

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВDOI <https://doi.org/10.30695/zrmo/2019.1485.03>© Д. члены *И. В. КЛЕПИКОВ,* Е. А. ВАСИЛЬЕВ,** А. В. АНТОНОВ****ОСОБЕННОСТИ ДЕФЕКТНО-ПРИМЕСНОГО СОСТАВА КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА С ПИРАМИДАМИ РОСТА <100> ИЗ РОССЫПЕЙ КРАСНОВИШЕРСКОГО РАЙОНА, УРАЛ*** *ВСЕГЕИ, 199106, Санкт-Петербург, Средний пр., 74*** *Санкт-Петербургский горный университет,**199106, Санкт-Петербург, 21-я линия, 2;**e-mail: simphy12@mail.ru*

Приводятся результаты исследования внутреннего строения и спектроскопических характеристик кристаллов алмаза кубического габитуса из современных аллювиальных отложений Красновшерского района Урала. Выявлено 4 группы кристаллов, которые отличаются по анатомии и спектроскопическим особенностям: кубоиды II разновидности (по классификации Ю. Л. Орлова), кубоиды с прозрачным ядром и внешней зоной, насыщенной включениями, кристаллы с совместным ростом пирамид <100> и <111>, кристаллы с последовательным ростом пирамид <100> и <111>. Во всех исследованных кристаллах последней стадией роста было регенерационное формирование ступенек граней {111} с образованием квадратных ямок на поверхности. Впервые для кубических алмазов Урала проведены локальные исследования люминесценции; установлена приуроченность систем люминесценции 926 и 933 нм к пирамидам роста <100> и <111> соответственно. В спектрах люминесценции кубоидов II разновидности выявлены полосы с максимумами 800, 820.5, 840, 860, 869 нм. Отмечены сходная зональность и спектроскопические особенности кубоидов алмаза из разных регионов мира.

Ключевые слова: алмаз, кубоид, Урал, внутреннее строение, ИК спектроскопия, фотолюминесценция.

I. V. KLEPIKOV,* E. A. VASILEV,** A. V. ANTONOV.* DEFECT AND ADMIXTURE COMPOSITION OF DIAMOND CRYSTALS WITH GROWTH PYRAMIDS <100> FROM PLACERS OF THE KRASNOVISHERSKY DISTRICT, THE URALS* *Karpinsky Russian Geological Research Institute, Saint Petersburg, Russia*** *Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia*

The internal structure of cuboid diamonds from contemporary alluvial placers of the Krasnovishersky district at the Urals was investigated with analyzing their spectroscopic characteristics. Crystals were divided into four groups by their anatomy and spectroscopic features: cuboids of the II variety in the Yu. L. Orlov classification; cuboids with transparent core and outer part saturated with inclusions; crystals with simultaneous growth of <100> and <111> pyramids, and crystals with their consecutive growth. The local photoluminescence investigations have been carried out for all different growth zones and pyramids. There was revealed localization of luminescence bands 926 and 933 nm to growth pyramids <100> and <111>. In all studied crystals, the last stage of growth was the regenerative formation of {111} face steps together with square pits forming on the surface. Some cuboids with C centres have specific luminescence systems, such as 575, 635.1,

636.8 nm, broad band with maximum at 700 nm, and intense lines at 800, 820.5, 840, 860, 869 nm. Different thermal history of mixed-habit diamonds was shown. It is noted that the cuboid diamonds from different regions of the world have the similar internal structure and spectroscopic features.

Key words: diamond, cuboid, the Urals, internal structure, FTIR, photoluminescence.

