

На правах рукописи

Васильев Евгений Алексеевич



**ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В АЛМАЗЕ
НА РАЗНЫХ ЭТАПАХ КРИСТАЛЛОГЕНЕЗА**

Специальность 25.00.05 – Минералогия, кристаллография

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

Санкт-Петербург – 2021

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет»

Официальные оппоненты:

Афанасьев Валентин Петрович

доктор геолого-минералогических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, главный научный сотрудник;

Заморянская Мария Владимировна

доктор физико-математических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук, лаборатория «Диффузия и дефектообразование в полупроводниках», заведующая лабораторией;

Титков Сергей Васильевич

доктор геолого-минералогических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, ведущий научный сотрудник.

Ведущая организация – Институт геологии имени академика Н.П. Юшкина Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук», г. Сыктывкар.

Защита диссертации состоится 12 ноября 2021 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета ГУ 212.224.04 Горного университета по адресу: 199106 Санкт-Петербург, 21-я линия, д. 2, аудитория 1171а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Горного университета и на сайте www.spmi.ru

Автореферат разослан 12 августа 2021 г.

УЧЕНый СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



ГУЛЬБИН
Юрий Леонидович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 ($T > 2000$ °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 онтогенетического анализа алмазообразования. За последние 20 лет достигнут большой прогресс в изучении регионального типоморфизма алмаза (Богущ, 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 – онтогенетическая 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 объеме 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 водородсодержащими ОАЦ. Установлена трансформация азотно-вакансионного ОАЦ N_3 (N_3V) в водородсодержащий центр N_3VN .

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 циклов кристаллизации.

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. Выявление 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.

Методология 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, Ботубинская, 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 районов, 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. Так же 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 B_2 происходит по механизму распада твердого раствора. Межузельные атомы углерода возникают при трансформации азотных дефектов на стадии $A \rightarrow B_1$ и их поведение подчиняется закономерностям эволюции твердого раствора. Концентрация центров B_2 зависит от температуры роста алмазного слоя и концентрации в нем азота. Комплексный анализ распределения в объеме кристаллов алмаза дефектов B_2 , A и B_1 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, выросших в одном цикле кристаллизации, имеющих общую термическую историю, и подвергнувшихся минимальным постростовым изменениям.

Апробация и степень достоверности 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). Достоверность результатов обеспечена использованием современного оборудования, представительностью коллекций, подтверждена воспроизводимостью результатов их исследования.

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 исследования. 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 так же признателен всем геологам, которые были причастны к находкам, извлечению, предыдущим исследованиям изученных в работе кристаллов алмаза и открытию его месторождений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель, задачи и научная новизна, раскрыты

теоретическая и практическая значимости исследования и изложены основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Основные дефекты кристаллической структуры алмаза и гетерогенность кристаллов. В главе приведен анализ изученности основных ДКС алмаза, закономерностей их трансформации, рассмотрены главные типы ростовых неоднородностей в кристаллах. Проведен анализ работ по изучению дефектно-примесного состава для выявления типоморфизма алмаза.

Глава 2. Объекты и методы исследования. Раздел содержит перечень исследованных коллекций, описание оборудования и первичной обработки экспериментальных результатов, методические основы исследований.

Глава 3. Слабоизученные системы ФЛ и ИКС. В разделе приведены результаты изучения впервые выявленных или слабоизученных систем ФЛ и ИК поглощения алмаза.

Глава 4. Ростовые неоднородности в кристаллах. В главе представлены результаты исследования ростовых ориентационных и дефектно-примесных неоднородностей.

Глава 5. Трансформация дефектов при естественном отжиге. В главе сведены результаты изучения объемного распределения ДКС в кристаллах, закономерности в трансформации ДКС при естественном отжиге. К ним относятся: изменение ДКС с поглощением на 1526 см^{-1} и 1550 см^{-1} ; эволюция центров B_2 от зарождения до распада; взаимоотношение систем N_3 и 3107 см^{-1} .

Глава 6. Постростовые изменения кристаллов. Раздел содержит результаты исследования неоднородностей в кристаллах алмаза, которые возникли при постростовых процессах.

Глава 7. Оптическая спектроскопия и типоморфизм алмаза: сравнение алмазонасных объектов. В главе приводятся и анализируются результаты исследований методами ФЛ и ИК спектроскопии кристаллов алмаза из различных объектов ЯАП, ААП, Западного Приуралья.

В заключении приведены обобщенные выводы по результатам исследования в соответствии с целью и задачами.

Основные результаты работы отражены в следующих защищаемых положениях.

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 переограничению всех ранее образованных кристаллов смешанного и кубического габитуса, обуславливает морфологическое разнообразие кристаллов и их зонально-секториальные неоднородности.

Известна многолетняя дискуссия о природе додекаэдридов «уральского» типа – возникают ли они при росте кристаллов (Кухаренко, 1955; Орлов, 1963) или являются продуктом растворения (Аншелес, 1967; Бартошинский и др., 1991). Судя по зональности, ростовые поверхности кристаллов алмаза часто были криволинейными (Harrison et al, 1964; Howell et al., 2012). Однако, наблюдаемые криволинейные поверхности есть результат растворения (Хохряков, 2004). Ключевое отличие кристаллов природного алмаза от синтетического (Пальянов, 1997) и от кристаллов многих других минералов заключается в том, что тангенциальный рост алмаза происходит только гранями $\{111\}$. В природном алмазе субпараллельные $\{100\}$ поверхности кубоида росли по нормальному механизму, скорость такого роста намного выше, чем тангенциального (Sunagava, 1990). В кристаллах, сложенных пирамидами $\langle 100 \rangle$, зональные неоднородности имеют волнистый, в пределе – концентрический вид (Васильев и др., 2017). В объеме октаэдрических кристаллов зональные неоднородности имеют вид плоско-параллельных слоев (Васильев и др., 2007).

Для понимания морфологии кристаллов и объяснения их спектроскопических особенностей очень важен этап смены ростовых габитусных форм – переограничения кубоида в октаэдр (Zedgenizov et al., 2006). Анатомия кристаллов с зонами переограничения показана во многих работах (Смирнова, 1995; Миронов, 2001; Zedgenizov et al., 2006, Васильев и др., 2017, 2018₁). Морфология кристаллов на этом этапе роста описывается как «антискелетный октаэдр» (Миронов, 2019); относительная площадь грани при такой интерпретации определяется соотношением нормальной и тангенциальной компонент скорости роста. Детальное изучение таких (Рисунок 1) кристаллов показывает, что их

морфология обусловлена ростом по регенерационному механизму (Клепиков, Васильев и др., 2020). Ключевой особенностью регенерационного механизма является рост нового слоя от существующих поверхностей (Асхабов, 1979; Страшненко, 2019). При смене габитусных форм (переограниении) кубоиды покрываются ступеньками $\{111\}$, формирующими квадратные углубления (Рисунок 1 а). На кубоидах эти скульптуры обычно интерпретируются как результат травления (Fedortchouk et al., 2007). На частично растворенных кристаллах участки регенерационного роста визуализируются КЛ (Рисунок 1 з) как «редутовидные» неоднородности (Клепиков, Васильев и др., 2019; 2021).

На первом этапе цикла кристаллизации, при высоком пересыщении происходит самый быстрый рост по нормальному механизму (компонента скорости по нормали V_{100}^{\perp}), образуются поверхности субпараллельные $\{100\}$ (Рисунок 2 а, б). Динамической формой роста на этом этапе является скелетный кубоид. Самая ранняя динамическая форма роста (Рисунок 2 а) никогда не соответствует поверхности реальных кристаллов. Кривизна ростовой поверхности зависит от нескольких факторов (температура, давление, состав среды) и определяет облик кристалла в диапазоне *скелетный кубоид – гексаэдр – сферокристалл*. На фоне дефектности структуры и захвата включений может происходить расщепление кристалла, и формирование балласоподобных кристаллов (Pavlushin, Zedgenizov, Vasilev et al., 2021). Первый этап ростового цикла самый короткий, только в течение этого этапа могут зарождаться кристаллы алмаза. На следующем этапе начинается регенерационный рост – тангенциальное нарастание граней со скоростью V_{111}^{\parallel} от существующих поверхностей. Скорость такого роста ниже, чем нормального ($V_{111}^{\parallel} \ll V_{100}^{\perp}$), но при снижении пересыщения они могут быть близки ($V_{111}^{\parallel} = V_{100}^{\perp}$), в этом случае вырастают кристаллы смешанного габитуса (Рисунок 2 в). При дальнейшем снижении пересыщения нормальный рост прекращается ($V_{100}^{\perp}=0$), начинается смена габитусных форм за счет тангенциального роста ступенек граней $\{111\}$ от существующих поверхностей (Рисунок 2 е) – реализуется регенерационный механизм. После формирования выпуклого полиэдра

регенерационный рост невозможен: начинается третий этап. Третий этап самый длительный, на нем происходит медленный рост кристаллов по тангенциальному механизму. Образование ростового слоя при тангенциальном механизме роста происходит через двумерное зародышеобразование или по дислокационному механизму (Трейвус, 1979).

