые пластины изменили цвет на желто-зеленый, коричневые пластины цвет не изменили.

На рисунке 6.10 приведена зависимость изменения коэффициента α_{1570} поглощения полосы 1570 см^{-1} относительно значения после отжига при 600 °C , как функция температуры.

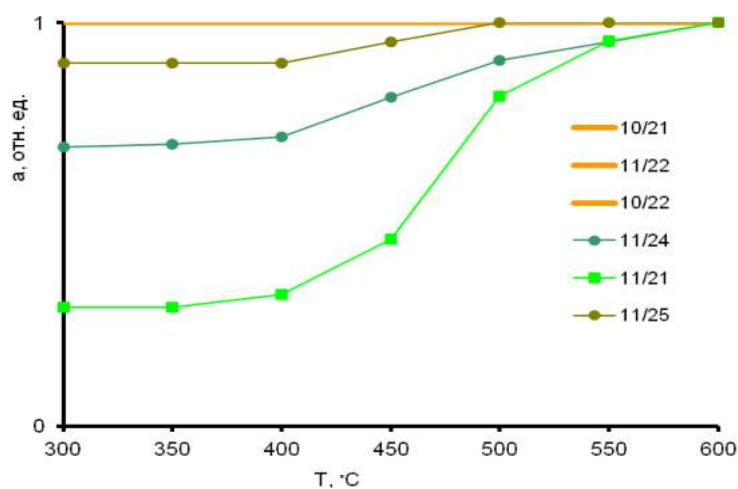


Рисунок 6.10 – Изменение относительного поглощения полосы 1450 см^{-1} при изохронном отжиге образцов с длительность выдержки 5 минут при каждой температуре

В результате отжига при 600 °С произошло уменьшение поглощения в области 800-550 нм в зеленых пластинах, но коэффициент поглощения *GRI* не изменился, что соответствует данным о пороге его стабильности (Dannefaer et al., 2001). Изменения в амплитуде полосы 1570 см⁻¹ у пластин 11/24, 11/21, 11/25 начинаются с температуры 350-400 °С (Рисунок 6.9), следовательно, при изготовлении пластин эти кристаллы не нагревались до температуры выше 400 °С. Кристаллы 10/21, 11/2, 10/22 при изготовлении пластин претерпели нагрев выше 600 °С.

Все образцы изначально были непрозрачны в видимом диапазоне. Эта непрозрачность есть насыщенная однородная зеленая окраска, она обусловлена комбинацией полос поглощения систем *GRI* и *NDI*, которые соответствуют нейтральной V^0 и отрицательно заряженной V^- вакансии (Fritsch et al., 1988, 1991; Collins, 2007). В результате облучения генерируются в равной концентрации вакансии и межузельные атомы. Однако подвижность межузельных атомов гораздо выше, поэтому их концентрация зависит от температуры облучения и, по-видимому, его интенсивности. Пока не существует критериев для оценки интенсивности облучения, но есть критерии определения температуры, выше которой кристаллы не нагревались. В работе Woods (1984) по отжигу облученных нейтронами кристаллов алмаза установлено, что снижение амплитуды полосы 1530 см⁻¹ начинается при 200 °С, в исследовании (Mironov, 2001) снижение амплитуды наблюдалось уже от 150 °С. Следовательно, исследованные кристаллы после облучения в естественных условиях не нагревались выше 150 °С.

Рассмотрим виды излучения, которые могли вызвать черную окраску. Ионизирующее излучение в природных системах представлено α , β и γ частицами. В лабораторных экспериментах по исследованию радиационных дефектов часто используется нейтронное излучение (Woods, 1984, Khomich et al., 2014), но его интенсивность в природных системах намного ниже. Уникальным исключением системы, в которой было нейтронное излучение, является знаменитый природный урановый реактор в Окло. При работе этого реактора

температура повышалась до 400-500 °С (Gauthier-Lafaye et al., 1996), что выше установленного температурного лимита исследуемых кристаллов.

Исследование зависимости увеличения объема кристаллов алмаза от дозы нейтронного облучения (Николаенко и др., 2014) показало наличие интересного эффекта насыщения. В результате нейтронного облучения при температуре 270 °С объем кристаллов увеличивается до 2–2,5% (флюэнс нейтронов $2 \times 10^{20} \text{ см}^{-2}$), после чего рост объема с увеличением дозы экспозиции прекращается (Николаенко и др., 2014). С понижением температуры облучения, порог достигаемого увеличения объема достигает 40 %. На природных кристаллах с пятнами пигментации тоже можно различить эффекты, связанные с увеличением объема: во-первых, пятна могут проявляться в рельефе, во-вторых, вокруг пятен возникает область с аномальным преломлением за счет сильных локальных напряжений вследствие увеличения объема облученной области (Рисунок 6.11)

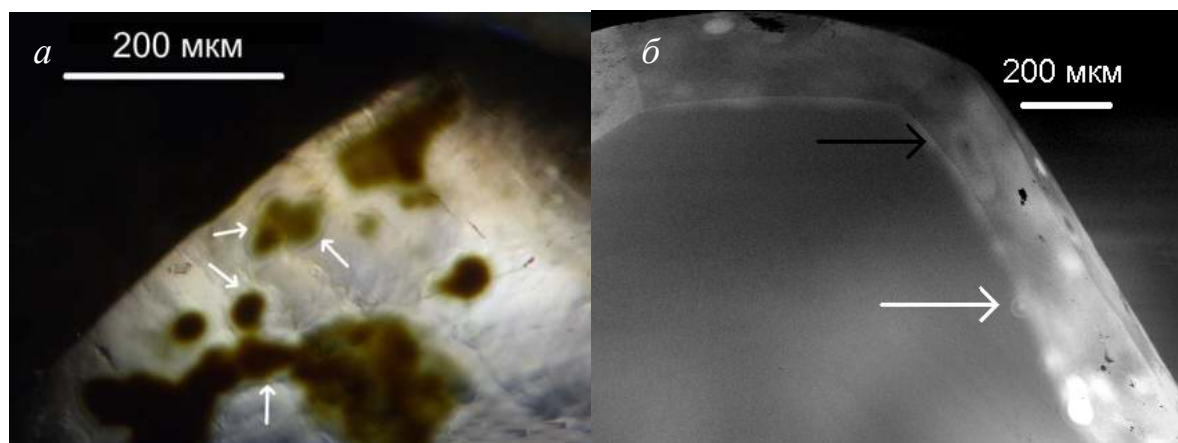


Рисунок 6.11 – Проявление пятен пигментации в окраске и КЛ: *а*) фотография фрагмента поверхности кристалла с пятнами пигментации. Стрелкой показаны зоны напряжений, обусловленных увеличением объема после облучения; *б*) фрагмент КЛ изображения, белой стрелкой показана яркая люминесцирующая зона облучения точечным источником; черной стрелкой отмечена область в центре светлого пятна, в которой повышенная доза облучения начинает тушить люминесценцию

Отжиг таких алмазов позволяет восстановить кристаллическую структуру, если увеличение объема было менее 12 % (Vanse, 1971). Полученный при

температуре 270 °С (Николаенко и др., 2014) эффект насыщения вызывается, по-видимому, динамическим восстановлением структуры. Восстановление структуры может происходить за счет очень высокой подвижности межузельных атомов углерода даже при комнатной температуре. Аналогичные процессы восстановления структуры, по-видимому, могут происходить при естественном облучении низкой интенсивности. Кроме того, известен эффект стимуляции отжига дефектов кристаллической структуры γ -излучением (Nikolaenko et al., 1996), роль которого может быть особенно велика при длительных процессах. Этими факторами могут объясняться близкие у всех кристаллов коэффициенты поглощения полос 1530 см^{-1} и 1570 см^{-1} и системы *GRI*. Облучение реакторными нейтронами с флюэнсом выше 10^{18} см^{-2} приводит не только к возникновению полос 1530 см^{-1} , 1570 см^{-1} , *GRI*, но и к росту серого поглощения во всем спектральном диапазоне, особенно в однофонной области до 1350 см^{-1} и выше 2500 см^{-1} (Mironov, 2001; Mita et al., 2006; Khomich et al., 2014). Серое поглощение начинает снижаться при отжиге выше 200 °С и может рассматриваться как индикатор искусственного облучения.

α -частицы проникают в алмаз на глубину 10-30 мкм, формируют известные поверхностные пятна пигментации (Armitage, 1993; Nasdala et al., 2013). Эти области при высокой дозе облучения выделяются в рельефе поверхности, имеют очень контрастную границу, обусловленную сильными внутренними напряжениями, вызванными увеличением объема облученной области (Рисунок 6.11 *а*). Не проявляющиеся в окраске облученные области могут визуализироваться яркой люминесценцией при электронном или фото-возбуждении. При увеличении дозы облучения, люминесценция полностью тушится, облученные области начинают выделяться по цвету, становясь полноценными пятнами пигментации. На рисунке 6.11 (*б*) черной стрелкой выделена темная в катодолюминесценции центральная часть облученной зоны, в которой люминесценция тушится. Четкая граница облученного объема возникает после проникновения в кристалл α -частиц или электронов с фиксированной энергией (Nasdala et al., 2013). На рисунке 6.11 (*б*) белой стрелкой выделена

облученная область с четко различаемым ярким кольцом, маркирующим границу проникновения α -частиц от зерна радиоактивного минерала. Для α -частиц с энергией 8,8 МэВ глубина проникновения составляет 28 мкм (Nasdala et al., 2013). Радиационные дефекты распределены равномерно по глубине облученного параллельным пучком α -частиц объема. Концентрация радиационных дефектов в пятнах пигментации может быть в 20 и более раз выше, чем в описываемых черных кристаллах. Так, оптическая плотность алмаза в области пятна пигментации в фоновом крыле полосы *GRI* может достигать 0,3 (Eaton-Magana et al., 2016; Nasdala et al., 2013), что при глубине облучения 0,002 см соответствует коэффициенту поглощения 150 см^{-1} . В исследуемых черных кристаллах коэффициент поглощения в фоновом крыле полосы *GRI* достигает только 10 см^{-1} . Встречаются полностью непрозрачные коричневые и зеленые пятна пигментации с еще большими значениями коэффициента поглощения (Eaton-Magana et al., 2016). В некоторых случаях в пятне различимы до четырех колец, соответствующих разной энергии α -частиц в процессе распада разных изотопов (Armitage, 1995). Четкая граница облученного объема возникает после проникновения в кристалл α -частиц или электронов с фиксированной (определенной) энергией (Nasdala et al., 2013; Zaitsev et al., 2016). В пределах объема α -облучения концентрация радиационных дефектов распределяется равномерно. В исследованных кристаллах такие приповерхностные неоднородности отсутствуют или слабо выражены (кристалл 11/21, Рисунок 6.5).

Следующий вид – β излучение генерируется во многих радиоактивных системах. Глубина проникновения электронов в алмаз составляет для энергий 20 КэВ, 0,7 МэВ и 1 МэВ, соответственно 2,5 мкм, 1 мм и 2 мм, как следует из формулы Канайа-Окаямы (Kanaya and Ookayama, 1972). Как следует из приведенных значений, электроны с энергией менее 0,7 МэВ не могут наводить равномерную по объему концентрацию дефектов в кристаллах размером более 2 мм. В сериях распада изотопов U^{238} и Th^{232} энергия электронов может достигать 5 МэВ (Pb^{210} , Pb^{208} ; ENSDF database of the IAEA), что соответствует проникновению электронов в алмаз на 30 мм. Для многих изотопов максимальная

энергия электрона превышает 2 МэВ (Ac^{228} , Pa^{234} , Re^{218} , Po^{214}). Характерной особенностью β -распада является непрерывный спектр энергии электронов, среднее значение энергии электрона составляет 1/3 максимального (Burnham, 1963). Вследствие непрерывного спектра энергий, зона природного электронного облучения в алмазе не будет иметь четких границ, но из-за распада короткоживущих изотопов с максимальной энергией 1 МэВ и менее (^{234}Th , Ra^{228} , ^{214}Pb , ^{212}Pb), следует ожидать уменьшения концентрации дефектов от поверхности к центру кристаллов. Исходя из изложенного, β -излучение, даже при непосредственном контакте радиоактивной среды с алмазом, не могло вызвать равномерную по объему окраску. По-видимому, обсуждаемые кристаллы не соприкасались с радиоактивными минералами, но находились в среде с высоким радиационным фоном.

Последний возможный вид радиоактивного излучения, который может приводить к объемному наведению дефектов кристаллической структуры – γ -излучение, всегда сопровождающее α - и β -распад. В лабораторных условиях рентгеновское излучение очень редко применяется для наведения радиационных дефектов в алмазе (Eaton-Magana et al., 2016), потому что его сечение поглощения мало, и для достижения заметной концентрации дефектов необходима длительная экспозиция. Алмаз считается «прозрачным» для рентгеновского излучения, однако длительность экспозиции в природных условиях может компенсировать низкое сечение поглощения. Расчеты показывают (Campbell and Maiwood, 2000), что эффективность генерации вакансий рентгеновским излучением сопоставима с эффективностью электронов таких же энергий. Таким образом, несмотря на низкое сечение поглощения, γ -излучение является мощным, но не принимаемым обычно во внимание генератором дефектов кристаллической структуры в алмазе. Так, при исследовании пластин, в спектрах фотолюминесценции центра кристаллов неоднократно обнаруживалась система *GRI*. Слабое поверхностное облучение может не приводить к появлению окраски, но проявляться в КЛ, контрастируя и усиливая ростовые неоднородности, как показано на рисунке 6.12.

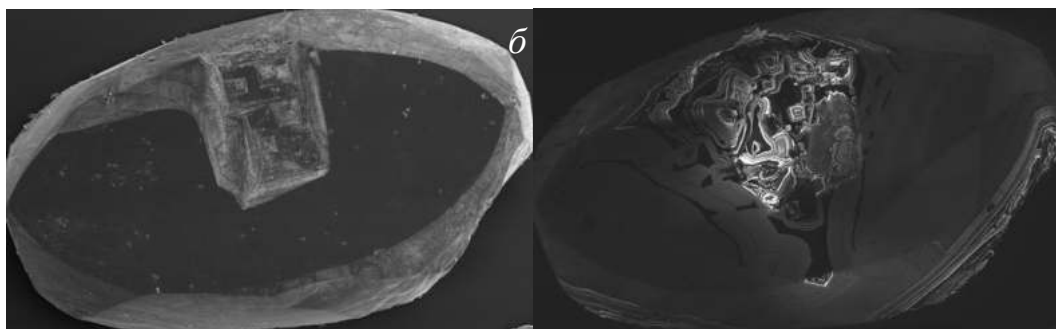


Рисунок 6.12 – Изображение приполированной пластины 126-76 (AP) с фрагментами естественной поверхности: а) SEI; б) КЛ. Фрагменты естественной поверхности имеют более яркую зональность КЛ вследствие приповерхностного облучения

Оценка дозы облучения по коэффициентам поглощения полос 1530 см^{-1} , GRI , 1076 см^{-1} возможна только для эквивалентных по температуре и интенсивности облучения экспериментов. Кроме того, вокруг образовавшегося дефекта существует зона напряжений, в пределах которой энергия смещения атомов существенно снижается, и константы взаимодействия матрицы с излучением существенно изменяются. Из-за этих факторов скорость образования радиационных дефектов с ростом дозы возрастает (Palmer, 1994). Если допустить, что концентрация наведенных дефектов зависит только от флюенса нейтронов, то можно оценить дозу облучения следующим образом: в исследовании (Mironov, 2001) при флюэнсе реакторных нейтронов 10^{19} см^{-2} при температуре 50 С коэффициент поглощения полосы 1570 см^{-1} (a_{1570}) составил $5,5\text{ см}^{-1}$. В исследованных кристаллах a_{1570} около $0,9\text{ см}^{-1}$, что, при облучении в соответствии с условиями работы (Mironov, 2001), соответствует флюэнсу $1,6 \times 10^{18}\text{ см}^{-2}$.

Можно провести оценку необходимого для получения наблюдаемой концентрации вакансий флюэнса γ -квантов. Согласно расчету (Campbell and Maiwood, 2000), квант с энергией 1 МэВ производит $0,03$ вакансии на сантиметр пробега. Соответственно для достижения наблюдаемой концентрации вакансий 10^{18} см^{-3} необходим флюэнс γ -квантов $3,3 \times 10^{19}\text{ см}^{-2}$. В работе (Clark et al., 1956₁, 1956₂), после облучения квантами с энергией $1,17$ и $1,33\text{ МэВ}$ (^{60}Co источник) флюэнсом $4 \times 10^{18}\text{ см}^{-2}$, значение коэффициента поглощения БФЛ GRI составило

$0,18 \text{ см}^{-1}$, что в 8,5 раз меньше наблюдаемого в изучаемом случае. Для получения наблюдаемого коэффициента GRI необходим флюэнс $4 \times 10^{18} \times 8,5 = 3,4 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$, что согласуется с приведенным выше расчетным значением.

Можно оценить концентрацию ^{238}U в окружающей среде $C [^{238}\text{U}]$, необходимую для наведения γ -излучением в алмазе наблюдаемого количества вакансий. Предположим, что радиоактивная алмазовмещающая среда состояла из силикатно-карбонатной матрицы, по абсорбционным характеристикам эквивалентной пористому бетону. Ограничим рассмотрение объема зоной 100-кратного ослабления потока квантов энергии 1 МэВ (ослабление энергии фотонов не учитываем), которая в пористом бетоне с плотностью $1,8 \text{ г/см}^3$ составляет 50 см (El-Khayatt 2010).

В полном ряду распада ^{238}U излучается более 50 γ -квантов, но энергия большей части из них менее 0,25 МэВ (International Nuclear Structure and Decay Data IAEA). Возьмем явно завышенные параметры: пусть при распаде атома ^{238}U в итоге излучается 20 квантов с энергией 1 МэВ. Соответственно для генерации наблюдаемого количества вакансий необходим поток, создаваемый распадом $1,65 \times 10^{18}$ атомов ^{238}U . В модели бесконечной излучающей среды количество распадов ^{238}U в см^3 для обеспечения такого количества квантов должно составить $1/50 \times 1,65 \times 10^{18} \text{ см}^{-3} = 3,3 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$. При геологической длительности 1 млн лет, вычисленная по закону радиоактивного распада необходимая концентрация составляет $C [^{238}\text{U}] = 2,2 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$. То есть при всех занижающих допущениях, содержание ^{238}U получается около более 2,5 % ат. Такое высокое содержание неизбежно вызвало бы и сильное поверхностное облучение α -частицами, признаки которого не обнаружены.

Известно, что основными γ -излучателями в ряду распада урана является летучий и хорошо растворимый в воде Rn^{222} и продукты его распада, образующие короткоживущие изотопы. Возможно, что облучение исследованных алмазов происходило в локальных участках выхода вод, насыщенных Rn^{222} и продуктами его распада. Известно, что активность Rn^{222} в воде может достигать 10^8 Бк/м^3 (Akkerblom and Lindgren, 1996). При указанной активности, в модели бесконечной

среды, длительность облучения алмаза для достижения концентрации нейтральной вакансии 10^{18} см^{-3} составляет 10^9 лет. Такая длительность не может иметь геологического обоснования. Для объяснения наблюдаемой окраски необходимо допустить, что в достаточно редких геологических ситуациях могут наблюдаться воды с активностью радона на уровне 10^{11} - 10^{12} Бк/м³ (10^{11} ат/см³). В случае облучения продуктами распада Rn^{222} , вклад облучения α -частицами в окраску менее значителен, чем вклад γ -квантов. Вследствие распада атома Rn^{222} и его продуктов образуется четыре α -частицы (5,3-7,7 MeV). Флюэнс α -частиц проникающих в алмаз от поверхностного слоя толщиной 30 мкм, для достижения указанной концентрации вакансии, составляет $4 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Как показано в работе (Nasdala et al., 2013), следы облучения алмаза флюэнсом нейтронов 10^{14} см^{-2} (8,8 MeV) не различимы на фотографии. В сравнении с интенсивностью окраски в пятнах пигментации, черные алмазы окрашены слабо: коэффициент поглощения системы *GRI* в них в пятнадцать раз меньше.

У образцов из Бразилии одинаковая концентрация первичных радиационных дефектов, следовательно, либо одинаковая доза облучения, либо имеет место некоторый эффект насыщения, аналогичный наблюдаемому при нейтронном облучении. Исходя из уникальной редкости кристаллов с такой черной окраской, шесть образцов не могут иметь одинаковую дозу облучения в природных условиях, и поэтому следует заключить, что эти кристаллы были подвергнуты искусственному облучению. Тем не менее, нет оснований предполагать искусственную природу облучения образца U1 музея ВСЕГЕИ. Для обеспечения длительного γ -облучения кристаллов алмаза необходимы следующие условия:

1. Поскольку алмаз с объемной черной окраской встречен в россыпях, то необходима обстановка литогенеза, благоприятная для их образования.

2. Необходимость длительной экспозиции предполагает докембрийский возраст первичных россыпей и их длительную сохранность до размыва и перехода алмаза в современные россыпи.

3. В алмазоносных россыпях должны реализоваться условия, благоприятные для накопления радиоактивных минералов.

4. В области нахождения алмаза должен быть активный водообмен, определяющий перенос радона от источника радиации к алмазам.

Эти условия могут быть реализованы при образовании месторождений урана формации фундамента древних платформ (Смыслов, 2011). В наибольшей степени условиям удовлетворяют урановые и золото-урановые месторождения в древних конгломератах и месторождения типа «несогласия». Значительная длительность и полихронность образования месторождений урана этого типа также способствует достижению необходимых доз γ -облучения. Источником радиоактивности могут быть и месторождения урана других типов. В области развития алмазоносных россыпей Бразилии, в подстилающих породах кристаллического фундамента известны железо-урановые месторождения и проявления, которые также могли служить источником радона.

Таким образом, пятна пигментации – это независимый от объемной окраски вид следов радиационного воздействия. Эти два типа окраски могут сосуществовать в одном кристалле, но образуются в разных геологических ситуациях. Стабильность радиационных дефектов в алмазе позволяет использовать его как природный дозиметр по аналогии с каолинитом, кварцем, полевыми шпатами. Зеленая объемная окраска знаменитых алмазов «Орлов», «Зеленый Дрезден», «The Ocean Dream» (Balfour, 1997), по-видимому, также имеет радиационную природу.

6.3 Проявление внутреннего строения кристаллов при растворении

Традиционно выделяемая основная особенность алмаза «уральского» типа – это округлая форма, которую кристаллы приобретают в результате растворения (Ракин, 2013). Криволинейные поверхности трактуются как поверхности «октаэдроида» или «додекаэдроида», «тетрагексаэдроида», в зависимости от

исходной формы кристалла и степени растворения. В работе Хохрякова (2004) показана эволюция растворения и предельная форма, для которой по внешним параметрам невозможно определить исходный облик кристалла. Наряду с растворением, обратимым процессом в области термодинамической стабильности, изменяющим всю поверхность, многие кристаллы подвергаются травлению – необратимому процессу в метастабильных условиях, с образованием разнообразного специфического локального рельефа. В некоторых случаях визуализируется тонкая слоистость (Рисунок 6.13 б, Рисунок 6.14).

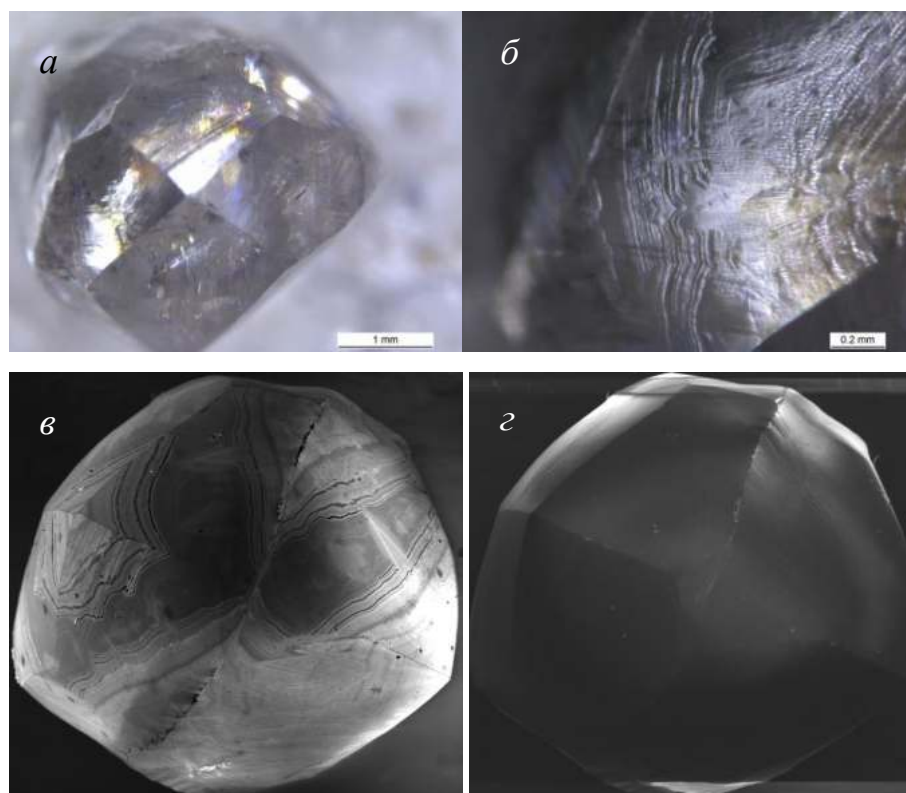


Рисунок 6.13 – Фотографии поверхности кристалла М-50: а) общий вид по оси L4; б) рельеф в отраженном свете поверхности в области, соответствующей началу регенерационного переогранения; в) КЛ, г) SEI

При растворении кристаллов сложной анатомии, КЛ изображения поверхности часто позволяют частично понять их ростовую историю. Эволюция формы кристалла при растворении и травлении в различных средах и условиях прослежена во многих работах (Fedortchouk et al., 2017, Khokhryakov, 2007; Li et al., 2018; Сонин и др., 2019). При растворении кристалла помимо общего изменения формы, которое хорошо изучено, проявляются элементы внутренней неоднородности. На поверхности кристаллов в соответствии с ростовыми зонами

появляются области с различным рельефом. Эти зоны могут проявляться по приуроченным к ним бугоркам разных размеров. На рисунке 6.14 показаны изображения кристалла, основной объем которого выполнен кубоидом, а образовавшаяся на стадии смены габитусных форм внешняя зона почти растворена.

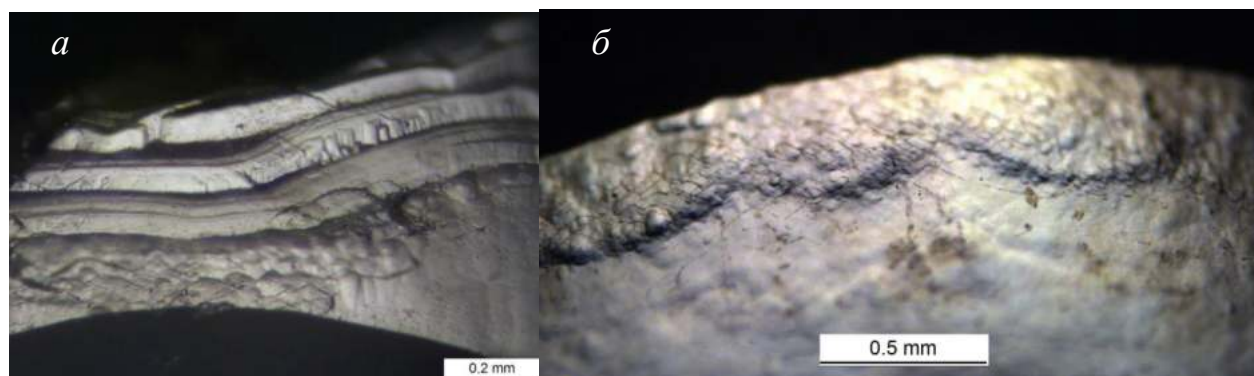


Рисунок 6.14 –Изображение в отраженном свете фрагментов поверхности кристалла 29-76 (*a*) и 123-76 (*б*) с проявлением в рельефе волнистой зональности кубоида (см. рисунок 4.2.6 и 4.2.1). На рисунке *б* зона кубоида покрыта ромбовидной сеткой трещин

В оптическом микроскопе прекрасно выделяются ростовые зоны, которые проявились при растворении в рельефе поверхности. На рисунке 6.15 показан пример кристалла с «редутовидными» зонами регенерационного переограничения и площадками реликтов октаэдрических граней. Часть этих зон проявляется только на КЛ изображении, так как срезана поверхностью растворения. В этой области локализуются квадратные углубления, которые имеют ростовую природу, но рельеф усложняется их дополнительным растворением. Таким образом, при растворении кристалла КЛ позволяет визуализировать внутренние неоднородности кристаллов. Различный примесный и дефектный состав ростовых зон, совершенство структуры определяют их проявление в рельефе поверхности при растворении кристаллов. КЛ визуализация ростовых неоднородностей позволяет понять природу очень удлиненных растворенных каплеобразных кристаллов.

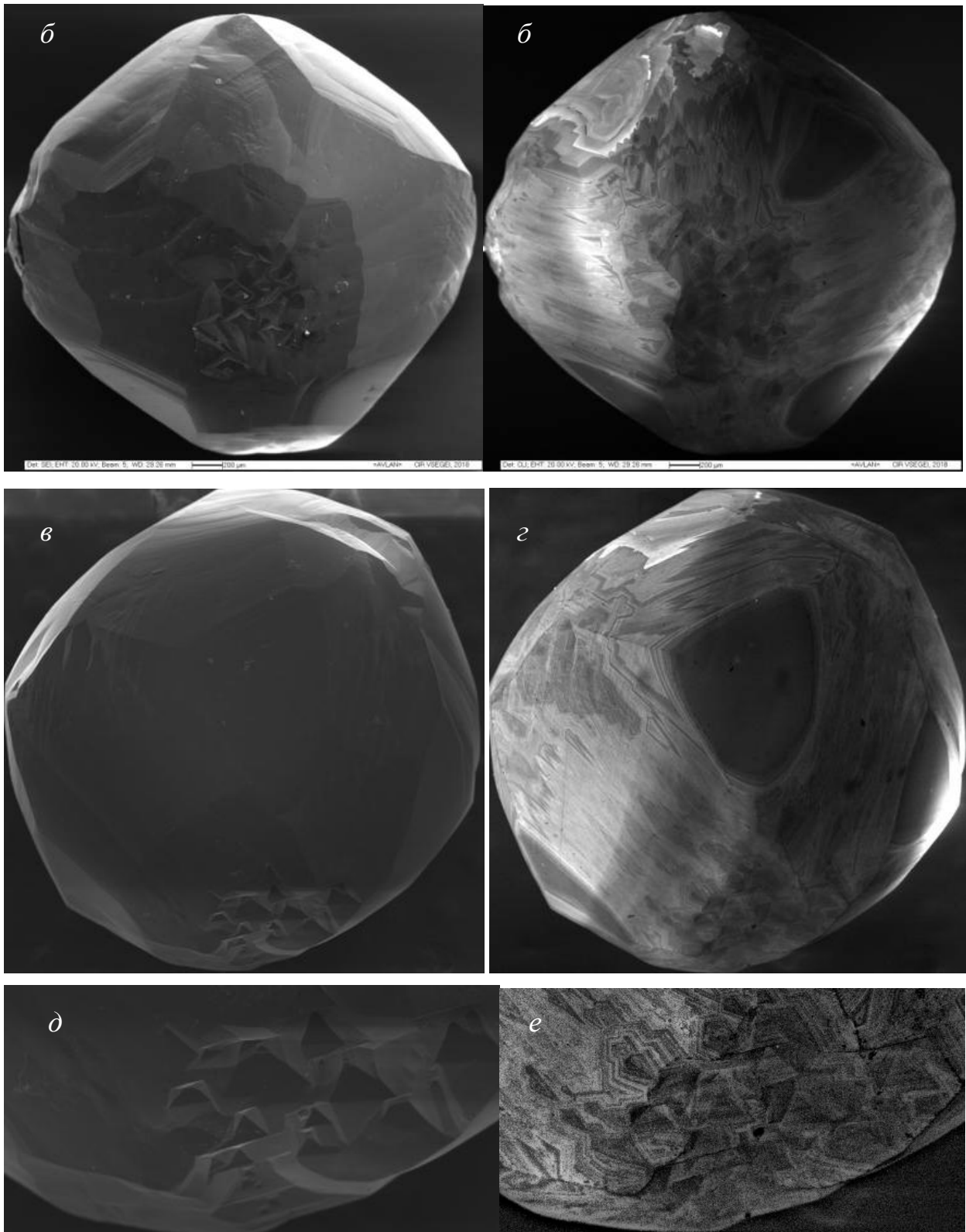


Рисунок 6.15 – Изображения SEI (*а, в, д*) и КЛ (*б, г, е*) поверхности кристалла 32-1 при ориентации вдоль оси L4 (*а, б*) и L3 (*в, г*). На *д* и *г* показан увеличенный фрагмент зоны регенерационного переограничения с квадратными ямками и «редутовидными» неоднородностями КЛ

Удлиненные кристаллы несут следы сильного растворения и встречаются чаще всего в россыпных месторождениях с большой долей растворенных и деформированных камней – кристаллов «уральского» типа. Можно представить три варианта возникновения исходной удлиненной формы таких кристаллов до их растворения: 1) изначально удлиненные по направлению $\langle 100 \rangle$ индивиды – сильно искаженные октаэдры; 2) отдельные индивиды шестоватых агрегатов; 3) обломки или осколки удлиненной формы. При разрушении по спайности, осколки будут иметь удлинение по $\langle 110 \rangle$. На рисунке 6.16 (а) приведены фотографии исследованных кристаллов в отраженном свете.