ВВЕДЕНИЕ

На большинстве коренных месторождениях алмаза отмечается менее 1 % кристаллов алмаза кубического габитуса. На некоторых месторождениях Канады (Gurney et al., 2004) и Ботсваны (Schrauder, Navon, 1994) доля кубоидов может достигать 20 %, но большинство из них серые или черные. Высокая доля кубоидов характерна для месторождений Архангельской области (Kriulina et al., 2012; 2019). В россыпных месторождениях с неустановленным типом коренного источника — на Урале, в Анабаро-Оленекском междуречье, на Калимантане, Сьерра-Леоне — доля кубоидов ювелирного качества может достигать до 10 % (Россыпи., 2007; Smith et al., 2009; Васильев и др., 2018б; Smit et al., 2018). Преобладание додекаэдроидов и широкий диапазон концентраций азотных дефектов являются характерными особенностями таких месторождений (Кухаренко, 1955; Васильев и др., 2013; Nefedov, Klepikov, 2018). Кристаллы кубического габитуса могут обладать «волоknистым» или «кубоидным» внутренним строением. «Волоknистые» кристаллы состоят из незначительно разориентированных блоков, расходящихся от центра кристалла. Как правило, в таких кристаллах наблюдаются цепочки микровключений в направлении $\langle 111 \rangle$ (Lang, 1974; Ragozin et al., 2017). «Кубоидный» рост проявляется в виде криволинейной зональности в направлении $\langle 100 \rangle$. В одном и том же кристалле может наблюдаться чередование «волоknистых» и «кубоидных» зон (Howell et al., 2012).

Отдельный интерес представляют желтые кубоиды II разновидности по минералогической классификации Ю. Л. Орлова (1973). Такие кристаллы обладают редким набором низкотемпературных центров в ИК-поглощении и фотолуминесценции (Зудина и др., 2013; Титков и др., 2015; Zedgenizov et al., 2016). Часто они имеют фантазийную окраску и, соответственно, повышенную стоимость. Наличие таких кристаллов отличает россыпные месторождения с неустановленным типом коренного источника от известных коренных месторождений.

При изучении коллекции округлых алмазов из современных аллювиальных россыпей Красновишерского района (Васильев и др., 2018б) авторами было отмечено 12 % кристаллов (кубоидов, тетрагексаэдроидов и додекаэдроидов) с четырехугольными углублениями на поверхности. Эта особенность рельефа чаще всего приурочена к пирамидам роста $\langle 100 \rangle$, что позволяет выделить кристаллы исходно кубического габитуса или смешанного роста (mixed-habit growth) среди сильно растворенных додекаэдроидов. Кубические кристаллы содержат много слабо изученных систем фотолуминесценции (ФЛ) и имеют сложное внутреннее строение. Набор и распределение в объеме кристаллов центров ФЛ, концентрации активных в ИК-поглощении дефектов являются важным типоморфным признаком (Хачатрян, 2009). С этой позиции алмазы Урала, а особенно алмазы кубического габитуса, изучены фрагментарно и недостаточно. В задачу данного исследования входил анализ внутреннего строения и дефектно-примесного состава кристаллов с пирамидами роста $\langle 100 \rangle$ из россыпей Красновишерского района.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБРАЗЦЫ

Для изучения особенностей внутреннего строения 21 кристалла алмаза массой 0.10—1.39 карат из современных аллювиальных отложений Красновишерского района Урала (коллекция ВСЕГЕИ) были изготовлены плоскопараллельные полированные пластины толщиной 0.45—0.8 мм. Пластины в ориентации $\langle 100 \rangle$ изготавливались путем лазерной распиловки таким образом, чтобы они проходили центры кристаллов. Далее пластины подвергались полировке на алмазных кругах при помощи алмазного порошка с размером частиц 4—6 мкм. Методика визуализации внутреннего строения и проведения спектроскопических исследований описана ранее (Васильев и др., 2018а, б). По площади пластин проводили локальные измерения концентрации азота в форме дефектов А (N_A) и В1 (N_{B1}), общей концентрации (N_{tot}), определяли коэффициент поглощения и положение максимума полосы В2 (α_{B2} , ν_{B2}), коэффициент поглощения полосы 3107 см^{-1} (α_{3107}), соответствующей дефекту V_3NH (Goss et al., 2014), коэффициент поглощения дефектов С (α_C).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ: ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ, ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

Выборка изученных кристаллов разделяется на несколько групп, принципиально отличающихся по ростовым и спектроскопическим особенностям.

1. Кубоиды II разновидности по классификации Ю. Л. Орлова (10 шт.).

2. Кубоиды с прозрачным ядром и внешней зоной, насыщенной включениями (3 шт.).

3. Кристаллы с совместным ростом пирамид $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ (6 шт.).

4. Кристаллы с последовательной сменой механизма роста (2 шт.).