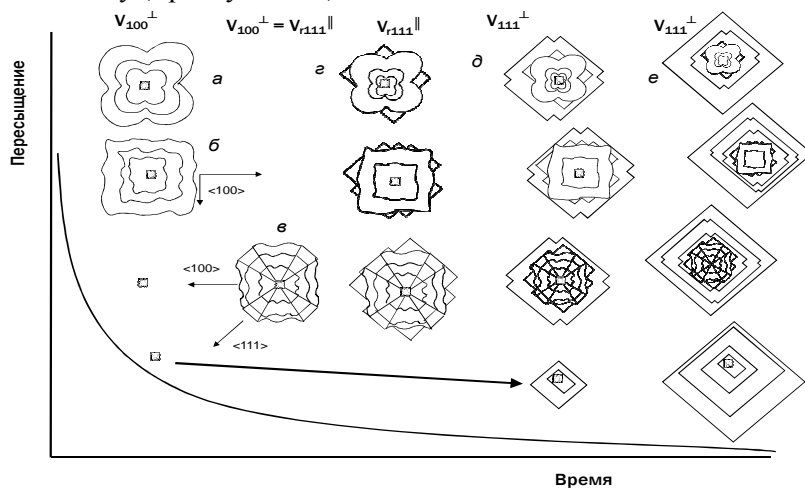


Рисунок 2 – Схема изменения зональности кристалла алмаза в цикле кристаллизации в зависимости от доминирующего механизма роста: *a*) – нормальный механизм, концентрическая зональность; *б*) – нормальный механизм, волнистая зональность; *в*) совместный рост по нормальному и регенерационному механизму; *г*) переограничение; *д*), *е*) тангенциальный рост. Зарождение кристаллов возможно только на стадии *a* и *б*

Нормальный механизм роста обуславливает захват растущей поверхностью субмикронных включений, но синхронные зоны тангенциального роста таких включений не содержат (Howell et al., 2012, Васильев и др., 2018₃). Только на основании изучения конституционных особенностей кристаллов алмаза можно заключить, какие поверхности являются индивидуальными гранями (Павлушин и др., 2017), какие – их микроступенчатыми комбинациями (Миронов, 2001; 2017). Известна закономерность

трансформации азотных ДКС в последовательности *одиночный замещающий атом (C) → пара замещающих атомов (A) → четыре замещающих атома и вакансии (B1)* (Taylor et al., 1990). Длительность этапов отражается на степени трансформации $A \rightarrow B$ в соответствующих зонах. В кристаллах, выросших на этапах нормального и регенерационного роста, зональность по степени трансформации $A \rightarrow B$ не выявляется (Васильев и др., 2018). На первом и втором этапе большая скорость роста, но их длительность недостаточна для трансформации на стадии $A \rightarrow B1$. На длительном этапе медленного тангенциального роста успевает протекать трансформация $A \rightarrow B1$ и выявляется зональность по доле азота в форме ДКС $B1$ (N_{BS}) (Васильев и др., 2007). Таким образом, морфология кристаллов определяется продолжительностью этапов роста по нормальному, регенерационному и тангенциальному механизмам. Для объяснения ростовых неоднородностей, морфологии и спектроскопических особенностей нужно рассматривать этап доминирования регенерационного роста.

2. Доминирование нормального или тангенциального механизма роста алмаза определяет особенности его примесного состава, набора дефектов, 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.

Ростовые неоднородности в кристаллах могут быть дефектно-примесными: зональными и секториальными, либо связанными с разориентировкой структуры (ориентационными). Исследованные в работе кристаллы с ориентационными неоднородностями в большинстве случаев имеют высокую концентрацию азота (N_{tot}) и долю азота в форме ДКС $B1$ (N_{BS}), коэффициент поглощения N_3VN (a_{3107}) и полосы $B2$ (a_{B2}) (Vasilev et al., 2019). Эти данные подтверждают связь высокой дефектности структуры и ростового расщепления кристаллов (Ragozin et al., 2016). В качестве примера ориентационных неоднородностей на рисунке 3 приведен сложный незакономерный сросток с

двойниками прорастания из россыпей Анабара (Vasilev et al., 2019). В кристаллах со сложной морфологией, центральная часть может иметь мелкокристаллическое строение, но при росте количество разориентированных субиндивидов уменьшается, а желтая оболочка сложена крупными незакономерно ориентированными монокристаллическими блоками (Рисунок 4). Последним этапом роста кристалла может быть образование оболочки (Рисунок 4), которая формируется при одновременной реализации нормального и регенерационного механизма.

В этом случае, нормальный механизм обеспечивает появление разнонаправленных положительных форм рельефа, а отрицательные формы зарастают по регенерационному механизму. Центральная часть этого образца по степени поликристалличности соответствует карбонадо. Четкие ростовые зональные неоднородности в этом индивиде независимы от ориентационных, что свидетельствует об отсутствии перекристаллизации или постростовой гомогенизации (Петровский, Сухарев, Васильев и др., 2018). Разновидностью поликристаллического алмаза с более сложной анатомией является баллас – радиально-лучистый агрегат (сферокристалл волокнистого строения) (Орлов, 1973). Детальное изучение округлых кристаллов показывает, что их анатомия может иметь разные варианты (Pavlushin et al., 2021). По степени разориентировки в пределах 8° исследованные образцы балласа занимают промежуточную позицию между моно- и поликристаллами. Предельным случаем поликристалличности среди разновидностей алмаза является карбонадо – мелкокристаллический агрегат, в котором зональность не выявляется (Ширяев и др. 2019). Результаты проведенного исследования показали, что в большинстве случаев сложная незакономерная морфология кристаллов обусловлена ориентационными неоднородностями.

Типичный пример секториальных неоднородностей – это кристаллы смешанного габитуса (Васильев и др., 2018₃). В центральной части таких кристаллов выявляются секторы роста граней $\{100\}$ и $\{111\}$ (Рисунок 5 б, в). В пределах секторов зональность по N_{tot} , N_{BS} и a_{3107} не выявляется. В секторах $\langle 100 \rangle$ локализованы субмикронные включения. На периферии доминирует

зональность ступенек $\{111\}$. Образец 123-76 (Рисунок 5) позволяет продемонстрировать несколько общих для кристаллов смешанного габитуса закономерностей (Васильев и др., 2018₃): обратную зависимость между распределением a_{3107} и a_{B2} ; диспропорционирование a_{3107} , N_{tot} , систем ФЛ 700, 787, 912, 926 нм; смену механизма роста на завершающей стадии формирования кристалла, локализацию включений в пирамидах $\langle 100 \rangle$, однородность секторов по N_{tot} и N_{BS} .

В редких случаях реализуется совместный рост пирамид $\{110\}$ и $\{100\}$ (Рисунок 6). Кристаллы такой формы описаны в аллювиальных россыпях северо-востока Сибирской платформы (Павлушин и др., 2017), и среди микрокристаллов (Квасница и др., 1999). При растворении такого кристалла в направлении $\langle 111 \rangle$ выявляются секториальные неоднородности в виде исходящих из одной точки лучей с очень четкими границами (Клепиков, Васильев и др., 2021).