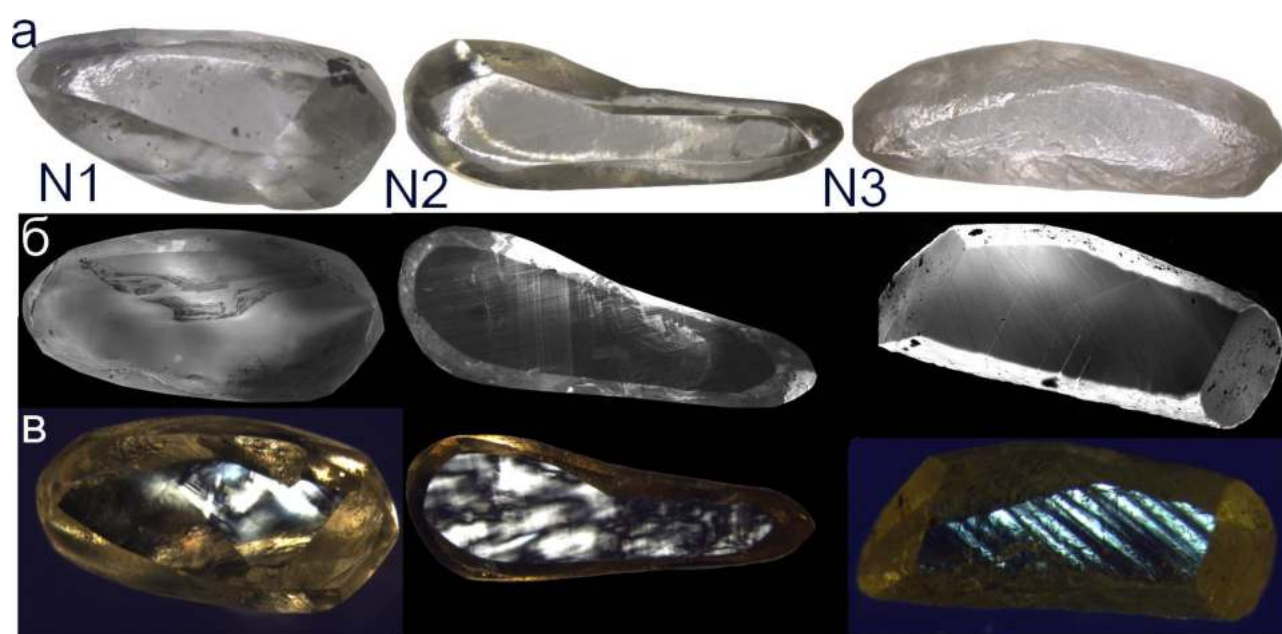


Рисунок 6.16 – Изображения удлиненных кристаллов: а) в отраженном свете; б) КЛ; в) в проходящем свете в скрещенных поляризаторах

На кристаллах N1 и N2 виден сильно сглаженный характер ребер, что является признаком естественной механической полировки. На КЛ изображениях (Рисунок 6.16 б) кристаллов N1 и N2 видно, что зональность направлена по удлинению. Не выделяются замкнутые контуры, которые могли бы указывать на ростовую природу удлинения. Также не выделяется поперечная зональность, которая могла бы свидетельствовать об их принадлежности к индивидам шестоватых агрегатов. На КЛ изображении кристалла N3 не удается выявить ростовую зональность. Все видимые в КЛ особенности образца N3 типичны для

кристаллов алмаза с постростовой деформацией (Gaillou et al., 2010, 2012). В аномальном двулучепреломлении кристаллы N1 и N2 отличаются высоким уровнем остаточных напряжений, которые не позволяют визуализировать их внутреннее строение. В кристалле N3 сильная пластическая деформация привела к появлению очень контрастной зональной оптической анизотропии по плоскостям $\{111\}$, полностью скрывающей ростовые неоднородности. 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 маркирует люминесценция N3 (Gaillou et al., 2010, 2012). Темные полосы могут быть дефектами полировки. Дополнительным индикатором высокого уровня внутренних напряжений является разрушение этого кристалла при шлифовке на три фрагмента. Приповерхностный слой кристалла N3 имеет яркую люминесценцию, обусловленную азотно-вакансионными центрами радиационной природы. На кристалле N2 эта люминесценция наблюдается на отдельных участках, а на поверхности кристалла N1 – только в одном месте. Исследованные образцы по всем параметрам соответствуют осколкам более крупных монокристаллов. По-видимому, протогенетическое разрушение монокристаллов, сопровождаемое пластической деформацией, и последующее растворение осколков является основным путем возникновения удлинённых индивидов.

6.4 Генетические причины разнообразия кристаллов алмаза

Изложенные выше в главах IV – VI результаты показывают, что характеристики алмаза определяются всеми стадиями кристаллогенеза.

Состав и параметры среды через пересыщение определяют доминирующий механизм и скорость роста кристалла. Механизм и скорость роста влияют на захват примесей и возникающие неоднородности. Пирамиды $\langle 100 \rangle$ захватывают больше водорода и никеля, флюидных включений, чем пирамиды $\langle 100 \rangle$, что

определяет затем вид спектров ФЛ, характеристики спектров ИКС. Наличие пирамид $\langle 100 \rangle$ в объеме и их выход на поверхность определяют морфологические особенности кристаллов. Последующий отжиг каждого ростового слоя ведет к трансформации азотных, никелевых, водородсодержащих ДКС. Естественный постростовой отжиг разной температуры и длительности, усложняет первичную ростовую типизацию алмаза. Самая простая термическая история соответствует последней стадии – возникновению оболочки. Оболочка содержит центры *A*, *C*, и их вакансионные комплексы – $NV(575)$, $N_2V(H3)$ и заряженные формы $NV(638)$, $N_2V(H2)$, по-видимому с первичными азотно-водородными ДКС связаны полосы $1353, 1374 \text{ см}^{-1}$. Низкотемпературным аналогом центра N_3VN является ДКС с линиями $3050, 3144, 3154, 3189, 3311 \text{ см}^{-1}$. Большинство кубоидов, даже без *B1* и *B2* дефектов имеют более сложную ростовую и постростовую историю, так как в них появляются центры *N3*, N_3VN . При дальнейшей отжиговой трансформации в этих кристаллах появляются центры *B1* и вакансионный аналог *H4*, *B2* и предшествующие ему многоатомные комплексы, водород-содержащий ДКС с линией 926 нм . Отдельно развивается многообразие Ni-содержащих ДКС, активных преимущественно в ФЛ. Дальнейшее взаимодействие и усложнение перечисленных ДКС приводит к возникновению множества слабоизученных ОАЦ, проявляющихся в ФЛ. При длительном высокотемпературном отжиге *A*-дефекты полностью трансформируются в *B1*, центры *B2* начинают трансформироваться в азот-содержащие микропустоты и дислокационные петли. На этом этапе в алмазе регистрируются системы ФЛ $536+575, 660+670+700 \text{ нм}$.

Важным для анализа генезиса кристаллов фактором является их пластическая деформация. Многообразие ДКС деформационной природы обусловлено многообразием взаимодействующих с дислокациями азотных и азотно-вакансионных ДКС. Деформация происходит в твердой породе, но большинство кристаллов подвергнутых пластической деформации имеют признаки растворения, разнообразие которых отражает отличия в режимах флюидодинамики. Эти условия соответствуют параметрам промежуточной

камеры (очага), в которой алмаз частично растворялся, и его рост не возобновлялся. Режимы постростовой флюидодинамики определяют тип морфологии и рельеф поверхности. Последней стадией возникновения и преобразования ДКС является облучение в коренной породе или продуктах ее переработки. Образующиеся при облучении ОАЦ *GRI*, *NV*, серии *TR* могут изменить цвет кристалла и выявляются по спектрам ФЛ. Соответственно, каждая особенность кристалла несет в себе генетическую информацию, извлечение и интерпретация которых есть не только важная в практическом отношении, но и интересная в исследовательском плане задача.

Изложенные в главах 3, 4, 6 материалы обосновывают второе защищаемое положение: **«Доминирование нормального или тангенциального механизма роста алмаза определяет особенности его примесного и дефектного состава, форму зональности, вид включений и морфологию кристаллов. В постростовых условиях первичные ориентационные, зональные и секториальные неоднородности кристаллов всегда сохраняются, но усложняются наложением неоднородностей деформационной и радиационной природы, индуцируемых вторичными процессами».**

6.5 Выводы к главе 6

Механические двойники выступают стопорами растворения и индуцируют возникновение ступенек деформационной штриховки. При таком механизме образования штриховки толщина двойниковых субиндивидов не сказывается на величине ступенек. Дальнейшие исследования необходимы для определения природы деформационной штриховки без четких линий в КЛ, позволяющих локализовать область исследования.

Черная окраска исследованных кристаллов из россыпей есть результат объемного облучения. Источником радиации для таких случаев могут быть локальные потоки Rn^{222} , продукты распада которого являются эффективными γ -

излучателями, и не приводят к интенсивному контактному α -облучению. Черные алмазы с радиационной окраской очень редки, однако они встречаются в Бразилии, на Урале, а аналогичные камни с менее выраженной зеленой окраской – в Якутии, Африке, Борнео. Такие кристаллы не извлекаются люминесцентными сепараторами вследствие ее полного тушения.

Показано, что пятна пигментации – это независимый от объемной окраски вид следов радиационного воздействия. Эти два типа окраски могут сосуществовать в одном кристалле, но образуются в разных геологических ситуациях. Стабильность радиационных дефектов в алмазе позволяет использовать его как природный дозиметр по аналогии с каолинитом, кварцем, полевыми шпатами.

При растворении кристалла могут визуализироваться внутренние неоднородности кристаллов. Различный примесный и дефектный состав ростовых зон, совершенство структуры определяют их проявление в рельефе поверхности при растворении кристаллов. Зонам регенерационного переогранения соответствуют «редутовидные» неоднородности КЛ и квадратные ямки на поверхности

Основным путем возникновения удлиненных индивидов является протогенетическое разрушение монокристаллов, сопровождаемое пластической деформацией, и последующее растворение осколков.

ГЛАВА 7 ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И ТИПОМОРФИЗМ АЛМАЗА

Как показано ранее (Клюев, 1979₂; Аргунов, 1996; Зинчук и др., 2003; Богуш, 2004; Палажченко, 2008; Хачатрян, 2016; Гаранин и др., 2018; Mendelsohn et al., 1995₂; Gurney et al., 2004), алмаз из различных коренных и россыпных объектов отличается по морфологии, термической истории, примесному и дефектному составу. В этих работах проведено сопоставление представительных коллекций алмаза из коренных и россыпных месторождений ЯАП и ААП. Существование отличий позволяет, с одной стороны, использовать характеристики кристаллов как поисковый признак, а с другой стороны, изучать особенности и закономерности развития алмазогенерирующих систем.

Выбор оптимальных параметров и тактики сравнения алмазов из разных источников определяется: 1) поставленными задачами; 2) размером коллекций; 3) допустимостью пробоподготовки; 4) имеющимися аналитическими возможностями. В зависимости от перечисленных факторов можно ограничиться морфологическим описанием и гранулометрическим анализом, либо провести неразрушающие исследования методами ИКС, ФЛ, ЭПР, провести ФЛ томографию. Наиболее полную (зачастую избыточную для поставленной задачи) информацию о конституционных особенностях кристаллов исследователь получает, изготовив из кристаллов пластинки, исследовав зональность, изотопный состав углерода, состав включений.

В представленных ниже материалах в основном анализируются методические аспекты сравнения алмазоносных объектов: проведено выявление наиболее информативных параметров, позволяющих сопоставлять алмазы из различных источников; проанализированы некоторые статистические закономерности распределения ДКС в выборках алмаза. Анализируются данные, полученных при исследовании алмазов из различных коренных и россыпных месторождений алмазов Западной Якутии из Мало-Ботуобинского, Далдыно-Алакитского алмазоносных районов и Накынского кимберлитового поля, из

россыпей севера ЯАП. С привлечением метода ФЛ исследованы алмазы месторождения М. В. Ломоносова, наиболее полно описаны алмазы западного Приуралья – все образцы исследованы комплексом спектроскопических методов, из части кристаллов вырезаны пластинки и в них проанализировано объемное распределение ДКС. Изложенные в главе материалы опубликованы в работах (Богуш и др., 2003₁, 2005, 2008, 2009; Васильев, 2011₁; Васильев и др., 2004₅, 2013; 2016₁, 2017₂, 2018₁, 2018₅, 2020; Вяткин и др., 2018, 2021; Клепиков и др., 2019₁; Ковальчук и др., 2004; Криулина и др., 2019; Лукьянова и др., 2020; Нефедов и др., 2013; Nefedov et al., 2013) и в тезисах конференций (Богуш и др., 2004₁, 2004₂, 2007; Васильев и др., 2011₂, 2014₂, 2015, 2016₂, 2017₁; Клепиков и др., 2015; 2019₂; Криулина и др., 2010₁, 2010₂, 2013, 2015; Лютоев и др., 2012; Bogush et al., 2008; Garanin et al., 2013; Koptil et l., 2005; Klepikov et al., 2014).

7.1 Алмаз месторождений Якутии

Исследованные коллекции кристаллов алмаза из Мало-Ботуобинского района представляют коренные месторождения Мир (2260 шт.), Интернациональная (519 шт.), Дачная (548 шт.) и россыпные месторождения Солур (240 шт.), Западная (371 шт.), Горная (459 шт.), лог Хабардина (167 шт.), Малая Ботуобия (215 шт.), низкоалмазоносные кимберлитовые трубки Таежная (143 шт.) и Амакинская (121 шт.). Коллекции алмаза Далдыно-Алакитского района характеризуют месторождения Айхал (386 шт.), Сытыканская (627 шт.), Юбилейная (365 шт.), Комсомольская (483 шт.), Удачная (880 шт.), Заполярная (420 шт.). Алмаз Накынского кимберлитового поля представлен коллекцией из трубки Ботуобинская (535 шт.) и Нюрбинская. Также исследован алмаз бассейна р. Тюнг (240 шт.), нижнего течения р. Молодо (253 шт.), р. Эбеях (494 шт.). Схема расположения этих источников представлена на рисунке 7.1.

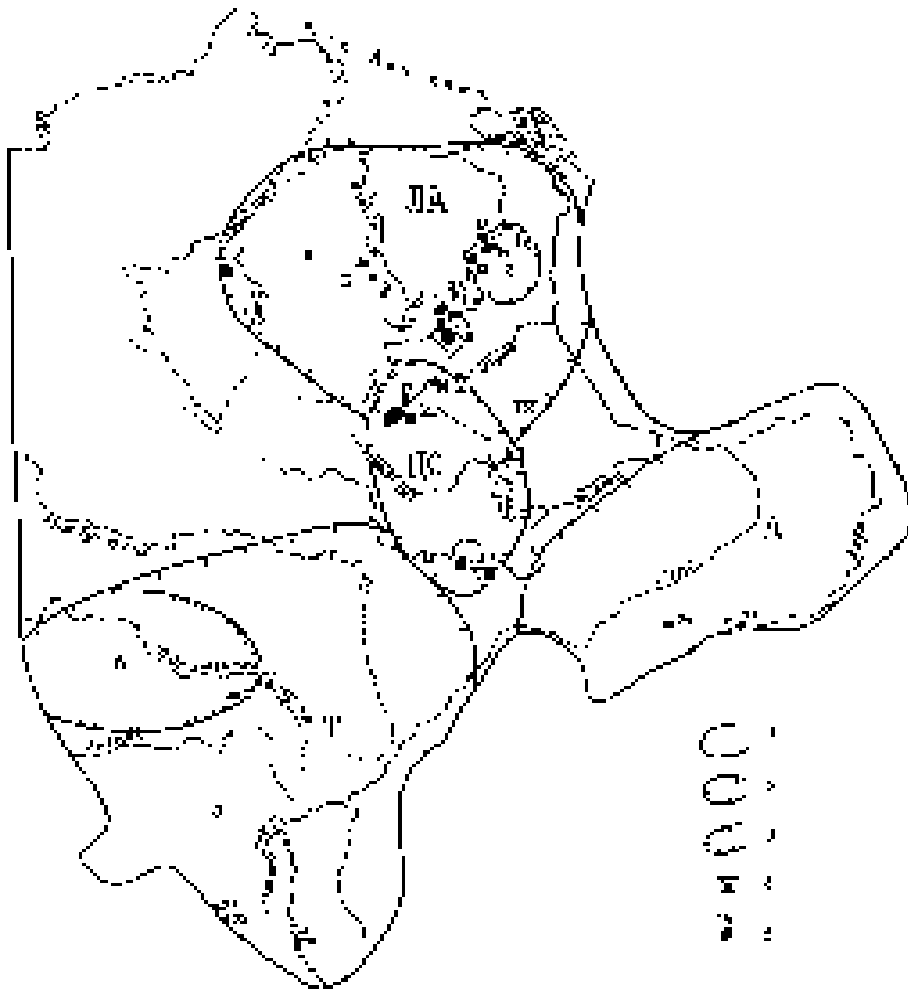


Рисунок 7.1 – Схема районирования (Зинчук и др. 1998) Сибирской провинции: Границы алмазоносных: 1- Якутской (Сибирской) провинции; 2-субпровинций (Т–Тунгусской, А–Алданской, ЦС–Центрально-Сибирской, ЛА–Лено-Анабарской); 3 – областей (а–Южно-Тунгусской, б–Байкитской, в–Алдано-Оленекской, г–Приленской); 4- алмазоносные районы: I–Котуй-Меймечинский, II–Куонапский, III–Среднеоленекский, IV–Нижнеоленекский, V–Верхнемунский, VI–Далдыно-Алакитский, VII–Среднемархинский, VIII–Мало-Ботуобинский; 5 - кимберлитовые поля: 1–Котуй-Меймечинское, 2–Орто-Ырыгахское, 3 - Нижнекуонапское, 4-Среднекуонапское, 5–Джюканское. 6–Лучаканское, 7-Куранахское, 8–Чомурдахское. 9–Огонер-Юряхское, 10–Западно-Укукитское. 11–Восточно-Укукитское, 12–Верхнемоторчунское. 13–Мерчимденское. 14-Верхнемолодинское. 15–Куойкское. 16–Верхнемунское, 17–Далдынское, 18-Алакит-Мархинское. 19–Накынское. 20–Мирнинское. 21–Чадобецкое, 22-Белозиминское, 23–Окинское, 24–Верхнеалданское, 25–Ингилийское

Изучение и сопоставление морфологических особенностей кристаллов алмаза месторождений ЯАП проведено во многих работах. В контексте ранее приведенных данных, интерес представляет различие месторождений по основным морфотипам. В таблице 7.1 приведены данные по основным морфологическим типам кристаллов в разрабатываемых кимберлитовых телах ЯАП и ААП согласно данным (Костровицкий и др., 2015; Копчиков, 2009). Обращает на себя внимание доминирование октаэдрических кристаллов в тр. Мир и Интернациональная, при минимальной доле кубоидов и отсутствии округлых кристаллов. Среди месторождений ЯАП округлые кристаллы (близкие к уральскому типу) в значительном количестве отмечаются только в тр. Заполярная. Приведенные данные получены при изучении кристаллов ААП и ЯАП разными исследователями, что обуславливает некоторые различия в классификации и отсутствии «округлых» в месторождениях ААП. Эти кристаллы учитываются в столбце «переходные формы».

Таблица 7.1 – Морфологические типы кристаллов в разрабатываемых кимберлитовых телах ЯАП и ААП

	Октаэдры	Переходные формы	Ромбо-додекаэдры	Кубы	Округлые	другие
Архангельская алмазоносная провинция						
Мир	74	18	3	-	-	5
Интернациональная	70	24	1	1	-	4
Дачная	48	31	14	2	-	5
Айхал	21	17	38	8	11	5
Юбилейная	21	17	22	4	28	8
Комсомольская	22	20	27	4	22	5
Сытыканская	24	19	22	2	22	11
Удачная	22	27	25	3	12	11
Заполярная	12	13	22	2	47	4
Ботубинская	33	29	16	14	2	6
Нюрбинская	28	34	19	10	5	4
Майское	25	30	27	10	2	6
Архангельская алмазоносная провинция						
Архангельская	13	55	3	28	-	1
им. Гриба	32	29	17	7	-	15

Октаэдрические кристаллы находятся в подчиненном количестве в большинстве кимберлитовых трубок мира (Харькив и др., 1998; Gurney et al., 2004; Mendelsohn et al., 1995₂; Fedortcouk et al., 2011; Зинченко, 2007). В

большинстве кимберлитовых трубок мира отмечаются а заметном количестве сильно растворенные кристаллы «уральского типа». Поэтому кимберлитовых трубки Мир и Интернациональная уникальны морфологическим единообразием, низкой долей растворенных и подвергнутых пластической деформации кристаллов не только среди месторождений ЯАП и ААП, но и среди всех остальных промышленно разрабатываемых коренных месторождений.

7.1.1 Основные особенности алмаза разных источников

Для выявления наиболее информативных способов обработки результатов и проверки воспроизводимости изучено пять независимых выборок из промышленной добычи разных горизонтов кимберлитовой трубки Мир, две выборки из кимберлитовой трубки Ботуобинская, две выборки из кимберлитовой трубки Интернациональная, три выборки из тр. Удачная.

Анализ полученных результатов для алмаза кимберлитовой трубки Мир показал отличие между выборками по распределению концентраций азота в форме *A*-дефектов (Рисунок 7.2). Выявленное отличие может быть вызвано как особенностями распределения кристаллов в объеме трубки, так и особенностями отбора образцов, возможно, изменением режимов обогащения, иными факторами. Спектры поглощения большинства кристаллов содержат системы *A*, *B1*, *B2* и 3107 см^{-1} в различных соотношениях. В ходе изучения этих кристаллов, никакие не описанные ранее полосы поглощения не выявлены. В общем случае распределение двухмодальное, что соответствует литературным данным (Хачатрян, 2003₁, 2003₂), промежуточный минимум лежит в области 140-160 ppm.

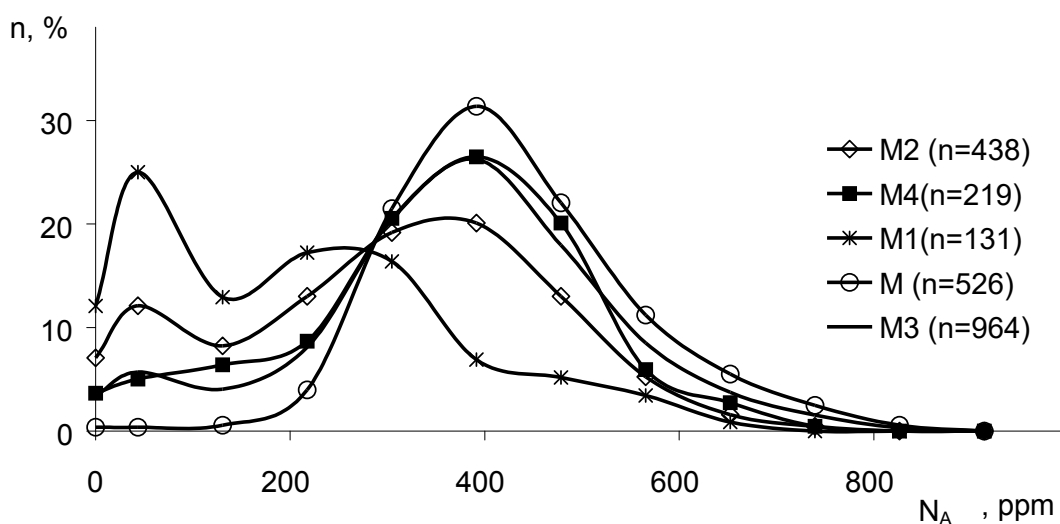


Рисунок 7.2 – Распределение концентраций азота N_A пяти независимых выборок из трубки Мир

В соответствии с распределением по концентрации A -дефектов, отмечается двухмодальное распределение дефектов $B1$ и $B2$. Кристаллы с высоким и пониженным содержанием азота различаются в большинстве случаев и по другим свойствам – внешней морфологии, набору центров фотолюминесценции, внутреннему строению, поэтому проведен анализ исследования кристаллов с N_A более 150 ppm. При отборе кристаллов с N_A более 150 ppm получается одномодальная по распределению всех исследуемых параметров выборка, которую можно характеризовать средними значениями параметров. Наименьший разброс значений между независимыми выборками из месторождения трубки Мир наблюдается для среднего значения V_{B2} и a_{B2} . На диаграмме Тэйлора разные выборки кимберлитовой трубки Мир занимают существенно отличающиеся положения, а выборки из кимберлитовых трубок Интернациональная и Ботубинская находятся в пределах вариации характеристик между независимыми выборками из трубки Мир. В таком представлении отличия выборок из этих месторождений слабоконтрастны (Рисунок 7.3).

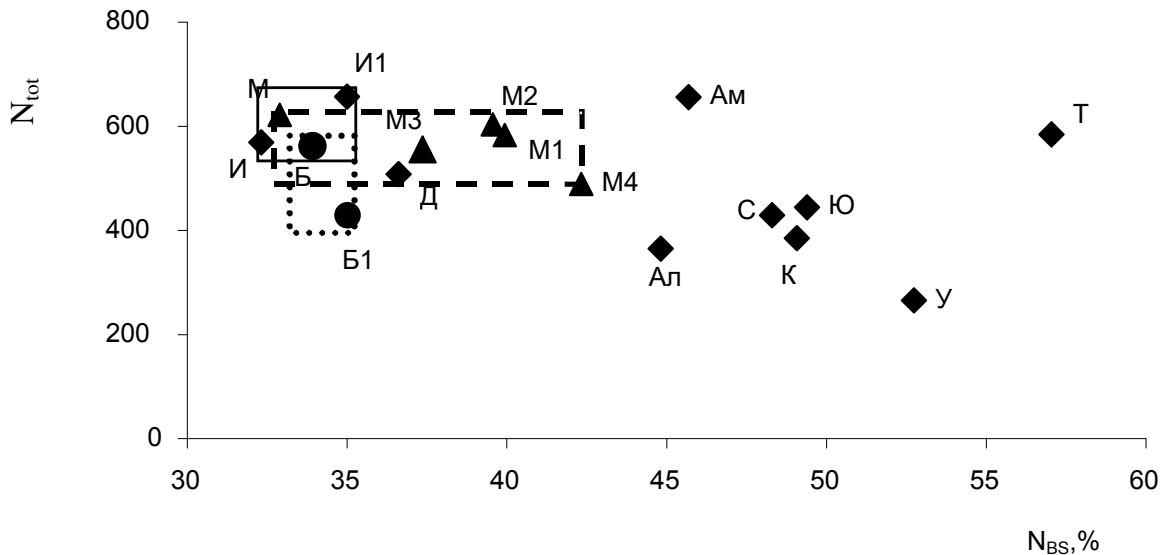


Рисунок 7.3 – Расположение выборок кристаллов алмаза кимберлитовых трубок Якутской алмазоносной провинции в координатах концентрация азота – степень агрегации. Выборки алмазов из кимберлитовых трубок: М-М4 – Мир (▲); Д - Дачная; И, И1 – Интернациональная; Ам - Амакинская; Б, Б1 – Ботуобинская (●); Т – Таежная; С - Сытыканская; Ал - Айхал; К – Комсомольская; У - Удачная; Ю – Юбилейная. Указаны диапазоны вариаций характеристик между выборками тр. Мир (- - -), Ботуобинская (••••), Интернациональная (—)

Следует отметить, что приведенное представление достаточно хорошо работает при сравнении алмаза из различных регионов – Африки, Бразилии или Якутии, но малоинформативно для сравнения кристаллов из близкорасположенных коренных месторождений при решении практических задач.

При сравнительном анализе выборок из различных месторождений обращает на себя внимание различный характер распределения по общей концентрации азота, что впервые было установлено Биленко и Коптилем (1979, 1982). Только трубки с преобладанием октаэдрических кристаллов – Мир и Интернациональная имеют близкое к нормальному распределение по N_{tot} . Трубки с разнообразием морфотипов алмаза имеют скорее логнормальный вид распределения N_{tot} , иногда почти равномерное распределение.

7.1.2 Параметры центров V_2 как характеристика для сравнения алмаза разных источников

В алмазе из близлежащих коренных месторождений ЯАП заметные отличия выявляются при использовании диаграммы типа « $a_{V_2} - V_{B_2}$ ». Для средних значений $\langle a_{V_2} \rangle$ и $\langle V_{B_2} \rangle$, отмечается наименьший разброс значений между независимыми выборками кимберлитовой трубки Мир. Распределение выборок из основных коренных месторождений приведены на рисунке 7.4.

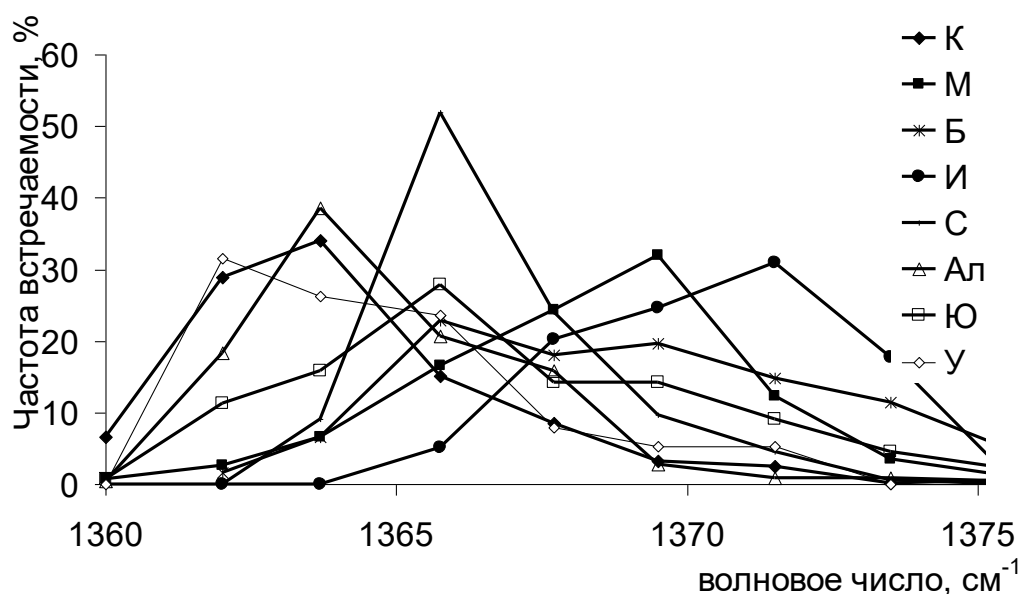


Рисунок 7.4 – Распределение выборок из различных коренных месторождений Якутской алмазоносной провинции по V_{B_2} . Выборки алмазов из кимберлитовых трубок: М– Мир; И – Интернациональная; Б – Ботуобинская; С - Сытыканская; Ал - Айхал; К – Комсомольская; У - Удачная; Ю – Юбилейная

Как видно из рисунка, распределения унимодальные, для каждой выборки от 60 до 85% процентов образцов располагаются в диапазоне ± 2 см⁻¹ от максимума распределения. Характер распределений меняется для месторождений различных алмазоносных районов: для кимберлитовых трубок Мир и Интернациональная максимум распределения располагается в коротковолновой области с затяжкой в длинноволновую. Для выборок месторождений Далдыно-

Алакитского района характер распределения обратный: максимум располагается в длинноволновой области с затяжкой в коротковолновую. И лишь у выборок из кимберлитовых трубок Сытыканская и Юбилейная наблюдаются симметричные распределения. Разброс $\langle V_{B2} \rangle$ и $\langle a_{B2} \rangle$ между независимыми выборками из кимберлитовой трубки Мир минимален по сравнению с другими параметрами, что позволяет использовать их для сравнения выборок из различных источников.

Результаты обработки всех полученных результатов в координатах « $a_{B2} - v_{B2}$ », приведенные на рисунке 7.5 показывают, что положение выборок из трубки Мир компактно, и значимо отличается от положения выборок из трубки Интернациональная. Две выборки из трубки Интернациональная очень близки между собой, две независимые выборки трубки Ботуобинская также отличаются незначительно, что свидетельствует об информативности и воспроизводимости полученных результатов. Существенная разница в положении выборок из трубки Мир от выборок из трубки Интернациональная свидетельствует о важном факте, что отличия между ними существуют, но слабо выражены при исследовании алмазов другими методами, в частности, при стандартном минераграфическом описании (Зинчук и др., 2003).

Расположение на диаграмме кристаллов из других кимберлитовых тел Мирнинского кимберлитового поля — трубок Дачная, Амакинская и Таежная приводит к следующим выводам: 1) алмаз кимберлитовой трубки Дачная весьма близок к алмазу трубки Мир, 2) алмаз кимберлитовых трубок Амакинская и Таежная существенно отличается не только от алмаза трубки Мир, но и Интернациональная. Данное разделение согласуется с различием по времени кимберлитового магматизма и морфологическим особенностям кристаллов (Зинчук и др., 2003). Выборки из кимберлитовой трубки Ботуобинская Накынского кимберлитового поля имеют существенно отличные от выборок из месторождений других полей характеристики.

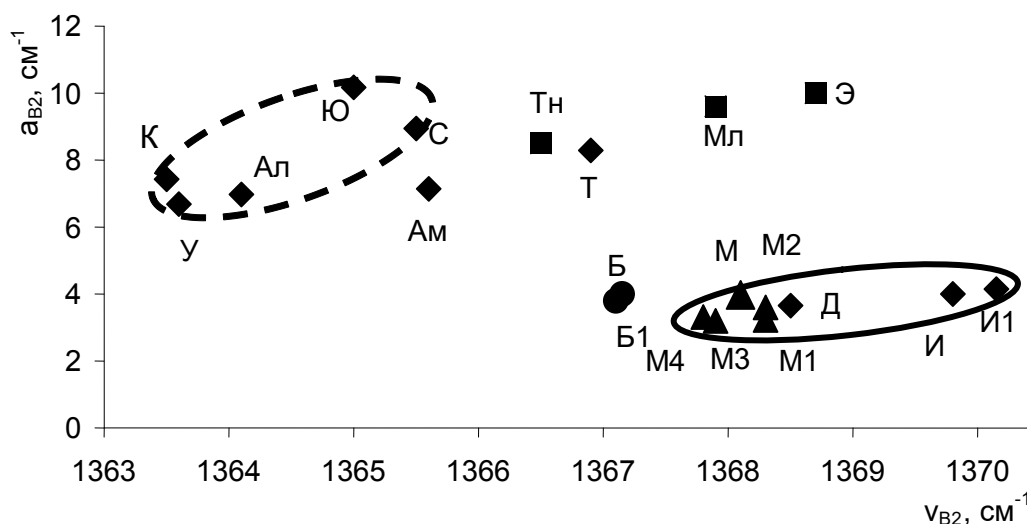


Рисунок 7.5 – Положение выборок из различных коренных месторождений и некоторых россыпей проявлений Якутской алмазоносной провинции в координатах α_{B2} — ν_{B2} . Выборки кристаллов из кимберлитовых трубок: М-М4 – Мир (▲); Д - Дачная; И, И1 – Интернациональная; Ам - Амакинская; Б, Б1 – Ботуобинская (●); Т – Таежная; С - Сытыканская; Ал - Айхал; К – Комсомольская; У - Удачная; Ю – Юбилейная; россыпи: (■) Э – басс. р. Эбелях, Тн – басс. р. Тюнг, Мл – басс. р. Молодо. Сплошная линия ограничивает выборки месторождений Мало-Ботуобинского района, пунктирная – Далдыно-Алакитского района

Выборки из коренных месторождений Алакит-Мархинского кимберлитового поля также занимают обособленное положение, разбиваясь на две группы — трубки Айхал, Комсомольская в одной и Сытыканская с Юбилейной в другой. К первой группе примыкает трубка Удачная Далдынского поля.

Характеристики центров $B2$ в кристаллах басс. рек Эбелях, Молодо, Тюнг существенно отличаются от кристаллов известных коренных месторождений и разнятся между собой, как это видно на рисунке 7.5. Примечательно, что алмаз р. Молодо и Эбелях характеризуется большим количеством округлых кристаллов «уральского» типа (Зинчук и др., 2003).

Как показано на рисунке 7.6, основные морфологические типы кристаллов из трубок Мир, Интернациональная, Ботуобинская, Нюрбинская, Заполярная не сильно различаются по среднему значению параметров полосы B_2 . Морфологические особенности на этой диаграмме приведены в соответствии с классификацией Аргунова (1996). Очевидно, морфологические отличия этого уровня являются вторичными по отношению к термической истории кристаллов. Кристаллы трубок одного поля – Ботуобинская и Нюрбинская, Интернациональная и Мир хорошо различаются.