1. Кубоиды II разновидности Ю. Л. Орлова. В группу объединены кубоиды с незначительным растворением ребер (рис. 1) и некоторые додекаэдроиды. Эти додекаэдроиды вследствие сильного растворения полностью утратили исходную форму, но сохранили специфические спектроскопические особенно-

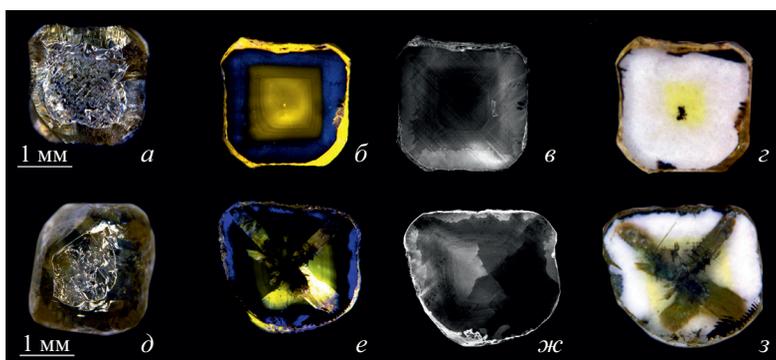


Рис. 1. Кубоиды I группы 600-66 (а–г) и 601-66 (д–з). а, д — общий вид кристаллов. Изображение полированных пластин: б, е — фотолюминесценция при возбуждении 365 нм; в, ж — катодолуминесценция; г, з — проходящий свет.

Fig. 1. Cuboids of I group 600-66 (a–g) and 601-66 (d–z): a, d — general view of crystals; images of polished plates: б, e — photoluminescence under 365 nm excitation; в, ж — cathodoluminescence; г, з — transmitted light.

сти. Сложная форма таких кристаллов может объясняться струйным характером растворения (Шафрановский, 2001) или растворением обломка кристалла. В анатомии некоторых кристаллов отмечается волнистая зональность пирамид <100>. Это кристаллы типа IaA + Ib, $N_{tot} = 20\text{—}300$ ppm. В спектрах ФЛ таких кристаллов регистрируются системы S1, S3, 635.1 и 636.8 нм (Зудина и др., 2013). Эти кристаллы аналогичны кубоидам Анабаро-Оленекского междуречья (Zedgenizov et al., 2016). По соотношению азотных дефектов такие алмазы относятся к низкотемпературным.

Общей особенностью этой группы исследованных кристаллов является присутствие в спектрах ФЛ сложной широкой полосы с фоновыми повторениями и максимумом около 700 нм, центра 635.1 нм и центра 636.8 нм. Локализуются эти системы в центральных областях кристаллов (рис. 1), на периферии не регистрируются. При возбуждении 785 нм регистрируются линии 800, 820, 840, 869 нм и дублет 883.5/885 нм низкотемпературного Ni-содержащего центра (Zaitsev, 2001) (табл. 1). Центр кристалла обладает желтой ФЛ и желтой окраской, обусловленной С-центрами. К периферии он сменяется не люминесцирующей зоной и далее зоной с голубой ФЛ системы N3. На катодолюминесцентных (КЛ) снимках кристаллов 600-66 и 601-66 видно (рис. 1, в, ж), что нелюминесцирующая зона имеет неравномерные, сильно криволинейные границы и с нескольких сторон выходит на поверхность по направлению пирамиды <111>. Такая криволинейная граница имеет, по-видимому, диффузионную природу так как пересекает ростовую зональность. Также в некоторых кристаллах отмечается очень тонкая приповерхностная октаэдрическая зональность по направлению <100>.

Таблица 1

Спектроскопические особенности исследованных кристаллов по зонам
Spectroscopic peculiarities of studied crystals in different their growth zones

Номер кристалла	Пирамиды роста/зона	N_{tot} , ppm	N_{B1} , %	α_{B2} , см ⁻¹	α_{3107} , см ⁻¹	C	Особенности ФЛ, возбуждение 350, 488 нм	Особенности ФЛ, возбуждение 785 нм
126-76	<100>/центр	40	0	0.2	0.5	+	H3, S1, 531.5, 538.7, 540.5, 572.5, 575, 576.7, 581.5, 586.7, 591.8, 595.5, 635.1+636.8, 700 ш,* 672.5, 681.5, 790.5	800, 820.5 , 823, 840, 843, 847, 860, 869 , 883.5/885, 890, 912
223-76	<111>/периферия	404	0	1.7	0	—	H3	—
	<100>	52	0	0	2	—	H3 , 586.1, 612.5 , 700 ш , 681.3	820.5 , 840, 843, 847, 860, 869, 883.5/885 , 890, 904, 920, 926
601-66	<100>/центр	237	0	0.1	5.7	+	H3, 575 , 590, 612.5, 636.8 , 700 ш , 926	820.5, 840, 883.5/885
600-66	<111>/периферия	39	0	0	0.2	—	N3, H3	—
	<100>/центр	100	0	0.1	3.2	+	H3, 636.8 , 635.1, 700 ш	800, 820.5, 840 , 847, 860, 869 , 883.5/885, 890, 912, 955, 986 (H2)
	Периферия	144	0	0	0.2	—	N3, H3	—