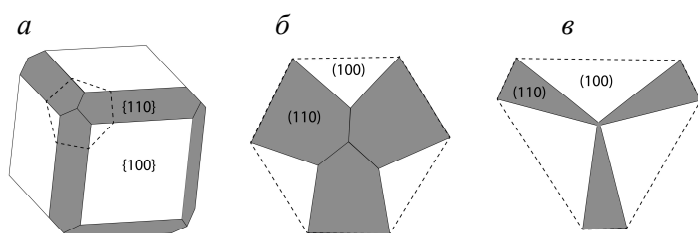


Рисунок 6 – Схема огранения кристалла с совместным ростом пирамид $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ (а), и сечения в плоскости $\{111\}$ (б, в) при разном соотношении площадей граней; пунктир на (а) маркирует сечение (б, в)

В зависимости от относительной площади поверхностей $\{110\}$ и сечения картина неоднородностей меняется в широких пределах (Рисунок 6 б, в). Соотношение концентраций ДКС А и С в объеме таких кристаллов индивидуально для каждого образца. Площадки ориентации $\{111\}$ образовывались на последнем этапе роста кристалла, и соответствуют быстрому регенерационному переограниению с образованием переходных форм кубоид-ромбододекаэдр-октаэдр. В некоторых кристаллах зональные

неоднородности связаны с многократным чередованием слоев, нараставших по нормальному и регенерационному механизму. Для кристаллов октаэдрического габитуса характерна прямолинейная зональность $\{111\}$ по всем определяемым ИКС параметрам, незакономерное изменение N_{tot} , снижение N_{BS} к периферии кристаллов (Васильев и др., 2007).

Последней, но редко реализуемой стадией роста кристаллов является образование внешней зоны с *C*-дефектами – оболочки (Зедгенизов, 2011). Оболочка обычно имеет желтый цвет за счет *C*-дефектов (Рисунок 4), но в некоторых случаях бесцветна, выделяется по характерному рельефу. Для этой зоны типичны включения карбонатов, нормальный механизм роста или совместный рост по нормальному и регенерационному механизму (Петровский, Сухарев, Васильев и др., 2018). Оболочка может возникать на кристаллах всех морфологических типов и с разной термической историей. В ней выявляются только дефекты *A* и *C*, их ионизованные и вакансионные аналоги *H3*, *NV* (575 нм), *NV* (638 нм), *H2*. На границе между центральной зоной и оболочкой иногда выделяется узкая зона с повышенным значением a_{3107} .

Редко обнаруживаются кубоиды с желтым центром и бесцветной или слабее окрашенной периферией. В работе выявлено три разных типа зональности окраски таких кристаллов (Vasilev et al., 2020₁). В кристаллах первого типа зональность окраски обусловлена вариацией общей концентрации азота. В кристаллах второго типа концентрация *A*-дефектов и степень трансформации *C*→*A* выше на периферии: в них часть *A* дефектов возникает непосредственно при росте кристаллов (Palyanov et al., 1997, Babich et al., 2002). В кристаллах третьего типа зональность окраски связана с распределением Ni-содержащих ОАЦ. Атомы Ni компенсируют заряд донорного *C*-дефекта (Yelisseyev, Kanda 2007) и снижают его диффузионную подвижность. Кинетика реакции *C*→*A* может существенно изменяться: трансформация замедляется, например, стабилизацией *C*-центров (Yelisseyev, Kanda, 2007; Kiflawi et al., 1998), либо ускоряется, например, облучением или деформацией (Collins, 1980; Kim et al., 2011). Комплексное влияние этих факторов существенно усложняет интерпретацию получаемых результатов.

Так, облучение с одной стороны стимулирует диффузию примесных атомов с участием вакансий (Collins, 1980), с другой стороны, образующиеся межузельные атомы стабилизируют C-центры (Collins et al., 2003). Изучение кинетики в природных и синтетических кристаллах усложняется неравномерным распределением азота и d-элементов по пирамидам роста. Таким образом, исследование распределения ДКС в объеме кристаллов позволяет изучать закономерности их трансформации и выявлять возможные модели (Васильев и др., 2018₄; Vasilev et al., 2019, 2020₁).

В постростовых процессах кристаллы подвергаются естественному отжигу, пластической деформации и облучению. При пластической деформации кристаллов формируются двойниковые субиндивиды (Howell et al., 2012). Их наличие в кристаллах алмаза с характерным рельефом – деформационной штриховкой, подтверждается рентгено-дифракционными исследованиями (Titkov et al., 2012). Отдельные, соответствующие деформационной штриховке слои секут весь кристалл, они отчетливо наблюдаются в КЛ и ФЛ (Gaillou et al., 2012). В исследованных кристаллах, и в описанных в литературе, плоскости пластической деформации пересекают весь кристалл, но никогда не ограничиваются внутренними зонами (Васильев, 2019). Деформационная штриховка наблюдается только на растворенных кристаллах алмаза, а на плоских гранях октаэдров наблюдаются линии, декорированные отрицательными обратно-ориентированными тригональными скульптурами. При некотором растворении ребер октаэдров на кривогранных поверхностях начинают появляться ступеньки, являющиеся продолжением декорированных тригонами линий. По пересечению разнонаправленных плоскостей {111} деформационной штриховки могут возникать каналы Розе по направлениям $\langle 110 \rangle$, с поперечными размерами до 0,4 мм (Shoof et al., 2016). В кристалле с каналами Розе выявлены два двойника проходящие через канал (Рисунок 7 а), толщиной 600 и 60 нм (Васильев и др., 2018₁). Субиндивид толщиной 600 нм уверенно регистрируется при шаге карты IPF EBSD 100-50 нм (Рисунок 7 б), субиндивид толщиной 60 нм выявлен при шаге 5 нм (Рисунок 7 в).

Эти данные показывают, что канал возникает не как нарушение сплошности при пересечении двух субиндивидов (согласно Shoor et al., 2016), а появляется при травлении по этому дважды сдвойникованному объему. Толщина двойниковых субиндивидов не превышает 1 мкм. Поэтому в рельефе, традиционно приписываемом полисинтетическим двойникам (Орлов, 1984), толщина ступенек не соответствует толщине сдвойникового слоя. Связь особенностей рельефа с двойниковыми субиндивидами алмаза объясняется послойным растворением кристалла (Рисунок 8).



Рисунок 8 – Схема образования деформационной штриховки при растворении алмаза со слоями механического двойничания (показаны стрелками)

Растворение начинается от ребер и вершин, при переходе к сдвойникованному алмазу растворяемый слой заканчивается, так как направление слоев меняется. Таким образом, двойниковые субиндивиды выступают стопорами растворения и индуцируют возникновение ступенек деформационной штриховки (Васильев, 2019). При таком механизме образования штриховки толщина двойниковых субиндивидов не сказывается на величине ступенек.

Пирамиды $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ контрастируются КЛ и ФЛ, различаются набором систем ФЛ в диапазоне 800-1100 нм. Регистрируемые в этом диапазоне линии включают следующие группы (Vasilev et al., 2020₂):

I. Распространенные системы: линия 926 нм со спутниками 948, 971 нм локализуется в пирамидах $\langle 100 \rangle$; линии при 933 и 912 нм характерны для пирамид $\langle 111 \rangle$;

II. Структурированные системы ФЛ в спектрах кристаллов с признаками пластической деформации: 946, 961,5, 986, 1020 нм; система с дублетами 890/900,3, 918/930, 946,5/961,5, 981/994 нм;

III. Линии ФЛ в спектрах кристаллов габитуса с C-центрами;

IV. Системы с БФЛ 799,5, 819,6, 869,5, 930 нм в спектрах кристаллов с дублетом 883,5/885 нм ростового Ni-содержащего ОАЦ, и чаще всего с полосой поглощения в области 450-500 нм.

Большинство систем II, III и IV групп не возбуждаются в УФ и ВО диапазонах и поэтому ранее не были выявлены. Интенсивность большинства систем ниже интенсивности линии КР; соответствующие им полосы поглощения не выявлены. Эти группы отличаются и по спектрам ФЛ видимого диапазона. Близость энергии бесфононных линий (БФЛ) систем IV группы, характера электрон-фононного взаимодействия указывают на структурную схожесть этих ОАЦ. Системы третьей группы регистрируются чаще всего с дублетом 883/885 низкотемпературного ростового дефекта (Orwa et al., 2010), а в алмазе выявляется более 20 Ni-содержащих ОАЦ (Yelisseyev et al., 2007), поэтому они сопоставлены структурно близким Ni-содержащим ДКС.

В кубоидах с У-центрами при возбуждении 787 нм выявлен набор узких линий в диапазоне 800 – 900 нм (Vasilev et al., 2020₁). Позиция и относительные интенсивности линий изменяются при последовательной регистрации спектров, при комнатной температуре они уширены, интенсивность снижена. Обнаруженные системы ФЛ БИК диапазона существенно расширяют возможности изучения ДКС примесной и дислокационной природы, в том числе позволяют выявлять признаки пластической деформации в кристаллах без окраски и признаков растворения, и диагностировать низкотемпературные Ni-содержащие ОАЦ в бесцветных кристаллах.