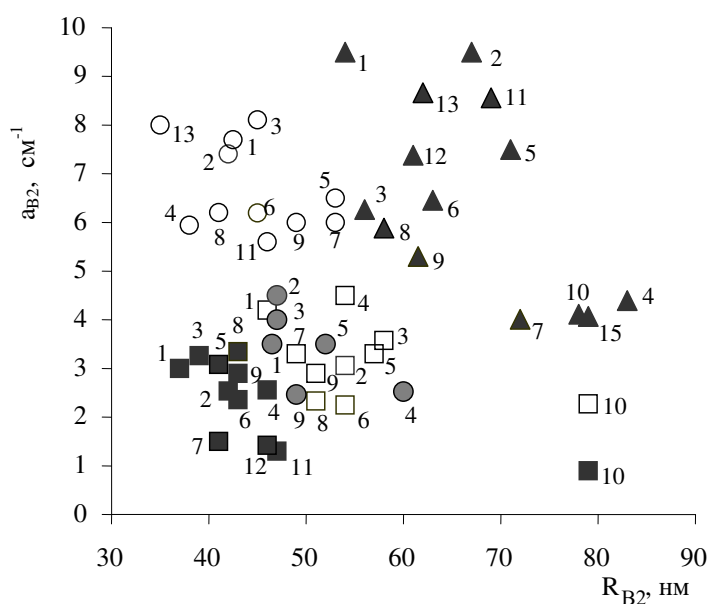


Рисунок 7.6 – Расположение выборок из некоторых коренных месторождений ЯАП в координатах a_{B_2} — R_{B_2} . с разделением по морфологическим особенностям кристаллов (Bogush, Vasilyev, 2008). □- Мир, ■- Интернациональная, ●- Ботуобинская, ○- Нюрбинская, ▲- Заполярная. Октаэдры плоскогранные - 1, с тригональными слоями – 2, со сноповидной штриховкой - 3, дитригональные с занозистой штриховкой - 4, полицентрические - 5, кристаллы переходной формы, со сноповидной штриховкой - 6, занозистой - 7, блочной скульптурой - 8, полицентрические - 9; ламинарные додекаэдрониды - 10, блочной скульптурой - 11; скрытослоистые додекаэдрониды - 12, с занозистой штриховкой - 12, блочной скульптурой - 14, шагренью и полосами пластической деформации – 15

На примере объектов Мало-Ботуобинского района (Рисунок 7.7) можно проследить близость параметров алмаза коренного месторождения и россыпей, определенно генетически связанных с известным коренным источником.

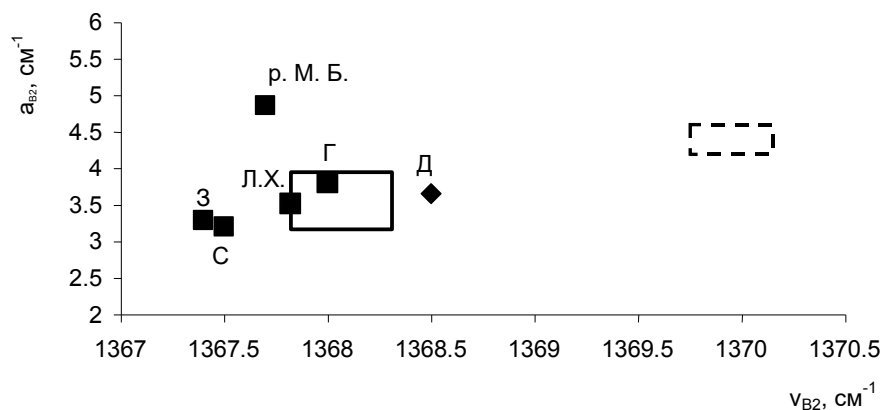


Рисунок 7.7 – Расположение выборок алмазов из россыпных и коренных месторождений Малоботуобинского района в координатах коэффициент поглощения — положение максимума полосы поглощения B_2 . Россыпи: З – Западная; С – Солур; Г - участок Горный; Л.Х. - лог Хабардина; р. М.Б. - аллювиальные отложения р. Малая Ботуобия, кимберлитовые трубки: Д - Дачная; приведены пределы изменения характеристик выборок трубки Мир (—) и Интернациональная (— — —)

Для россыпей лог Хабардина (россыпь прямого сноса) и Горная (террасовые отложения ниже тр. Мир по р. Ирелях) (Рисунок 7.8), усредненные значения параметров полосы поглощения B_2 не выходят за пределы вариаций характеристик выборок коренного месторождения (тр. Мир). При исследовании алмазов из древних россыпей, более удаленных от известных коренных источников — Солур, Западная, аллювиальных отложений р. Малая Ботуобия, выявляются отличия. Как видно на рисунке 7.7, выборки из россыпей Солур и Западная очень близки между собой и равноудалены от трубки Мир.

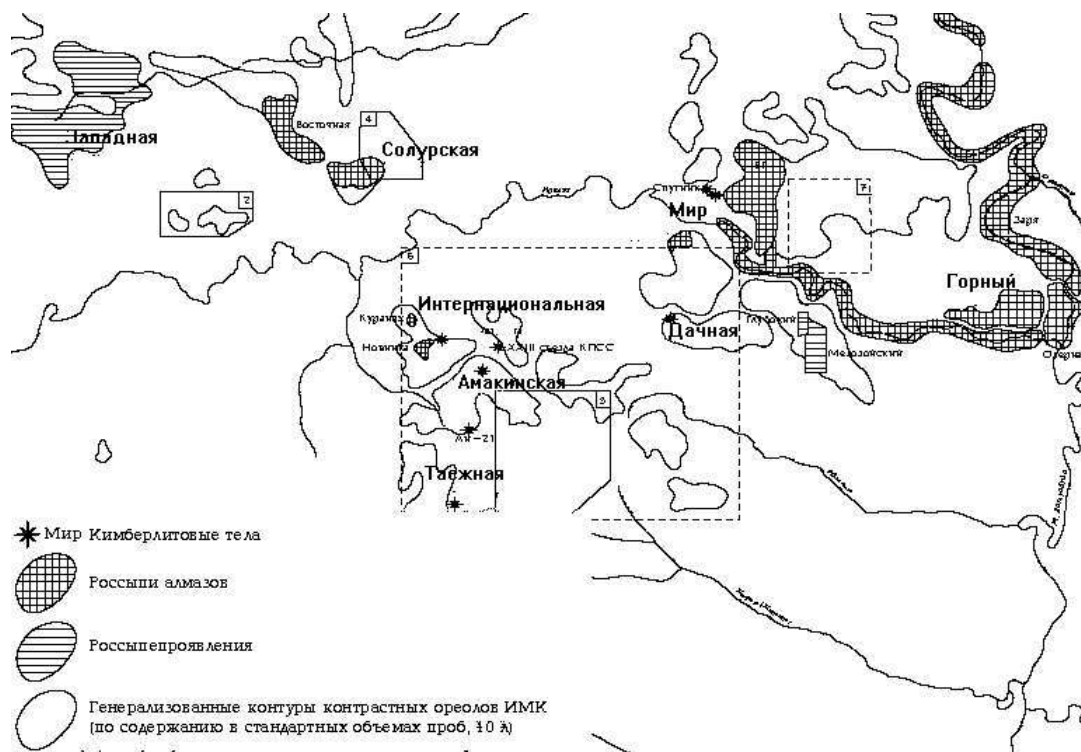


Рисунок 7.8 – Схема алмазоносных участков Мало-Ботуобинского района (Зинчук и др., 2003)

Этот факт позволяет предполагать либо влияние при формировании россыпей множества коренных источников, включая неизвестные, или изменение характеристик алмазов в эродированных частях кимберлитовых тел. В равной степени это относится к алмазам из аллювиальных отложений р. Малая Ботуобия, которые также имеют отличия по определяемым характеристикам от трубки Мир. При этом, расположение выборки р. Малая Ботуобия оказывается в стороне от выборок всех других исследованных объектов района. В частности, a_{B2} на 20 – 40% больше, чем в выборках трубки Мир. Вероятно, основным источником питания для ореолов рассеяния данного района является трубка Мир, однако регистрируемые отличия характеристик алмазов из россыпей Мало-Ботуобинского района позволяют предположить, что потенциал территории в отношении коренной алмазоносности не исчерпывается открытыми трубками.

Таким образом, характеристики центров $B2$ у алмаза из коренных источников различных кимберлитовых полей существенно отличаются. Для алмаза из коренных месторождений Мирнинского поля – кимберлитовых трубок Мир и Интернациональная выявляются существенные отличия. Единственное

исключение – трубки Дачная и Мир, кристаллы из которых по исследованным параметрам не отличаются. Следует учитывать, что большинство кристаллов имеют зонально-секториальное строение, поэтому их характеристики сильно изменяются по сечению кристаллов и исследование необработанных камней выявляет интегральные характеристики. При этом свойства как отдельных кристаллов в выборке, так и различных зон в одном кристалле могут существенно различаться.

Концентрация (a_{B2}) и размер (V_{B2}) дефектов $B2$ определяется начальной концентрацией азота, температурой и длительностью постростового отжига, они отражают типоморфизм алмаза из конкретного кимберлитового тела. Использование указанных параметров позволяет выявлять отличия алмаза не только из разных кимберлитовых полей, но в пределах одного поля и даже куста трубок, проводить типизацию месторождений и привязку рассыпных месторождений к коренным.

7.1.3 Некоторые статистические аспекты анализа результатов

При анализе распределений параметров, получаемых при исследовании методом ИК спектроскопии базовый – общая концентрация азота. Другие параметры производны от N_{tot} и термической истории кристаллов. Исследования структурного типоморфизма собственно и начинались с изучения распределения коллекций по N_{tot} (Биленко, 1979). Анализ результатов выявляет несколько общих особенностей – распределение выборок кристаллов по N_{tot} имеет близкий к Гауссову (нормальному) вид (Рисунок 7.9) только для некоторых месторождений – тр. Мир, Интернациональная, Дачная.

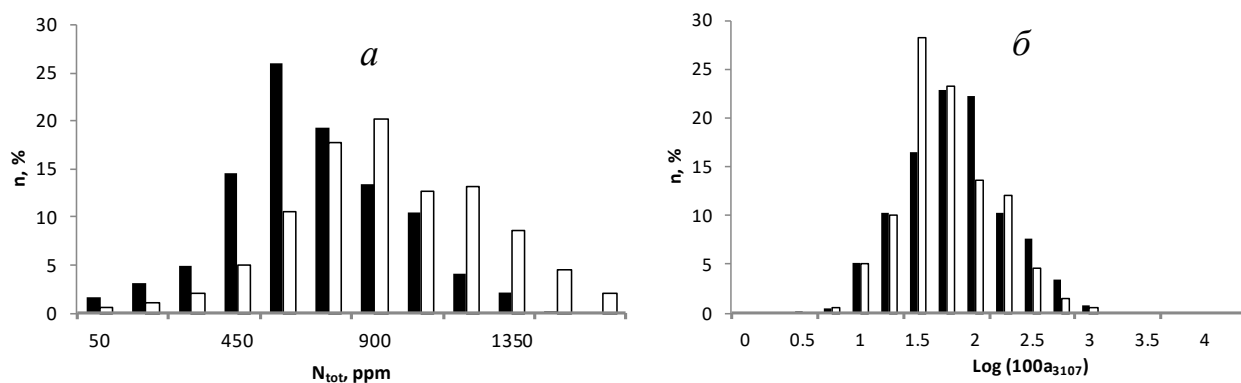


Рисунок 7.9 – Распределение кристаллов тр. Дачная (486 шт.) и тр. Интернациональная (199 шт.) по: N_{tot} (а) в линейных; a_{3107} (б) в полулогарифмических координатах

Алмаз этих месторождений отличается высокой долей октаэдрических кристаллов, а сами кимберлитовые тела – уникальной алмазонасностью. Близкий к нормальному вид распределения соответствует случайному разбросу фактора в одной системе, он описывает недетерминированные процессы. Применительно к рассматриваемому случаю, такой вид распределения является индикатором однородности ее кристаллов по условиям образования. В этой же группе кристаллов, распределение a_{3107} имеет логнормальный характер. Мультипликативная природа логнормального распределения согласуется со сложной моделью дефекта N_3VH : его концентрация зависит от содержания водорода, азота, от температуры и длительности естественного отжига.

У некоторых месторождений характер распределения N_{tot} логнормальный, как показано на примере трубок Удачная и Заполярная на рисунке 7.10. И в этом случае распределение по a_{3107} также имеет логнормальный характер, но его параметры другие. Большинство месторождений имеют сложный вид распределения по концентрации азота (часто интерпретируемый как «бимодальный»), связанный с многоэтапностью и дискретностью алмазообразования. На каждом этапе кристаллогенезиса образовывались кристаллы со своим диапазоном примесного состава, на кристаллы нарастали новые слои, происходил их отжиг разной длительности и в разных температурных диапазонах.

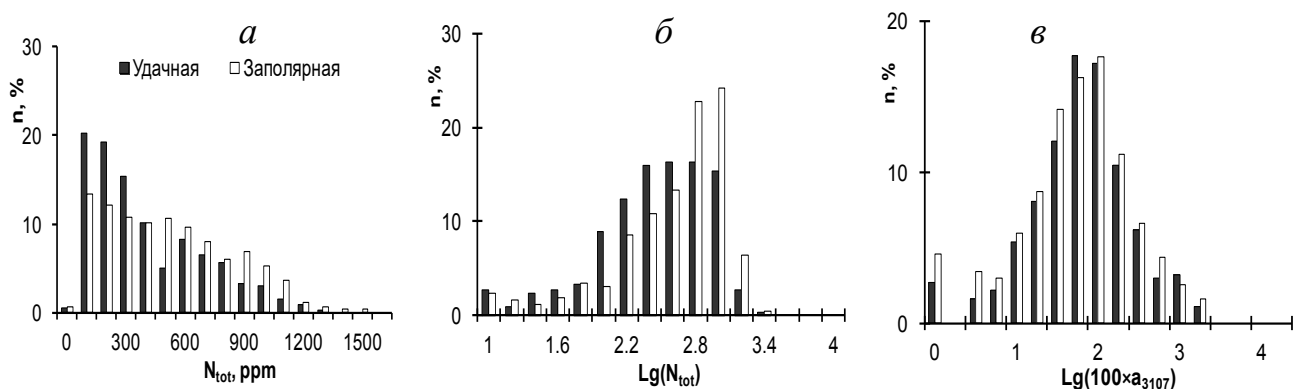


Рисунок 7.10 – Распределение кристаллов тр. Удачная (337 шт.) и тр. Заполярная (420 шт.): по N_{tot} в линейных (а) и полулогарифмических (б) координатах; a_{3107} в полулогарифмических координатах (в)

В итоге большинство кристаллов имеют явную зональность и сложную термическую историю, а в каждом месторождении есть кристаллы различных морфологических типов и физических разновидностей. Однако такое разнообразие характеристик как в объеме отдельных кристаллов, так и в пределах выборки не перечеркивает возможность выделения относительно однородных групп, или популяций (по Хачатрян, 2016; Реутский, 2017), но несомненно усложняет задачу и требует индивидуального подхода при решении разных задач.

7.2 Алмаз месторождения им. М.В. Ломоносова

Кристаллы алмаза месторождения имени М.В. Ломоносова в Архангельской области сильно отличаются от продукции других коренных месторождений России и Мира (Кудрявцева и др., 2005; Гаранин и др., 2018). В этом месторождении до 15 % кристаллов кубического габитуса и производных от кубоида форм растворения. Среди таких кристаллов большинство имеют желтый цвет за счет C -дефектов (Палажченко и др., 2008; Хачатрян и др., 2008), примеры таких камней приведены на рисунке 7.11. Появившиеся в последнее десятилетие исследования желтых кристаллов с C -дефектами (Fritsch et al., 2007; Hainschwang

et al., 2012, 2013) в значительной степени стимулированы появлением на рынке алмаза из Архангельских месторождений.



Рисунок 7.11 – Кристаллы желтого и коричневого цвета из тр. Карпинского

В целом алмаз месторождения им. Ломоносова очень разнообразен по морфологии и окраске кристаллов. Встречаются как плоскогранные октаэдры, кубоиды, так и весь морфологический ряд, образующийся при растворении кристаллов. В этом месторождении обнаруживается широкий диапазон фантазийных цветов (Рисунок 7.12)

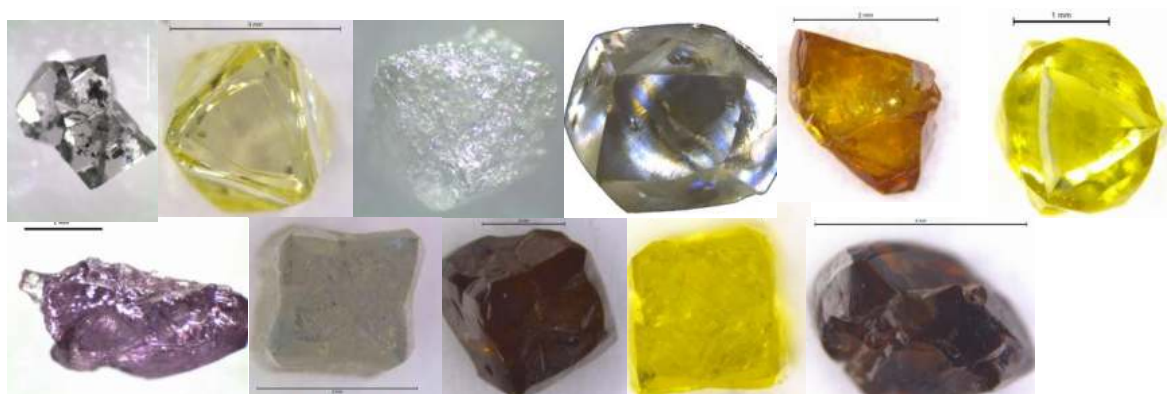


Рисунок 7.12 – Морфологическое и цветовое разнообразие алмаза месторождения им. М.В. Ломоносова

Ниже представлены результаты комплексного изучения спектроскопических характеристик 153 кристаллов размером 3 – 5 мм из промышленной добычи кимберлитовых трубок Архангельская и Карпинского-I месторождения имени М.В. Ломоносова. Кристаллы коллекции по морфологическим особенностям разделяются на три группы: I – октаэдры и октаэдрониды, уплощенные тригонтриоктаэдрониды (43 кристалла); II – додекаэдрониды «уральского» типа (77 кристалла), III – кубониды и тетрагексаэдрониды (33 кристалла).

По общей концентрации азота (Рисунок 7.13 а) три группы отличаются незначительно, основное отличие заключается в N_{BS} . Две трети кристаллов первой группы располагаются в диапазоне T_M 1350-1400К, а треть – в диапазоне 1400-1450 К. Половина кристаллов второй группы имеет T_M ниже 1350 К. В третьей группе более 90 % кристаллов имеют T_M ниже 1350 К. Распределение кристаллов по коэффициенту поглощения a_{3017} имеет логнормальный характер (Рисунок 7.13 б). В кристаллах второй группы a_{3017} систематически выше, что обусловлено повышенным содержанием водородсодержащего центра в пирамидах $\langle 100 \rangle$ (Howell et al., 2013₂).

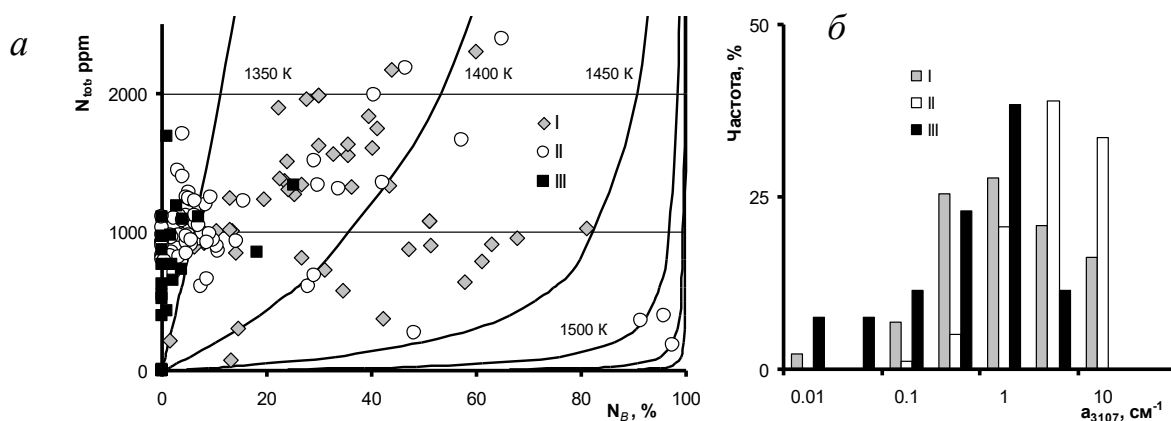


Рисунок 7.13 – Распределение кристаллов I, II и III групп: а) по концентрации азота в форме А и В-дефектов, изотермы рассчитаны для длительности отжига 3Ga; б) по коэффициенту a_{3017} в полулогарифмических координатах

Группа I включает кристаллы с N_{BS} выше 15 % (Рисунок 7.13 *а*), в спектрах ИК поглощения регистрируется полоса *B2*, это кристаллы типа IaAB по физической классификации (Dishler, 2012). В спектрах ФЛ большинства кристаллов этой группы при УФ возбуждении доминирует наиболее изученная система *N3*. В спектрах их ФЛ отмечаются системы *H3*, *H4*, системы радиационной природы *GR1*, 638 нм, 575 нм. Люминесценция таких кристаллов исследована наиболее полно, потому что они преобладают во всех промышленных месторождениях. Иногда регистрируются системы *S1* (503,4, 510, 523, 530, 536, 548, 562, 580 нм), *S2* (470, 477, 489 нм), *S3* (497 нм) (Dishler, 2012), приуроченные, по-видимому, к пирамидам роста $\langle 100 \rangle$ в центральной части таких индивидов. В кристаллах этой группы также регистрируются линии 693, 700, 787 нм, но их интенсивность невысокая. В ФЛ ближнего ИК диапазона у трети кристаллов этой группы регистрируются полосы 933 и 912 нм. В спектрах трети кристаллов регистрируется полоса 926 нм. В кристаллах этой группы часто регистрируются линии 693, 700, 787 нм, но их интенсивность невысокая (Рисунок 7.14 *б*). В одном сером кристалле октаэдрического габитуса обнаружены дублет 883/885 нм, линии 800, 870, 930 нм. Интенсивность дублета в пять раз выше I_{KR} . В спектре ФЛ при $\lambda_{в}$ 488 нм регистрируются линии *H3*, *3H*, 575, 590, и широкая полоса с максимумом около 690 нм и локальными максимумами через 0,031 эВ, отмеченная ранее в спектрах низкотемпературных кристаллов (Titkov et al., 2015).

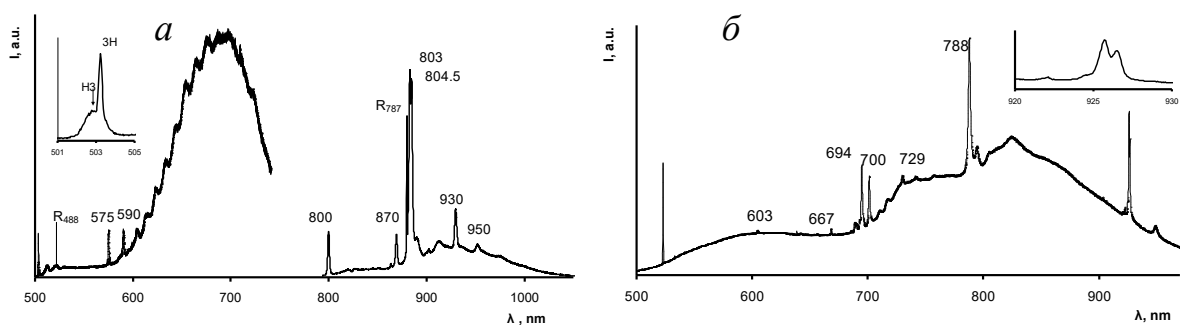


Рисунок 7.14 – Спектры ФЛ при 77 К при возбуждении 488 и 787 нм: *а*) кристалла 4К-14-8, на вставке показан участок спектра с линиями *H3* и *3H*; *б*) кристалла 3А21-1, на вставке показан участок спектра с линией 926 нм

Группа II включает бесцветные или желтые додекаэдрониды – тетрагексаэдрониды. Большая часть (80%) кристаллов этой группы содержит азот преимущественно в форме *A*-дефектов, N_{BS} менее 15 % (Рисунок 7.13 *a*). Меньшая часть (20%) кристаллов имеет N_{BS} в диапазоне 20-97%, от кристаллов первой группы их отличает только сильное растворение. В спектрах ИК поглощения алмазов типа IaA совместно с известными полосами дефекта N_3VN : 1405, 2786, 3107, 3237, 4496 cm^{-1} , иногда регистрируется набор полос с максимумами 3050, 3144, 3154, 3189, 3311 cm^{-1} . Эти полосы регистрируются в спектрах желтых индивидов с низкой концентрацией *C*-дефектов, и в бесцветных типа IaA. В спектрах образцов типа Ib эти полосы отсутствуют. При УФ возбуждении у 40 % кристаллов доминирует в спектре система *N3*, у 60% – широкая полоса с максимумом 520 нм системы *S1*. В ФЛ алмазов этой группы с УФ возбуждением при комнатной температуре регистрируются системы *N3*, *S1*, *H3*, 582 нм со спутниками 605 и 626 нм, линии 656, 787, 793 нм. При 77 К в спектрах регистрируются системы *S1*, *S2*, *S3*, 787, часто линии 582 и 656 нм. При λ_b 787 нм в спектрах ФЛ алмазов типа IaA регистрируются сателлиты линии 787 нм с максимумами 804 и 826 нм. В спектрах кристаллов этой группы отмечаются линии 814, 903, 926, 948 нм, редко *H2*. При λ_b 488 нм часто регистрируются полосы с максимумами 527,5, 603,5, 612, 667, 687,5, 689, 694, 700, 729, 787 нм. Среди кристаллов этой группы встречаются индивиды с дисковыми скульптурами травления. На рисунке 7.15 приведен пример кристалла с дисковыми скульптурами. На этом кристалле диски расположены случайным образом на одном участке спайного скола, на основных, типичных поверхностях растворения (Рисунок 7.15 *b*). Крупные диски плоскодонные, диски диаметром менее 10 мкм выклиниваются в глубине, в пределе переходят в тригональные впадины (Рисунок 7.15 *c*). Борты дисков асимметричные, с параллельной штриховкой, углы наклона от 15 до 40-45 град. Штриховка на стенках дисков параллельна поверхностной тригональной микроштриховке (Рисунок 7.15 *e*). Отдельные ямки травления иногда перекрываются ямками большего или меньшего диаметра со сглаживанием ранних бортов. Нередки примеры наложения ямок одинакового

диаметра с незначительным смещением. Диски могут быть первичны по отношению к примыкающим поверхностям травления, когда часть борта и дна ямки уничтожены, а могут быть вторичны, когда борт ямки располагается на прилежащих поверхностях.

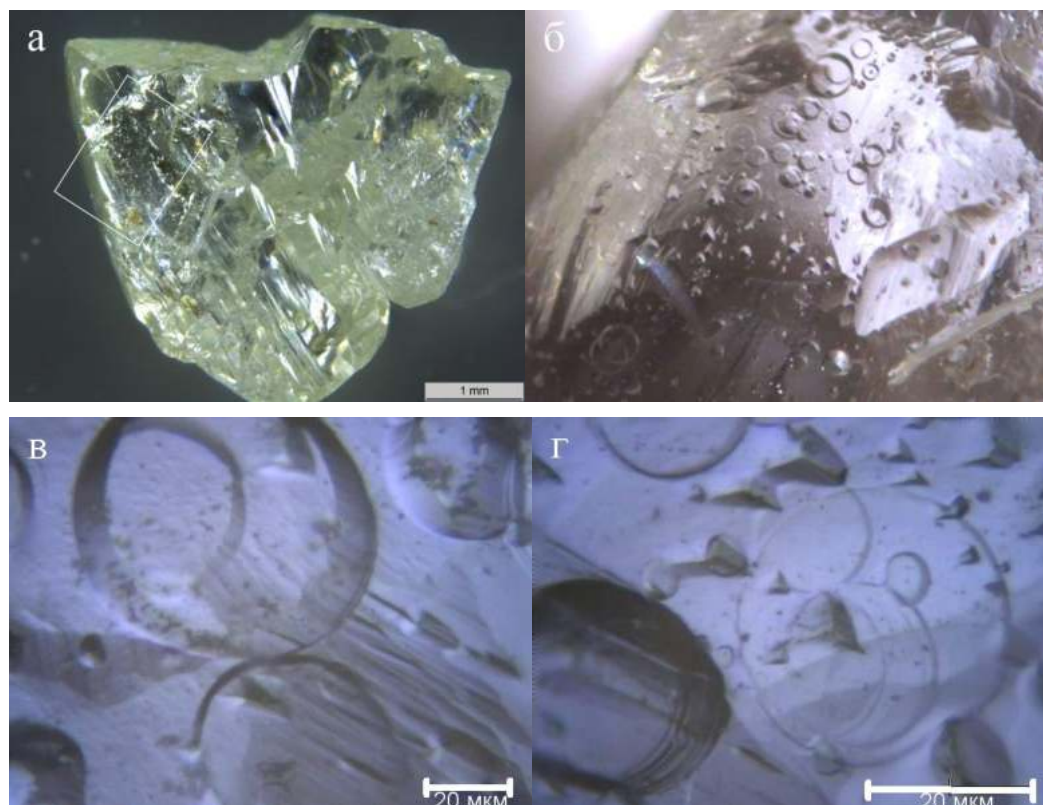


Рисунок 7.15 – Фотография в отраженном свете кристалла алмаза тр. Архангельская: общий вид (а), выделена область (б); б) поверхность с отрицательными дисковыми скульптурами; в, г) – примеры взаимоотношения скульптур и поверхностей травления

Рельеф вторичных по отношению к ямкам поверхностей идентичен рельефу бортов, рельеф первичной поверхности отличается большим размером ступенек. Большое отношение глубины к диаметру выклинивающихся ямок указывает на эффективность массопереноса в агрессивной фазе.

Группа III включает кубоиды, тетрагексаэдрониды, в том числе переходные к додекаэдроидам формы, скелетные кубоиды. По физической классификации это кристаллы типа Ib, IaA+Ib и IaA; N_{AS} изменяется от нуля до 100 %. В кристаллах Ib концентрация N_C достигает 600 ppm. В спектрах поглощения кристаллов типа

IaA и IaA+Ib часто проявляются также системы поглощения с набором узких полос: 1406, 1430, 1447, 1456, 1465, 1387, 1503, 1550, 1564, 1575 cm^{-1} .

Спектры ФЛ кристаллов группы III наиболее разнообразны (Рисунок 7.16 а–е). При $\lambda_{\text{в}}$ 488 нм регистрируются системы H3, 3H, 525, 575, 582 и 587, 612, 624,3, 638 (NV⁻), 689, 697, 705, 787 нм, 926, H2 и много слабых полос, описанных ранее (Hainschwang et al., 2006, Зудина и др., 2013). При $\lambda_{\text{в}}$ 787 нм в спектрах ФЛ алмазов этого типа отмечается полоса 904 нм, которая может быть на два порядка интенсивнее линии КР (Рисунок 7.15 а, б).

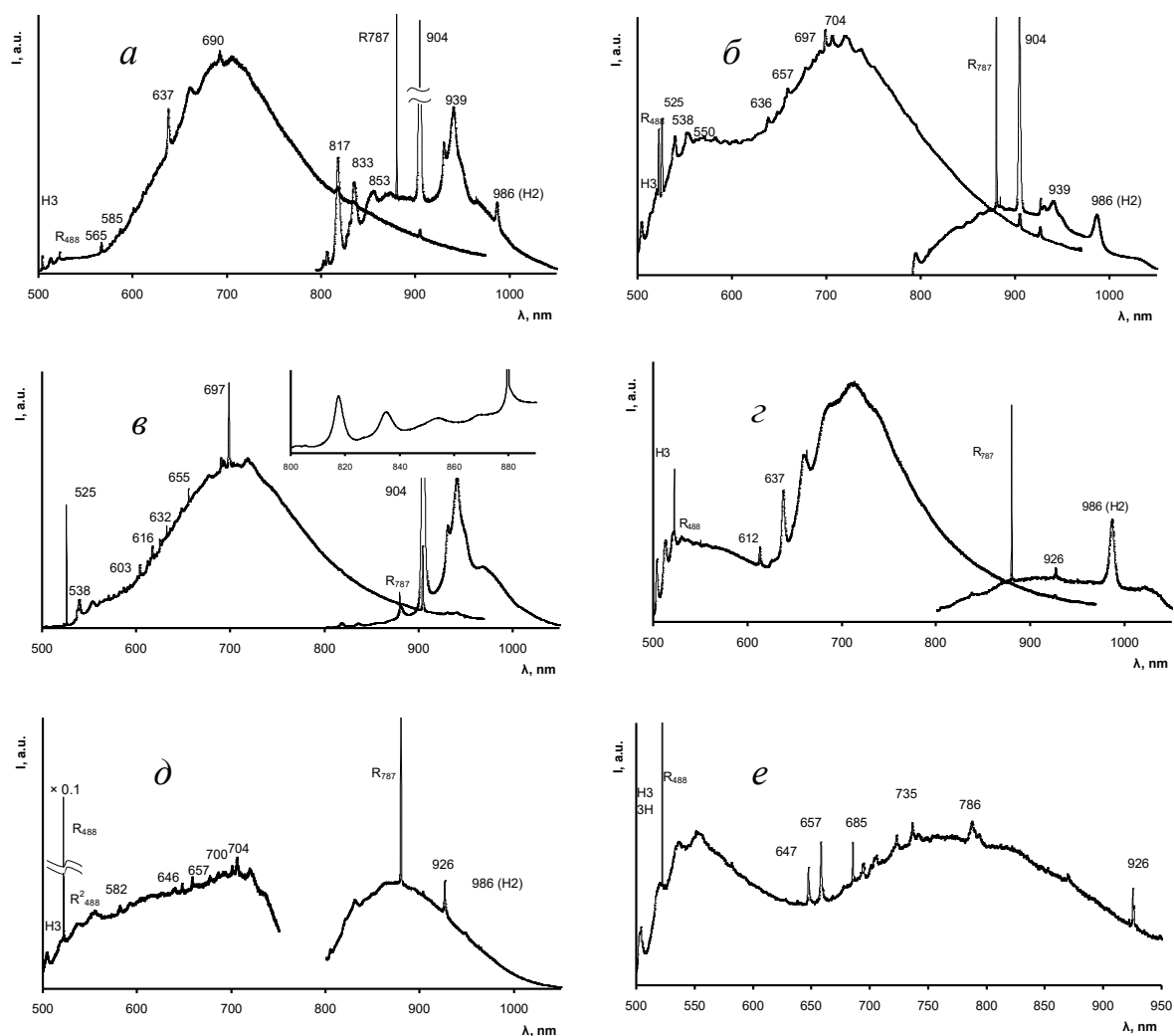


Рисунок 7.16 – Спектр ФЛ кристаллов III группы тр. Архангельская при возбуждении 488 и 785 нм (77 К): а) 4К-14-24; б) 4К-6-7; в) 4К-1-1, на вставке приведен увеличенный фрагмент с системой при 817 нм; г) 4К-6-3; д) 4К-6-7, R² – КР второго порядка; е) 4К-6-8

По-видимому, эта полоса соответствует линии 905 нм, описанной ранее в спектрах поглощения желтых кристаллов (Hainschwang et al., 2006). Некоторые особенности люминесценции не описаны в наиболее полных обзорах. В ФЛ этих кристаллов выявлена (Рисунок 7.16 *a, в*) система с бесфононной линией 817 нм и повторениями при 833 и 853 нм (сдвиг 0,035 эВ).