Таблица 1 (продолжение)

Номер кристалла	Пирамиды роста/ зона	N _{tot} , ppm	N _{B1} , %	α_{B2} , см ⁻¹	α_{3107} , см ⁻¹	C	Особенности ФЛ, возбуждение 350, 488 нм	Особенности ФЛ, возбуждение 785 нм
158-76	<100>	105	0	0.1	1.7	—	N3, S1, 531.5, 538.7, 540.5, 572.5, 575, 576.7, 581.5, 586.7, 591.8, 595.5, 635.1+636.8 , 700 ш , 672.5, 682, 790.5	800 , 820.5, 840, 843, 847, 860, 869 , 883.5/885, 890, 912
605-66	<100>	81	0	0.1	2.3	—	N3, H3, S1, 575 , 612.5, 635.1 , 700 ш, 682	800, 820.5, 840, 843, 847, 860, 869 , 883.5/885, 890, 912
610-66	<100>/центр	20	0	0.2	0.6	+	524, 533.5, 542.5, 574.5, 577.1, 578.7 , 583.5, 588.7, 593.8, 597.5, 635.1+636.8 , 700 ш, 674.5, 683.5, 793	800, 820.5, 840 , 843, 847, 860, 869 , 880, 883.5/885, 890, 912, 930, 955, 964
685-66	<111>/периферия	60	0	0	0.8	—	N3, H3	—
	Центр	235	0	0	3	—	N3, H3, S, 738, 926, 986 (H2)	926, 986 (H2)
602-66	Периферия	230	0	0	2.8	—	—	—
	Центр	396	0	0	5.2	—	N3, H3, S2	926
29-76	Периферия	125	0	0	0.6	—	N3, H3, S2	—
	<111>/центр	780	0	0.5	1.5	—	—	—
123-76	<100>/центр	740	0	0	12.7	—	H3, S, 603, 667, 693.7, 700.3, 787, 926	926
	<111>/периферия	454	0	0	4.9	—	H3	—
	<111>/центр	1485	66	34.4	5.4	—	N3, S1, 700.3, 787, 912, 933	933
615-66	<100>/центр	1363	67	22.1	34.5	—	N3, S1, S2?, S3, 603, 640+643, 700.3, 787	—
	<111>/периферия	860	67	20.4	1.1	—	—	—
	<111>/центр	520	<5	2	0	—	N3, H3, S?	926, 948
612-66	<100>/центр	260	0	0	4.4	—	H3, 603, 637+640, 667, 693.7, 700.3, 787, 926, 948	—
	<100>/центр	1355	20	4.7	25.6	—	603, 640, 700.3, 787, 926, 948	926, 948
	Промежуточная	958	15	3.2	12.5	—	N3, H3, 603, 612.5 , 637, 662, 680, 693.7, 700.3, 741, 926, 948	—
122-76	<111>/периферия	545	0.9	0	0.1	—	N3, H3	—
	<111>/центр	878	50	17.7	1.4	—	912, 933	933
	<100>/промежуточная	860	48	8.6	12.9	—	603, 640+643, 700.3, 787, 926	926
	<111>/периферия	594	43	6.4	4.8	—	H3, GR1 , 552, 587, 636, 662	—

Примечание. * Широкая полоса с максимумом около 700 нм. Полу жирным выделены очень интенсивные системы.