Естественный постростовой отжиг разной температуры и длительности усложняет первичные ростовые неоднородности. Самая простая термическая история соответствует последней ростовой стадии – возникновению оболочки. Она содержит ДКС А, С, и их вакансионные аналоги в нейтральном ($N3$, NV) и заряженном ($N2$, NV .) состоянии. С первичными азотно-водородными ДКС связаны полосы 1353, 1374 см^{-1} . Низкотемпературным аналогом центра N_3VN является ДКС с линиями 3050, 3144, 3154, 3189, 3311 см^{-1} (Криулина, Васильев и др., 2019). Большинство кубоидов 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 его вакансионный аналог *H4*, *B2* и предшествующие ему многоатомные комплексы, водород-содержащий ДКС с линией 926 нм и другие слабоизученные ОАЦ. В кристаллах типа IaV с высокой концентрацией N_3VN выявляется система с максимумами 600, 660, 700 нм; с признаками пластической деформации – линии 536 и 575 нм (Vasilev et al., 2019). Параллельно развивается многообразие Ni-содержащих ДКС, активных преимущественно в ФЛ. Ni-содержащие центры могут изменять кинетику трансформации азотных и собственных ДКС, дополнительно контрастируя неоднородности. Дальнейшее взаимодействие перечисленных ДКС с дислокациями, механическое двойникование приводит к возникновению ОАЦ, не образующихся иными путями. Последней стадией возникновения и преобразования ДКС является облучение в коренной породе или продуктах ее переработки (Васильев и др., 2018₂).

Выявление следов пластической деформации важно для анализа генезиса кристаллов, так как деформация возможна только в твердой среде. Большинство кристаллов, подвергнутых пластической деформации, имеют признаки растворения и травления, в том числе в стационарной гетерофазной среде (Васильев и др., 2016). Эти условия соответствуют параметрам промежуточной камеры в условиях метастабильности алмаза. В остывшем флюидонасыщенном субстрате промежуточной камеры кристаллы деформировались, растворялись, их рост далее не возобновлялся (Васильев и др., 2018₁). При растворении кристалла помимо общего изменения формы проявляются элементы внутренней неоднородности. Ростовые зоны отличаются по совершенству кристаллической структуры и примесному составу, что определяет их проявление в рельефе поверхности при растворении кристаллов. Ростовые зоны могут проявляться бугорками разных размеров или положительными линейными формами. Большинство исследованных кристаллов с признаками растворения имеют визуализируемые КЛ линии деформационных плоскостей скольжения, секущие весь кристалл (Васильев, 2019). Случаи плоскостей скольжения, ограниченных внутренними зонами

в кристаллах, не выявлены. Полученные результаты свидетельствуют о генетической взаимосвязи пластической деформации и растворения. Пластическая деформация происходила на последней стадии кристаллогенеза, после которой рост кристаллов не возобновлялся, оболочка не образовывалась.

Таким образом, в кристаллах алмаза ростовые ориентационные, зональные и секториальные неоднородности сохраняются, признаки перекристаллизации и постростовой диффузионной гомогенизации не выявляются. Нормальный или тангенциальный механизм роста является базовым отличием кристаллов, обуславливающим особенности их морфологии, примесного и дефектного состава. Пирамиды $\langle 100 \rangle$ захватывают субмикронные включения, содержат больше водорода и никеля, что определяет затем особенности спектров ФЛ и ИКС (Васильев и др., 2018₃). При тангенциальном росте пирамид $\langle 111 \rangle$ захватываются преимущественно крупные мономинеральные включения. Ростовое диспропорционирование азотных ДКС и водород-содержащего центра N_3VH между пирамидами роста $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ отмечается как при их совместном развитии, так и при последовательной смене.

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.

В спектрах ИКС алмаза типа IaAB часто регистрируются слабые полосы с максимумами около 1526 см^{-1} и 1550 см^{-1} (далее E и F). Комплексный анализ данных ИКС показывает, что полосы E и F обусловлены скоплениями межузельных атомов, промежуточных перед образованием центров $B2$ (Васильев и др., 2005). Концентрация межузельных атомов в этих центрах ($C_E + C_F$) дополняет концентрацию межузельных атомов в $B2$ дефектах (C_{B2})

до $\frac{1}{4}$ значения N_{B_2} . В рамках модели Е. В. Соболева (1968) полосы E и F сопоставляются колебаниям краевых частей центров B_2 . Соответственно центры B_2 относительно маленького размера характеризуются низким коэффициентом поглощения полосы B_2 и большим – полос E и F . Смещение максимумов этих полос объясняется релаксацией напряжений с увеличением размеров дефектов B_2 . В работе (Goss et. al., 2003) предложено два механизма формирования центров B_2 . Первый заключается в диффузии дефектов A , образованию B_1 и межузельного углеродного атома I : $2A (N_2) \rightarrow B_1 (N_4V) + I$. По второму механизму B_2 растут путем смещения углеродного атома в межузельное положение и образования вакансии V , образованию центра H_3 диффундирующего далее к A дефекту. При формировании центров B_2 по второму механизму концентрация межузельных атомов углерода в них должна быть равна или превышать четверть концентрации атомов азота в центрах B_1 . Анализ распределения ДКС в объеме кристаллов показывает, что реализуется механизм образования пары дефект B_1+I . Центры B_2 , которые образовались во время роста кристалла, выступают далее в качестве «зародышей», на которые переходят межузельные углеродные атомы из менее устойчивых промежуточных центров в ходе постростового отжига (Васильев и др., 2007). Количество таких зародышей N_{B_2} , при описании в рамках модели распада пересыщенного твердого раствора, следует считать пропорциональным пересыщению, то есть концентрации появляющихся неравновесных межузельных углеродных атомов I . Поэтому, чем крупнее центры B_2 при прочих равных условиях, тем меньше температура роста кристалла и скорость образования центров B_1 . В качестве промежуточных дефектов рассматриваются кластеры из трех, четырех, восьми и более межузельных атомов углерода (Goss et. al., 2000, 2003). Полученные результаты показывают, что положение максимума полосы B_2 является качественным индикатором температуры роста алмаза.

Уменьшение N_{B_2} от центра кристалла к периферии в октаэдрических кристаллах тр. Мир подтверждает, что образование значительной доли дефектов B_1 протекает во время длительного роста кристалла (Васильев и др., 2007). Литературные данные связи

размера центров $B2$ (R_{B2}) и положения максимума полосы ν_{B2} (Clackson et al., 1992; Kiflawi et al., 1998; Sumida et al., 1998, Speich et al., 2018), аппроксимируются параболической зависимостью, которая соответствует линейной связи ν_{B2} и N_{tot} . Исходя из сечения поглощения полосы $B2$ в «упорядоченном» алмазе, возможно определение концентрации центров $B2$ (N_{B2}) по контуру полосы поглощения: $N_{B2} = 4.4 \times 10^{15} \int \alpha_{B2}(\nu) R_{B2}^{-2}(\nu) d\nu$. Классическое уравнение распределения зародышей по размерам на начальной стадии выделения новой фазы (Фольмер, 1986) для анализируемого случая записывается так: $N_{B2} = C_1 \exp(-E_{B2}/kT)$. Так как межузельные атомы углерода подвижны уже при комнатной температуре, а равновесные концентрации пренебрежимо малы, их концентрация пропорциональна скорости образования $C_1 \approx dC_1/dt = 1/4 dN_A/dt \approx N_{tot}^2 \exp(-E_A/kT)$, где E_{B2} и E_A – энергии образования центров $B2$ критического размера, и образования дефектов A (Васильев и др., 2007). На рисунке 9 *a* показаны общие закономерности взаимосвязи концентрации азота, температуры роста, размера и концентрации центров $B2$.