В спектрах многих кристаллов этой группы регистрируется система 638 (NV⁻) нм, которая может определять вид спектра, и система *H2* (Рисунок 7.16 *z, д*). В спектрах большинства кристаллов помимо широких полос регистрируются узкие линии 647, 657, 685, 736 нм (Рисунок 7.16 *e*). Линии 883 и 884,5 нм Ni-содержащего дефекта зарегистрированы в спектре одного кристалла этой группы.

Проведенное разделение кристаллов на три группы позволило связать выявляемые характеристики с доминирующим механизмом роста. Кристаллы группы I, включающей октаэдры и октаэдрониды, росли по тангенциальному механизму граней {111}, по крайней мере, в основной части объема. Кристаллы группы III являются преимущественно результатом роста пирамид <100> по нормальному механизму, или совместного роста пирамид <100> и <111>. Додекаэдрониды «уральского» типа, как предельная форма растворения (Khokhryakov et al., 2007), могут в генетическом отношении быть производными как от I, так и от III группы. Проведенное разделение в значительной мере условно, так как не изучалась анатомия кристаллов: не учитывались случаи дискретного роста, смены механизмов роста, зональности и т.п. Несмотря на указанную ограниченность, разделение на три группы позволило установить связь морфологических особенностей кристаллов с природой окраски, набором и концентрацией азотных дефектов и люминесцентными характеристиками.

Около 3 % исследованных кристаллов имеют очень слабую люминесценцию: при $\lambda_{\text{в}}$ 488 нм и 785 нм интенсивность ФЛ ниже комбинационного рассеяния (КР) второго порядка. Спектры некоторых кристаллов содержат полосы и системы люминесценции, описание которых не приводится в наиболее полных обзорах (Zaitsev, 2001; Dishler, 2012), они не

наблюдались ранее при исследовании аналогичных кристаллов (Hainschwang et al., 2006; Зудина и др., 2013; Titkov et al., 2015).

Анализ статистического распределения по группам наиболее часто регистрируемых в спектрах ФЛ систем приведен в таблице 7.2.

Таблица 7.2 – Частота встречаемости систем люминесценции в выделенных группах

Группа	Система люминесценции								
	*N3	*S1	*S2 (489нм)	N3	**693 нм	**700/ 787 нм	**926 нм	**933 нм	**H2
Регистрируется / доминирует, %									
I	100/97	25/3	30	2	23	58	5	7	2
II	68/40	76/60	23	30	80	93	85	8	3
III	31/3	60/35	2	28	20	20	60	3	12

*При 300 К, ** при 77 К

Три выделенные группы перекрываются по морфологии кристаллов, набору азотных дефектов и особенностям люминесценции. Это перекрытие обусловлено как очевидным отсутствием четких границ в любой – минералогической, морфологической или физической классификации, так и сложной зональностью отдельных кристаллов (Палажченко и др., 2008; Хачатрян и др., 2008; Криулина и др., 2008). Доля кристаллов из разных групп с пересекающимися характеристиками составляет около 20 %. Примерами переходных случаев могут быть: бесцветные тетрагексаэдрониды и кубы, октаэдры с долей азота в форме В-дефектов менее 15 %, желтые кубониды и тетрагексаэдрониды с системой N3 в спектрах ФЛ. Кристаллы второй группы имеют как низкую, так и максимальную модельную температуру. Вариации характеристик додекаэдрических кристаллов второй группы указывают на вторичную природу морфологических отличий, вызванных растворением первично разных по термической истории кристаллов алмаза. Кристаллы первой группы отличаются высокой модельной температурой и низкой степенью растворения. У кристаллов второй группы модельная температура ниже, но выше степень растворения. Их распределение по концентрации водорода не соответствует простой комбинации первой и третьей

групп. Часть кристаллов этой группы, по степени трансформации азотных дефектов, идентична кристаллам группы I, но больше половины имеют значение N_{BS} 5 – 15 %. Эти параметры указывают на генетическую обособленность кристаллов второй группы. Если бы растворение происходило после консолидации пород, содержащих с кристаллы с разной термической историей, то мы не смогли бы выявить между такими алмазами значительных морфологических отличий. Таким образом, эти группы соответствуют разным условиям роста и имеют признаки отличной постростовой истории. Соответственно, эти группы: а) происходят из различных по своим параметрам алмазогенерирующих систем; б) отличаются своей постростовой историей. Исследования ксенолитов и граната (Shukina et al., 2016; 2019) трубки им. Гриба показали многостадийные метасоматические изменения, что также предполагает несколько этапов алмазообразования в этом регионе. На основании имеющихся данных невозможно заключить, на какой стадии произошло объединение кристаллов с различной ростовой и термической историей групп. Для решения этого вопроса необходимо провести сравнительное изучение включений в кристаллах выделенных групп.

Кристаллы алмаза месторождения им. М.В. Ломоносова ААП по особенностям морфологии, термической истории и ФЛ, разделяются на три группы. Первая группа состоит из кристаллов с высокой модельной температурой, в основной массе октаэдрического габитуса, с незначительными признаками растворения. Кристаллы второй группы – додекаэдрониды с низкой модельной температурой и высокой степенью растворения. Третья группа включает низкотемпературные кристаллы с С-дефектами, это кубоиды, в том числе скелетные, часто без следов растворения. Эти кубоиды имеют разнообразный набор систем ФЛ. Отличия в термической истории и степени растворения в разных по морфологии кристаллах указывают на полигенность алмаза в кимберлитовых трубках месторождении имени М.В. Ломоносова. Выявлены не наблюдавшиеся ранее люминесцентные особенности

низкотемпературных кристаллов кубического габитуса, и кристаллов с признаками пластической деформации.

7.3 Алмаз Западного Приуралья

В Западном Приуралье существует два типа источников алмаза: современные аллювиальные россыпи и месторождения флюидно-эксплозивного типа (Остроумов и др., 1996; Рыбальченко и др., 1997; Лукьянова и др., 1997, 2000). Месторождения флюидно-эксплозивного типа рассматриваются как новый тип коренных алмазоносных объектов (Лукьянова и др., 2011; Рыбальченко и др., 2011). Поэтому сравнение алмаза из таких месторождений с алмазом из аллювиальных россыпей может дать дополнительную аргументацию для той или иной модели (Жуков, 2001). Внутреннее строение кристаллов Урала изучалось в работах (Смирнова, 1995; Захарченко, и др., 2006). Особенности набора ДКС методом ИКС в алмазе Урала изучались в работах (Хачатрян и др., 2004; Нефедов, 2012, Fedorova et al., 2013), но комплексные структурно-минералогические исследования и сравнение представительных коллекций алмазов из этих источников методами ИКС и ФЛ не проводились. Состав включений в алмазе Урала соответствует классическим кимберлитовым месторождениям (Соболев и др., 1971; Laiginhas, 2008; Sobolev et al., 2019). Ниже изложены результаты изучения алмаза из современных аллювиальных отложений Красновишерского района (АР), отложений бассейнов рек Вижай, Щугор, Усьва, из месторождения «Рассольнинская депрессия» (РД) и россыпи Ичетью Среднего Тимана. Расположение исследованных объектов Западного Приуралья приведено на рисунке 7.17. Алмаз россыпи Ичетью изучался в работах (Посухова, 2007; Хачатрян и др., 2009; Ракин, 2013; Исаенко, 2016), но особенности анатомии этих кристаллов не выявлялись.

Как было установлено ранее А. А. Кухаренко (1955), среди алмазов Урала около 65 % округлых кристаллов «уральского (бразильского)» типа.

Октаэдрические кристаллы находятся в подчиненном количестве. В исследованной коллекции АР отмечено 12 % кристаллов с четырехугольными углублениями.

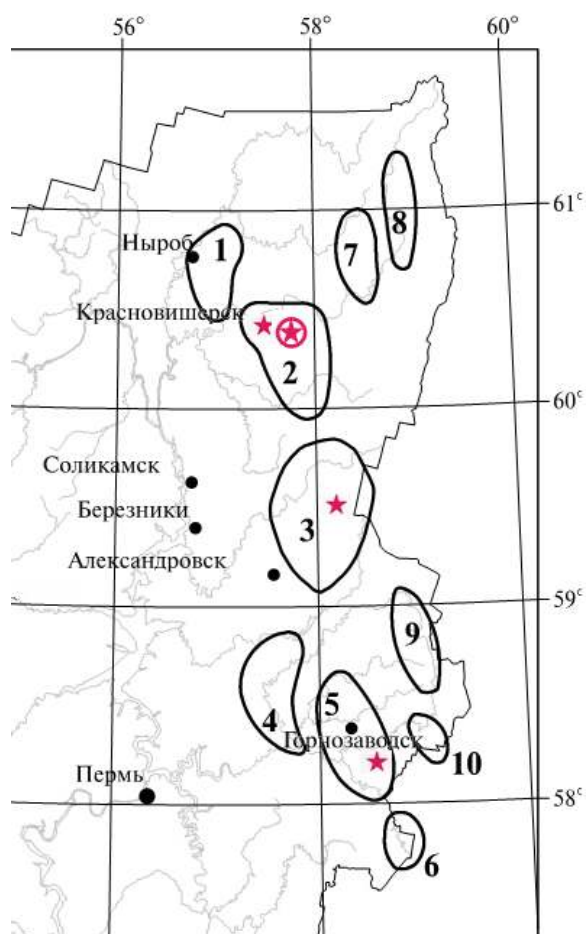


Рисунок 7.17 – Схема расположения проанализированных в работе коллекций Западного Приуралья в границах Пермского края: ⊕ - месторождение «Рассольнинская депрессия»; ★ отдельные алмазопоявления. Границы рудных районов (—) (Лукьянова и др., 2011): 1 – Ныробский, 2 – Вишерский, 3 – Яйвинский, 4 – Нижнеустьвинский, 5 – Горнозаводский, 6 – Чусовской, 7 – Березовский, 8 - Велсовский, 9 – Койвинский, 10 – Бисерский

Образцы из Горнозаводского района по морфологическим особенностям близки к ним. В коллекции АР отмечено 35 кристаллов с признаками октаэдрического огранения. Среди них 5 плоскогранных кристаллов, встречаются сростки, большинство (21 шт.) – это полицентрические октаэдры с

грубоступенчатым строением граней. По степени растворения кристаллы заполняют весь ряд от плоскогранного октаэдра к октаэдроиду, и далее к додекаэдроидам с реликтами граней октаэдра. Также встречаются псевдогемиморфные кристаллы. На поверхности додекаэдроидов из коллекции АР отмечаются: леденцовая, черепитчатая, дисковая скульптура, четырехугольные и треугольные фигуры травления, каналы травления. Леденцовая скульптура встречается часто и хорошо проявлена (Рисунок 7.17 *а*). Встречаются положительные и отрицательные дисковые скульптуры (Рисунки 7.17, 7.18).



Рисунок 7.17 – Особенности додекаэдроидов коллекции АР: *а*) леденцовая скульптура; *б*) черепитчатая скульптура; *в*) дисковая (Клепиков, 2020₁)

На поверхности часто присутствуют треугольные фигуры травления (Рисунок 7.18 *б*), линии скольжения, а на растворенных поверхностях – каплевидные бугорки, сноповидная штриховка.

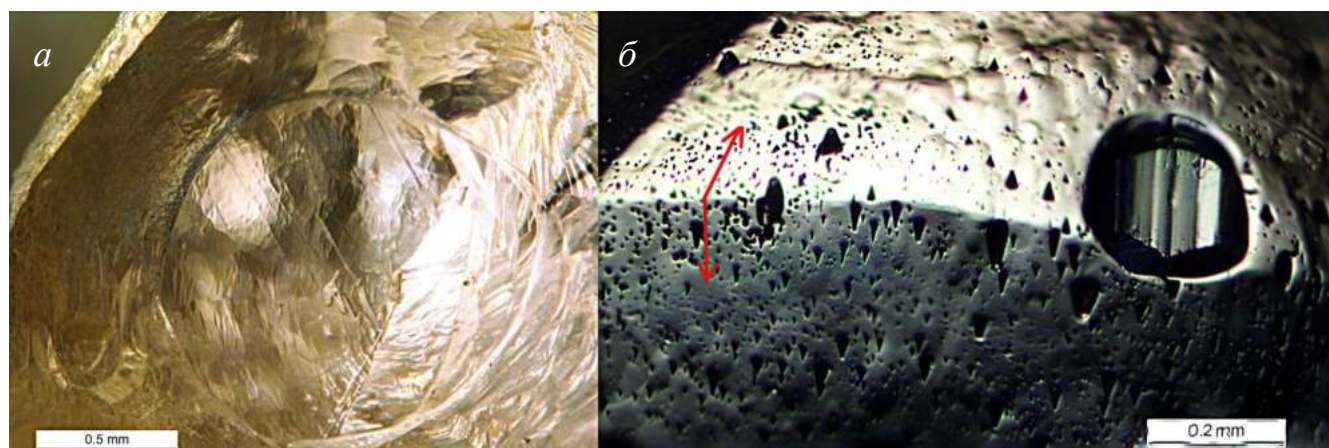


Рисунок 7.18 – Фрагменты поверхности кристаллов с дисковой скульптурой: *а*) положительная, *б*) отрицательная, стрелками показано ориентация треугольных фигур по сторонам гранного шва (Клепиков, 2020₁)

Безазотные кристаллы составляют отдельную малочисленную морфологическую группу с полицентрическим строением граней. На их поверхности есть тетрагональные, разнонаправленные тригональные и гексагональные ямки травления (Рисунок 7.19).

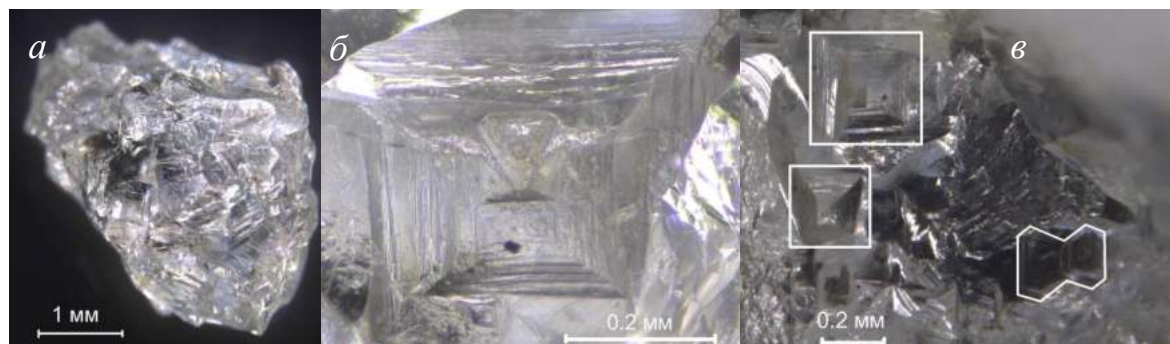


Рисунок 7.19 – Изображения безазотного кристалла 614-66: *а)* общий вид; *б)* фрагмент поверхности с тригональной фигурой на стенке тетрагональной ямки; *в)* фрагменты поверхности с тетрагональными, гексагональными, разнонаправленными тригональными ямками (обведены контуры)

В выборке АР один кристалл IV разновидности - темно-зеленый непрозрачный индивид с шероховатой поверхностью. Обнаружен один балласоподобный алмаз (Рисунок 7.20), его анатомия показана на рисунке 4.8. В общем случае кристаллы IV разновидности имеют комбинационную форму, переходящую в кубооктаэдр.

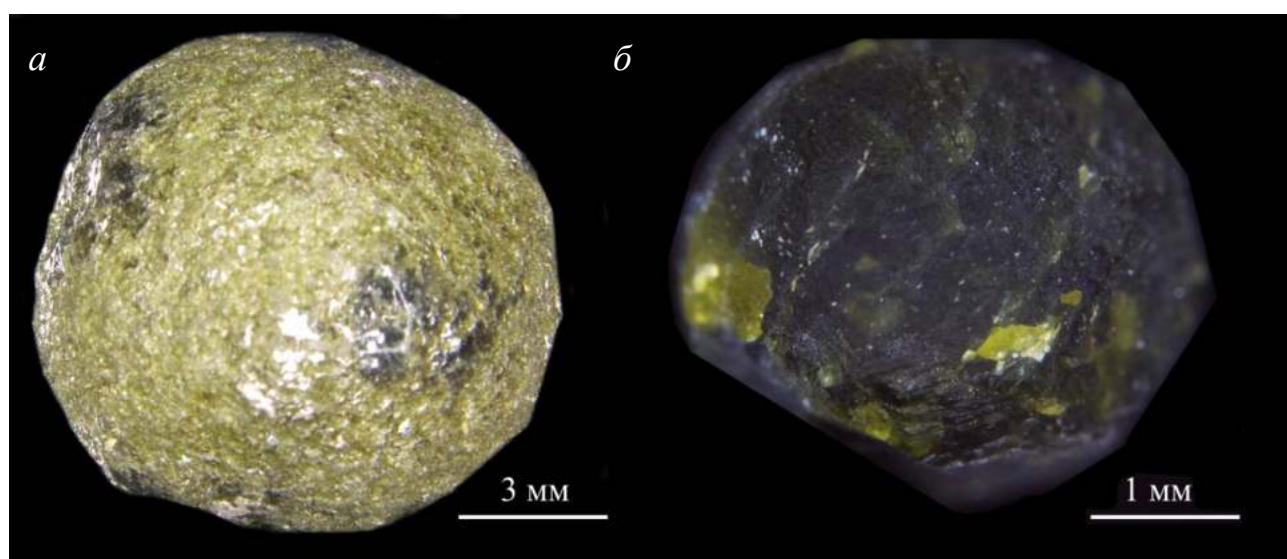


Рисунок 7.20 – Кристаллы из россыпей Красновишерского района: балласоподобный (*а)* и IV разновидности Орлова (*б)*) (Клепиков, 2020₁)

В коллекции РД доля округлых кристаллов достигает 84 %, содержание октаэдров и октаэдроидов около 9 %, обнаружен один кристалл с реликтами граней куба, что соответствует результатам описания этой коллекции В.И. Коптилем (Зинчук и др., 2003) и Г.И. Шафрановским (2001) и согласуется с данными О.В. Коротченковой (2012). В целом, кристаллы этой коллекции преимущественно бесцветные, однородные по морфологии, среди них нет такого разнообразия форм и разновидностей, как в коллекции АР. На поверхности проявлены признаки травления и растворения – каналы, тригональные впадины, коррозионная скульптура. На алмазах РД не обнаружены выкрашивание ребер и матировка, отдельные серповидные трещины отмечены на двух кристаллах. Леденцовая скульптура на алмазах РД встречается реже и выражена слабее.

Результаты краткого морфологического анализа сведены в таблице 7.3. Выборка АР резко отличается высокой долей кубоидов и кристаллов с четырехугольными углублениями, их суммарное количество 12 %. Пятая часть кристаллов АР имеет серповидные трещины и леденцовую скульптуру, что резко контрастирует со статистикой по кристаллам РД. Согласно, В.П. Афанасьеву, леденцовая скульптура есть результата механического износа в специфических условиях (Афанасьев и др., 2008)

Таблица 7.3 – Морфологические особенности кристаллов алмаза Рассольнинской депрессии и современных аллювиальных россыпей Красновишерского района.

Источник	Октаэдры, октаэдроиды, %	Додекаэдроиды, %			Кубоиды, %	Индивиды с серповидными трещинами, %
		реликты граней октаэдра	идио-морфные	реликты граней куба		
РД	9	4	80	0,3	–	1
АР	16	9	57	10	2	20

Распределение кристаллов РД и АР по N_{tot} и N_{BS} приведено на рисунке 7.21. В выборке РД нет безазотных кристаллов, нет кристаллов с предельно низкой или высокой долей азота в форме *В1*. Основная часть выборки занимает область 30—

60 % (N_B) и 400—900 ppm (N_{tot}). Выборка AP занимает весь диапазон диаграммы и точки распределены достаточно равномерно.

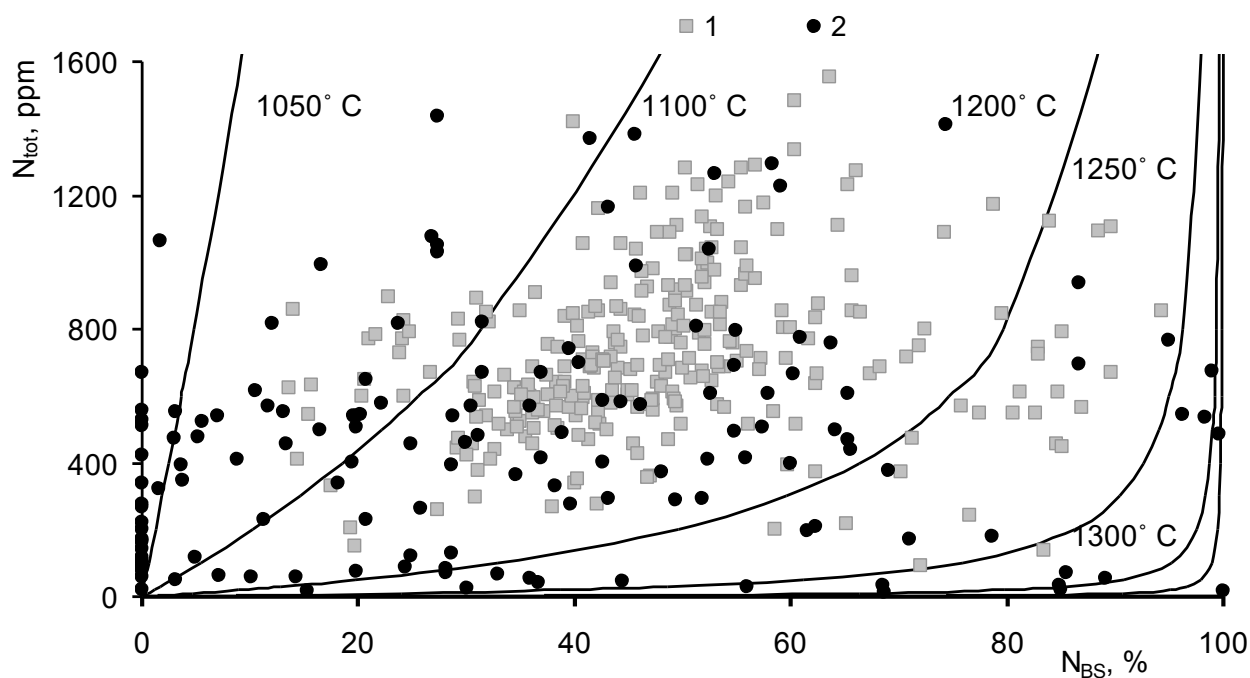


Рисунок 7.21 – Распределение кристаллов Рассольнинской депрессии (1) и аллювиальных россыпей (2) по концентрации азота N_{tot} и N_{BS} . На диаграмму вынесены изотермы для длительности отжига 3 млрд лет (Taylor et al., 1990)

Из кристаллов AP только половина располагается в той же области диаграммы, где расположено большинство образцов РД. В выборке AP 4 кристалла (3 %) безазотных, 20 образцов (14 %) типа IaA, 4 индивида (3 %) типа IaB. По модельной температуре эти образцы занимают диапазон от 1000 до 1400 °C (Рисунок 7.21).

Кристаллы РД имеют близкое к нормальному унимодальное распределение по концентрации азота (Рисунок 7.22 а). В выборке AP четверть кристаллов имеют N_{tot} менее 150 ppm и около 45 % кристаллов с пониженным относительно РД содержанием азота. Распределение по a_{3107} имеет логнормальный характер, у кристаллов РД смещено в сторону больших значений (Рисунок 7.22, б). Концентрация водорода может быть важным типоморфным признаком (Хачатрян, 2016). Как показано в разделе 5.3, концентрация водорода может рассматриваться

как индикатор активации алмазообразования. По-видимому, чем выше концентрация водорода, там более сложная ростовая история у кристаллов.

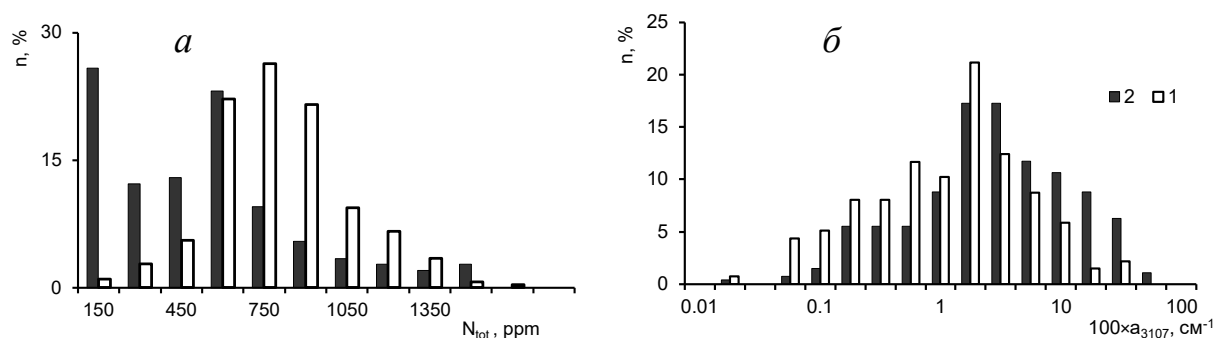


Рисунок 7.22 – Распределение кристаллов Рассольнинской депрессии (1) и аллювиальных россыпей (2): *а*) по концентрации азота N_{tot} ; *б*) по коэффициенту поглощения a_{3107} полосы водородсодержащего дефекта N_3VH в полулогарифмических координатах.

Полученные результаты показывают однородность выборки РД по концентрации азота и доле азота в форме *VI* дефектов. По распределению азотных дефектов коллекция АР в целом соответствует данным работы (Fedorova et al., 2013). В этой работе была исследована часть кристаллов коллекций АР, не проанализированная в представляемом исследовании, и 61 кристалл РД. Некоторые отличия представляемых результатов от данных работ (Fedorova et al., 2013, Sobolev et al., 2019), в особенности по количеству низкоазотных кристаллов, связаны с тем, что кристаллы из РД и АР рассматриваются отдельно. Полученные результаты показывают однородность выборки РД по распределению концентрации азота с максимумом при 725 ppm. Настолько же однородным распределением характеризуются только алмазы из уникальных по качеству кристаллов и алмазности трубок Мир, Интернациональная (Костровицкий и др., 2015). Для остальных коренных месторождений Якутской алмазносной провинции, а также Архангельской алмазносной провинции (Палажченко, 2008; Хачатрян и др., 2008) характерен большой разброс значений и по N_{tot} , и по N_{BS} .

Таким образом, по характеру распределения концентрации азотных дефектов РД аналогична единичным (и уникальным) месторождениям.

В выборке АР около 45 % кристаллов с меньшей, чем в выборке РД, концентрацией азота и существенно большим диапазоном N_{BS} и значением $T_{\text{мод}}$. Кристаллы из россыпей рек Вижай и Усьва (Рисунок 7.23) по спектроскопическим характеристикам и морфологическим особенностям близки к алмазам АР, но обладают еще большей дисперсией характеристик азотных дефектов.

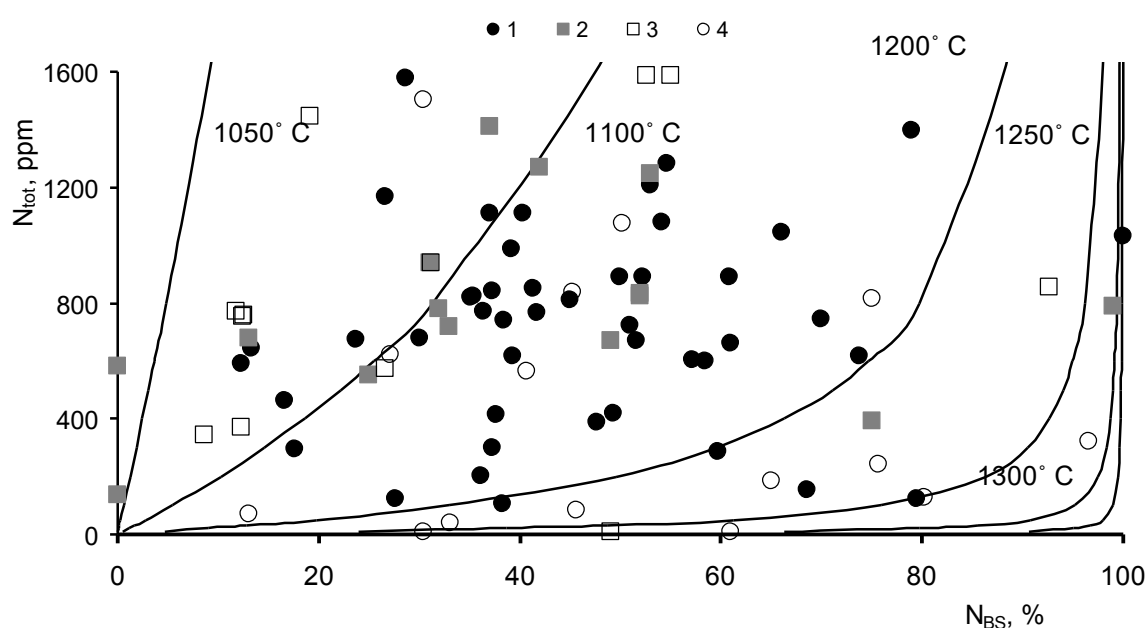


Рисунок 7.23 – Распределение кристаллов россыпи Ичетью (1) и аллювиальных россыпей рек Усьва (2), Вижай (3), Щугор (4) по концентрации азота N_{tot} и доле азота в форме дефектов N_{BS}

Сравнение данных по кристаллам из россыпи Ичетью Среднего Тимана с распределением по кристаллам из аллювиальных отложений бассейнов рек Вижай, Щугор, Усьва выявляет аналогии. В этих выборках, несмотря на их малый размер, есть низкоазотные кристаллы, кристаллы с превышающей 90% N_{BS} , и кристаллы с низким значением этого параметра. Среди алмазов АР выделены

кристаллы с высокой концентрацией азота, по данным EBSD они состоят из разориентированных субиндивидов (показаны в Главе 3).

При комнатной температуре и возбуждении 360 нм зарегистрированы спектры ФЛ 85 кристаллов РД и 140 кристаллов АР. При этих условиях в спектрах ФЛ всех кристаллов РД проявляется и доминирует система *N3*, в спектрах 75 % образцов регистрируются системы *H3* или *H4*. 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 АР 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 АР, доминирует в спектрах 10 % кристаллов. Из кристаллов АР, в спектрах ФЛ которых регистрируются системы *S1*, *S2* и *S3*, кубоиды или додекаэдроиды с реликтами граней куба составляют 40 %, остальные — додекаэдроиды. В спектрах ФЛ 85 % кубоидов и додекаэдроидов с реликтами граней куба регистрируется система *N3*. В таблице 7.4 приведены частоты встречаемости наиболее интенсивных систем люминесценции: *H3*, *H4*, *GR1* и 575 нм, полос 700,3, 797, 926, 933 нм при возбуждении 488 нм.

Таблица 7.4 – Набор систем в спектрах ФЛ (возбуждение 488 нм) кристаллов алмаза Рассольнинской депрессии и современных аллювиальных россыпей

Источник/ ФЛ	<i>H4</i>	<i>H3</i>	<i>GR1</i>	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 7.4, частота встречаемости первичного радиационного дефекта *GR1* в обеих выборках близки, как и частоты встречаемости азотно-вакансионных дефектов *H3*, *H4*. Намного разнообразнее набор систем люминесценции при возбуждении лазерами 488, 787 нм и 77 К. При этих

условиях часто регистрируются широкие полосы люминесценции с максимумами при 720 и с максимумом около 900 нм.

Первичные радиационные дефекты очень часто встречаются в россыпных алмазах, при высокой концентрации они проявляются как пятна. При исследовании КЛ на большинстве пластин в приповерхностной части интенсивность люминесценции повышена за счет поверхностного постростового облучения. При высокой дозе облучения кристаллы приобретают зеленый цвет и в предельных случаях – черную окраску. Но черные кристаллы не извлекаются рентгенолюминесцентными сепараторами, возможно, из-за этого их находки единичны. Между выборками АР и РД 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 АР и РД даже превышает отличия между ними в 45 % по концентрации азота.

Сравнение полученных данных с результатами исследования алмазов из месторождения имени М. В. Ломоносова в предыдущем разделе показывает, что как в целом, так и по додекаэдроидам, в этом месторождении преобладают кристаллы с меньшим N_{BS} . Общая концентрация азота в кристаллах этого месторождения выше, чем в кристаллах из Уральских источников.

Таким образом, кристаллы из современных россыпей Тимана, Красновишерского, Горнозаводского и Александровского районов имеют широкий диапазон параметров, что объединяет их между собой, и отличает как от кристаллов РД, так и от кристаллов месторождения имени М.В. Ломоносова. По характеру распределения концентрации азотных дефектов, коллекция РД аналогична выборкам из единичных и уникальных коренных месторождений.

7.4 Сравнительный анализ алмаза Западного Приуралья и россыпей Анабаро-Оленекского междуречья

Остается актуальной проблема обнаружения коренных источников алмаза россыпей Анабаро-Оленекского междуречья (АОМ) (Граханов, 2000). Разнообразие морфологии, примесного состава (Горина, 1974; Зинчук и др., 2003; Рагозин, 2002; Шацкий и др., 2011), высокая доля растворенных (Зинчук и др., 2003), желтых и коричневых кристаллов (Титков и др., 2010, 2015), отсутствие известных коренных источников дают основание проводить параллели между особенностями генезиса алмаза Урала и АОМ (Хачатрян и др., 2004). Морфология кристаллов обоих регионов характеризуется подавляющим преобладанием додекаэдров (АОМ-70%, АР-72%), меньше кристаллов октаэдрического габитуса (АОМ-22%, АР-16%). Кубоиды и кристаллы с четырехугольными углублениями отмечены в обеих коллекциях (АОМ-8%, АР-12%) (Клепиков, 2019₂). На поверхности кристаллов отмечаются дисковые скульптуры, леденцовый рельеф, выкрашивание ребер, серповидные трещины. Кристаллы исследованных коллекций равномерно занимают весь диапазон диаграммы Тэйлора (Рисунок 7.24). Обе выборки характеризуются распределением, характер которого близок к логнормальному. В обеих коллекциях встречаются кристаллы безазотные и с концентрацией азота выше 1500 ppm, с высоким N_{BS} . В спектрах ФЛ обеих коллекций регистрируются системы: $N3$ (АОМ-100%, АР-95%), $N3+N4$ (АОМ-43 %, АР-75%), 575+637 нм (АОМ-8%, АР-7%) (Клепиков, 2020₁). Общей особенностью этих коллекций является наличие желтых кубоидов II разновидности Орлова. Такие кристаллы изучены в работах (Зудина и др., 2013; Титков и др., 2015; Zedgenizov et.al., 2016₁, Ragozin et.al., 2017); они характеризуются преобладанием *C*- и *A*-дефектов, низким значением N_{tot} , наличием в спектрах ФЛ систем 575 и 637 нм (Клепиков, 2019₂).