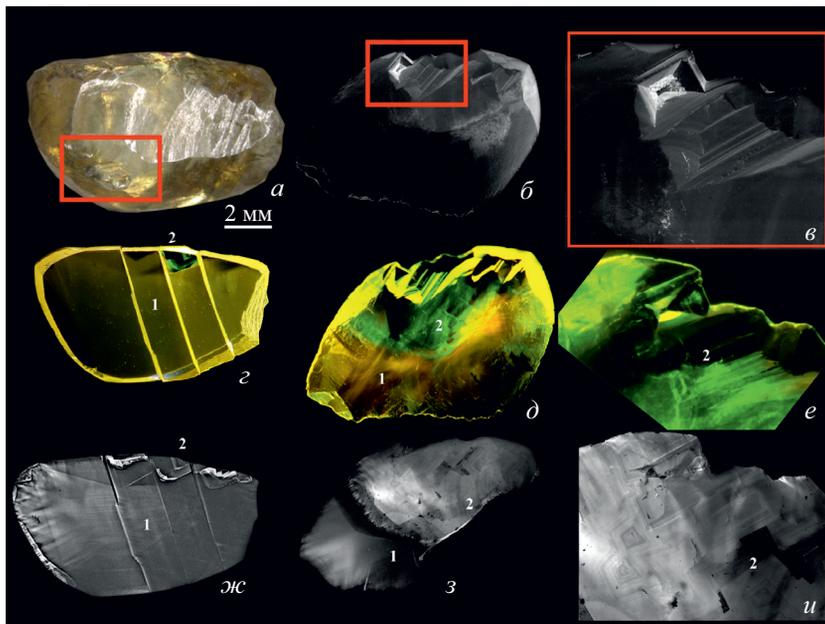


Рис. 2. Изображение сильно растворенного обломка кубоида I группы 126-76; *a* — общий вид; *б, в* — BSE изображение фрагмента поверхности с четырехугольными углублениями; *г–е* — изображение в фотолюминесценции при возбуждении 405 нм; *жс–и* — изображение в катодолуминесценции (1 — кубическая зона, 2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

Fig. 2. Image of the strongly dissolved chip of the I group crystal 126-76: *a* — general view; *б, в* — BSE image of the surface with rectangular pits; *г, д, е* — photoluminescence under 405 nm excitation; *жс, з, и* — cathodoluminescence (1 — cuboid zone, 2 — octahedral zone); *г, жс* — polished plate, other — nature surface.

По сечению кристаллов 600-66 и 601-66 N_{tot} , α_{C} , α_{3107} уменьшаются от центра к периферии, но в кристалле 600-66 в самой приповерхностной части эти параметры опять возрастают (табл. 1). В кристаллах 126-76, 610-66 толщина октаэдрической зоны больше, чем в других образцах (рис. 2). Спектроскопические особенности двух принципиально разных зон в этих кристаллах проявлены очень контрастно. В кристалле 126-76 поздняя октаэдрическая зона имеет N_{tot} на порядок больше, чем преобладающая внутренняя кубическая зона кристалла (40 и 400 ppm соответственно), а также в октаэдрической зоне регистрируется В2-дефект (рис. 3, *a*). Характерная широкая полоса ФЛ с максимумом около 700 нм системы 635.1 и 636.8 нм присутствует только в кубической зоне кристалла, тогда как октаэдрической зональности соответствует интенсивная система НЗ (рис. 3, *б*). Оба этих кристалла обладают сложной морфологией и по всей видимости являются растворенными обломками. Образец 126-76 имеет массу 1.39 карат, целый кристалл, вероятно, был значительно больше.

В пяти кристаллах отмечены центры 575 и 636.8 нм. В трех образцах (126-76, 610-66, 158-76) выявлено присутствие обеих систем 635.1 и 636.8 нм — эти кристаллы наиболее прозрачные, в них нет зон, насыщенных микровключениями. В двух кристаллах отмечена только система 635.1 нм и в двух — только 636.8 нм. Широкая полоса с максимумом около 700 нм и набор полос при возбуждении лазером 785 нм: 800, 820.5, 823, 840, 843, 847,