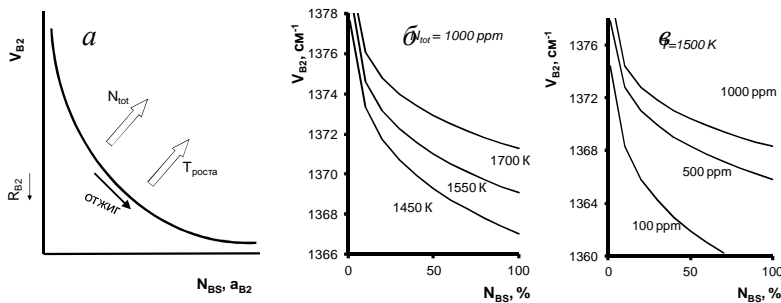


Рисунок 9 — Общая схема (*a*) и модельные зависимости положения максимума полосы $B2$ при естественном отжиге кристалла: *б*) с $N_{tot}=1000$ ppm при температуре образования 1450, 1550, 1700 K; *в*) при температуре образования 1500 K и N_{tot} 100, 500, 1000 ppm

На рисунках 9 б и 9 в приведены модельные зависимости значений v_{B2} от N_{BS} для разных параметров. Из полученной зависимости вытекает следующее соотношение (1):

$$kT/(E_{B2}+E_A) \approx \ln(N_{tot}^2/N_{B2}) \rightarrow T/T_{max} = \ln(N_{tot}^2/N_{B2})_{max} / \ln(N_{tot}^2/N_{B2}) \quad (1)$$

здесь T_{max} – максимальная температура, ей соответствует $(N_{tot}^2/N_{B2})_{max}$ (Васильев др., 2007). Это равенство позволяет получить количественный индикатор изменения температуры роста алмаза от центра к периферии.

Во многих кристаллах границы зон с разной модельной температурой характеризуются повышенным содержанием азотно-водородного центра N_3VH (Woods and Collins, 1983; Van der Bogert et al., 2003; Howell et al., 2012; Yuryeva et al., 2013; Kohn et al., 2016; Speich et al., 2017; Богуш и др., 2018, Васильев и др., 2017). В указанных выше исследованиях и на изученных кристаллах наблюдается схема зонального распределения дефектов, общий вид которой приведен на рисунке 10 (Васильев и др., 2018₄).

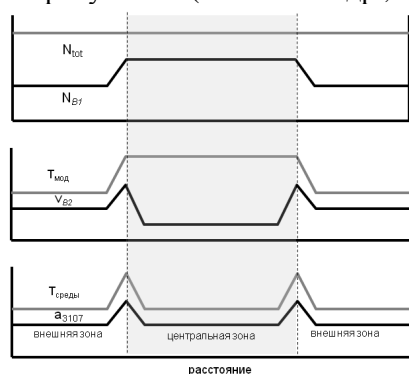


Рисунок 10 – условная схема распределения по кристаллу алмаза с двумя контрастными ростовыми зонами: общей концентрации азота N_{tot} , доли азота в форме дефектов BI (N_{BI}), модельной температуры $T_{мод}$; положения максимума полосы $B2$ (v_{B2}); распределения концентрации центра азотно-водородного дефекта (a_{3107}), температуры среды при росте кристалла $T_{среды}$

На этой схеме в кристалле выделены две зоны, общая концентрация азота в которых не отличается. Соотношение

концентраций азота в форме дефектов A и BI в этих зонах отличается – во внутренней зоне выше доля азота в форме дефектов BI . На границе этих зон отмечается повышенное a_{3107} . Особенности интерпретации термической истории такой схемы рассмотрены в работе (Kohn et al., 2016). Качественным индикатором повышения температуры в отдельных ростовых зонах кристаллов алмаза выступает положение ν_{B2} : на границе зон с разной модельной температурой ($T_{\text{мод}}$) максимум смещается в коротковолновую сторону, что видно из данных многих исследований (Woods and Collins, 1983; Van der Bogert et al., 2003; Yuryeva et al., 2013; Speich et al., 2017). Такое смещение есть индикатор повышенной температуры роста этой зоны, поэтому выявляется общая закономерность: повышение концентрации водорода на некотором этапе роста кристалла алмаза происходит на фоне повышения температуры.

Наличие атома водорода отличает модель центра N_3VN от модели самого изученного азотно-вакансионного центра $N3$, состоящего из трех атомов азота и вакансии (Goss et al., 2014). Известно, что введение в алмаз водорода приводит к трансформации центров NV в NVN . (Stacey et al., 2012). Аналогичный процесс может реализовываться при образовании N_3VN (Vasilev et al., 2019). Центр $N3$ возникает при образовании дефектов BI и может рассматриваться как одна из стадий при их образовании. Существует несколько моделей образования центров BI , в которых азотно-вакансионные дефекты рассматриваются как промежуточные (Goss et al., 2003; Vins et al., 2010). Какой из механизмов реализуется в природных процессах, зависит от температуры, концентрации азота и других примесей. Захват центром $N3$ атома водорода выводит его из цепочки дальнейших преобразований и делает активным в ИК поглощении центром N_3VN . Анализ зональных распределений показывает, что концентрация центров N_3VN лимитируется содержанием водорода в ростовой среде (Васильев и др., 2018₄).

Несмотря на отсутствие перераспределения между ростовыми зонами, в кристаллах может выявляться локальное постростовое перераспределение водорода. На рисунке 11 показан

индивид из россыпи Ичетью с неоднородностями разной природы (Vasilev et al., 2019). В нем N_{tot} превышает 3100 ppm в центре и снижается до 70 ppm к поверхности; N_{BS} около 98% в центре, снижается до 70% к поверхности. В центре α_{3107} достигает 75 cm^{-1} , что соответствует максимальным наблюдавшимся значениям (Howell et al., 2013, Rondeau et al., 2004). В центральной части пластины поглощение БФЛ $N3$ не регистрируется, во внешней части достигает $5,3 \text{ cm}^{-1}$. Центр $N3$ очень стабильный, поэтому его отсутствие в центральной области в рамках стандартной модели отжиговой трансформации не может быть объяснено. Как показано выше, после захвата центром $N3$ диффундирующего атома водорода образуется N_3VH . В центре кристалла в ходе отжига трансформация $A \rightarrow BI$ закончена, центры $N3$ прекратили образовываться, а возникшие трансформировались в BI или N_3VH . В исследованном кристалле, исходя из размера КЛ неоднородностей, расстояние диффузии водорода можно оценить в 50 мкм. По-видимому, локальными источниками водорода в кристаллах алмаза могут быть фазы во включениях. Аналогичные показанным на рисунке 11 неоднородности можно выявить на КЛ изображении кристаллов в опубликованных материалах (Shatsky et al., 2008; Ragozin et al., 2016, 2017; 2018; Thomson et al., 2014).

Приведенные результаты показывают, что повышение концентрации водорода в среде происходит на фоне повышения температуры, эта закономерность подтверждает роль водорода и его соединений как энергоемкого и подвижного активатора геологических процессов.

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 однородностью характеризуется алмаз кимберлитовых трубок Мир и Интернациональная. Алмаз этих месторождений отражает разнообразие кристаллов одной популяции, имеющих

общую термическую историю, и подвергнувшихся минимальным постростовым изменениям.

Алмаз месторождений Якутской алмазонасной провинции. В коренных месторождениях может присутствовать несколько популяций алмаза (Хачатрян, 2016; Реутский, 2017). Под популяцией в контексте исследования понимается группа кристаллов, выросших на одном цикле кристаллизации, но имеющих естественный разброс по всем анализируемым характеристикам: морфологии, концентрации ДКС, термической истории. Таким образом, выделение популяций возможно только на статистической основе и при комплексном анализе параметров. В большинстве кимберлитовых трубок мира октаэдрические кристаллы находятся в подчиненном количестве (Mendelsohn et al., 1995; Gurney et al., 2004; Зинченко, 2007; Fedortchouk et al., 2011). По сравнению с остальными месторождениями, кимберлитовые трубки Интернациональная, Мир, Дачная уникальны высокой долей кристаллов октаэдрического габитуса (Зинчук и др., 2003; Костровицкий и др., 2015). Распределение N_{tot} в алмазе этих месторождений имеет близкий к нормальному (Гауссовому) характер (Богуш, Митюхин, Васильев, 2009) (Рисунок 12 а).

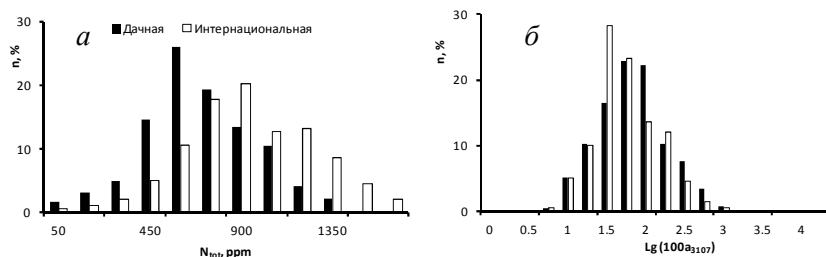


Рисунок 12 – Распределение по N_{tot} (а) в линейных и a_{3107} (б) в полулогарифмических координатах кристаллов тр. Дачная (486 шт.) и тр. Интернациональная (199 шт.)