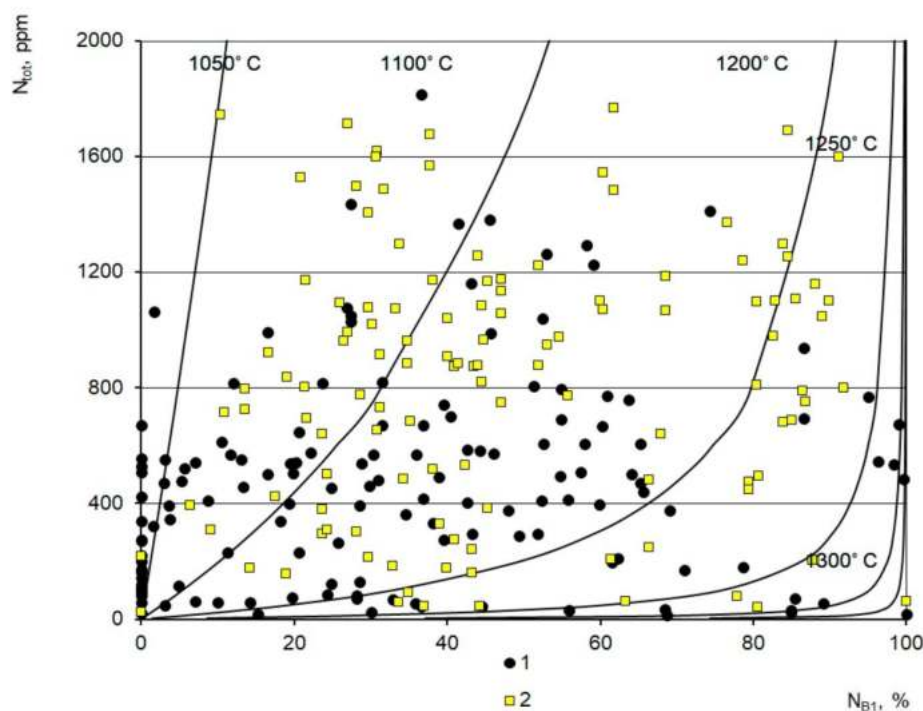


Рисунок 7.24 – Диаграмма Тейлора для двух исследованных коллекций алмазов: 1 - россыпи Западного Приуралья, 2 – россыпи Анабаро-Оленекского междуречья (Клепиков, 2019₂, 2020₁).

Близость по морфологии и набору ДКС кристаллов из аллювиальных отложений Анабаро-Оленекского междуречья и россыпей Западного Приуралья позволяет предполагать, что алмаз образовывался в системах с особым набором параметров, а коренные алмазоносные объекты в этих регионах имеют общие генетические особенности, отличающие их от классических кимберлитовых трубок ЯАП.

7.5 Полихронность алмаза как причина региональных особенностей

Как показано выше, и установлено ранее (Хачатрян, 2016), в месторождениях может присутствовать несколько популяций – групп кристаллов, однородных по комплексу морфологических особенностей, диапазону концентраций ДКС, термической истории. Для объяснения множественности популяций следует отталкиваться от рассмотренного Бескровановым цикла

кристаллогенеза. В природных системах общая схема кристаллогенеза осложняется: 1) многократной сменой условий с повторением по общему циклу, но в редуцированном варианте; 2) вытекающими из (1) отличиями температуры и длительности постростового отжига; 3) прерыванием кристаллогенеза и изменением РТ-параметров в область затвердевания среды кристаллизации. Поэтому для описания всего богатства конституционного разнообразия кристаллов алмаза понятие «популяции» (Хачатрян, 2016; Реутский, 2017) представляется весьма подходящим. Под «популяцией» в контексте исследования понимается группа кристаллов, выросших в близких условиях в одном цикле кристаллизации, имеющих общую термическую историю, близких по морфологии и внутреннему строению. В популяции существует естественное разнообразие по концентрации примесных центров, размерам и морфологии кристаллов. Кристаллы одной популяции имеют близкое к нормальному распределение концентрации азота N_{tot} и N_{BS} .

После образования кристаллы должны быть вынесены на дневную поверхность протокимберлитовым расплавом. Проблема формирования кимберлитовых тел исследована во многих работах (Костровицкий, 1976; Haggerty, 1986; Милашев, 1990; Shirey et al., 2013), но остается во многом открытой в части согласованности с характеристиками алмаза. Например, глубинность кристаллов разных морфологических типов (кубоидов и октаэдров) по модели S. Haggerty не согласуется с циклом кристаллогенеза В.В. Бескрованова. Модель мантийного метасоматоза алмазообразующих пород не согласуется с прекращением роста кристаллов после их пластической деформации. Активная флюидодинамика при движении кимберлита не согласуется с дисковыми скульптурами на поверхности растворенных кристаллов.

Оценка времени подъема кимберлита по различным критериям показывает, что этот процесс занимает от нескольких часов до нескольких десятков часов (Artyushkov et al., 1984; Sparks et al., 2008; Peslier et al., 2008). Известно, что кимберлитовые тела выклиниваются в глубине в дайки (Костровицкий и др., 2015), а общее время формирования кимберлитовых тел и ограниченный объем

алмазоносной породы указывают на ограниченную порцию кимберлита, сформировавшего месторождение (Cernon et al., 2009). Эти факторы отвергают возможность существования открытого канала до глубины 150 км, по которому выходит на дневную поверхность протокимберлитовый расплав. Формирование кимберлитового тела согласуется с моделью движения замкнутой трещины (Жатнуев, 2016), как следствие быстрого вертикального продвижения ограниченной порции протокимберлитового расплава. Движение трещины может прерываться на реологических границах (Жатнуев, 2006), при этом расплав остывает и частично затвердевает, что приводит к пластической деформации кристаллов на этом этапе. При остановке подъема протокимберлитового расплава происходит растворение и травление алмаза. Стационарный режим в остановившейся трещине допускает продолжительный контакт капель (пузырей) флюида или несмесимых фаз с поверхностью кристалла, при котором формируются положительные и отрицательные дисковые скульптуры. Поступление новых порций флюида или расплава активизирует движение кимберлита к поверхности, при этом происходит дальнейшее растворение кристаллов с проявлением в рельефе неоднородностей, индуцированных пластической деформацией. Движение трещины может активироваться новой порцией протокимберлитового расплава, содержащего ту же популяцию кристаллов, что и первая порция. Но в этом случае кристаллы первой порции будут иметь признаки растворения и нести следы пластической деформации. У кристаллов второй порции будет выше сохранность, и больше продолжительность естественного отжига.

Объединяя повторяющиеся циклы кристаллизации Бескрованова (Рисунок 1.17, 4.32) с моделью формирования кимберлитового тела по модели замкнутой трещины (Жатнуев, 2016), и учитывая быстроту регенерационного переограничения кристаллов, можно объяснить совокупность наблюдаемого морфологического разнообразия, вариаций термической истории, признаков пластической деформации и растворения кристаллов. Общая схема некоторых аспектов

полигенности и полихронности формирования коренных алмазоносных объектов приведена на рисунке 7.25.

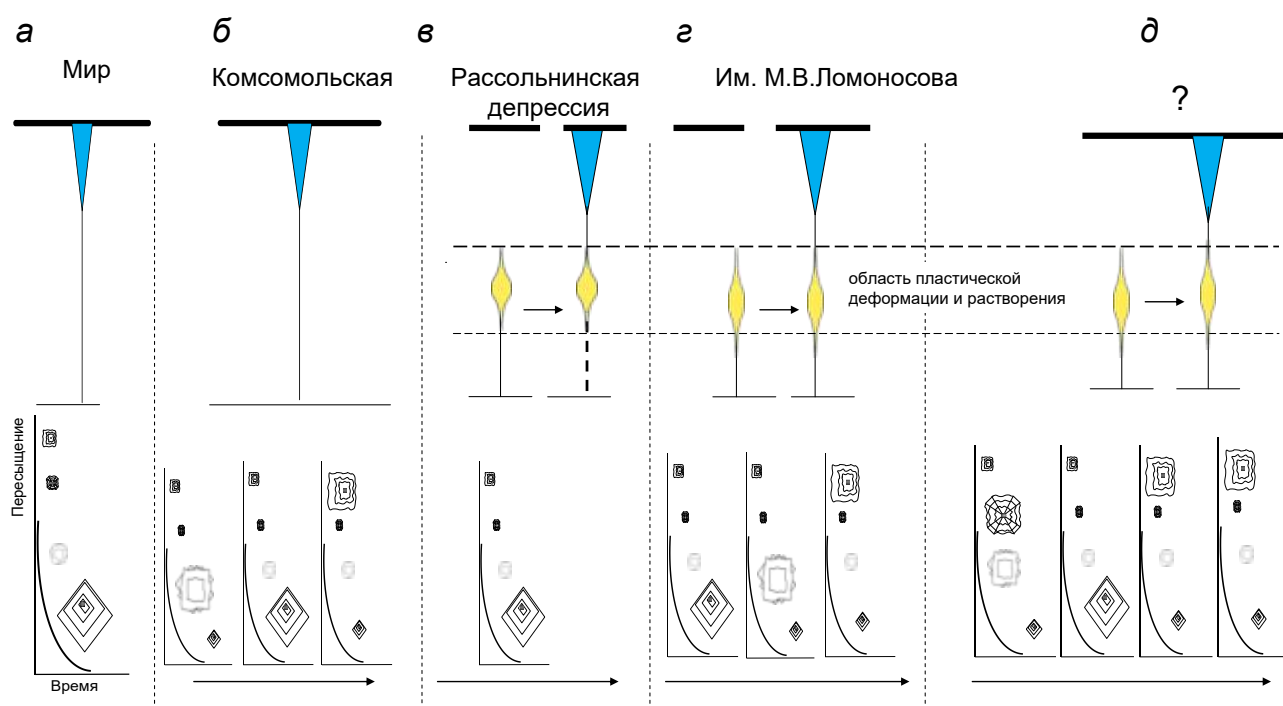


Рисунок 7.25 — Схема дискретности кристаллогенеза алмаза как основы морфологического разнообразия и особенностей термической истории кристаллов: а) один цикл кристаллизации с быстрым подъемом протокимберлитового расплава; б) полициклическая кристаллизация; в) один цикл кристаллизации с промежуточной камерой, активация выноса кимберлита флюидом; г) полихронное алмазообразование с промежуточной камерой, активация выноса кимберлита с новой порцией протокимберлитового расплава; д) полихронное алмазообразование с промежуточной камерой; ▼ — кимберлитовое тело; ● — промежуточная камера. Размер значка кристалла соответствует продуктивности соответствующего цикла кристаллизации

После активации кимберлитобразования (рассмотрение природы этого процесса выходит за рамки работы) часть алмаза в расплаве начинает быстро подниматься к поверхности формируя кимберлитовые тела. Это самый простой случай, растворение и пластическая деформация кристаллов минимальны (Рисунок 7.25 а). Примером объектов с одной доминирующей популяцией могут служить трубки Мир и Интернациональная, что соответствует результатам

Г.К. Хачатрян (2016). Эти тела уникальны сохранностью и качеством кристаллов, относительной простотой их анатомии, однородностью спектроскопических характеристик. Доля кубоидов, кристаллов в оболочке, растворенных индивидов в этих месторождениях минимальна, но они есть. Активация образования глубинного протокимберлитового расплава-флюида сопровождается резким ростом пересыщения по углероду, что приводит к активации последнего цикла кристаллизации с образованием оболочки на кристаллах. В более глубинных условиях на этом этапе могут образовываться кристаллы кубического габитуса. Кристаллы этого хронологически заключительного цикла имеют самый низкотемпературный набор азотных ДКС и центров ФЛ.

Более сложный случай – когда протокимберлитовый расплав содержит несколько популяций алмаза, разделенных по времени или глубине образования (Рисунок 7.25 б). В месторождениях Алакит-мархинского и Далдынского полей намного шире морфологическое разнообразие кристаллов, диапазон их термической истории. Распределение по N_{tot} равномерное или имеет логнормальный вид, поэтому выделение отдельных популяций возможно только на основании аналогии с другими источниками.

При подъеме порции кимберлитового расплава возможна временная остановка с формированием промежуточной камеры, в которой расплав застывает. При последующей активации следующая порция протокимберлитового расплава/флюид приводит к деформированию кристаллов и их растворению (Рисунок 7.25 в). Примером могут служить кристаллы Рассольнинской депрессии. По морфологии большинство кристаллов – додекаэдриды. Но детальное исследование показывает, что эти додекаэдриды соответствуют растворению октаэдрических кристаллов, доля кубоидов и кристаллов смешанного габитуса минимальна. Распределение по N_{tot} имеет нормальный вид. Эти кристаллы были подвержены растворению, после которого их рост не возобновлялся, что соответствует существованию промежуточного перед выносом на поверхность этапа. Особенности рельефа поверхности кристаллов формируются именно на

этом этапе и отражают как состав среды (Хохряков и др., 2002), так и режим флюидодинамики.

Усложнение схемы, с введением нескольких популяций, образовавшихся на разных этапах последовательных циклов кристаллизации и существование промежуточной камеры разнообразит морфологический состав и распределение по ДКС кристаллов в источнике (Рисунок 7.25 з). В месторождении М.В. Ломоносова выделено три основных популяции. Первая включает кристаллы с высокой модельной температурой, в основном октаэдрического габитуса, с незначительными признаками растворения. Вторая включает додекаэдрониды с низкой модельной температурой и высокой степенью растворения. Третья включает низкотемпературные кристаллы с С-дефектами, это кубониды, в том числе скелетные, часто без следов растворения. Отличия в термической истории и степени растворения в разных по морфологии кристаллах указывают на генетическое разнообразие алмаза в кимберлитовых трубках месторождении имени М.В. Ломоносова. Комплекс этих данных указывает на существование промежуточной камеры при формировании месторождения, в которой происходило растворение кристаллов второй популяции.

В более сложных случаях невозможно выделить отдельные популяции, так как диапазоны их параметров и морфологического разнообразия перекрываются. Примером таких источников служат кристаллы АОМ и аллювиальных россыпей Урала. Кристаллы из АОМ и аллювиальных россыпей Урала наиболее разнообразны как по внутреннему строению, морфологии, так и по термической истории, в них высока доля растворенных кристаллов. Широкий диапазон характеристик и перекрытие групп, которые можно было бы охарактеризовать по одному признаку, не дают возможность выделить «популяции», и тем более обосновать наличие единого источника. Поэтому изученные кристаллы аллювиальных россыпей Урала соответствуют полигенным/полихронным источникам. Особым типом коренных месторождений могут быть объекты типа даек, в которых кимберлитообразование завершилось на этапе промежуточной камеры. Такие объекты могли быть вскрыты при большой величине эрозионного

среза – на щитах. Особенностью алмаза таких источников должно быть большое количество кристаллов с сильным растворением и пластической деформацией, пониженная, вследствие растворения, доля мелких кристаллов. Объекты этого типа могли быть источником алмаза древних россыпей Урала, Бразилии и ЯАП.

Изложенные выше материалы обосновывают четвертое защищаемое положение: **«На одном цикле кристаллизации образуется популяция алмаза, которая характеризуется нормальным характером распределения концентрации примесного азота, минимальным морфологическим и конституционным разнообразием кристаллов. Из всех коренных месторождений Якутской и Архангельской алмазоносных провинций, максимальной популяционной однородностью характеризуется алмаз кимберлитовых трубок Мир и Интернациональная. Алмаз этих месторождений отражает естественное разнообразие кристаллов одной популяции, имеющих общую термическую историю, подвергнувшихся минимальным постростовым изменениям».**

7.6 Выводы к главе 7

Близкий к нормальному вид распределения общей концентрации азота в выборке кристаллов алмаза характерен для месторождений Мирнинского поля. Такой вид распределения является индикатором наличия доминирующего фактора, влиявшего на захват азота кристаллами, и их однородность по условиям образования.

Логнормальный характер распределения по N_{tot} в выборке кристаллов алмаза характерен для месторождений с разнообразием морфологических типов кристаллов. Большинство месторождений имеют близкий к логнормальному вид распределения по концентрации азота, обусловленный многоэтапностью и дискретностью алмазообразования.

Средние значения концентрации и размера центров B_2 индивидуальны для выборок кристаллов алмаза из разных месторождений ЯАП, что позволяет использовать эти параметры для сравнения алмаза из различных источников.

Выявленное отличие кристаллов из некоторых россыпей севера Якутской алмазоносной провинции от алмаза из известных месторождений является дополнительным свидетельством наличия там коренных источников. Сравнение выборок кристаллов алмаза из аллювиальных отложений басс. р. Малая Ботуобия с выборками из коренных месторождений Мало-Ботуобинского района позволяет предполагать существование неизвестных алмазоносных кимберлитовых тел.

Кристаллы алмаза месторождения имени М.В. Ломоносова ААП по особенностям морфологии, термической истории и ФЛ, разделяются на три группы. Отличия в термической истории и степени растворения в разных по морфологии кристаллах указывают на полигенность алмаза в кимберлитовых трубках месторождения имени М.В. Ломоносова.

Кристаллы из современных россыпей Тимана, Красновишерского, Горнозаводского и Александровского районов имеют широкий диапазон изменения параметров, что объединяет их между собой, и отличает как от кристаллов Рассольнинской депрессии, так и от кристаллов месторождения имени М.В.Ломоносова. По характеру распределения концентрации азотных дефектов, доминированию кристаллов, сформированных пирамидами $\langle 111 \rangle$, алмаз Рассольнинской депрессии соответствует одному коренному объекту.

Предложена общая схема кристаллогенеза алмаза, объединяющая повторяющиеся циклы кристаллогенеза Бескрованова с моделью подъема протокимберлитового расплава по модели замкнутой трещины, с возможным формированием промежуточной камеры перед образованием кимберлитового тела. Этой схеме соответствуют совокупность наблюдаемого морфологического разнообразия, вариаций термической истории, признаков пластической деформации и растворения кристаллов алмаза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация представляет собой законченную научно - квалификационную работу, в которой решена научная проблема онтогенической интерпретации дефектообразования в алмазе на разных этапах кристаллогенеза.

В результате выполнения работы получены следующие основные результаты:

Показано, что во всех исследованных кристаллах алмаза сохранились неоднородности ростовой природы. Установлено, что природный отжиг, пластическая деформация, облучение накладывают новые неоднородности, но не приводят к гомогенизации кристаллов.

Установлено, что морфология, примесный и дефектный состав кристаллов, форма зональности, тип включений в них определяются доминирующим механизмом роста. Показано, что рост по регенерационному механизму привел к переограничению всех кристаллов кубического и смешанного габитуса, образовавшихся на первых этапах онтогенеза, что объясняет отсутствие кубоидов со сложной термической историей.

Определены закономерности образования и роста ОАЦ «platelets». Разработан температурный индикатор на базе комплексного анализа зонального распределения ДКС в кристаллах алмаза. Показано, что рост октаэдрических кристаллов алмаза тр. Мир проходил при понижении температуры.

Установлена корреляция концентрации водорода в последовательных ростовых зонах с температурой роста алмаза, подтверждающая роль соединений водорода как эффективного энергоносителя. Выявлена трансформация азотно-вакансионных центров N_3 в водородсодержащие центры N_3VH , что позволяет объяснить сложную зональность в ФЛ и КЛ, приуроченную к включениям и межкристаллитным границам.

Обнаружены активные в ФЛ ОАЦ различной природы: системы Ni-содержащих центров с БФЛ 799,5, 819,6, 869,5, 930 нм; системы дислокационной природы с дублетами 890/900,3, 918/930, 946,5/961,5, 981/994 нм, набором линий

946, 961,5, 986, 1020 нм. Обнаружение этих систем расширяет возможности исследования симметрии и энергетической структуры активных в ЭПР центров, и определения условий роста и постростовых изменений в кристаллах алмаза. Выявлены характерные для отдельных этапов кристаллогенеза системы ФЛ, которые являются индикаторами для экспрессной классификации кристаллов, выделения популяций алмаза, типизации алмазоносных объектов.

Проанализированы различные типы ростовой разориентировки кристаллов алмаза и разориентировки вследствие постростовых процессов. Установлен диапазон толщины (60-600 нм) субиндивидов механических двойников. Предложен механизм возникновения деформационной штриховки, в котором механические двойники являются стопорами растворения. Показано, что после существенного растворения кристаллов с образованием додекаэдровидов «уральского» типа их рост не возобновлялся.

В месторождении им. М.В. Ломоносова по особенностям морфологии, термической истории и ФЛ выделено три группы кристаллов алмаза. Выявленное разделение является признаком дискретности кристаллогенеза алмаза из кимберлитовых трубок этого месторождения.

Выявлено разделение алмазоносных объектов в Западном Приуралье на два типа по структурным и морфологическим особенностям кристаллов. Источники первого типа – аллювиальные россыпи Красновишерского, Александровского, Горнозаводского районов, а также россыпи Ичетью Среднего Тимана. Кристаллы этих объектов характеризуются предельно широким структурным и морфологическим разнообразием, имеют признаки механического износа. Второй тип представлен месторождением «Рассольнинская депрессия». Алмаз этого объекта по характеру распределения азотных ДКС, отсутствию следов механического износа и морфологической близости кристаллов соответствует одному коренному источнику.

В результате исследования выявлены основные закономерности дефектообразования в алмазе на разных этапах онтогенеза. На основании изучения и систематизации конституционного и популяционного разнообразия

алмаза разработана модель кристаллогенеза, которая учитывает совокупность наблюдаемых особенностей анатомии, термической истории, морфологии кристаллов алмаза из различных геологических объектов. Дальнейшая разработка темы связана с выявлением условий зарождения алмаза путем изучения центральных включений и зародышевых областей кристаллов, с определением условий возникновения и стабильности деформационно-индуцированных ОАЦ в алмазе.

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

- ААП – Архангельская алмазоносная провинция
- АР – современные аллювиальные россыпи рек Б. Колчим, Б. Щугор
Красновишерского района
- АОМ – Анабаро-Оленекское междуречье
- ВО – видимая область спектра электромагнитного излучения
- ДКС – дефект кристаллической структуры
- ИК – инфракрасная область спектра электромагнитного излучения
- ИКС - спектроскопия поглощения в инфракрасной области
- К – Кельвин, единица измерения температуры,
- КЛ – катодолюминесценция
- КР-спектроскопия - спектроскопия комбинационного рассеяния света
- мкм – микрометр (10^{-6} м)
- нм – нанометр (10^{-9} м)
- ОАЦ – оптический-активный центр
- ОМ – оптическая микроскопия
- ОПФ – обратные полюсные фигуры
- РД – месторождение «Рассольнинская депрессия»
- см^{-1} – обратный сантиметр, единица измерения волновых чисел
- T_M – модельная температура, К
- УФ – ультрафиолетовый
- ФЛ – фотолюминесценция
- эВ – единица энергии, $1 \text{ эВ} \approx 1,602 \cdot 10^{-19}$ Дж
- ЭПР – электронный парамагнитный резонанс
- ПЭМ– просвечивающая электронная микроскопия
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
- ЯАП – Якутская алмазоносная провинция
- ЯМР – ядерный магнитный резонанс
- A_{Ar} – константа Аррениуса
- BSE – обратно-рассеянные электроны

BSEI – изображение в обратно-рассеянных электронах

CVD – осаждение из газовой фазы

°C – градусы Цельсия

ct – карат – единица измерения массы кристаллов алмаза (200 мг)

D – оптическая плотность

d – толщина образца

EBSD – дифракция обратно-рассеянных электронов

Ea – энергия активации, эВ

HPHT – выращивание/обработка при высоких температуре и давлении

$\langle hkl \rangle$ – символ направлений в кристаллах

$\{hkl\}$ – символ совокупности граней одной простой формы

I – интенсивность, отн. ед.

N_A – концентрация азота в форме дефекта A, ppm

N_{AS} – доля азота в форме дефекта A, %

N_{B1} – концентрация азота в форме дефекта B1, ppm

N_{BS} – доля азота в форме дефекта B1, %

N_C – концентрация азота в форме дефекта C, ppm

N_{tot} – общая концентрация азота, ppm

ppm – 1 часть на 10^6 , единица концентрации

SE – вторичные электроны

λ – длина волны, нм

ν – волновое число, cm^{-1}

α – коэффициент поглощения

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аргунов, К.П. Типоморфизм алмазов и использование его при прогнозировании, поисках и оценке месторождений: дис. ...д. г.-м. н. Мирный, 1996. – 193 с.
2. Асхабов, А.М. Регенерация кристаллов / А.М. Асхабов Л.: Наука, 1979. – 174 с.
3. Афанасьев, В.П. Атлас морфологии алмазов России / В.П. Афанасьев, Э.С. Ефимова, Н.Н. Зинчук, В.И. Коптиль. – Новосибирск: СО РАН НИЦ ОИГГМ, 2001. – 298 с.
4. 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.
5. Бартошинский, З.В. Минералогическая классификация природных алмазов / З.В. Бартошинский // Минералогический журнал. – 1983. – № 5. – С. 84—93.
6. Бартошинский, З.В. Кинетика люминесценции N3 центров природных алмазов / З.В. Бартошинский, С.Н. Бекеша, В.В. Васильев [и др.] // Минерал. Журн. – 1990. – Т. 12. – № 6. – С. 85—87.
7. Белименко, Л.Д. Влияние отжига монокристаллов алмаза в условиях их термодинамической стабильности на образование и превращение структурных дефектов / Л.Д. Белименко, Ю.А. Ключев, В.А. Лаптев, А.М. Налетов, В.И. Непша, М.И. Самойлович // Доклады АН. – 1981. – Т. 259. – № 6. – С. 1360 – 1363.
8. Бескрованов, В.В. Онтогенез алмаза / В.В. Бескрованов. – Новосибирск, 2000. – 264 с.
9. Биленко, Ю.М. Содержание азота в алмазах якутских месторождений / Ю.М. Биленко // Геология и геофизика. – 1979. – № 7. – С. 132—134.
10. Биленко, Ю.М. Содержание азота в алмазах из коренных месторождений Якутии / Ю.М. Биленко // Геология и геофизика. – 1982. – № 10. – С. 78—82.

11. Бирман, Дж. Пространственная симметрия и оптические свойства твердых тела. Т. 1, 2 / Дж. Бирман. – М.: Мир, 1978. – 742 с.
12. Богуш, И.Н. О дискретности и изменении условий алмазообразования / И.Н. Богуш, Е.А. Васильев, Б.С. Помазанский // Проблемы прогнозирования, поисков и изучения месторождений полезных ископаемых на пороге 21 века. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 2003₁. – С. 602—605.
13. Богуш, И.Н. Определение первоисточника алмазов по данным ИК спектроскопии / И.Н. Богуш, Н.О. Свиридова // Изв. ВУЗов. Геология и разведка. – 2003₂. – № 5. – С. 14—16.
14. Богуш, И.Н. Оптико-спектроскопические свойства алмазов как критерии прогнозирования их коренных месторождений. Дисс. ... к. г.-м. н.: Якутск. ИГАБМ, 2004. – 144 с.
15. Богуш, И.Н. Результаты исследования алмазов основных коренных месторождений Якутии методом ИК-Фурье спектроскопии / И.Н. Богуш, Е.А. Васильев // Сб. тр. научно-практической конф. «Алмазы-50». – Санкт-Петербург. – 2004₁. – С. 64—66.
16. Богуш, И.Н. Содержание основных дефектов кристаллической структуры в алмазах определенных морфологических типов / И.Н. Богуш, О.Е. Ковальчук, Е.А. Васильев // Сб. тр. научно-практической конф. «Алмазы-50». – Санкт-Петербург, 2004₂. – С. 61—64.
17. Богуш, И.Н. Физические свойства и примесный состав алмазов: новые возможности углубленного изучения / И.Н. Богуш, А.Я. Ротман, О.Е. Ковальчук и др. // Сб. Геология алмазов – настоящее и будущее. – Воронеж: изд-во ВГУ, 2005. – С. 1499–1520.
18. Богуш, И.Н. Сравнение алмазов типа 1АВ1 из некоторых месторождений Якутии и Бразилии / И.Н. Богуш, Е.А. Васильев, Б.С. Помазанский // Сборник трудов II международной конф. Кристаллогенезис и минералогия. – Санкт-Петербург. – 2007. – С.230–232.
19. Богуш, И.Н. Структурные особенности природных алмазов с различной гранной морфологией из некоторых месторождений Якутии / И.Н.

Богуш, Б.С. Помазанский, О.Е. Ковальчук, Е.А. Васильев // Сб. Проблемы прогнозирования и поисков месторождений алмазов на закрытых территориях. – Якутск. — 2008. – С.151–157.

20. 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.

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

22. Буланова, Г.П. Природный алмаз - генетические аспекты / Г. П. Буланова [и др.]. – Новосибирск : ВО «Наука», 1993. – 167 с.

23. Вавилов, В.С. Электронные и оптические процессы в алмазе / В.С. Вавилов, А.А. Гиппиус, Е.А. Конорова. – М.: Наука, 1985. – 120 с.

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

25. Васильев, Е.А. Комбинационное рассеяние как внутренний стандарт при исследовании фотолюминесценции алмазов / Е.А. Васильев, В.П. Миронов // В сб. трудов VII Всероссийской школы-семинара «Люминесценция и сопутствующие явления». – Иркутск. – 2001. – С. 18—19.

26. Васильев, Е.А. Исследование люминесценции азотсодержащих дефектов решетки алмаза / Е.А. Васильев, В.И. Иванов-Омский, Б.С. Помазанский, И.Н. Богуш // Сб. тр. 4 конф. «Аморфные и микрокристаллические полупроводники». – Санкт-Петербург. – 2004₁. – С. 97—98.

27. Васильев, Е.А. Исследование люминесценции азотсодержащих дефектов решетки алмаза / Е.А. Васильев, В.И. Иванов-Омский, Б.С. Помазанский, И.Н. Богуш // Сб. тр. 4 конф. «Аморфные и микрокристаллические полупроводники». – Санкт-Петербург. – 2004₂. – С. 97—98.

28. Васильев, Е.А. К исследованию агрегации азота в природных алмазах / Е.А. Васильев, И.Н. Богуш // Сб. тр. конф. «EURASTRENCOLD – 2004». – Якутск. – 2004₃. – С. 215—223.

29. Васильев, Е.А. Тушение люминесценции N3 центра примесью азота в природном алмазе / Е.А. Васильев, В.И. Иванов-Омский, Б.С. Помазанский, И.Н. Богущ // Письма в журнал технической физики. – 2004₄. – Т. 30. – № 19. – С. 7—11.

30. Васильев, Е.А. Характеристики пластинчатых образований в алмазах Мало-Ботуобинского района / Е.А. Васильев, И.Н. Богущ // Вопросы методики прогнозирования и поисков месторождений полезных ископаемых. – Якутск. – 2004₅. – С. 203—206.

31. Васильев, Е.А. Проявление межзельного углерода в спектрах поглощения природных алмазов / Е.А. Васильев, В.И. Иванов-Омский, И.Н. Богущ // Журнал технической физики. – 2005. – Т. 31. – № 6. – С. 38—41.

32. Васильев, Е.А. Объемное распределение и образование центров В2 в природных алмазах / Е.А. Васильев // Материалы VII межд. конф. «Новые идеи в науках о земле». – М.: КДУ. – 2005. – Т. 2. – С. 19.

33. Васильев Е.А. О возможности определения продолжительности роста природных алмазов / Васильев Е.А. // Сборник трудов II международной конф. Кристаллогенезис и минералогия. – Санкт-Петербург. – 2007. – С.242–243.

34. Васильев, Е.А. Некоторые аспекты интерпретации спектров поглощения природных алмазов / Е.А. Васильев, С.В. Софронеев // Сб. тр. конф. Спектроскопия и кристаллохимия минералов. – Екатеринбург. – 2007₁. – С. 16.

35. Васильев, Е.А. Зональность в алмазах кимберлитовой трубки “Мир”: данные ИК-Фурье спектроскопии / Е.А. Васильев, С.В. Софронеев // Записки Российского минералогического общества. – 2007₂. – № 1. – С. 90—101. Vasilyev, E.A. Zonality in diamonds from Mir kimberlite pipe: FTIR data / E.A. Vasilyev, S.V. Sofroneev // Geology of Ore Deposits. – 2008. V. 49. – N 8. – P.784–791.

36. Васильев, Е.А. Трансформация дефектов кристаллической структуры и геохронометрия алмаза / Е.А. Васильев // Сб. тр. I научно- практической конференции конф. им. А.П. Карпинского. – Санкт-Петербург. – 2009. – С. 252–262.

37. Васильев, Е.А. Природа окраски черных кристаллов алмаза (Мато-Гроссо, Бразилия) / Е.А. Васильев, В.А.Петровский, А.В. Козлов // Федоровская сессия. – Санкт-Петербург. –2010₁ – С. 71 – 73.

38. Васильев, Е.А. Внутреннее строение крупного кристалла алмаза в оболочке из кимберлитовой трубки Юбилейная / Е.А. Васильев, В.К. Гаранин, Г.Ю. Криулина // XI съезд РМО. – Санкт-Петербург. – 2010₂ – С.155 – 157.

39. Васильев, Е.А. Способ идентификации источника коллекции кристаллов алмаза: пат. RU2413931С1 Рос. Федерация: МПК G01N21/87 / Васильев Е.А.; заявитель и патентообладатель Санкт-петербургский Горный университет; заявл. 29.06.2009; опубл. 10.03.2011₁, Бюл. ФИПС, № 7.

40. Васильев, Е.А. Природа и генетическое значение слабых полос спектра ИК поглощения алмаза / Е.А. Васильев, Г.Ю. Криулина, В.К. Гаранин // Доклады X межд. Конф. «Новые идеи в науках о земле» РГГРУ М. Экстра-принт. – 2011₁. – Т.1. – С.117.

41. Васильев, Е.А. Изменчивость характеристик определяемых в алмазах методом инфракрасной спектроскопии / Е.А. Васильев, В.А. Петровский, А.В. Козлов // Сб. тр. конф. «Минералогические перспективы». – Сыктывкар. – 2011₂ – С.29–30.

42. Васильев, Е.А. Способ исследования ограненных драгоценных камней: пат. RU2435158С1 Рос. Федерация: МПК G01N21/87 / Васильев Е.А.; заявитель и патентообладатель Санкт-петербургский Горный университет; заявл.18.05.2010; опубл. 27.11.2011₂, Бюл. ФИПС, № 33.

43. Васильев, Е.А. Способ определения искусственной окраски алмазов: пат. RU2463583С1 Рос. Федерация: МПК G01N21/87 / Васильев Е.А.; заявитель и патентообладатель Санкт-петербургский Горный университет; заявл.04.08. 2011; опубл. 10.10.2012, Бюл. ФИПС, № 28.

44. 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.

45. Васильев, Е.А. Регистрация спектров поглощения ограненных драгоценных камней // Записки Горного института. – 2013. –Т. 200 – С. 142–149.

46. Васильев, Е.А. Анатомия алмазов из россыпи Ичетью, Средний Тиман / Е.А. Васильев, В.А. Петровский, В.И. Силаев, А.Е. Сухарев, А.В. Козлов // Проблемы и перспективы современной минералогии. – Сыктывкар. – 2014₁ – С. 70–71.

47. Васильев, Е.А. ИК спектроскопия и анатомия алмазов из россыпи Ичетью, Средний Тиман / Е.А. Васильев, В.А. Петровский, А.В. Козлов, В.И. Силаев, А.Е. Сухарев // Годичное собрание РМО. – Санкт-Петербург. – 2014₂ – С183–185.

48. Васильев, Е.А. Особенности алмазов месторождения имени М.В. Ломоносова / Е.А. Васильев, Г.Ю. Криулина, В.К. Гаранин // XII Съезд РМО. – Санкт-Петербург. – 2015 – С. 195 –196.

49. Васильев, Е.А. Дисковые скульптуры травления на кристаллах алмаза трубки «Архангельская» / Е.А. Васильев, Г.Ю. Криулина, В.К. Гаранин // Записки Российского минералогического общества. – 2016₁. – № 6. – С. 7–74.