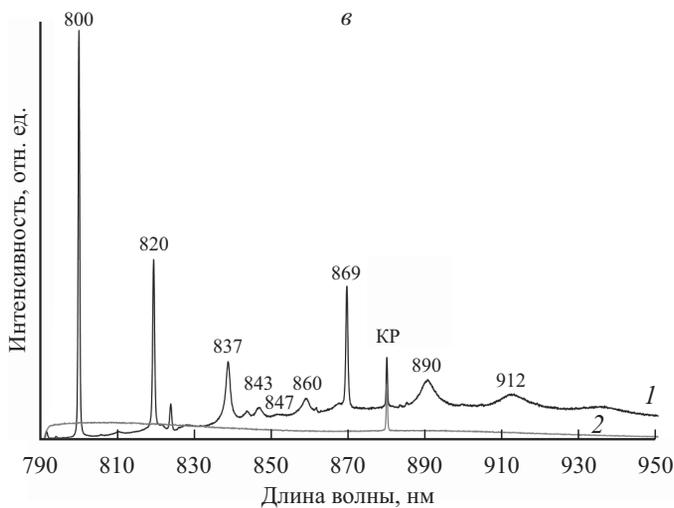
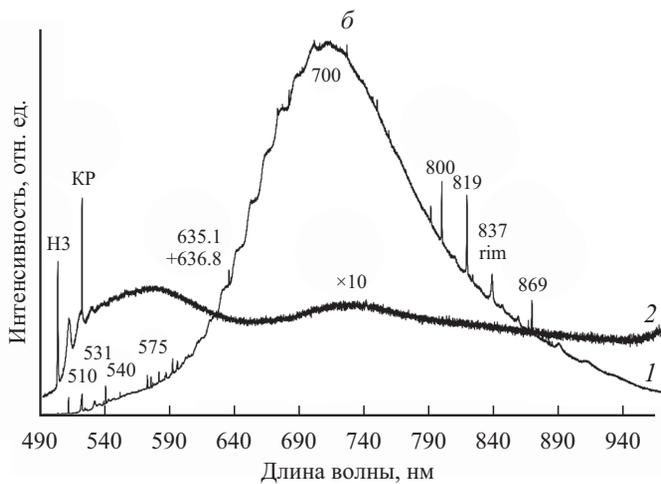
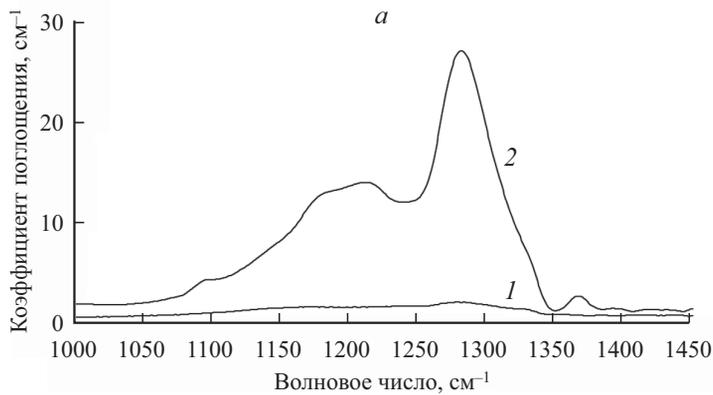


Рис. 3. Спектры кристалла 126-76 по зонам (1 — однородная кубическая зона, 2 — октаэдрическая зона): а — ИК-поглощение; б — фотолюминесценция с возбуждением 488 нм; в — фотолюминесценция с возбуждением 785 нм, 77 К.

Fig. 3. Spectra of the diamond 126-76, recorded in different growth zones (1 — homogeneous cubic zone, 2 — octahedral zone): а — FTIR absorption; б — photoluminescence at 488 nm excitation; в — photoluminescence at 785 nm excitation, at 77 K.

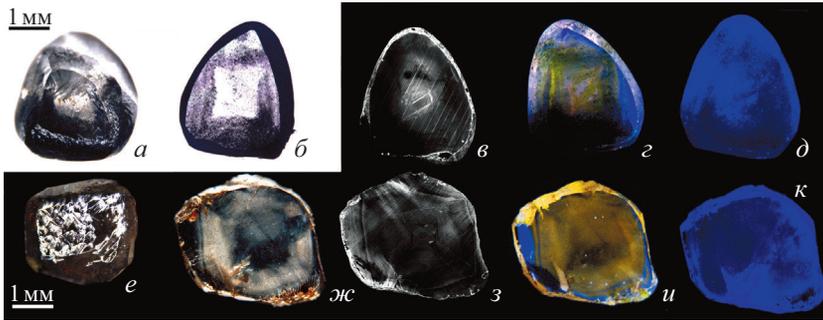


Рис. 4. Кубоиды второй группы 685-66 и 602-66: *a, e* — общий вид. Изображение пластин: *б, ж* — проходящий свет; *в, з* — катодолуминесценция; *г, и* — фотолюминесценция при возбуждении 405 нм; *д, у* — распределение интенсивности системы N3 при возбуждении 405 нм, через светофильтры краевой 450 нм и синий SS4.