Такой вид распределения является признаком одной популяции. Распределение a_{3107} имеет логнормальный вид (Рисунок 12 б), мультипликативная природа логнормального распределения соответствует сложному составу и многостадийности формирования центра N_3VN . В месторождениях Алаakit-Мархинского и

Далдынского кимберлитовых полей, с разнообразием морфологических типов алмаза, распределение N_{tot} имеет логнормальный характер, что соответствует совокупности популяций алмаза разных циклов кристаллизации.

Так как разнообразие морфологических типов предполагает высокую долю кристаллов с пирамидами $\langle 100 \rangle$, в этих выборках закономерно выше модальное значение a_{3107} , чем в алмазе трубок Мир и Дачная (Рисунок 13 а, б, в).

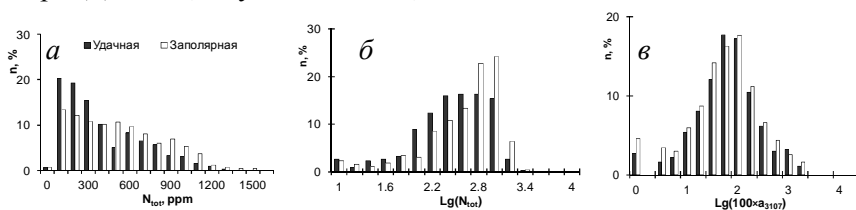


Рисунок 13 – Распределение по N_{tot} в линейных (а) и полулогарифмических (б) координатах, a_{3107} в полулогарифмических координатах (в) кристаллов тр. Удачная (337 шт.) и тр. Заполярная (420 шт.)

Анализ всех определяемых методом ИКС параметров показал (Богуш, Митюхин, Васильев, 2009), что наиболее контрастно различие между месторождениями в координатах коэффициент поглощения (a_{B2}) – положение максимума полосы $B2$ (v_{B2}). Положение этих параметров у независимых выборок кристаллов из трубки Мир компактно, значимо отличается от трубки Интернациональная. (Богуш, Митюхин, Васильев, 2009). На примере Мало-Ботуобинского района установлено, что для алмаза россыпей известного коренного источника, как россыпи лог Хабардина и Горная (тр. Мир), средние значения параметров полосы $B2$ лежат в пределах вариации параметра для алмаза коренного месторождения. Так как концентрация (a_{B2}) и размер (v_{B2}) дефектов $B2$ определяется начальной концентрацией азота, температурой и длительностью постростового отжига, то эти параметры отражают типоморфизм алмаза из конкретного кимберлитового тела; их различие доказывает существование особенностей алмаза в пределах одного поля и куста трубок.

Алмаз месторождения имени М.В. Ломоносова. Алмаз месторождения им. М.В. Ломоносова отличается от кристаллов других коренных месторождений России и Мира (Кудрявцева и др., 2005; Гаранин и др., 2018): в этом месторождении около 15 % кубоидов и производных форм растворения. Большинство таких кристаллов имеет желтый цвет за счет *C*-дефектов (Палажченко и др., 2008; Хачатрян и др., 2008). Кристаллы по морфологическим особенностям разделены на три группы (Криулина, Васильев и др., 2019), представляющие самостоятельные популяции (Рисунок 14 *а*, *б*): I – октаэдр и октаэдроида, уплощенные тригонтриоктаэдроида; II – додекаэдроида «уральского» типа, III – кубоид и тетрагексаэдроида (Васильев и др., 2020). По диапазону N_{tot} три группы близки, основное отличие заключается в N_{BS} . Две трети кристаллов первой группы располагаются в диапазоне T_{mod} 1350–1400 К, а остальные – в диапазоне 1400–1450 К. Половина кристаллов второй группы имеет T_{mod} ниже 1350 К. В третьей группе более 90 % кристаллов имеют T_{mod} ниже 1350 К. Распределение кристаллов по a_{3017} имеет логнормальный характер.

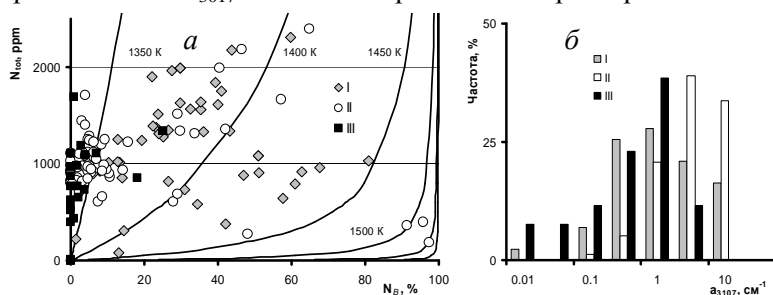


Рисунок 14 – Распределение кристаллов месторождения им. М.В. Ломоносова с разделением на три группы: *а*) по концентрации азота в форме *A* и *B* дефектов, изотермы рассчитаны для длительности отжига 3Ga; *б*) по коэффициенту a_{3017} в полулогарифмических координатах

В кристаллах второй группы a_{3017} систематически выше, что соответствует повышенной доле кристаллов с пирамидами роста $\langle 100 \rangle$. Кристаллы трех выделенных популяций росли в различных

условиях и отличаются постростовой историей, что указывает на многоэтапность алмазообразования в этом регионе.

Алмаз Западного Приуралья. В Западном Приуралье существует два типа источников алмаза (Лукьянова и др., 2011): современные аллювиальные россыпи и объекты флюидно-эксплозивного типа, к которым относятся месторождения: «Рассольнинская депрессия» (РД), «Ефимовское», «Рыбьяковское». Основная часть выборки РД занимает область 30—60 % (N_B) и 400—900 ppm (N_{tot}) РД (Васильев и др., 2017, 2018) (Рисунок 15 а). В выборке 3% безазотных кристаллов, 14 % типа IaA, 3 % кристалла типа IaB. В россыпи Ичетью Среднего Тимана, аллювиальных отложениях бассейна рек Вижай, Щугор, Усьва есть низкоазотные кристаллы, кристаллы с превышающей 90% N_{BS} и кристаллы с низким значением этого параметра, которых нет в коллекции РД (Рисунок 15 б). Среди образцов AP обнаружены кристаллы с высокой концентрацией азота, состоящие из разориентированных субиндивидов, близкие по морфологии к V-VII разновидности Орлова (Vasilev et al., 2019). Распределение алмаза РД по N_{tot} и N_{BS} близко к нормальному, что является признаком одной популяции. Таким образом, по характеру распределения концентрации азотных дефектов, морфологической близости алмаз РД принадлежит к одной популяции и происходит из одного коренного источника.

Исходя из изложенного выше, в реальных системах общая схема кристаллогенеза осложняется: 1) многократной сменой условий по общему циклу кристаллизации с образованием отдельных популяций; 2) вытекающими из первого пункта отличиями температуры и длительности постростового отжига кристаллов разных популяций; 3) пластической деформацией и растворением части кристаллов. После пластической деформации и растворения рост кристаллов не возобновляется, о чем свидетельствуют следующие наблюдения: в анатомии кристаллов не обнаруживаются формы, соответствующие додекаэдроидам растворения; плоскости пластической деформации всегда секут весь кристалл; оболочка формировалась только на ростовых поверхностях. Общая схема, объединяющая указанные выше аспекты, представлена на рисунке 16. В этой схеме формирование

кимберлитовых тел соответствует модели движения замкнутой трещины (Жатнуев, 2016). В самом простом случае, ограниченная порция протокимберлитового расплава с алмазом, выросшем в одном цикле кристаллизации, быстро поднимается к поверхности, формируя кимберлитовые тела. В этом случае в объекте доминирует одна популяция, растворение и пластическая деформация кристаллов минимальны (Рисунок 16 а). Примером объектов этого типа являются месторождения Мир, Интернациональная и Дачная. Алмаз этих месторождений может рассматриваться как эталон при выявлении и изучении отдельных популяций. В более сложном случае протокимберлитовый расплав содержит несколько популяций алмаза, разделенных по времени или глубине образования (Рисунок 16 б). При подъеме порции протокимберлитового расплава возможна временная остановка (Иванов и др., 2018) с формированием промежуточной камеры, в которой расплав остывает и застывает, часть кристаллов деформируется, иногда с разрушением (Васильев, 2019; Васильев и др., 2019), и растворяется (Васильев и др., 2016). Именно на этой стадии происходит существенное растворение кристаллов с формированием додекаэдровидов «уральского» типа. При последующей активации следующая порция флюида (Рисунок 16 в) или несущего неизменный алмаз протокимберлитового расплава (Рисунок 16 г) приводит к дополнительному деформированию и растворению кристаллов перед выносом на поверхность. Давление и температура на этом этапе недостаточны для роста кристаллов. В более сложных случаях диапазоны параметров и морфологического разнообразия отдельных популяций перекрываются (Рисунок 16 д). Таким образом, предлагаемая модель объединяет совокупность наблюдаемых особенностей анатомии, термической истории и морфологии кристаллов алмаза из различных геологических объектов.