50. Васильев, Е.А. Структурно-минералогические особенности алмаза из месторождения имени М.В.Ломоносова / Е.А. Васильев, Г.Ю. Криулина, В.К. Гаранин // Федоровская Сессия. – Санкт-Петербург. – 2016₂. – С. 111–112.

51. Васильев, Е.А. Характеристики алмаза из источников Красновишерского района / Е.А. Васильев, И.В. Клепиков, Л.И. Лукьянова // 200 лет РМО. – Санкт-Петербург. – 2017₁. – С. 60-61.

52. Васильев, Е.А. Устройство для сепарации минералов: пат. RU171098U1 Рос. Федерация: МПК В07С5/00 / Васильев Е.А.; заявитель и патентообладатель Санкт-петербургский Горный университет; заявл. 05.07.2016; опубл. 19.05.2017₁, Бюл. ФИПС, № 14.

53. Васильев, Е.А. Способ образования центров окраски в алмазе: пат. RU2616350С1 Рос. Федерация: МПК Н01S3/16 С30В29/04 / Васильев Е.А.;

заявитель и патентообладатель Санкт-петербургский Горный университет; заявл. 03.08.2015; опубл. 14.04.2017₂, Бюл. ФИПС, № 11.

54. 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 Российского минералогического общества. – 2017₂. – № 2. – С. 58—72. Vasiliev, E.A. Infrared Spectroscopy and Internal Structure of Diamonds from the Ichetyu Placer, Central Timan, Russia / E.A. Vasiliev, V.A. Petrovsky, A.V. Kozlov, A.V. Antonov // Geology of Ore Deposits. – 2018. – V. 60. – N 7. – P. 1–9.

55. Васильев, Е.А. Сравнение кристаллов алмаза Рассольнинской депрессии и современных аллювиальных россыпей Красновишерского района / Е.А. Васильев, И.В. Клепиков, Л.И. Лукьянова // Записки Российского минералогического общества. – 2018₁. – № 1. С. 55–68. Vasilev, E.A. Comparison of Diamonds from the Rassolninskaya Depression and Modern Alluvial Placers of the Krasnovishersky District (Ural Region)/ E.A. Vasilev, I.V. Klepikov, L.I. Lukianova // Geology of Ore Deposits. – 2019. – V. 61. – N. 7. –P. 1–8.

56. Васильев, Е.А. Объемное и поверхностное распределение радиационных дефектов в природных алмазах / Е.А. Васильев, А.В. Козлов, В.А. Петровский / Записки Горного института. – 2018₂. – Т. 230. – С. 107–115.

57. Васильев, Е.А. Округлые кристаллы алмаза со смешанным механизмом роста из россыпей Красновишерского района, Приуралье / Е.А. Васильев, И.В. Клепиков, А.В. Антонов // Записки Российского минералогического общества. – 2018₃. – № 4. – С. 114–126.

58. Васильев, Е.А. Водород в алмазе и термическая история кристаллов / Е.А. Васильев, А.В. Козлов // Записки Российского минералогического общества. – 2018₄. – № 6. – С. 103–112.

59. Васильев, Е.А. Алмаз Рассольнинской депрессии и современных аллювиальных россыпей Красновишерского района / Е.А. Васильев, И.В.

Клепиков, Л.И. Лукьянова // В сб. Эффективность геологоразведочных работ на алмазы. Мирный. – 2018₅. – С. 256–259.

60. Васильев, Е.А. Люминесценция пластически деформированного алмаза в диапазоне 800—1050 нм / Е.А. Васильев // Журнал прикладной спектроскопии. – 2019. – Т. 86. – № 3. – С. 481—484.

61. Васильев, Е.А. Люминесценция природного алмаза в ближнем ИК диапазоне / Е.А. Васильев, В.П. Миронов, И.В. Клепиков // Люминесценция и лазерная физика. – Иркутск. – 2019₁. – С. 20–21.

62. Васильев, Е.А. Микродвойники и растворение алмаза: деформационная штриховка и каналы Розе / Е.А. Васильев, А.А. Кудрявцев // Сб. тр. XIV межд. конф. «Новые идеи в науках о земле». – Москва. – 2019₂. –Т. 2. – С. 424–426.

63. Васильев, Е.А. Природа удлиненной формы кристаллов алмаза из россыпей Урала / Е.А. Васильев, И.В. Клепиков, А.В. Козлов, А.В. Антонов // Записки Горного института. – 2019₃. – Т. 239. – С. 492–496.

64. Васильев, Е.А. Структурные особенности кристаллов алмаза в природной оболочке / Васильев Е.А., Кудрявцев А.А., Петровский В.А., Клепиков И.В. // Сб. конф. «Геммология». – Томск. – 2019₄. –С. 49–53.

65. Васильев, Е.А. Спектроскопические особенности алмаза месторождения имени М.В. Ломоносова / Е.А. Васильев, Г.Ю. Криулина, В.К. Гаранин // Записки Российского минералогического общества. – 2020. – № 2. – С. 1–11.

66. Васильев, Е.А. Значение регенерационного роста в морфологической типизации алмаза / Е.А. Васильев // Сб. тр. XV межд. конф. «Новые идеи в науках о земле». – Москва. – 2021.

67. Вечерин, П.П. Природные алмазы России / П.П. Вечерин, В.В. Журавлев, Квасков [и др.]. – Москва : Полярон, 1997. – 304 с.

68. Владимиров, Б.М. Геология и генезис алмазных месторождений / Б.М. Владимиров, Б.М. Зубарев, Ф.В. Каминский [и др.]. – М.: Изд-во ЦНИГРИ, 1989. – Кн. 2. – 424 с.

69. Вяткин, С.В. Влияние агрегированности примесного азота на рентгенолюминесценцию алмаза / С.В. Вяткин, Г.Ю. Криулина, В.К. Гаранин, Д.Г. Коцуг, Е.А. Васильев // Вестник Московского государственного университета. Серия 4. Геология. – 2018. – № 1. – С.54–59.

70. Вяткин, С.В. Морфология и дефектно-примесный состав алмазов трубки "Заполярная" / С.В. Вяткин, Г.Ю. Криулина, В.К. Гаранин, Д.В. Коногорова, Е.А. Васильев, Г.Г. Самосоров // Вестник Московского государственного университета. Серия 4. Геология. – 2021. – № 1. – С. 99–109.

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

72. Горина, И.Ф. Алмазы северо-востока Сибирской платформы (кристалломорфология, рентгенография, минералотермометрия). Автореф. дисс. ... к. г.-м. н. : Ленинград, 1974. – 19 с.

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

74. Григорьев, Д.П. Онтогенез минералов. Индивиды / Д.П. Григорьев, А.Г. Жабин. – М.: Наука, 1975. – 339 с.

75. Елисеев, А.П. Оптически активные никелевые центры в алмазах: спектроскопия, строение, взаимная трансформация, пространственное распределение. Автореф. дисс. ... д. ф.-м. н.: Новосибирск. – 2009. – 41. с.

76. Жатнуев, Н.С. Динамика трещинных флюидных систем в зоне пластических деформаций / Н.С. Жатнуев // Литосфера. – 2006 –№ 4. – С. 149–158.

77. Жатнуев, Н.С. Трансмантийные (интрателлурические) флюиды: новая модель плюмов и плюмового магматизма / Н.С. Жатнуев // Геология и геофизика. – 2016. –Т. 57. – № 8. – С. 1445—1454.

78. Жимулев, Е.И. Генезис алмаза: роль серосодержащих металлургических расплавов (по экспериментальным данным). Автореф. дисс. ... д. ф.-м. н.: Новосибирск. – 2016. – 36 с.
79. Жуков, В.В. Систематика и модели образования месторождений алмазов с различной морфологией кристаллов / В.В. Жуков // Региональная геология и металлогения. – 2001. – № 13 / 14. – С. 138—149.
80. Зайцев, А.М. Люминесценция азот-содержащих примесно-дефектных комплексов в ионно-имплантированных слоях природного алмаза / А.М. Зайцев, А.А. Гиппиус, В.С. Вавилов // ФТП. – 1982. – Т. 16. – № 3. – С. 397—403.
81. Захарченко, О.Д. Алмазы Тимано-Уральского региона / О.Д. Захарченко, Г.К. Хачатрян, Д.Н. Гречишников. – М.: ЦНИГРИ, 2006. – 209 с.
82. Зедгенизов, Д.А. Особенности состава среды алмазообразования: по данным изучения микровключений в природных алмазах / Д.А. Зедгенизов, А.Л. Рогозин, В.С. Шацкий // ЗРМО, специальный выпуск. – СПб.: Наука 2007.–304 с.
83. Зедгенизов, Д.А. Включения SiO₂ в сублитосферных алмазах / Д.А. Зедгенизов, А.Л. Рагозин, Х. Каги, [и др.] // Геохимия. – 2019. – № 9. – С. 948–957.
84. Зинченко, В.Н. Морфология алмазов кимберлитовых трубок поля Каток (Ангола) // ЗРМО. – 2007. – №6. – С.91–102.
85. Зинчук, Н.Н. Принципы классификации и районирования территорий по алмазам (на примере Сибирской платформы) / Н.Н. Зинчук, В.И. Коптиль, Е.И. Борис, А.Н. Липашова, С.А. Ягупов // Вестн. Воронеж. Ун-та. Геология. – 1998. – № 5. – С. 208—225.
86. Зинчук, Н.Н. Типоморфизм алмазов Сибирской платформы / Н.Н. Зинчук, В.И. Коптиль. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2003. – 603 с.
87. 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.

88. Иванов, С.Н. Реологическая модель строения земной коры (модель третьего поколения) / С.Н. Иванов, К.С. Иванов // Литосфера. – 2018. – Т. 18. – № 4. – С. 500–
89. Измаленкова, О.В. Некоторые особенности алмазов провинции Жуина, Бразилия / О.В. Измаленкова, Е.А. Васильев // Сб. тр. конф. «Проблемы геологии и освоения недр». – Томск, 2004. – С. 99—100.
90. Исаенко, С.И. Спектроскопические характеристики алмазов россыпи Ичетью (Средний Тиман) / С.И. Исаенко. – Сыктывкар : Геопринт. – 2016. – 102 с.
91. Каминский, Ф.В. Количественное определение водорода в природном алмазе с использованием масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS) / Ф. В. Каминский, С.Н. Шилобреева, Б.Я. Бер, Д.Ю. Казанцев // Доклады АН. – 2020. – Т. 494. – № 1. – С. 43–48.
92. Каплянский, А.А. Некубические центры в кубических кристаллах и их пьезоспектроскопические исследования / А.А. Каплянский // Оптика и спектроскопия. – 1964. – Т. 16. – С. 602—614.
93. Квасков, В.Б. В сб. «Алмаз в электронной технике» / Ред. Квасков В.Б. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 92 с.
94. Квасница В.Н. Типоморфизм микрокристаллов алмаза / В.Н. Квасница, Н.Н. Зинчук // М.: Недра. – 1999.– 224 с.
95. Клепиков, И.В. Кристалломорфология и структурные характеристики алмазов Анабаро-Оленекского междуречья / И.В. Клепиков, Ю.В. Нефедов, Е.А. Васильев, Г.Ф. Анастасенко О.П. Матвеева //XII Научно-практическая конференция «Новые идеи в науках о земле». – 2015 – С. 280 –281.
96. Клепиков, И.В. Особенности внутреннего строения кристаллов алмаза Рассольнинской депрессии и россыпей Красновишерского района / И.В. Клепиков, Е.А. Васильев, Л.И. Лукьянова, А.В. Антонов // 200 лет РМО. – Санкт-Петербург. – 2017 – С. 238 –240.
97. Клепиков, И.В. Кубические кристаллы алмаза из россыпей Красновишерского района / И.В. Клепиков, Е.А. Васильев, А.В. Антонов, Л.И.

Лукьянова // Проблемы минералогии, петрографии, металлогении. Научные чтения памяти П. Н. Чирвинского. Пермь. – 2019₁. – С.3–10.

98. Клепиков, И.В. Научное значение коллекций алмазов минералогических музеев СПбГУ и ВСЕГЕИ / И.В. Клепиков, Е.А. Васильев, Л.И. Лукьянова, Г.Ф. Анастасенко // Минералогические музеи-2019. Минералогия вчера, сегодня, завтра. – Санкт-Петербург. – 2019₂. – С. 33–34.

99. **Клепиков, И.В. Особенности дефектно-примесного состава кристаллов алмаза с пирамидами роста $\langle 100 \rangle$ из россыпей Красновишерского района / И.В. Клепиков, Е.А. Васильев, А.В. Антонов // Записки Российского минералогического общества. – 2019₃. – № 5. – С. 59–73.**
Klepikov, I. V. The Defect-Impurity Composition of Diamond Crystals with $\langle 100 \rangle$ Growth Pyramids from Placers of the Krasnovishersk District, the Urals / Klepikov I.V., Vasilev E.A., Antonov A.V. // Geology of Ore Deposits. – 2020. – V. 62. – N 8. – P. 743–753.

100. Клепиков И.В. Алмазы Западного Приуралья: дефектно-примесный состав, особенности морфологии и внутреннего строения. Дисс. ... к. г.-м. н.: Новосибирск. ИГГ СО РАН. – 2020₁. – 167 с.

101. **Клепиков, И.В. О ростовой природе отрицательных форм рельефа на кристаллах алмаза из россыпей Урала / И.В. Клепиков, Е.А. Васильев, А.В. Антонов // Кристаллография. – 2020₂. – Т. 65. – № 2. – С. 310–316.**

102. **Клепиков, И.В. Пирамиды роста граней $\{110\}$ в природном алмазе / И.В. Клепиков, Е.А. Васильев, А.В. Антонов, А.А. Кудрявцев // Записки Российского минералогического общества. – 2021. – № 1. – С. 127–133.**

103. Клюев, Ю.А. Некоторые особенности условий образования алмазов по формам их роста и распределению оптически-активных дефектов / Ю.А. Клюев, Ю.А. Дуденков, В.И. Непша // Геохимия. – 1973. – №7. – С. 1029—1038.

104. Клюев, Ю.А. Примесные центры в алмазах с неглубокими примесными уровнями / Ю.А. Клюев, В.И. Непша, Г.Н. Безруков // Физика и техника полупроводников. – 1974. – № 8. – С. 1619—1622.

105. Клюев, Ю.А. Определение содержания оптически активных примесных дефектов в алмазах / Ю.А. Клюев, С.П. Плотникова, В.И. Смирнов // Алмазы и сверхтвердые материалы. – 1979₁. – № 5. – С. 1—5.

106. Клюев, Ю.А. Сравнительная характеристика алмазов из разных месторождений / Ю.А. Клюев, В.И. Смирнов, В.И. Непша // Алмазы и сверхтвердые минералы. – 1979₂. – №11. – С. 2—4.

107. Клюев, Ю.А. Статистическое распределение кристаллов по дефектам как одна из характеристик месторождения / Ю.А. Клюев, В.И. Смирнов, В.И. Непша // Тр. ЦНИГРИ, 1980. – С. 51—57.

108. Клюев, Ю.А. Превращения оптически-активных дефектов в алмазах под действием температуры / Ю.А. Клюев, А.М. Налетов, В.И. Непша [и др.] // ЖФХ. – 1982. – Т. 56, № 3. – С. 524—531.

109. Клюев, Ю.А. Алмаз природный. Светопропускание в диапазоне длин волн 0,2-25 мкм. / Ю.А. Клюев // Таблицы ГСССД 36—82. – М.: Изд-во Стандартов. – 1983.

110. Ковальчук, О.Е. Использование минералогических и физических свойств алмазов как одно из направлений совершенствования методики прогнозирования коренных месторождений / О.Е. Ковальчук, И.Н. Богущ, Е.А. Васильев // Вопросы методики прогнозирования и поисков месторождений полезных ископаемых. – Якутск. – 2004. – С. 203—206.

111. Коптиль, В.И. Типоморфизм алмазов из россыпей северо-восточной части Сибирской платформы / В.И. Коптиль, Ю.М. Биленко // Научные методы прогнозирования поисков и оценки месторождений алмазов. – Новосибирск, 1980. – С. 69—70.

112. Копчиков, М.Б. Типоморфные особенности алмаза Архангельской алмазоносной провинции. Автореф. дисс. к. г.-м. н. – М. МГУ. – 2009. – 25 с.

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

114. Костровицкий С.И. Физические условия, гидравлика и кинематика заполнения кимберлитовых трубок. Новосибирск: Наука. 1976. 96 с.
115. Костровицкий, С.И. Атлас коренных месторождений алмаза Якутской алмазоносной провинции / С.И. Костровицкий, З.В. Speziус, Д.В. Яковлев [и др.]. – Мирный : ООО «МГТ», 2015. – 480 с.
116. Криулина, Г.Ю. Сравнение округлых и плоскогранных алмазов из некоторых месторождений Якутии / Г.Ю. Криулина, Е.А. Васильев, В.К. Гаранин // XI съезд РМО. – Санкт-Петербург. – 2010 – С.204 – 206.
117. Криулина, Г.Ю. Структурные дефекты в алмазах Архангельской и Якутской алмазоносных провинций / Г.Ю. Криулина, Е.А. Васильев, В.К. Гаранин // Сб. Трудов III и IV ежегодных чтений им. Кудрявцевой. Изд. ИПМ. – 2010 – С.85-93.
- 118. Криулина, Г.Ю. Новые данные по строению алмазов кубического габитуса месторождения им. М.В. Ломоносова / Криулина Г. Ю., Гаранин В. К., Васильев Е.А. и др. // Вестник Московского государственного университета. Серия 4. Геология. – 2012. – № 5. – С. 12–18.**
119. Криулина, Г.Ю. Изменение свойств алмаза под влиянием глубинных процессов / Г.Ю. Криулина, В.К. Гаранин, Е.А. Васильев, Г.Г. Самосоров // Сб. V и VI чтений им. Г.П. Кудрявцевой. – Москва. – 2013 – С. 84 – 93.
120. Криулина, Г.Ю. Ювелирные алмазы новых месторождений ААП / Г.Ю. Криулина, Е.А.Васильев, В.К. Гаранин // XII Научно-практическая конференция «Новые идеи в науках о земле». – 2015 – С. 290 –291.
- 121. 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 Академии наук – 2019. – Т. 486. – № 6. – С. 43–46.**
122. Кудрявцева, Г.П. Атлас морфогенеза алмаза и минералов-спутников в кимберлитах и родственных породах Архангельской алмазоносной провинции. / Г.П. Кудрявцева, Т.В. Посухова, В.В. Вержак [и др.] М.: Полярный круг. – 2005. – 607 с.

123. Куприянов, И.Н. Исследование трансформации водородсодержащих центров в алмазе при высоких РТ-параметрах / И.Н. Куприянов, Ю.Н. Пальянов, П. С. Шацкий [и др.] // Доклады АН. – Т. 406. – № 2. – 2006. – С. 230—235.
124. Кухаренко, А.А. Алмазы Урала / А.А. Кухаренко. – М.: Госгеолтехиздат, 1955. – 510 с.
125. Леммлейн, Г.Г. Морфология и генезис кристаллов / Г. Г. Леммлейн. – М.: Наука. – 1973. – 327 с.
126. Лукьянова, Л.И. Коренные источники алмазов на Урале / Л.И. Лукьянова, А.М. Лобкова, А.М. Марейчев // Региональная геология и металлогения. – 1997. – № 7. – С. 88—97.
127. 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.
128. Лукьянова, Л.И. Алмазоносные флюидно-взрывчатые образования Пермского Приуралья / Л.И. Лукьянова, В.Р. Остроумов, Г.Г. Морозов [и др.]. – М.: Геокарт : Геос : ВСЕГЕИ, 2011. – 240 с.
129. Лукьянова, Л.И. Алмазоносные флюидно-взрывчатые образования Пермского Приуралья / Л.И. Лукьянова, В.Р. Остроумов, А.Я. Рыбальченко Морозов [и др.]. – М.: Геокарт : Геос : ВСЕГЕИ, 2020. – 440 с.
130. Лютоев, В.П. Сравнительное ИК-спектроскопическое исследование алмазов из Туффизитов 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.
131. Макаровский И.В. Определение азотных дефектов в алмазах по ИК спектрам / И.В. Макаровский, Е.А. Васильев, О.Ю. Данилова // «Проблемы алмазной геологии и некоторые пути их решения». – Воронеж: изд-во ВГУ 2001. – С. 397–401.
132. Малоголовец, В.Г. Изучение примесного состава и реальной структуры синтетических алмазов спектроскопическими методами / В.Г.

Малоголовец // Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. – Киев : ИПМ АН УССР. – 1979. – 21 с.

133. Марадудин, А. Дефекты и колебательный спектр кристаллов / А. Марадудин. – М.: Мир. – 1968. – 432 с.

134. Матвеева, О.П. ИК поглощение и фотолюминесценция алмазов Бразилии / Матвеева О.П., Васильев Е.А., Козлов А.В., Петровский В.А. // Сб.тр. XVII межд. совещ. По рентгенографии и спектроскопии минералов. 2011. СПбГУ.

135. Милашев, В.А. Кимберлиты и глубинная геология / В.А Милашев. – Ленинград: Недра. – 1990. – 166 с.

136. Миронов, В.П. Закономерности во внутреннем строении алмазов Мало-Ботуобинского кимберлитового поля / В.П. Миронов // Физико-технические проблемы разработки месторождений полезных ископаемых. – 1993 – № 3. – С. 110—118.

137. Миронов, В.П. Исследование возможностей создания новых оптических материалов на основе алмаза с GR1 и N3 центрами / В.П. Миронов // Автореф. дисс. канд. физ.-мат. наук. – Иркутск, 1995. – 16 с.

138. Миронов, В.П. Модель А дефекта в алмазе / В.П. Миронов // Труды IV всероссийской школы-семинара Люминесценция и сопутствующие явления. – Иркутск : ИГУ. – 2001₁. – С. 56—57.

139. Миронов, В.П. Эволюция формы природного алмаза в процессе роста. / В.П. Миронов. – Алмазы– М.: ЭС-ТЭ пресс, 2001₂. – 97 с.

140. Миронов В.П. Ростовые пирамиды <011> и <100> в алмазе / В.П. Миронов// Сб. конф. «200 лет РМО». – 2017. – С. 89 – 91.

141. Надолинный, В.А. Разрушение азотных V1-центров при пластической деформации природных алмазов типа IAB и поведение образующихся при этом дефектов при Р,Т-обработке / В.А. Надолинный, О.П. Юрьева, А.П. Елисеев [и др.] // Доклады АН. – 2004. – Т. 399. – № 4. – С. 532—536.

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

143. Нефедов, Ю.В. Исследование кристаллов алмазов Анабаро-Оленекского междуречья методом ИК-спектроскопии и фотолюминесценции / Ю.В. Нефедов, О.П. Матвеева, Е.А. Васильев и др. // Естественные и технические науки. Материалы конф. «Науки о Земле на современном этапе». – 2013. – С. 16–23.
144. Николаенко, В.А. Влияние интенсивности реакторного облучения на расширение кристаллической решетки алмаза / В.А. Николаенко, Е.А. Красиков // Атомная энергия. — 2014. – № 4. – С. 223—230.
145. Орлов, Ю.Л. Минералогия алмаза / Ю.Л. Орлов. – М.: Наука, 1984.– 264 с.
146. 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.
147. Павлушин, А.Д. Кристалломорфологическая эволюция роста и растворения кривогранных кубических кристаллов алмаза из россыпей анабарского алмазоносного района / А.Д. Павлушин, Д.А. Зедгенизов, К.Л. Пироговская // Геохимия. – 2017. – № 12. – С. 1141—1152.
148. Палажченко, О.В. Комплексные исследования алмаза из месторождений Архангельской кимберлитовой провинции: обобщение, генетические и практические следствия / О.В. Палажченко // Вестник МГУ. Серия 4. Геология. – 2008. – № 2. – С. 68—75.
149. Пальянов, Ю.Н. Рост кристаллов алмаза (экспериментальное исследование); автореф. дис. ... д. г.-м.н. – Новосибирск, 1997. – 35 с.
150. Петровский, В.А. Восточная Бразилия: россыпеобразующие алмазоносные породы и алмазы / В.А. Петровский, В.И. Силаев, И.И. Голубев, В.И. Ракин, Е.А. Васильев, В.П. Лютоев, А.В. Козлов // Сб. тр. конф. Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. – Сыктывкар. – 2011 – С.12 – 36.

151. Петровский, В.А. Особенности спектроскопии бразильских алмазов / В.А. Петровский, Е.А. Васильев, В.П. Лютоев и др. // Минералогический журнал. – 2011. – Т 33, № 1 с. 63–70.

152. Петровский, В.А. Якутиты: минералого-геохимические свойства и новая версия происхождения / В.А. Петровский, В.И. Силаев, А. Е. Сухарев, Е.А. Васильев, Б.С. Помазанский, А.Л. Земнухов // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. – 2014. – № 3. – С. 24–32.

153. Петровский, В.А. Россыпеобразующие алмазоносные породы и алмазы восточной Бразилии / В. А. Петровский, В.И. Силаев, И. И. Голубева, В.И. Ракин, В.П. Лютоев, Е.А. Васильев // Вестник Пермского Университета. Серия Геология.– 2016. – № 1 (30). – С. 33–60.

154. Петровский, В.А. Внутреннее строение и некоторые особенности природных поликристаллов алмаза из трубки Ботуобинская / В.А. Петровский, А.Е. Сухарев, Е.А. Васильев, А.В. Антонов // Вестник Института геологии Коми научного центра.–2018. – № 6. – С. 30–34.

155. Плотникова, С.П. Длинноволновая люминесценция природного алмаза / С.П. Плотникова, Ю.А. Клюев, И. Порфианович // Минералогический Журнал. 1980 – № 4. – С. 75—80.

156. Плотникова, С.П. Классификация и отбор природных алмазов для электронной техники / С.П. Плотникова // В сб. : Алмаз в электронной технике. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – С. 156—170.

157. Плотникова, С.П. Особенности люминесценции природных алмазов в зависимости от их реальной структуры и условий роста. Автореф. дисс. ...к. ф.-м. н. - Иркутск; ИГУ. – 1981. – 22с.

158. Помазанский, Б.С. Особенности внутреннего строения алмазов типа IaB₁ / Б.С. Помазанский, И.Н. Богущ, Е.А. Васильев, О.В. Данилова // «Проблемы прогнозирования, поисков и изучения месторождений полезных ископаемых на пороге 21 века». – Воронеж : изд-во ВГУ, 2003. – С. 237—240.

159. Помазанский, Б.С. Неоднородное распределение центров фотолюминесценции в алмазах ряда коренных и россыпных источников

Сибирской платформы / Б.С. Помазанский // Сб. Геология алмаза – настоящее и будущее. – Воронеж : изд-во ВГУ, 2005. – С. 1086—1093.

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

161. Рагозин, А.Л. Минералогия и особенности генезиса округлых алмазов из россыпей северо-востока Сибирской платформы: дис.... к. г.-м. н. Новосибирск. 2002. – 168 с.

162. Рагозин, А.Л. Особенности образования мозаично-блочных алмазов из кимберлитовой трубки Зарница / А.Л. Рагозин, Д.А. Зедгенизов, В.С. Шацкий, К.Э. Купер // Геология и геофизика. – 2018. – № 5. – С. 606–622.

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

164. Ракин В.И. Диссимметризация искусственных и природных алмазов / В.И. Ракин, О.Е. Ковальчук, Б.С. Помазанский // ДАН. 2016. – Т. 471. – № 6. – С. 708 – 711.

165. Реутский, В.Н. Изотопное фракционирование углерода в углерода в модельных алмазообразующих средах при температурах и давлениях литосферной мантии. Автореф. дис. ... д. г.-м. н. Новосибирск. 2017. – 31. с.

166. Рыбальченко, А.Я. О новом типе коренных источников алмазов на Урале / А.Я. Рыбальченко, В.Я. Колобянин, Л.И. Лукьянова [и др.] // Доклады АН. – 1997. – Т. 353, № 1. – С. 90—93.

167. 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. – Т. 1, № 5. – С. 54—66.

168. Семенов, Н.П. Геохимическая кислородно-водородная модель Земли. Киев: Наукова думка. – 1975. – 248 с.

169. Скузоватов, С.Ю. Кристаллогенезис зонально-секториальных алмазов из кимберлитовых трубок сибирской платформы. Дисс. ...канд. геол.-мин. наук. 25.00.05. Иркутск. – 2012. –172 с.
170. Скузоватов, С.Ю. Особенности состава облакоподобных микровключений в октаэдрических алмазах из кимберлитовой трубки Интернациональная (Якутия) / С.Ю. Скузоватов, Д.А. Зедгинизов, В.С. Шацкий [и др.] // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52, № 1. – С. 107—121.
171. Слезов, В.В. Диффузионный распад твердых растворов / В.В. Слезов, В.В. Сагалович // УФН. – 1987. – Т. 151, № 1. – С.67—104.
172. Смирнова, Е.П. Внутреннее строение и распределение изотопов углерода в природных алмазах с включениями ультраосновного и эклогитового парагенезисов. Автореф. дисс. ... к. г.-м. н: М. – 1995. –27 с.
173. Смыслов, А.А. Региональные прогнозно-металлогенические исследования на уран и их роль в формировании минерально-сырьевой базы атомной промышленности России / А.А. Смыслов, А.В. Козлов //Записки горного института. – 2011. – № 194. – С. 12–45.
174. Соболев, Е.В. О проявлении “газовых” примесей в спектрах природных алмазов / Е.В. Соболев, С.В. Ленская // Геология и геофизика. – 1965. – № 2. – С. 157—159.
175. Соболев, Е.В. О пластинчатых образованиях в структуре природных алмазов / Е.В. Соболев, С.В. Ленская, В.И. Лисойван // ЖСХ. – 1968. – Т. 9, № 6. – С. 1029—1023.
176. Соболев, Е.В. О природе свойств алмазов промежуточного типа / Е.В. Соболев, В.И. Лисойван // Доклады АН. – 1972. – Т. 204, № 1. – С. 88—91.
177. Соболев, Е.В. О примеси азота в украинских алмазах / Е.В. Соболев, В.И. Квасница // Доклады АН. – 1973. – Т. 212, № 3. – С. 709—710.
178. Соболев, Е.В. О природе рентгенолюминесценции алмаза / Е.В. Соболев, Ю.И. Дубов // ФТТ. – 1975. – Т. 17, № 4. – С. 1142—1144.
179. Соболев, Е.В. Системы голубого свечения в алмазе / Е.В. Соболев, О.П. Юрьева // Сверхтвердые материалы. – 1990. – № 2. – С. 3—8.

180. Соболев, Е.В. Термостимулированная люминесценция и фосфоресценция природных алмазов при низких температурах / Е.В. Соболев, А.П. Елисеев // ЖСХ. – 1976. – Т. 17. – С. 933—935.

181. Соболев, Е.В. Электронно-фононные взаимодействия в некоторых электронно-колебательных сериях спектров люминесценции алмаза / Е.В. Соболев, В.Е. Ильин, О.П. Юрьева // ФТТ. – 1969. – Т. 11, № 5. – С. 1152—1158.

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

183. Сонин, В.М., Начальные стадии переогранения округлых природных алмазов при растворении в расплаве Fe-S при высоком давлении / В.М. Сонин, Е.И. Жимулев, А.А. Чепуров [и др.] // Литосфера. – 2019. – Т.19. – № 6. – С. 945–952.

184. Софронеев, С.В. Анализ температурно-временных характеристик генезиса природных алмазов / С.В. Софронеев, Е.А.Васильев, О.Е. Ковальчук // Сборник трудов II международной конф. Кристаллогенезис и минералогия. – Санкт-Петербург. – 2007. – С. 355 – 357.

185. Софронеев, С.В. Оптическая анизотропия пирамид <111> в алмазе / С.В. Софронеев, В.П. Миронов // Матер. Научно-практ. конф. : «Геология, закономерности размещения, методы прогнозирования и поиска месторождений алмазов». – Мирный. – 1998. – С. 191—193.

186. Софронеев, С.В. Пат. 2539904 Российская Федерация, МПК G01N 21/35, G01V 9/00, Способ восстановления температурно-временных условий генезиса алмаза / С.В. Софронеев. №2013122237/28, заявл. 14.05.2013, опубл. 27.01.2015, Бюл. №3.

187. Софронеев, С.В. Пат. 2539904 Российская Федерация, МПК G01N 21/35, G01V 9/00, Способ сравнения выборок азотсодержащих алмазов из различных источников / С.В. Софронеев. № 2663550 /28, заявл. 30.08.2017, опубл. 07.08.2018, Бюл. №22.

188. Страшненко, Г.И. Механизмы и причины изменения формы кристаллов в процессе роста. / Г.И. Страшненко // Известия Уральского государственного горного университета. – 2019. – №1(53). – С. 67–79.
189. Сухарев, А.Е. Спектроскопические особенности импактных алмазов Попигайской астроблемы / А.Е. Сухарев, Е.А. Васильев, В.А. Петровский // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского. Пермь. – 2016. – № 19. – С. 111–118.
190. Титков, С.В. О радиационном происхождении объемной зеленой окраски природных алмазов / С.В. Титков, А. И. Иванов, А.С. Марфунин [и др.] // Доклады АН. – 1994. – Т. 335, № 4. – С. 438—502.
191. 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.
192. 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.
193. Титков, С.В. Изоморфные примеси в природном алмазе и их генетическое значение. Дисс... д. г.-м.н. М. 2018. – 205 с.
194. Трейвус, Е.Б. Кинетика роста и растворения кристаллов / Е.Б. Трейвус, Л.: Изд-во ЛГУ, 1979. – 428 с.
195. Ферсман, А.Е. Кристаллография алмаза / А.Е. Ферсман. – Л. : Издательство АН СССР, 1955. – 566 с.
196. Физические свойства алмаза: Справочник / Под ред. Н.В. Новикова. – Киев : Наукова думка, 1987. – 187 с.
197. Фольмер, М. Кинетика образования новой фазы / М. Фольмер. – М.: Наука. – 1986. – 205 с.
198. Харьков, А.Д. Коренные месторождения алмазов мира / А.Д. Харьков, Н.Н. Зинчук, А.И. Крючков. – М: Недра, 1998. – 556 с.

199. Хачатрян, Г.К. Типоморфизм алмазов Якутии по данным ИК-спектроскопии / Г.К. Хачатрян // В сб. Геологические аспекты минерально-сырьевой базы акционерной компании «АЛРОСА». – Мирный, 2003₁ – С. 322—336.

200. Хачатрян, Г.К. Усовершенствованная методика оценки концентраций азота в алмазе и ее практическое применение / Г.К. Хачатрян // В сб. Геологические аспекты минерально-сырьевой базы Акционерной компании «АЛРОСА». – Мирный, 2003₂ – С. 319—322.

201. 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.

202. 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.

203. 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.

204. Хачатрян, Г.К. Новые данные о типоморфизме алмаза из россыпей Северного Тимана / Хачатрян Г.К., Копчиков М.Б., Гаранин В.К. [и др.] // Вестник МГУ. – 2009. – Т. 64. – №2. – С. 102–110.

205. Хачатрян, Г.К. Азот и водород в алмазах мира как индикаторы их генезиса и критерии прогноза и поисков коренных алмазных месторождений. Дис. ... д.г.-м.н. – М.: 2016. 254 с.

206. 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 // Доклады АН. – 2002. – Т. 384, № 5. – С. 1—4.