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 додекаэдров «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 ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из Перечня ВАК

1. 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.

2. 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.

3. Васильев, Е.А. Регистрация спектров поглощения ограненных драгоценных камней // Записки Горного института. – 2013. – Т. 200 – С. 142–149.

4. 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.

Статьи в журналах из Перечня ВАК и входящих в базы данных Scopus и GeoRef:

5. Васильев, Е.А. Тушение люминесценции N3 центра примесью азота в природном алмазе / Е.А. Васильев, В.И. Иванов-Омский, Б.С. Помазанский, И.Н. Богуш // Письма в журнал технической физики. – 2004. – Т. 30. – № 19. – С. 7—11.

6. Васильев, Е.А. Проявление межугельного углерода в спектрах поглощения природных алмазов / Е.А. Васильев, В.И. Иванов-Омский, И.Н. Богуш // Журнал технической физики. – 2005. – Т. 31. – № 6. – С. 38—41.

7. Васильев, Е.А. Зональность в алмазах кимберлитовой трубки “Мир”: данные ИК-Фурье спектроскопии / Е.А. Васильев, С.В. Софронеев // Записки Российского минералогического

общества. – 2007. – № 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.

8. Криулина, Г.Ю. / Г.Ю. Криулина, В.К. Гаранин, Е.А. Васильев и др. Новые данные по строению алмазов кубического габитуса месторождения им. М.В. Ломоносова // *Вестник Московского государственного университета. Серия 4. Геология*. – 2012. – № 5. – С. 12–18.

9. 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. – С. 33–60.

10. Васильев, Е.А. Дисковые скульптуры травления на кристаллах алмаза трубки «Архангельская» / Е.А. Васильев, Г.Ю. Криулина, В.К. Гаранин // *Записки Российского минералогического общества*. – 2016. – № 6. – С. 7–74.

11. 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*. – 2017. – № 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.

12. 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.

13. Вяткин, С.В. Влияние агрегированности примесного азота на рентгенолюминесценцию алмаза / С.В. Вяткин, Г.Ю. Криулина, В.К. Гаранин, Д.Г. Кошуг, Е.А. Васильев // Вестник Московского государственного университета. Серия 4. Геология. – 2018. – № 1. – С. 54–59.
14. 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.
15. Васильев, Е.А. Округлые кристаллы алмаза со смешанным механизмом роста из россыпей Красновишерского района, Приуралья / Е.А. Васильев, И.В. Клепиков, А.В. Антонов // Записки Российского минералогического общества. – 2018₃. – № 4. – С. 114–126.
16. 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.
17. 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.
18. 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. – 2019. – Т. 239. – С. 492–496.
19. 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. – 2019. – № 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 / I.V. Klepikov, E.A. Vasilev, A.V. Antonov // Geology of Ore Deposits. – 2020. – V. 62. – N 8. – P. 743–753.

20. 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.

21. 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. – 2020. – Т. 65. – № 2. – С. 310–316.

22. 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.

23. 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.

24. 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.

Публикации в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus:

25. 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.

26. 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.

27. 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. – 2019. – N 4. – P. 515–522.

28. 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.

29. 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.

30. 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.

Патенты:

31. Способ определения искусственной окраски алмазов: пат. RU2463583C1 Рос. Федерация: МПК G01N21/87/ Васильев Е.А.; заявитель и патентообладатель СПГУ; заявл.04.08. 2011; опубл. 10.10.2012, Бюл. ФИПС, № 28.

32. Способ исследования ограненных драгоценных камней: пат. RU2435158C1 Рос. Федерация: МПК G01N21/87/ Васильев Е.А.; заявитель и патентообладатель СПГУ; заявл.18.05.2010; опубл. 27.11.2011, Бюл. ФИПС, № 33.

33. Способ идентификации источника коллекции кристаллов алмаза: пат. RU2413931C1 Рос. Федерация: МПК G01N21/87/ Васильев Е.А.; заявитель и патентообладатель СПГУ; заявл. 29.06.2009; опубл. 10.03.2011, Бюл. ФИПС, № 7.

34. Способ образования центров окраски в алмазе: пат. RU2616350C1 Рос. Федерация: МПК H01S3/16 C30B29/04/ Васильев Е.А.; заявитель и патентообладатель СПГУ; заявл. 03.08.2015; опубл. 14.04.2017, Бюл. ФИПС, № 11.

35. Устройство для сепарации минералов: пат. RU171098U1 Рос. Федерация: МПК B07C5/00/ Васильев Е.А.; заявитель и патентообладатель СПГУ; заявл. 05.07.2016; опубл. 19.05.2017, Бюл. ФИПС, № 14.

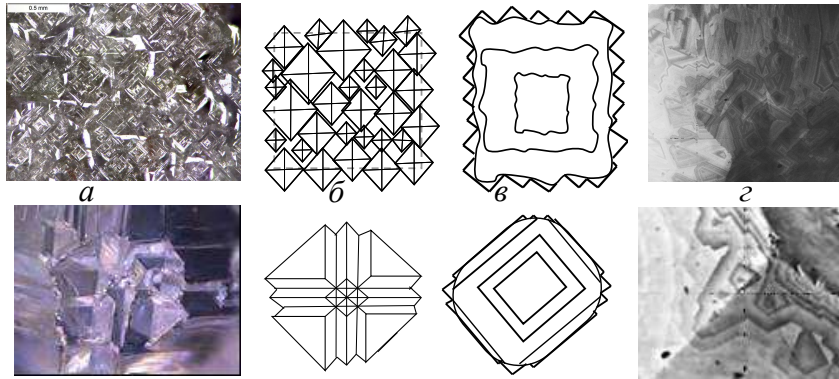


Рисунок 1 – Фотография (а) и схема рельефа по направлению $\langle 100 \rangle$ (б) и зональности по сечению (100) (в) кристаллов кубического габитуса (верхний ряд) и октаэдрического (нижний) на стадии смены габитусных форм и роста по регенерационному механизму; г) фрагменты КЛ изображения зон роста по регенерационному механизму, выявляемых на поверхности кристаллов после их частичного растворения

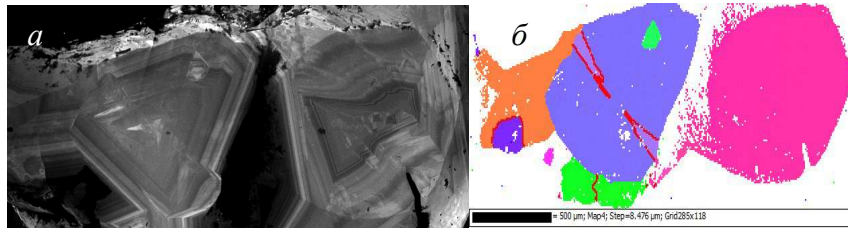


Рисунок 3 – Незакономерный сросток с двойниками прорастания А-52 (Анабар): а) КЛ после приполировки; б) карта IPF EBSD, красные линии соответствуют границам разориентировки между субиндивидами на угол 60°

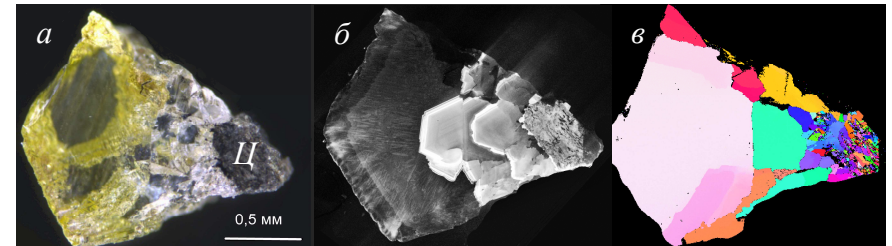


Рисунок 4 – Неоднородности в кристалле с оболочкой Я7 (тр. Ботуобинская), пластинка представляет сектор, ростовой центр кристалла обозначен литерой Ц: а) фотография в проходящем свете (темное поле); б) КЛ изображение; в) карта IPF EBSD