207. Хохряков, А.Ф. Растворение алмаза: экспериментальное исследование процессов и модель кристалломорфологической эволюции. Дис. ... д. г.-м. н. – Новосибирск, 2004. – 343 с.
208. Худаев, П.И. Пьезоэлектрический эффект в алмазе / П.И. Худаев, А.Ф. Константинова, К.К. Абрашев // В сб. Геология и условия образования алмазных месторождений. – Пермь. – 1970. – С. 66—67.
209. Шафрановский, Г.И. Новые данные по морфологии алмазов из Красновишерского района / Г.И. Шафрановский // Алмазы и алмазоносность Тимано-Уральского региона. – Сыктывкар : Геопринт, 2001. – С. 148—149.
210. 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. – Т. 440, № 1. – С. 116—119.
211. Щербакова, М.Я. Центр N3 в природных алмазах по данным ЭПР / М.Я. Щербакова, В.А. Надолинный, Е.В. Соболев // ЖСХ. – 1978. – Т. 19, № 2. – С. 305—314.
212. Щербакова, М.Я. ЭПР низкосимметричных примесных центров в алмазе / М.Я. Щербакова, Е.В. Соболев, В.А. Надолинный // Доклады АН. – 1972. – Т. 204, № 4. – С. 851—854.
213. Ширяев, А.А. Формирование А-дефектов в алмазе при росте в карбонат-углеродных растворах-расплавах (эксперимент при 5.5-8.5 ГПа) / А.А. Ширяев, А.В. Спивак, Ю.А. Литвин, В.С. Урусов // Доклады АН. – 2005. – Т. 403. № 4. – С. 526–529.
214. Ширяев, А.А. Дефекты и микровключения в алмазах как индикаторы условий кристаллообразования и постростовых изменений. Дис. ... д. х. н. – М., 2013. – 286 с.
215. Agrosi, G. Growth and post-growth defects in a diamond from Finsch mine (South Africa)/ G. Agrosi, G. Tempesta, E. Scandale, J.W. Harris //European Journal of Mineralogy. – 2013. – V. 25. – N4. – P. 551 – 559.

216. Akkerblom, G. Mapping of groundwater radon potential / G. Akkerblom, J. Lindgren // Uranium exploration data and techniques applied to the preparation of radioelement maps: Proceedings of a Technical Committee. – Vienna, 1996. – P. 237—255.
217. Allen, B.P. Aggregation of nitrogen in diamond, platelet formation / B.P. Allen, T. Evans // Proc. R. Soc. Lond. A. – 1981. – V. 375. – P. 93—104.
218. Appleyard, C.M. A study of eclogitic diamonds and their inclusions from the Finsch kimberlite pipe, South Africa / C.M. Appleyard, K.S. Viljoen, R. Dobbe // Lithos. – 2004. – V. 77. – P. 317—332.
219. Araujo, D.P. Mineralogy of diamonds from the Juina province, Brazil / D.P. Araujo, J.C. Gaspar, F.Y. Yingwei [et al.] // Proc. 8 Int. Kimb. Conf. – 2003. – FLA_0279.
220. ARC Centre of Excellence for Core to Crust Fluid Systems<электронный ресурс>// the Macquarie University — электрон. дан. — Сидней. 2013. — Режим доступа: <http://ccfs.mq.edu.au/AnnualReport/12Report/Appendix1.html>. Дата обращения: 25.12.2020. – Загл. с экрана.
221. Armitage, M. Radioactive halos in a diamond / M. Armitage // American Laboratory. – 1993. – № 18. – P. 28—30.
222. Artyushkov, E.V. Physics of the Kimberlite Magmatism /E.V. Artyushkov, S.V. Sobolev // Developments in Petrology. – 1984. – V.11. – P. 309–322
223. Ashfold, M.N.R. Nitrogen in Diamond / M.N.R. Ashfold, J.P. Goss, B.L.Green, [et al.] // Chemical Reviews. – 2020. – V. 120. – N 12. – P. 5745–5794.
224. Babich, Y.V. The growth rate effect on the nitrogen aggregation in HTHP growth synthetic diamonds // Y.V. Babich, B.N. Feigelson, D. Fisher, A.P. Yelisseyev, V.A. Nadolinny, J.M. Baker // Diamond Relat Mater. – 2009. V. 9. – P. 893–896.
225. Balfour, I. Famous Diamonds. Christie's Books / I. Balfour. – 1997. – P. 320.
226. Barry, J.C. On the structure of {100} platelet defects in type Ia diamonds / J.C. Barry, L.A. Bursill, J.L. Hutchison // Phil. Mag. A.– 1985. – V. 51, № 1. – P. 15—49.

227. Barry, J.C. HRTEM of {100} platelets in natural in type Ia diamond at 1.7 Å resolution: A defect structure refinement / J.C. Barry // *Phil. Mag.* – A. – 1991. – V. 64. – P.111—135.
228. Berger, S.D. Detection of nitrogen at {100} platelets in diamond / S.D. Berger, S.J. Pennycook // *Nature*. – 1982. – V. 298. – P. 635—637.
229. Berman, R. Nitrogen in diamond: evidence from thermal conductivity / R. Berman, P.R. W. Hudson, M.J. Martines // *Phys. C: Solid St. Phys.* – 1975. – V. 8. – № 21. – P. 430—434.
230. Berman, R. Physical properties of diamond / ed. R. Berman. – Oxford: Clarendon press. – 1965. – 443 p.
231. Bibby, D.M. Impurities in natural diamond / D. M. Bibby // *Chem. and phys. of carbon*. – 1982. – V. 18. – P. 1—91.
232. Bogush, I.N. Features of diamond from some deposits of Siberia revealed by FTIR / I.N. Bogush, E.A. Vasilyev // *9IKC ext.abstracts*. – Frankfurt am Main. – 2008. – 9IKC-A-00215.
233. 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.
234. Boyd, S. R. Multiple growth events during diamond genesis: an integrated study of carbon and nitrogen isotopes and nitrogen aggregation state in coated stones / S.R. Boyd, D.P. Matthey, C.T. Pillinger [et al.] // *Earth Planet Sci Lett*. – 1987. – № 86. – P. 341—357.
235. 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.
236. Breeding, C.M. The “type” classification system of diamonds and its importance in gemology / C.M. Breeding, J.E. Shigley // *Gems and Gemology*. – Summer, 2009. – P. 96—111.
237. Briddon, P.R. Theory of Impurities in Diamond / P.R. Briddon, R. Jones // *Physica B*. – 1993. – V. 185. – P. 179—189.

238. Brozel, M.R. Partial dissociation of nitrogen aggregates in diamond by high temperature high pressure treatments / M.R. Brozel, T. Evans, R.F. Stephenson // *Proc. R. Soc. Lond.* – 1978. – A361. – P. 109—127.
239. Bruley, J. Detection of nitrogen in {100} platelets in a type IaA/B diamond / J. Bruley // *Phil. Mag. Lett.* – 1992. – V. 66, № 1. – P. 47—56.
240. Bulanova, G.P. Carbon and nitrogen isotope systematics within a sector-growth diamond from the Mir kimberlite, Yakutia / G.P. Bulanova, D.G. Pearson, E.H. Hauri [et al.] // *Chem. Geol.* – 2002. – V. 188. – P. 105—123.
241. Bulanova, P. Dynamics of diamond growth: evidence from isotope and FTIR trends / G.P. Bulanova, D.G. Pearson, E.H. Hauri [et al.] // *Proc. 8 Int. Kimb. Conf.* – 2003. – FLA_0125.
242. Burgemeister, E.A. Thermal conductivities of diamonds with absorption near 8.4 μm . / E.A. Burgemeister // *J. Phys. C : Solid State Phys.* – 1980. – V. 13. – P. L963—L968.
243. Burnham W.E. *Nuclear Physics: an Introduction*. Longmans. 1963.
244. Burns, R.C. Growth-sector dependence of optical features in large synthetic diamonds / R.C. Burns, V. Cvetkovic, C.N. Dodge, D.J.F. Evans, Roone, M-L.T. // *Journal of Crystal Growth.* – V. 104. – № 2. – P. 257—279.
245. Bursill, L.A. High-resolution imaging and electron energy-loss studies of platelet defects in diamond / L.A. Bursill, R.F. Egerton, J.M. Thomas [et al.] // *J. Chem. Soc., Faraday Transactions.* – 1981. – V. 77. – P. 1367—1373.
246. Bursill, L.A. Aggregation and dissolution of small and extended defect structures in type Ia diamond / L.A. Bursill, R.W. Glaisher // *Amer. Miner.* – 1985. – V. 70. – P. 608–618.
247. Byrne, K.S. Pink colouration in natural diamond. Optical protocols for the characterization of crystalline colour centres; PhD thesis / K.S. Byrne // Keal Sinclair Byrne. – The University of Western Australia, 2013. – 141 p.
248. Campbell, B. Radiation Damage of Diamond by Electron and Gamma Irradiation / B. Campbell, A. Maiwood // *Physica Status Solidi.* – 2000. – № 1. – P. 99—107.

249. Charles, S.J. Characterization of nitrogen doped chemical vapor deposited single crystal diamond before and after high pressure, high temperature annealing / S.J. Charles, J.E. Butler, B.N. Feyselson [et al.] // *Phys. Status Solidi A*. – 2004. – V. 201. – P. 2473—2485.
250. Cherniak D.J. Diffusion of helium, hydrogen and deuterium in diamond: experiment, theory and geochemical applications / D.J. Cherniak, E.B. Watson, V. Meunier, N. Kharche // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2012. – V. 232. – P. 206—234.
251. Chernov, A.A. Crystal growth science between the centuries / A.A. Chernov // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2001. – №12. – P. 437–449.
252. Cherns, D. Measurement of the lattice displacement across [100] platelets in diamond by large angle convergent beam electron diffraction / D. Cherns, K. Kaneco, A. Hovsepian [et al.] // *Phil. Mag. A*. – 1997. – V. 75. – P. 1553—1566.
253. Chinn, I. Diamond growth histories at Premier mine / I. Chinn, C. Pienaar, C. Kelly // *Proc. 8 Int. Kimb. Conf.* – 2003. – FLA_0159.
254. Chrenko, R.M. Transformation of the state of nitrogen in diamond / R.M. Chrenko, R.E. Tuft, H.M. Strong // *Nature*. – 1977. – № 270. – P. 141—144.
255. CL image of a diamond from the Bultfontien kimberlite pipe, Kimberly, South Africa <электронный ресурс> // the University of Edinburgh— электрон. дан. — Эдинбург. 2020. — Режим доступа: <https://www.ed.ac.uk/geosciences/facilities/sem/images/wilid1>. Дата обращения: 25.12.2020. – Загл. с экрана.
256. Clackson, S.G. The relationship between platelet size and the frequency of the B' infrared absorption peak in type Ia diamond / S.G. Clackson, M. Moore, J.C. Walmsley [et al.] // *Phil. Mag. B*. – 1992. – V. 65. – P. 115—128.
257. Clark, C.D. The absorption spectra of irradiated diamonds after heat treatment / C.D. Clark, R.W. Ditchburn, H.B. Dyer // *Proc. R. Soc. Lond. A*. – 1956₁. – № 237. – P. 75—89.

258. Clark, C.D. The absorption spectra of natural and irradiated diamonds / C.D. Clark, R.W. Ditchburn, H.B. Dyer // Proc. R. Soc. Lond. A. – 1956₂. – № 234. – P. 363—381.
259. Clark, C.D. One-phonon IR absorption in diamond / C.D. Clark, S.T. Davey // J. Phys. C: Solid State Phys.. – 1984. – V. 17. – P. 1127—1140.
260. Clark, C.D. The polarization of luminescence associated with the 4150 and 5032 A centers in diamond / C.D. Clark, C.A. Norris // J. Phys. C : Solid State Phys. – 1969. – V. 3. – P. 651—658.
261. Collins, A. T. Vacancy enhanced aggregation of nitrogen in diamond / A. T. Collins // J. Phys. C. – 1980. – V. 13. – P. 2641—2650.
262. 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.
263. Collins, A.T. Excitation and decay of H4 luminescence in diamond / A. T. Collins, M.F. Thomaz, M.I.B. Jorge // J. Phys. C : Solid State Phys. – 1983₁. – V. 16. – P. 5417—5425.
264. Collins, A.T. The 1.40 eV and 2.56 eV centres in synthetic diamond / A. T. Collins, P.M. Spear // J. Phys. C: Solid State Phys.. – 1983₂. – № 5. – P. 963—973.
265. Collins, A.T. Intrinsic and extrinsic cathodoluminescence from single-crystal diamonds grown by chemical vapor deposition / A.T. Collins, M. Kamo, Y. Sato // J. Phys. ; Condens. Matter. – 1989₁. – V. 1. – P. 4029—4023.
266. Collins, A.T. Optical centres related to nitrogen, vacancies and interstitials in polycrystalline diamond films grown by plasma-assisted chemical vapour deposition / A.T. Collins, M. Kamo, Y. Sato // J. Phys. D : Appl. Phys.. – 1989₂. – V. 22. – P. 1402—1405.
267. Collins, A. T. The segregation of nickel-related optical centres in the octahedral growth sectors of synthetic diamond / A.T. Collins, H. Kanda, R.C. Burns // Phil. Mag. B. – 1990. – V. 61, № 5. – P. 797—810.

268. Collins A.T. The characterisation of point defects in diamond by luminescence spectroscopy / A.T. Collins // *Diamond and related materials*. 1992. – V. 1. N (5-6). – P. 457–469.

269. Collins, A. T. Spectroscopy of defects and transition metals in diamond / A. T. Collins // *Diamond and Related Materials*. – 2000. – V. 9, № 3. – P. 417—423.

270. Collins, A.T. The colour of diamond and how it may be changed/ A.T. Collins // *J Gemm.* – 2001. V. 27. P. 341–359.

Collins, A.T. Misidentification of nitrogen-vacancy absorption in diamond / A.T.Collins, C. Ly // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2002. –V.14.– N 25. – P. L467–L471.

Collins, A.T. The annealing of interstitial-related optical centres in type Ib diamond // A.T. Collins, A. Dahwich // *Diamond and Related Materials*. – 2004. – V.13. – N (11–12). – P. 1959 –1962.

271. Collins, A.T. Optical centres produced in diamond by radiation damage / A. T. Collins // *New diamond and frontier carbone technology*. – 2007. – V. 17. – № 2. – P. 47—61.

272. Crossfield, M.D. The role of defect interaction in reducing the decay time of H3 luminescence in diamond / M. D. Crossfield, G.Davies, A.T. Collins [et al.] // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1974. – V. 7. – P. 1909—1917.

273. Custers, J.F.H. Unusual phosphorescence of diamond / J.F.H. Custers // *Physica*. – 1952. – V. 18. – P. 8—9.

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

275. Dannefaer, S. Annealing of monovacancies in electron and γ -irradiated diamonds / S. Dannefaer, A. Pu, V. Avalos, D. Kerr // *Physica B*. – 2001. – V. 308—310. – P. 569—572. – DOI:10.1016/S0921-4526(01)00736-0

276. Davies, G. Some properties of nitrogen in diamond / G. Davies // *Sappl. Industr. Diamond Rev.* – 1972. – P. 21—29.

277. Davies, G. Nitrogen dependent optical properties of diamond – *Diamond Res. / G. Davies, I. Sammersgill // Suppl. Industr. Diamond Rev.* – 1973. – P. 6—15.
278. Davies, G. Luminescence Quenching and zero-phonon line broadening associated with defect interactions in diamond // G. Davies, M. J. Crossfield // *Phys. C: Solid State Phys.* – 1973. N 6. – P. L104–L108.
279. Davies, G. The A nitrogen aggregate in diamond - its symmetry and possible structure / G. Davies // *J. Phys. C.* – 1976. – V. 9. – P. L537—L542.
280. Davies, G. The optical properties of diamond / G. Davies // *Chem. Phys. Carbon.* – 1977. – V. 13. – P. 2—143.
281. Davies, G. Decomposing the IR absorption spectra of diamonds / G. Davies // *Nature.*–1981. – V. 290. – P. 40–41.
282. Davies G. *Properties and Growth of Diamond* / ed. G. Davies. – INSPEC IEE, 1994. – 437 p.
283. Davies, G. The radiative decay time of luminescence from vacancy in diamond / G. Davies, M.F. Thomaz, M.H. Nazare [et al.] // *J. Phys. C.* – 1987. – V. 20/ – № 1. – P. L13—L17.
284. Davies, G. Current problems in diamond: Towards a quantitative understanding / G. Davies // *Physica B.* – 1999. – V. 273—274. – P. 15—23.
285. 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.
286. Davies, G. Vacancy-related centers in diamond / G. Davies, S.C. Lawson, A.T. Collins [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 46. – № 20. – P. 13157—13170.
287. De Weerd, F. The influence of pressure on high-pressure, high-temperature annealing of type Ia diamond / F. De Weerd, A.T. Collins // *Diam. and Relat. Mater.* – 2003. – V. 12/ – № 3—7. – P. 507—510.
288. De Weerd, F. Optical study of the annealing behaviour of the 3107 cm⁻¹ defect in natural diamonds / F. De Weerd, A.T. Collins // *Diamond and Related Materials.* – 2006. – V. 15. – P. 593—596.

289. Denham, P. Ultraviolet intrinsic and extrinsic photoconductivity of natural diamond / P. Denham, E.C. Lightlowlers, P.G. Dean // *Phys Rev.* – 1967. – V. 161. – № 3. – P. 762—768.
290. Desgreniers, S. Near-infrared photoluminescence due to nitrogen platelets in type Ia diamonds / S. Desgreniers, Y. Vohra, A. Ruoff // *Solid State Commun.* – 1989. – № 7. – P. 705—708.
291. Dishler, B. Handbook of spectral lines in diamond / B. Dishler. – Springer, 2012. – 467 p.
292. Dobrinets, I.A. HPHT – Treated Diamonds : Diamonds Forever / I.A. Dobrinets, V.G. Vins, A.M. Zaitsev. – Springer, 2013. – 257 p.
293. Eaton-Magana, S.C. Temperature effects on radiation stains in natural diamonds / S.C. Eaton-Magana, K.S. Moe // *Diamond and Related Materials.* – 2016. – V. 64. – P. 130—142.
294. Eaton-Magana, S. LPHT annealing of brown-to-yellow type Ia diamonds / S. Eaton-Magana, T. Ardon, A. Zaitsev // *Diamond and Related Materials.* – 2017. – V. 77. – P. 159—170.
295. El-Khayatt, A.M. Radiation shielding of concretes containing different lime/silica ratios / A. M. El-Khayatt // *Annals of Nuclear Energy.* – 2010, № 37. – P. 991—995.
296. Evans, T. Imperfections in Type I and Type II diamonds / T. Evans, C. Phaal // *Proc. R. Soc. Lond. A.* – 1962. – V. 270. – P. 538—552.
297. Evans, T. The kinetics of aggregation of nitrogen in diamond / T. Evans, Z. Qi // *Proc. R. Soc. Lond. A.* – 1982. – V. 381. – P. 159 —178.
298. Evans, T. Conversion of platelets into dislocation loops and voidite formation in type IaB diamonds / T. Evans, I. Kiflawi, W. Luiten [et al.] // *Proc. R. Soc. Lond. A.* – 1995. – V. 449. – P. 295—313.
299. Fallon, P.J. Nitrogen Determination and Characterization in Natural Diamond Platelets / P.J. Fallon, L.M. Brown, J.C. Barry [et al.] // *Phil. Mag. A.* – 1995. – V. 72. – P. 21—37.

300. 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.
301. 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.
302. 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.
303. Fedortchouk, Y. Diamond resorption: link to metasomatic events in the mantle or record of magmatic fluid in kimberlitic magma? / Y. Fedortchouk, Z. Zhang // *The Canadian Mineralogist.* – 2011. – V. 49. – №3. 707.
304. Fedortchouk Y. Diamond resorption features as a new method for examining conditions of kimberlite emplacement / Y. Fedortchouk // *Contrib. Mineral. Petrol.* – 2015. – V. 170 – 36.
305. Ferrari, A.M. Substitutional nitrogen atom in diamond. A quantum mechanical investigation of the electronic and spectroscopic properties / A. M. Ferrari, S. Salustro, F.S. Gentile, W.C. Mackrodt, R. Dovesi // *Carbon.* – 2018. – V. 134. – P. 354—365.
306. Field, E. The properties of diamond / ed. J. E. Field. – Lnd. : Academ. Press, 1979.
307. Field, E. The properties of natural and synthetic diamond / ed. J. E. Field. – Lnd.: Academ. Press, 1992.
308. Fishe, D. Brown color in natural diamond and interaction between the brown related and other color-inducing defects / D. Fishe, S. Sibley, C. Kelly // *J. Phys. : Condens. Matter.* – 2009. – V. 21. – 364213.
309. Fisher, D. The effect of nickel and cobalt on the aggregation of nitrogen in diamond / D. Fisher, S.C. Lawson /. *Diamond Relat Mater.* – 1998. N 7. – P. 299–304.
310. Frank, F.C. On the x-ray diffraction spikes of diamond / F.C. Frank // *Proc. R. Soc. Lond. A.* – 1956. – V. 237. – P. 168—174.

311. Fritsch, E. Detection of treatment in two unusual green diamonds / E. Fritsch, J.E. Shigley, C.M. Stockton, J.I. Koivula // *Gems Gemol.* – 1988. – № 3. – P. 165—168.
312. Fritsch, E. Optical properties of some natural-colour and laboratory-irradiated green to blue diamonds / Fritsch, E, Shigley J. E. // In: Messier R., Glass J.T., Butler J.E., Roy R., (eds) *New Diamond Science and Technology*, Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania. –1991. – P. 677—681
313. Fritsch, E. Hydrogen-Related Optical Centers in Natural Diamond: An Update / E. Fritsch, T. Hainschwang, L. Massi, B. Rondeau // *New Diamond Frontier Carbon Technol.* – 2007. – № 17. – P. 63—89.
314. 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.
315. Gaillou, E. Spectroscopic and microscopic characterization of color lamellae in natural pink diamonds / E. Gaillou, J.E. Post, N. Bassim [et al.] // *Diamond Relat. Mater.* – 2010. – V. 19. – P. 1207—1220.
316. Garanin, V.K. Diamonds structural characteristics from different petrochemical types of kimberlites / V.K. Garanin, G.Y. Kriulina, E.A. Vasilyev, K.V. Garanin // *Abstracts of X IKC .* – Bangalore.– 2012 – ppart. 146.
317. Gauthier-Lafaye, F. Natural fission reactors in the Franceville Basin, Gabo: a review of the conditions and results of a «critical event» in a geologic system / F. Gauthier-Lafaye, P. Holliger, P.L. Blanc // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 1996. – № 23. – P. 4831—4852.
318. Gernon, T.M. Pyroclastic flow deposits from a kimberlite eruption: The Orapa South Crater, Botswana / T.M. Gernon, M.Field, G. Fontana et al. // *Special Issue Proceedings of the 9th International Kimberlite Conference.* – Frankfurt: Johann Wolfgang Goethe-University, 2009. – Pt. 1. – P. 566—578.
319. Gilat, A. Primordial hydrogen–helium degassing, an overlooked major energy source for internal terrestrial processes / A. Gilat, A. Vol // *HAIT Journal of Science and Engineering B.* – 2005. – № 2. – P. 125—167.

320. Goss, J.P. Self-interstitial aggregation in diamond/ J.P. Goss, B.J. Coomer, R. Jones [et al.] // *J. Phys. : Condens. Matter.* – 2000. – V. 12. – P. 10257—10261.
321. Goss, J.P. Theory of hydrogen in diamond / J.P. Goss, R. Jones, M.I. Heggie [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 65. – 115—207
322. 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
323. 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.
324. Grotz, B. Charge state manipulation of qubits in diamond / B. Grotz, M.V. Hauf, M. Danker // *Nature Commun.* – 2012. – № 3. – 729.
325. 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. – Vol. 77. – № 1–4.
326. Haenen, K. Phonon-assisted electronic transitions in phosphorus-doped n-type CVD diamond films / K. Haenen, M. Nesladek, G. Knuyt [et al.] // *Diamond Relat. Mater.* – 2001. – V. 10. – P. 439—443.
327. Haggerty, S.E. Diamond genesis in a multiply-constrained model / S.E. Haggerty // *Nature.* – 1986. – V. 320. – P. 34–38.
328. Hainschwang, T. HPHT treatment of different classes of type I brown diamonds / T. Hainschwang, A. Katrusha, H. Vollstaedt // *The Journal of gemmology.* – 2005₁. – № 5 / 6. – P. 261—273.
329. Hainschwang, T. A gemological study of a collection of chameleon diamonds / T. Hainschwang, D. Simic, E. Fritsch [et al.] // *Gems Gemol.* – 2005₂. – № 1. – P. 20—35.
330. Hainschwang, T. Natural, untreated diamonds showing the A, B and C infrared absorptions (“ABC diamonds”), and the H₂ absorption / T. Hainschwang, F. Notari, E. Fritsch, L. Massi // *Diamond Relat. Mater.* – 2006. – № 15. – P. 1555—1564.

331. Hainschwang, T. A new defect center in type Ib diamond inducing one phonon infrared absorption: the Y center / T. Hainschwang, E. Fritsch, F. Notari, B. Rondeau // *Diamond Relat. Mate.* – 2012. – № 21. – P. 120—126.
332. Hainschwang, T. Luminescence spectroscopy and microscopy applied to study gem materials : a case study of C centre containing diamonds / T. Hainschwang, S. Karampelas, E. Fritsch, F. Notary // *Mineral Petrol.* – 2013. – № 107. – P. 393—413.
333. Hainschwang, T. A defect study and classification of brown diamonds with deformation-related color / T. Hainschwang, F. Notari, G. Pamies // *Minerals.* – 2020. – V. 10. – № 10. – P. 1—38.
334. Hanley, P.L. On topographically identifiable sources of cathodoluminescence in natural diamonds / P.L. Hanley, I. Kiflawi, A.R. Lang // *Phil. Trans. Roy. Soc.* – 1977. – V. A284. – P. 329—368.
335. Hanley, P.L. On topographically identifiable sources of cathodoluminescence in natural diamonds / P.L. Hanley, I. Kiflawi, A.R. Lang // *Phil Trans Roy Soc L. A.* – 1977. – V. 284. – N 1324. – P. 32–368.
336. 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.
337. Hass, K.C. Lattice dynamics and Raman spectra of isotopically mixed diamond / K.C. Hass, M.A. Tamor, T.R. Anthony [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 45, № 13. – P. 7171—7181.
338. Hayman, P. Alluvial diamonds from the Rio Soriso (Juina, Brazil) / P. Hayman, M. Kopylova, F.V. Kaminsky // 8th *Internat. Kimberlite Conf. Short. abstr.* – Victoria : Canada, 2003. – 87 p.
339. Hirsch, P.B. Platelets, loops and voidites in diamond / P.B. Hirsch, P.Pirouz, J.C. Barry et al. // *Proc. R. Soc. Lond. A.* – 1986₁. – V. 407. – P. 239—247.
340. Hirsch, P.B. Voidites in diamond; evidence for crystalline phase containing nitrogen / P.B. Hirsch, J.L. Hutchison, J. Titchmarsh // *Phil. Mag. A.* – 1986₂. – V. 54. – № 2. – P. L49—L54.

341. Howell, D. Platelet development in cuboid diamonds: insights from micro-FTIR mapping / D. Howell, C.J. O'Neill, K.J. Grant [et al.] // *Contrib. Miner. Petrol.* – 2012₁. – V. 164. – P. 1011—1025.
342. Howell, D. μ -FTIR mapping : Distribution of impurities in different types of diamond growth / D. Howell, C.J. O'Neill, K.J. Grant [et al.] // *Diamond Relat. Mater.* – 2012₂. – V. 29. – P. 29—36.
343. Howell, D. Quantitative characterization of plastic deformation of single diamond crystals : A high pressure high temperature (HPHT) experimental deformation study combined with electron backscatter diffraction (EBSD) / D. Howell, S. Piazzolo, D. P. Dobson [et al.] // *Diam. Relat. Mater.* – 2012₃. – V. 30. – P. 20—30.
344. Howell, D. A spectroscopic and carbon-isotope study of mixed-habit diamonds : Impurity characteristics and growth environment / D. Howell, W.L. Griffin, S. Piazzolo [et al.] // *Amer. Miner.* – 2013₁. – V. 98. – P. 66—77.
345. Howell D. Trace element partitioning in mixed-habit diamonds / D. Howell, W.L. Griffin, N.J. Pearson // *Chem. Geol.* – 2013₂. – V. 355. – P. 134—143.
346. Hudson, P.R.W. Hydrogen impurity in natural gem diamond / P.R.W. Hudson, I.S.T. Tsong // *Journal of Materials Science.* – 1977. – V. 12, № 12. – P. 2389—2395.
347. Humble, P. Platelet defects in natural diamond / P. Humble, J. K. KacKenzie, A. Olsen // *Phil. Mag. A.* – 1985. – V. 52. – P. 605—621.
348. Humble, P. The structure and mechanism of formation of platelets in natural type I diamond / P. Humble // *Proc. R. Soc. Lond. A.* – 1982. – V. 381. – P. 65—81.
349. Hunt, D.C. Identification of the neutral carbon $\langle 100 \rangle$ -split interstitial in diamond / D. C. Hunt, D. J. Twitchen, M. E. Newton [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 61/ – № 6. – P. 3863—3875
350. Iakoubovskii K. ESR and optical evidence for a Ni vacancy center in CVD diamond / K. Iakoubovskii, A. Stesmans, B. Nouwen, G. J. Adriaenssens // *Phys. Rev. B.* – 2000₁. – V. 62. – P. 16587.

351. Iakoubovskii, K. Characterization of platelet-related infrared luminescence in diamond / K. Iakoubovskii // *Phil. Mag. Lett.* – 2000₂. – № 6. – P. 441—444.
352. Iakoubovskii, K. Ni-vacancy defect in diamond detected by electron spin resonance / K. Iakoubovskii // *Physical Review B.* – 2004₁. – V. 70. – P. 205—211
353. Iakoubovskii, K. Vibronic effects in the 1.4eV optical center in diamond / K. Iakoubovskii, G. Davies // *Phys. Rev. B.* – 2004₂. – 70 –245206.
354. International Nuclear Structure and Decay Data Network of the IAEA<электронный ресурс>//IAEA — электрон. дан. — Вена, Австрия. 2020. — Режим доступа: www-nds.iaea.org. Дата обращения: 15.01.2018. – Загл. с экрана.
355. 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.
356. Jones, R. Diffusion of nitrogen in diamond and the formation of A-centres / Jones, J.P. Goss, H. Pinto, D.W. Palmer // *Diamond and Related Materials.* – 2015. – V.53. – P. 35–39.
357. Kaiser, W. Nitrogen, a major impurity in common type I diamond / W. Kaiser, W.L. Bond // *Phys. Rev.* – 1959. – V. 115. – P. 857—863.
358. Kajihara, S.A. Nitrogen and potential n-type dopants in diamond / S.A. Kajihara, A. Antonelli, J. Bernhol, R. Car // *Phys Rev Letters.* – 1991. – V. 66. – N 15. – P. 2010–2013.
359. Kaminsky, F.V. Characteristics of nitrogen and other impurities in diamond, as revealed by infrared absorption data / F.V. Kaminsky, G.K. Khachatryan // *Canad. Mineralogist.* – 2001₁. – V. 39. – P. 1733—1745.
360. Kaminsky, F.V. Superdeep diamonds from the Juina area, Mato Grosso / F.V. Kaminsky, O. Zakharchenko, R. Davies // *Contrib. Mineral. Petrol.* – 2001₂. – V. 140. – P. 734—753.
361. 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. – № 1. – P. 255—271.

362. Kamiya, Y. On the structure of coated diamonds / Y. Kamiya, A.R. Lang // *Philos. Mag.*. – 1965. – № 11. – P. 347—356.
363. Kanaya, K. Penetration and energy loss theory of electrons in solid targets / K. Kanaya, S. Okayama // *Journal Physics D : Applied Physics*. – 1972. – № 5. – P. 43—58.
364. Kanda, H. Formation of nitrogen pairs in synthetic diamond during growth / H. Kanda, T. Ohsawa, S. Yamaoka // *Science and Technology of New Diamond* / eds. Saito S., Fukunaga O., Yoshikawa M. – Tokio : Terra Scientific Publishing, 1990. – P. 339—344.
365. Kawarada, H. Dominant free – exciton recombination radiation in chemical vapor deposited diamonds / H. Kawarada, T. Tsutsumi, H. Hirayama, A. Yamaguchi // *Appl. Phys. Lett.*. – 1994. – V. 64 – №. 4. – P. 451—453.
366. Kazuchits, N.M. Comparison of HPHT and LPHT annealing of Ib synthetic diamond / N.M. Kazuchits, M.S. Rusetsky, V.N. Kazuchits [et al.] // *Diamond Relat. Mater.*. – 2019. – № 91. – P. 156—164.
367. Khan, R. Color alterations in CVD synthetic diamond with heat and UV exposure: implications for color grading and identification / R. Khan, P.M. Martineau, B.L. Cann [et al.] // *Gems Gemol.*. – 2010. – № 1. – P. 18—26.
368. 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.
369. Khomich, A.V. Radiation damage effects on optical, electrical, and thermophysical properties of CVD diamond films / A.V. Khomich, R.A. Khmel'nitskii, X. J. Hu. [et al.] // *J Appl Spectrosc.*. – 2013. – N 5. – P.707–714.
370. Kiflawi, I. Polarised infrared cathodoluminescence from platelet defects in natural diamonds / I. Kiflawi, A.R. Lang // *Nature*. – 1977. – V. 267. – № 1324. – P. 36—37.
371. Kiflawi, I. Infrared absorption by the single nitrogen and A defect centres in diamond / I. Kiflawi, A.E. Mayer, P.M. Spear [et al.] // *Phil. Mag. B.*. – 1994. – V. 69. – P. 1141—1148.

372. Kiflawi, I. Nitrogen interstitials in diamond / I. Kiflawi, A. Mainwood, H. Kanda [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1996₁. – V. 54. – № 23. – P. 16719—16726.
373. Kiflawi, I. The creation of the 3107 cm⁻¹ hydrogen absorption peak in synthetic diamond single crystals / I. Kiflawi, D. Fisher, H. Kanda, G. Sittas // *Diamond and Related Materials.* – 1996₂. – V. 5. – P. 1516—1518.
374. Kiflawi, I. 'Natural' and 'man-made' platelets in type-Ia diamonds / I. Kiflawi, J. Bruley, W. Luiten [et al.] // *Phil. Mag. B.* – 1998₁. – V. 78. – № 3. – P. 299—314.
375. Kiflawi, I. The effect of nickel and the kinetics of the aggregation of nitrogen in diamond / I. Kiflawi, H. Kanda, A. Mainwood // *Diamond Relat. Mater.* – 1998₂. – № 7. – P. 327—332.
376. Kiflawi, I. The nitrogen aggregation sequence and the formation of voidites in diamond / I. Kiflawi, J. Bruley // *Diamond and Relat. Mater.* – 2000. – V. 9. – № 1. – P. 87—93.
377. Kim, J.R. High pressure and high temperature annealing on nitrogen aggregation in lab-grown diamonds / J.R. Kim, D.K. Kim, H. Zhu, R. Abbaschian // *J. Mater. Sci.* – 2011. – № 46. – P. 6264—6272.
378. King, J.M. Characterization and grading of natural-color yellow diamonds / J.M. King, J.E. Shigley, T.H. Gelb [et al.] // *Gems Gemol.* – 2005. – № 2. – P. 88—115.
379. Klein, C.A. Critical-point phonon frequencies of diamond / C.A. Klein, T.M. Hartnett, C.J. Robinson // *Phys. Rev. B.* – 1987. – V. 45. – № 22. – P. 12854—12863.
380. Klein, C.A. Critical-point phonons of diamond / C.A. Klein, T.M. Hartnett, C.J. Robinson [et al.] // *Proc. SPIE.* – 1991. – V. 1534. – P. 117—138.
381. Klepikov, I.V. 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 / I.V. Klepikov, Y.V. Nefedov, E.A. Vasilev et al. // *International Gemmological Congress IGE.* – Madrid. – 2014 – P. 31–37.

382. Klepikov, I.V. Analysis of type IIb synthetic diamond using FTIR spectrometry / I.V. Klepikov, A.V. Koliadin, E.A. Vasilev // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – № 286. – 012035.

383. Kohn, S.C. FTIR thermochronometry of natural diamonds : a closer look / S.C. Kohn, L. Speich, C.B. Smith, G.P. Bulanova // *Lithos*. – 2016. – № 265. – P. 148—158

384. Koptil, V. Mineralogical and optical-spectroscopic characteristics of diamonds from alluvial placers of Juina area, state Mato Grosso, Brazil / V. Koptil, I. Bogush, E. Vasiliev, W. Ivanukh // II Int. Conf. “SA symposium on diamond geology”. – Diamantino. – 2005. – P. 81—84.

385. Korolev, N. The origin of Type II diamonds as inferred from Cullinan mineral inclusions / N. Korolev, Kopylova J.J. Gurney [et al.] // *Mineralogy and Petrology*. – 2018. – V. 112. – P. 285–289.

386. Kresse, G. Ab initio Force Constant Approach to Phonon Dispersion Relations of Diamond and Graphite / G. Kresse, J. Furthmüller, J. Hafner // *Europhys. Lett.*. – 1995. – V. 32. – P. 729—734.

387. Kriulina, G.Y. New data on the structure of the cubic habit diamonds from the M.V. Lomonosov diamonds deposit / G.Y. Kriulina, V.O. Kyazimov, E.A. Vasilyev // *Abstracts of X IKC* . – Bangalore.– 2012 – 133.

388. Kriulina, G.Yu. Microinclusions in diamonds from deposits of different genetic kimberlite types / G.Yu. Kriulina, V.K. Garanin, E.A. Vasiliev, D.A. Zedgenizov, A.V. Bobrov, R.V Vasiliev, S.V. Vyatkin // *Abstracts of XI IKC* . – Gaborone.– 2017 – ppart. 4614.

389. Kudryavtsev, A. Ion sample preparation for microanalysis in Earth science / A. Kudryavtsev, E. Vasilev, O. Telnova, J. Marshall // 14th Multinational congress on microscopy. – Belgrade. – 2019. – P. 35–36.

390. Kulda, J.A neutron scattering study of the overbending of the (100) LO phonon mode in diamond / J. Kulda, B. Dorner, B. Roessli [et al.] // *Solid State Commun.*. – 1996. – V. 99. – P. 799—802.

391. Kupriyanov, I.N. Photoluminescence study of annealed nickel-and nitrogen-containing synthetic diamond / I.N. Kupriyanov, V.A. Gusev, Y.M. Borzdov, A.A. Kalinin, Y.N. Pal'Yanov // *Diam Relat Mater.* 1999. – V. 8. – № 7. – P. 1301–1309.
392. Kupriyanov, I.N. Effect of HPHT Treatment on Spectroscopic Features of Natural Type Ib-IaA Diamonds Containing Y Centers / I.N. Kupriyanov, Y. N. Palyanov, A.A. Kalinin, V. Shatsky // *Crystals.* – 2020. – № 10 – 378.
393. Lai, M.Y. Yellow diamonds with colourless cores – evidence for episodic diamond growth beneath Chidliak and the Ekati Mine, Canada / M.Y. Lai, T. Stachel, C.M. Breeding, A.R. Stern // *Mineral Petrol.* – 2020. – № 114. – P. 91—103.
394. Laiginhas, F. Diamonds from the Ural Mountains: their characteristics and the mineralogy and geochemistry of their Inclusions : unpublished PhD thesis / F. Laiginhas. – Glasgow University, 2008. – 225 p.
395. Lang, A.R. A proposed structure for nitrogen impurity platelets in diamond / A.R. Lang // *Proc. Phys. Soc.* – 1964. – V. 84. – P. 871—876.
396. Lang, A.R. Causes of birefringence in diamond / A.R. Lang // *Nature.* – 1967. – V. 213. – № 5073. – P. 248—251.
397. Lang, A.R. In: *Properties and Growth of Diamond* / A.R. Lang // ed. G Davies. – London : IEE Service Centre, 1994. – 111 p.
398. Lang, A.R. On the dilatation of diamond by nitrogen impurity aggregated in A defects / A.R. Lang, Pang G. // *Phil. Trans. Roy. Soc. A.* – 1998. – V. 356. – № 1741. – P. 1397—1419.
399. Lang, A. Defects in a mixed-habit Yakutian diamond: Studies by optical and cathodoluminescence microscopy, infrared absorption, Raman scattering and photoluminescence spectroscopy / A. Lang, G. Bulanova, D. Fisher [et al.] // *Journal of Crystal Growth.* – 2007. – V. 309. – № 2. – P. 170–180. Larico, R. Electronic properties and hyperfine fields of nickel-related complexes in diamond / R. Larico, J. F. Justo, W. V. M. Machado, L. V. C. Assali // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 79. – P. 115—202.
400. Larin, V.N. *Hydride Earth : The New Geology of Our Primordially–Hydrogen–Rich Planet* / V.N. Larin. – Polar Publishing : Calgary, 1993. – 247 p.

401. Lawson, S. Migration energy of the neutral vacancy in diamond / S. Lawson, G. Davies, A. T. Collins [et al.] // *J. Phys. : Condens. Matter.* – 1992. – V. 4. – P. L125—L131.
402. Lawson, S.C. An annealing study of nickel point defects in high-pressure synthetic diamond / S.C. Lawson, H. Kanda // *J. Appl. Phys.* – 1993. – № 73. – P. 3967—3973.
403. Lawson, C.S. On the existence of positively charged single-substitutional nitrogen in diamond / C. S. Lawson, D. Fisher, D. C. Hunt, M. E. Newton // *J. Phys. : Condens. Matter.* – 1998. – № 10. – P. 6171—6180.
404. Li, L. Characterization and formation mechanism of pits on diamond {100} face etched by molten potassium nitrite / L. Li, C. Xi, W. Zhang, K. Peng // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.* – 2018. – V. 71. – P. 129–134.
405. Liggins, S. Identification of point defects in treated single crystal diamond. Doctoral dissertation. 2010 University of Warwick, – 241 p.
406. Lipatov, E.I. Recombination Radiation in the Diamond / Lipatov E.I., Genin D.I. Grigor'ev D.E. Tarasenko V.F. // In: Edtd J. Thirumalai. *An Outlook on the Phenomena and their Applications.* – 2016. – IntechOpen.
407. Lu, H.C. Identification of Nitrogen Defects in Diamond with Photoluminescence Excited in the 160—240 nm / H.C. Lu, M.Y. Lin, S.L. Chou [et al.] // *Analytical Chemistry.* – Region. – 2012. – V. 84. – № 21. – P. 9596—9600.
408. Luyten, W. Electron microscopy and energy-loss spectroscopy of voidites in pure IaB diamonds / W. Luyten, G. van Tendeloo, P.J. Fallon [et al.] // *Phil. Mag. A.* – 1994. – V. 69. – P. 767—778.
409. Mainwood, A. Modeling of interstitial-related defects in diamond / A. Mainwood // *Diamond Relat. Mater.* – 1999. – V. 8. – P. 1560—1564.
410. Manson, N. NV^-N^+ pair centre in 1b diamond / N. Manson, M. Hedges, M. Barson [et al.] // *New J. Phys.* – 2018. – V. 20. – 113037.
411. Markham, M. The diamond quantum revolution / M. Markham, D. Twitchen // *Phys. World.* – 2020. – V. 33. – N. 4. – 39.

412. Mendellsohn, M.J. Internal radioactive haloes in diamond / M.J. Mendellsohn, H.J. Milledge, E.R. Vance, E.Nave, P.A. Woods // *Industrial Diamond Review*. – 1979. – V. 39. – P. 31—36.

413. Mendellsohn, 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.

414. Mendellsohn, M.J. Geologically significant information from routine analysis of mid-IR spectrums of diamonds / M.J. Mendellsohn, H.J. Milledge // *Int. Geol. Rev.* – 1995₁. – V. 37. – P. 95—110.

415. Mendelsohn, M.J. Morphological Characteristics of Diamond Populations in Relation to Temperature-Dependent Growth and Dissolution Rates / M.J. Mendelsohn, H.J. Milledge // *Int. Geol. Rev.* – 1995₂. – V. 37 – № 4. – P.285–312.

416. Mildren, L.P. *Optical Engineering of Diamond* / ed. Mildren R.P. Rabeau J.R. – 2013. – Wiley-VCH Verlag .– 520 p.

417. 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 Conf. ext. abstr.* – 1995. – P. 384—386.

418. Mironov, V.P. FTIR spectroscopy of annealing processes in neutron irradiated diamonds / V.P. Mironov // *Wide Bandgap Layers : Abstract Book 3rd International Conference on Novel Applications of Wide Bandgap Layers*. – Warsaw. – 2001. – P. 130—131.

419. Mironov, V.P. Pyramids <001> and <011> in natural diamond / V.P. Mironov // *AIP Conference Proceedings*. – 2019. – V. 2069. –040006.

420. Mita, Y. Formation of the nitrogen aggregates in annealed diamond by neutron irradiation / Y. Mita, Y. Nisida, M. Okada // *AIP Adv.*. – 2018. – 8: 025106.

421. Mita, Y. Infrared absorption studies of neutron-irradiated type Ib diamond / Y. Mita, Y. Yamada, Y. Nisida, M. Okada, T. Nakashima // *Physica B*. – 2006. – V. 376. – P. 288—291.

422. Nadolinny, V. Relationship between electronic states of nickel-containing centres and donor nitrogen in synthetic and natural diamonds / V. Nadolinny, A.

Yelisseyev, O. Yurjeva et al. // *Diamond Relat. Mater.* – 1998. – V. 7, № 10. – P. 1558—1561.

423. Nadolinny, V. A study of ^{13}C hyperfine structure in the EPR of nickel-nitrogen-containing centres in diamond and correlation with their optical properties / V. Nadolinny, A. Yelisseyev, J. Baker [et al.] // *J. Phys. : Condens. Matter.* – 1999. – № 11. – P. 7357—7376.

424. Nadolinny V. Mechanisms of nitrogen aggregation in nickel- and cobalt-containing synthetic diamonds / V. Nadolinny, A. Yelisseyev, J. Baker [et al.] // *Diamond Relat. Mater.* – 2000. – № 9. – P. 883—886.

425. Nadolinny, V.A. Formation features of N_3V centers in diamonds from the Kholomolokh placer in the Northeast Siberian Craton / V.A. Nadolinny, V.S. Shatsky, O.P. Yuryeva [et al.] // *Phys. Chem. Miner.* – 2020. – 47 – 4.

426. Nakashima, T. Optical properties and laser action of H3 center in synthetic diamond / T. Nakashima, S. Yazu // *Diam. Optics III*, SPIE. – 1990. – V. 1325. – P. 10—16.

427. Nasdala, L. Radio-colouration of diamond: a spectroscopic study / L. Nasdala, D. Grambole, M. Wildner [et al.] // *Contributions to Mineralogy and Petrology.* – 2013. – № 5. – P. 843—861.

428. Nazare, M.H. Optical studies of the 1.40-eV Ni center in diamond / M.H. Nazare, A.J. Neves, G.Davies // *Physical Review B.* – 1991. – V. 43, № 17. – P. 14196—14205.

429. Nefedov, Y.V. Structural features of Uralian, Anabar and Brazilian diamonds detected by FTIR / Y.V. Nefedov, E.A. Vasiliev, A.V. Kozlov et al. // *Scientific reports on resource issues.* – Freiberg. – 2013. – V. 1. – P. 29–35.

430. Nikolaenko, V.A. Effect of γ -irradiation on defect annealing in diamond / V.A. Nikolaenko, V. G. Gordeyev, V.I. Karpukhin // *Radiation Effects and Defects in Solids.* – 1996. – № 3. – P. 173—182.

431. Olivier, E.J. Imaging the atomic structure and local chemistry of platelets in natural type Ia diamond / E.J. Olivier, J.H. Neethling, R.E. Kroon, [et al.] // *Nature Materials.* 2018. – V.17. – P. 243–248.

432. Orwa, J. Nickel related optical centres in diamond created by ion implantation / J. Orwa, I. Aharonovich, F. Jelezko et al. // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V. 107. – 093512.
433. Palmer, D.V. Rate of production of radiation damage in diamond / D.V. Palmer // *Properties and growth of diamond* / ed. G. Davies. – London : INSPEC IEE. – 1994. – P. 143—152.
434. Palyanov, Y.N. Growth conditions and real structure of synthetic diamond crystals / Y.N. Palyanov, A. Khokhryakov, Y.M. Borzdov [et al.] // *Rus. Geol. Geophys.* – 1997. – № 5. – P. 882—906
435. Pan, L.S. *Diamond: electronic properties and application.* / ed. Pan L.S., Don R. Kania. – Klumer Ac. Publishers, 1995.
436. Pandya, N.S. The etching of diamond / N.S.Pandya, S. Tolansky, // *Proc. R. Soc. L.* – 1954. – A225. – P. 40–48.
- 437. Pavlushin, A. Morphology and genesis of ballas and ballas-like diamonds / A. Pavlushin, D. Zedgenizov, E. Vasilev, K. Kuper // *Crystals MDPI.* – 2021. – N 1. – P. 1–23.**
438. Pavone P. Ab-initio lattice dynamics of diamond / P. Pavone, P.K. Karch, O. Schütt [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 48. – P. 3157—3170.
439. Peaker C.V. Di-nitrogen–vacancy–hydrogen defects in diamond: a computational study / C.V. Peaker, J.P. Goss, P.R. Briddon, A.B. Horsfall, M.J. Rayson // *Phys. Status Solidi A.* – 2015₁. – V. 212. – P. 2616—2620.
440. Peaker, C.V. The vacancy–hydrogen defect in diamond : A computational study / C.V. Peaker, J.P. Goss, P. R. Briddon, A.B. Horsfall, M.J. Rayson // *Phys. Status Solidi A.* – 2015₂. – № 212. – P. 2431—2436.
441. Pearson, D.G. Re–Os isotope measurements of single sulphide inclusions in Siberian diamond and its nitrogen aggregation systematics / D.G. Pearson, S.B. Shirey, G.P. Bulanova [et al.] // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1999. – V. 63. – № 5. – P. 703—711.

442. Peslier, A. Fast kimberlite ascent rates estimated from hydrogen diffusion profiles in xenolithic mantle olivines from southern Africa / A. Peslier, A.B. Woodland, J.A. Wolff // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2008. – V. 72. – P. 2711–2722.
443. 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.
444. Ragozin, A.L. Radial mosaic internal structure of rounded diamond crystals from alluvial placers of Siberian platform // A.L. Ragozin, D.A. Zedgenizov, K.E. Kuper, V.S. Shatsky // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 2016. – N 6. – P. 861–875.
445. 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. – 238.
446. Ragozin, A.L., Specific Internal Structure of Diamonds from Zarnitsa Kimberlite Pipe // A.L. Ragozin, D.A. Zedgenizov, K.E. Kuper, Y.N. Palyanov // *Crystals MDPI*. – 2017. – N 7. – 133.
447. Ragozin, A.L. Formation of mosaic diamonds from the Zarnitsa kimberlite pipe / A.L. Ragozin, D.A. Zedgenizov, V.S. Shatsky, K.E. Kuper // *Russian Geology and Geophysics*. – 2018. – V. 59. – P. 486–498.
448. Rakovan, J. Optically sector-zoned (star) diamonds from Zimbabwe / J. Rakovan, E. Gaillou, J.E. Post, J.A. Jaszczak, J.H. Betts // *Rocks & Minerals*. – 2014. – V. 89. – N 2. – P. 173–178.
449. Rand, S.C. Visible color-center laser in diamond / S.C. Rand, L.G. De Shazer // *Opt. Lett.* – 1985. – V. 10, № 10. – 481 p.
450. Reinitz, M. An oscillating visible light optical center in some natural green to yellow diamonds / M. Reinitz, E. Fritsch, J.E. Shigley // *Diamond Relat. Mater.* – 1998. – № 7. – P. 313–316.

451. Rino, L. Nickel-nitrogen complexes in synthetic diamond: The 1.660 eV luminescence system / L. Rino, A. J. Neves, H. Kanda // *Physica B : Condensed Matter*. – 2003. – V. 340—342. – P. 94—98.
452. Robertson, R. Two types of diamond / R. Robertson, J.J. Fox, A.E. Martin // *Phil. Trans. Roy. Soc.* – 1934. – V. A232 (719). – P. 463—535.
453. 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 // *Diamond Relat. Mater.* – 2004. – V. 13. – P. 1658—1673.
454. Saguy, C. Diffusion of hydrogen in undoped, p-type and n-type doped diamonds / C. Saguy, C. Cytermann, B. Fizeger [et al.] // *Diamond and Related Materials*. – 2003. – № 12. – P. 623–631.
455. Schoor, M. Plastic deformation in natural diamonds : Rose channels associated to mechanical twinning / M. Schoor, J. C. Boulliard, E. Gaillou [et al.] // *Diamond Relat. Mater.* – 2016. – V. 66. – P. 102—106
456. Schwoerer-Böhning, M. Phonon Dispersion of Diamond Measured by Inelastic X-Ray Scattering / M. Schwoerer-Böhning, A. T. Macrander, D. A. Arms // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – V. 80, № 25. – P. 55—72.
457. Sellschop, J.P.F. Hydrogen in and on natural and synthetic diamond / J.P.F. Sellschop, S.H. Connell, C.C.P. Madiba [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 1992. – V. 68. – № 1—4. – P. 133—140.
458. Shatsky, V. Evidence for multistage evolution in a xenolith of diamond-bearing eclogite from the Udachnaya kimberlite pipe / V. Shatsky, A. Ragozin, D. Zedgenizov, S. Mityukhin // *Lithos*. – 2008. – V. 105. – P. 289–300.
459. Shchukina, E.V. Metasomatic origin of garnet xenocrysts from the V. Grib kimberlite pipe, Arkhangelsk region, NW Russia / E.V. Shchukina, A.M. Agashev, N.P. Pokhilenko // *Geoscience Frontiers*. – 2016. – V. 8. – N 4. – P. 641–651.
460. Shchukina, E.V. Origin of V. Grib pipe eclogites (Arkhangelsk region, NW Russia): geochemistry, Sm-Nd and Rb-Sr isotopes and relation to regional Precambrian

tectonics / E.V. Shchukina, A.M. Agashev, N.G. Soloshenko [et al.] / *Miner. Petr.* – 2019. – V. 113. –N 5. – P. 593–612.

461. Shirey, S.B. Recent Advances in Understanding the Geology of Diamonds / S.B. Shirey, J.E. Shigley // *Gems Gemol.* – 2013. – V. 49. – P. 188–222.

462. Shiryayev, A.A. Texture and Genesis of Polycrystalline Varieties of Diamond Based on Phase-Contrast and Diffraction Contrast Tomography / A.A. Shiryayev, F.V. Kaminsky, W. Ludwig, [et al.] // *Geochemistry International.* – 2019.– V. 57. – P. 1015–1023.

463. Shiryayev, A.A., Impurity diffusion and microstructure in diamonds deformed at high pressures and temperatures / A.A. Shiryayev, D.J. Frost, F. Langenhorst // *Diamond and Related Materials.* – 2007. – V. 16. – № 3. P. 503–511.

464. Sideras-Haddad, E. Hydrogen and oxygen chemistry and dynamics in diamond studied by nuclear microscopic techniques / E. Sideras-Haddad, S.H. Connell, J.P.F. Sellschop [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.* – 2001. – V. 181. – № 1-4. – P. 419 — 425.

465. Simic, D. Laboratory Grown Diamonds:Information Guide to HPHT-grown and CVD grown Diamonds / D. Simic, B. Deljanin / *Gemmological Research Industries Inc.* – 2020. – 188 p.

466. 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. – 46.

467. 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.

468. Smith, C.B. Nature and genesis of Kalimantan diamonds / C.B. Smith, G.P. Bulanova, S.C. Kohn [et al.] // *Lithos.* – 112S. – 2009. – V. 112. – № 2. – P. 822—832.

469. 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 [et al.] // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2019. – 23 p.

470. Solà-Garcia, M. Electron-induced state conversion in diamond NV centers measured with pump–probe cathodoluminescence spectroscopy / M. Solà-Garcia, S. Meuret, T. Coenen, A. Polman // *ACS Photonics.* –2020. – № 7. – P. 232—240.

471. Solin, S.A. Raman spectrum of diamond / S.A. Solin, A.K. Ramdas // *Phys. Rev. B.* – 1970. – V. 1. – № 4. – P. 1687—1698.

472. Sparks, R.S.J. Dynamical constraints on kimberlite volcanism /R.S.J. Sparks, L.Baker, R.J. Brown, M. Field, J. Schumacher. G. Stripp, A. Walters // *Journal of Volcanology and Geothermal Research.* – 2006. –V. 155. – N 1–2. – P. 18 – 48.

473. Speich, L. The behaviour of platelets in natural diamonds and the development of a new mantle thermometer / L. Speich, S.C. Kohn, G.P. Bulanova, C.B. Smith // *Contrib. Mineral. Petrol.* – 2018. – 173 – 39.

474. 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.

475. Spencer, L.K. The Diamond Deposits of Kalimantan, Borneo / L.K. Spencer, S.D. Dikinis, P.C. Keller, R.E. Kane // *Gems and Gemology.* – 1988. – № 2. – P. 67—80.

476. Stacey, A. Depletion of nitrogen-vacancy color centers in diamond via hydrogen passivation / A. Stacey, T.J. Karle, L.P. McGuinness [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – V. 100. – 071902.

477. Stepanov, F. Localization of 523 and 794 defects in diamond / F. Stepanov, A. Emelyanova, A. Rakevich [et al.] // *Bull. Russ. Acad. Sci. Physics.* – 2017. – № 81. – P. 1099—1104.

478. Stolk, R.L. The effect of nitrogen addition during flame deposition of diamond as studied by solid-state techniques / R.L. Stolk, J.G. Buijnsters, J.J. Schermer [et al.] // *Diamond and Relat. Mater.* – 2003. – V. 12. – № 8. – P. 1322—1334.

479. Sumida, N. On the measurement of population density and size of platelets in type Ia diamond and its implication for platelets structure models / N. Sumida, A.R. Lang // *Proc. R. Soc. Lond. A.* – 1988. – № 419. – P. 235—257.
480. Sunagawa, I. Growth and morphology of diamond crystals under stable and metastable conditions / I. Sunagawa // *J. Cryst. Growth.* – 1990. – V. 99. – P. 1156—1161.
481. Sutherland, G.B. The problem of the two types of diamond / G.B. Sutherland, D.E. Blackwell, W.G. Simeral // *Nature.* – 1954. – V. 174. – P. 901—904.
482. Takeuchi D. Origin of band-A emission in diamond thin films / D. Takeuchi, H. Watanabe, S. Yamanaka [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2001. – № 63. – P. 245—328.
483. 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.
484. Taylor, W.R. Nitrogen aggregation character thermal history and stable isotope composition of some xenolith-derived diamonds from Roberts Victor and Finch / W.R. Taylor, J.J. Gurney, H.J. Milledge // 6th *Internat. Kimberlite Conf., ext. abstr.* – 1995. – P. 620—622.
485. Taylor, W.R. / Kinetics of Ib to IaA nitrogen aggregation in diamond / W.R. Taylor, D. Canil, H.J. Milledge // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 1996. – V. 60. – № 23. – P. 4725–4733.
486. Thomaz, M.F. Decay time of the 415 and 503 nm fluorescence bands of tipe I diamonds ander ultraviolet excitation / M.F. Thomaz, C.L. Bagn // *J. Phys. C.* – 1972. – V. 5. – № 1. – P.11—14.
487. Thomaz, M.F. The decay time N3 luminescence in natural diamond / M.F. Thomaz, G. Davies // *Proc. R. Soc. Lond. A.* – 1978. – V. 362 – P. 405—419.
488. 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 [et al.] // *Contrib. Mineral. Petrol.* – 2014. – V. 168. – P. 1081—1110.

489. Thonke, K. The boron acceptor in diamond / K. Thonke // *Semicond. Sci. Technol.* – 2003. – V. 18. – P. 20—26.

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

491. Titkov, S.V. Nickel structural impurities in natural diamonds / S. V. Titkov, L. V. Bershov, E. Scandale [et al.] // *7th International Kimberlite Conference, Proceedings Volume* / ed. J.Gurney. – Cape Town (South Africa), 2000. – P. 319—324.

492. Titkov, S. Evolution of growth sectors in natural diamond crystals as revealed by cathodoluminescence topography / S. Titkov, G. Saparin, S. Obyden // *Geol. Ore Depos.* – 2002. – № 44. – P. 350—360.

493. Titkov, S.V. Defects in cubic diamonds from the placers in the northeastern Siberian Platform : results of IR microspectrometry / S.V. Titkov, A.A. Shiryayev, N.N. Zudina [et al.] // *Rus. Geol. Geophys.* – 2015. – № 1—2. – P. 354—362.

494. Titkov, S. Plastic deformation of natural diamonds by twinning: the evidence from X-ray diffraction studies / S. Titkov, S. Krivovichev, N. Organova // *Miner Mag.* – 2012. – № 1. – P. 143—149.

495. Tucker, O.D. EPR and ^{14}N electron-nuclear double-resonance measurements on the ionized nearest-neighbor dinitrogen center in diamond / O.D. Tucker, M.E. Newton, J.M. Baker // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 50. – P. 15586—15596.

496. Tuppert, R. *Diamonds in Nature. A Guide to Rough Diamonds* / R. Tuppert, M.C. Tuppert. – Springer Heidelberg. – 2011. – 142 p.

497. Turk, L.A. Phonon scattering by impurity platelet in diamond / L.A. Turk, P.G. Klemens // *Physical Review B.* – 1974. – V. 9. – № 2. – P. 4422–4428.

498. Upadhyay, A. Electronic structure and stability of hydrogen defects in diamond and boron doped diamond: A density functional theory study / A. Upadhyay, A. Kumar, S. Akhilesh // *Computational Materials Science*/. – 2014. – V. 89. – 0927–0256.

499. Van der Bogert, C.H. Gray-to-blue-to-violet hydrogen-rich diamonds from the Argyle mine, Australia / C.H. Van der Bogert, C. P. Smith, T. Hainschwang, S.F. McClure // *Gems and gemology*. – 2009. – № 1. – P. 20—37.

500. Van Tendeloo, G. Voidites in pure type IaB diamonds / G. Van Tendeloo, W. Luyten, G.S. Woods // *Phil Mag Letters*. – 1990. – V. 61. N 6. P. 343–348.

501. Vanse, E. X-ray study of neutron irradiated diamonds / E. Vanse // *Journal Physics C : Solid State Physics*. – 1971. – № 4. – P. 257—262.

502. Vanse, E.J. Possible origins of a-damage in diamonds from kimberlite and alluvial sources / E. J. Vanse, J. W. Harris, H. J. Milledge // *Mineralogical Magazine*. – 1973. – V. 39. – P. 349—360.

503. Vasilyev, E.A. About possibility to distinguish natural and synthetic diamonds by their IR spectra / E. A. Vasilyev // *Ext.abstractacts of 30 Gemmological conference*. – Moscow. – 2007. – P.125–127.

504. Vasilyev, E.A. Formation of interstitial platelets in diamonds as solid solution decomposition / E.A. Vasilyev, V.I. Ivanov-Omskii, S.V. Sofroneev // *XII Intern. conf. abstr. «Hasselt Diamond Workshop – SBDD»*. – Hasselt. – 2007. – P. 65.

505. Vasilyev, E.A. Time-temperature reconstruction of diamond grows conditions on FTIR basis / E.A. Vasilyev, S.V.Sofroneev // *9IKC ext.abstracts*. – Frankfurt am Main. – 2008.– pp.art. 9IKC-A-00171.

506. Vasilyev, E.A. Nature of the gem-quality diamonds black coloration / E.A. Vasilyev, V.A. Petrovsky, A.V. Kozlov, A.E. Sukharev // *Gems and gemology*. – 2011. – V. XLVII – P. 135.

507. Vasilev, E. The story of one diamond: the heterogeneous distribution of the optical centres within a diamond crystal from the Ichetju placer, northern Urals / E. Vasilev, V. Petrovsky, A. Kozlov et al. // *Mineralogical Magazine*. – 2019₁. – N 4. – P. 515–522.

508. Vasilev, E.A. Enigma of the cuboid diamonds: inverse distribution of optical centres within the crystal volume / E.A. Vasilev, D.A. Zedgenizov // *IX ECMS*. – Prague – 2019₂.

509. Vasilev, E.A. EBSD analysis of structural heterogeneity in diamonds / E.A. Vasilev, A.A. Kudryavtsev // Goldshmidt – Barcelona. – 2019₃ – 3488.

510. Vasilev, E.A. The enigma of cuboid diamonds: the causes of inverse distribution of optical centers within the growth zones / E.A. Vasilev, D.A. Zedgenizov, I.V. Klepikov // Journal of Geosciences. – 2020₁ – V. 65. – N. 1. –P. 59 – 70.

511. Vasilev, E. Luminescence of natural diamond in the NIR range / E. Vasilev, G. Kriulina, I. Klepikov // Physics and Chemistry of Minerals. – 2020₂. – V. 47. – 31.

512. Vins, V.G. Effect of annealing at high pressures and temperatures on the defect-admixture structure of natural diamonds / V.G. Vins, A.P. Eliseev // Inorganic Materials. Applied Research. – 2010. – V. 4. – P. 303—310.

513. Walker, J. Optical absorption and luminescence in diamond / J. Walker // Rep. Prog. Phys. – 1979. – V. 42. – P. 1607—1659.

514. Wang, M. Spectroscopic Characteristics of Treated-Color Natural Diamonds / M. Wang, G. Shi, J. Yuan [et al.] // Hindawi Journal of Spectroscopy. – 2018. – 5/6:8153941. – DOI:10.1155/2018/8153941

515. Warren, J.L. Lattice Dynamics in diamond / J.L. Warren, J.L. Yarnell, G. Dolling [et al.] // Phys. Rev. – 1967. – V. 158. – P. 805—808.

516. Welbourn, C.M. A study of diamond of cube and cuberelated shape from the Jwaneng mine / C.M. Welbourn, M.L. T. Rooney, D.J.F. Evans // Journal of Crystal Growth. – 1989. – V. 94. – P. 229—252.

517. Windl, W. Second-order Raman spectra of diamond from ab-initio phonon calculation / W. Windl, P. Pavone, K. Karch // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48. – P.31—64.

518. Woods, G.S. Elecron microscopy of “giant” platelets on cube planes in diamond / G.S. Woods // Phyl. Mag. – 1976. – V. 34, № 6. – P. 993—1012.

519. Woods, G.S. Infrared absorption spectra of hydrogen complexes in type I diamond / G.S. Woods, A.T. Collins // J. Phys. Chem. Solids. – 1983. – V. 44. – P. 471—475.

520. Woods, G.S. IR absorption studies of the annealing of irradiated diamonds / G.S. Woods // *Phil. Mag. B.* – 1984. – V. 50, № 6. – P. 673—688.
521. Woods, G.S. Platelets and IR absorption of type Ia diamond / G.S. Woods // *Proc. R. Soc. Lond.* – 1986. – A 407. – P. 219—238.
522. Woods, G.S. The nitrogen content of type Ia natural diamonds / G.S. Woods, G.S. Purser, A.S. Mtimkulu [et al.] // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1990. – V.51. – № 10. – P. 1191—1197.
523. Woods, G.S. The effect of isotopic changes on the {001} platelet infrared absorption in diamond / G.S. Woods, I. Kiflawi, H. Kanda [et al.] // *Phil. Mag. B.* – 1993. – V. 67. – P. 651—658.
524. Wright, A. Subduction the hard way / A. Wright // *Nature.* – 2003. – V. 423. – P. 68—70.
525. Yan, C. Very high growth rate chemical vapor deposition of single-crystal diamond / C. Yan, Y.K. Vohra, H. Mao [et al.] // *Appl. Phys. Sciences.* – 2002. – V. 99. – № 20. – P.12523—12525.
526. Yang J.X. Effects of nitrogen addition on morphology and mechanical property of DC arc plasma jet CVD diamond films / J.X. Yang, H.D. Zhang, C.M. Lia [et al.] // *Diamond and Relat. Mater.* – 2004. – V. 13.– № 1. – P. 139—144.
527. Yelisseyev A.P. Features of coated diamonds from the Snap Lake / King Lake kimberlite dyke, Slave Craton, Canada, as revealed by optical topography / A.P. Yelisseyev, N.P. Pokhilenko, J. W. Steeds, D.A. Zedgenizov, V.P. Afanasiev // *Lithos.* – 2004. – № 4. – P. 83—97.
528. 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.
529. Yelisseyev, A.P. Aggregation of donor nitrogen in irradiated Ni-containing synthetic diamonds / A.P. Yelisseyev, V.G. Vins, S.S. Lobanov, A.Yu. Maximov // *J. Cryst. Growth.* – 2011. – № 1. – P. 539—544.
530. Yu, X. Constitutive Law and Flow Mechanism in Diamond Deformation / X. Yu, P. Raterron, J. Zhang, L. Wang, Y. Zhao // *Sci. Rep.* – 2012.– № 2. – P. 876.

531. Yuryeva, O.P. Nature of type IaB diamonds from the Mir kimberlite mpipe (Yakutia): evidence from spectroscopic observation / O.P. Yuryeva, M.I. Rakhmanova, D.A. Zedgenizov // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 2017. – V. 9. – P. 655–667.

532. Zaitsev, A.M. Depth distribution of defects in electron irradiated diamond / A.M. Zaitsev, K.S. Moe, W. Wang // *Materials and structures of modern electronics*, Minsk, Belarus. – 2016.

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

534. Zedgenizov, D.A. Microscale variations of $\delta^{13}\text{C}$ and N content within a natural diamond with mixed-habit growth / D.A. Zedgenizov, B. Harte // *Chemical Geology*. – 2004. – V. 205. – P. 169—175.

535. Zedgenizov D.A. Directional chemical variations in diamonds showing octahedral following cuboid growth / D.A. Zedgenizov, B. Harte, V.S. Shatsky [et al.] // *Contrib. Mineral. Petrol.* – 2006. – V. 151. – P. 45—57.

536. 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*. – 2016₁. – V. 265. – P. 125—137.

537. Zedgenizov, D.A. The transformation features of impurity defects in natural diamonds of various habits under high P–T conditions / D.A. Zedgenizov, A.A. Kalinin, V. V. Kalinina [et al.] // *Doklady Earth Sciences*. – 2016₂. – V. 1. – № 466. – P. 32—37.

538. Zedgenizov, D.A. Nitrogen and hydrogen aggregation in natural octahedral and cuboid diamonds / D.A. Zedgenizov, A.A. Kalinin, V.V. Kalinina [et al.] // *Geochemical journal*. – 2017. – V. 51. – N 2. – P. 181–192.

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