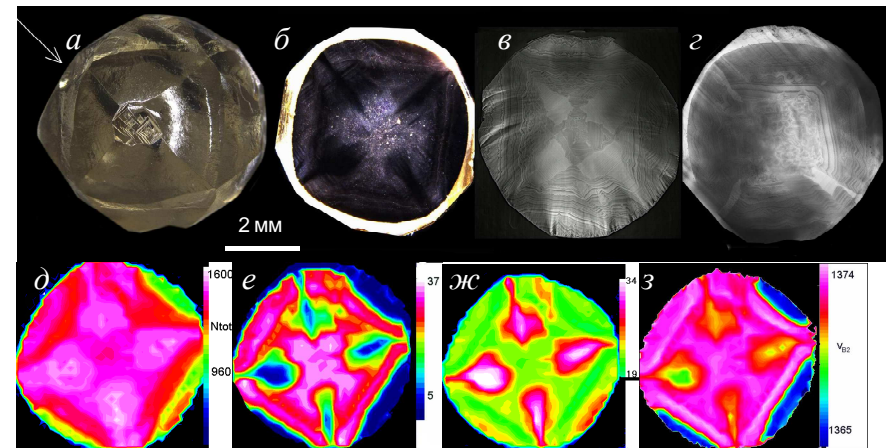


Рисунок 5 – Кристалл смешанного габитуса 123-76: а) общий вид, реликт грани октаэдра показан стрелкой; б) темнопольное изображение пластины сечения (100) толщины 0,71 мм, светлые участки насыщены микровключениями; в) г) КЛ изображение пластины с двух сторон; карты распределения N_{tot} (д), a_{3107} (е), a_{B2} (ж); v_{B2} (з). На (д-з) вынесены максимальные и минимальные значения параметров

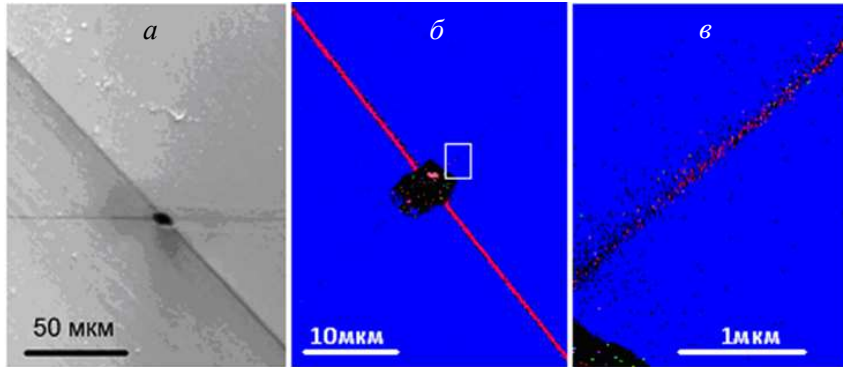


Рисунок 7 – Изображение области пластины алмаза с каналом травления $\langle 110 \rangle$ на пересечении двух слоев механического двойникования по $\{111\}$: *а*) КЛ, черный ромб – выход канала; *б*) карта IPF EBSD с шагом 100 нм, красный цвет соответствует разориентировке 60° ; *в*) карта IPF EBSD области, выделенной на (*б*), с шагом 5 нм. Разная ориентация линий на (*а*, *б*, *в*) обусловлена наклоном в 70° при изучении EBSD

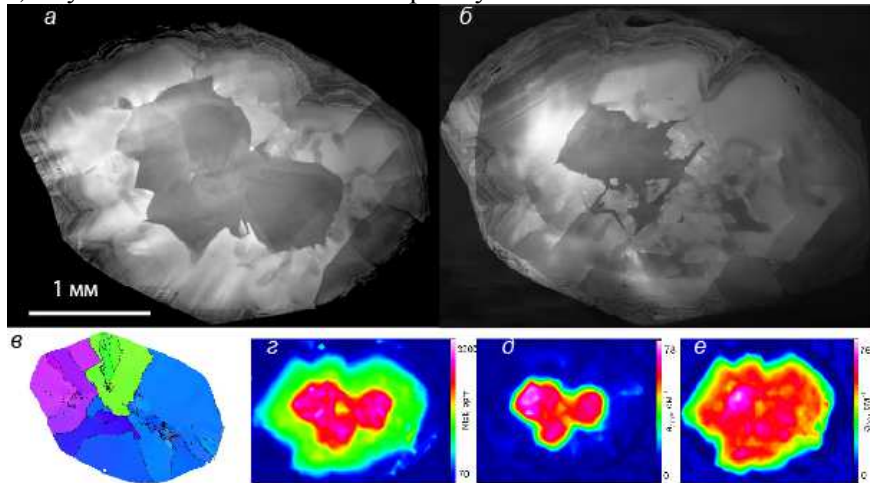


Рисунок 11 – Пластина Ичб1: изображения КЛ с двух сторон (*а*, *б*); карта IPF EBSD (*в*); карты распределения N_{tot} (*г*), a_{3107} (*д*) и a_{B2} (*е*)

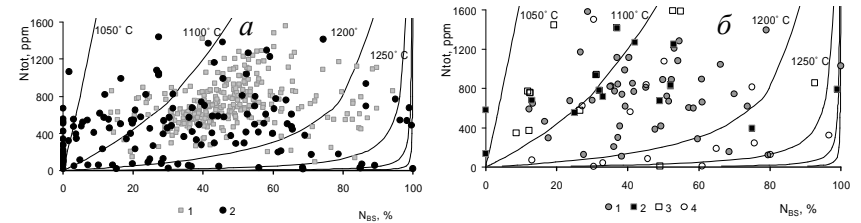


Рисунок 15 – Распределение кристаллов по концентрации азота N_{tot} и N_{BS} : *а*) Рассольнинской депрессии (1) и аллювиальных россыпей (2); *б*) россыпи Ичтью (1), аллювиальных россыпей рек Усьва (2), Вижай (3), Щугор (4). На диаграмму вынесены изотермы, соответствующие времени отжига 3 млрд лет (Taylor et al., 1990)

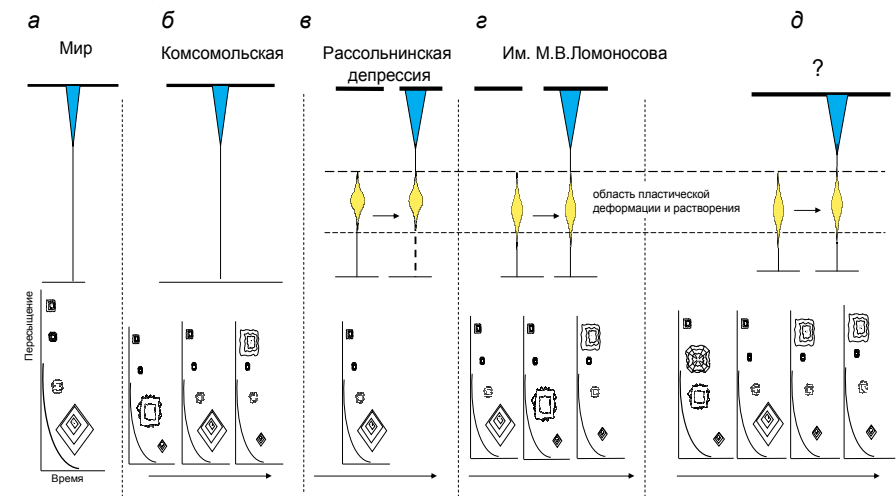


Рисунок 19 – Схема дискретности кристаллогенеза алмаза как основы морфологического разнообразия кристаллов: *а*) один цикл кристаллизации; *б*) полициклическая кристаллизация; *в*) один цикл кристаллизации с промежуточной по глубине камерой, активация выноса кимберлита флюидом; *г*) полициклическая кристаллизация с промежуточной камерой, с поступлением новой порции протокимберлитового расплава; *д*) полициклическая кристаллизация с промежуточной камерой; \blacktriangledown – кимберлитовое тело; \blacklozenge – промежуточная камера. Размер значка кристалла соответствует продуктивности этапа в цикле кристаллизации