Fig. 4. Cuboids of the second group diamonds 685-66 and 602-66: *a, e* — general view. Images of plates: *б, ж* — transmitted light; *в, з* — cathodoluminescence; *г, и* — photoluminescence under 405 nm excitation; *д, у* — distribution of the N3 photoluminescence intensity under 405 nm excitation, through light filters of the edge 450 nm and blue SS4.

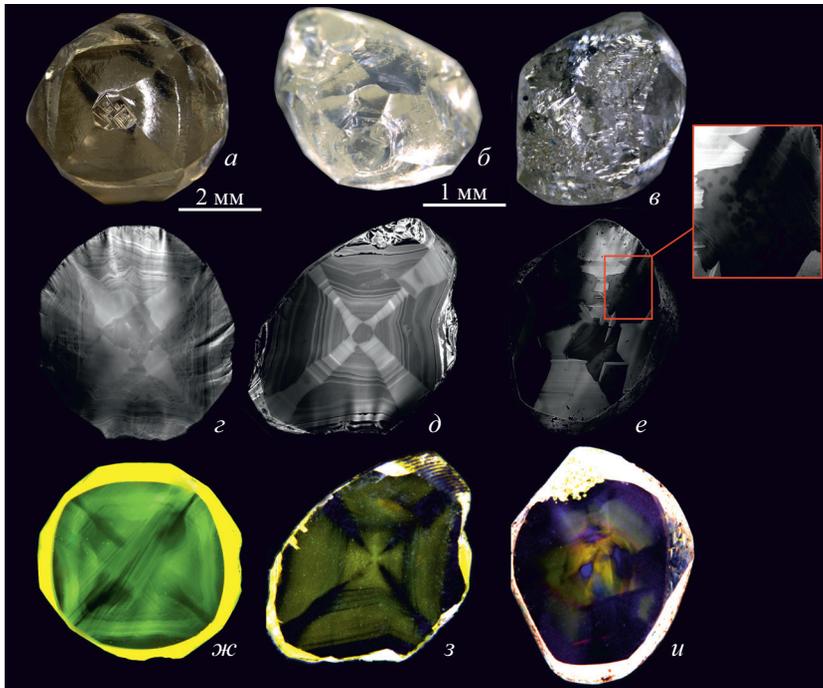


Рис. 5. Кристаллы III группы с совместным ростом пирамид $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. Общий вид: *a* — 123-76; *б* — 29-76; *в* — 615-66. Пластины: *г-е* — катодолуминесценция; *ж-и* — фотолюминесценция при возбуждении 365 нм (*и*) и 405 нм (*ж, з*) через краевой светофильтр 450 нм. В рамке приведен фрагмент с областями локально уменьшенной интенсивности катодолуминесценции, в центре которых находятся розетковидные включения

Fig. 5. III group diamonds with simultaneous growth of pyramids $\langle 100 \rangle$ and $\langle 111 \rangle$; general view: *a* — 123-76; *б* — 29-76; *в* — 615-66. Plates: *г, д, е* — cathodoluminescence; *ж, з, и* — photoluminescence under excitation 365 nm (*и*) and 405 nm (*ж, з*) through the edge light filter 450 nm. In frame — the fragment with spots of the locally decreased CL intensity, containing rosette-shaped inclusions in their centers.

860, 869, 883.5/885, 890, 912 нм присутствуют во всех кристаллах этой группы (рис. 3, в; табл. 1). Уникальной особенностью алмазов I группы является «обратная» зональность: в центре кристаллов регистрируются низкотемпературные дефекты С, а в приповерхностной области — высокотемпературные N3. Природа такой зональности будет предметом дальнейших исследований.

2. Кубоиды с прозрачным ядром и внешней зоной, насыщенной включениями. Это кристаллы типа IaA, $N_{\text{tot}} = 200\text{—}500$ ppm. Прозрачные ядра кристаллов соответствуют совместному росту пирамид $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ или только $\langle 111 \rangle$, а составляющая большую часть кристалла зона с включениями соответствует росту пирамид $\langle 100 \rangle$ (рис. 4). Желтая ФЛ в этих кристаллах обусловлена только S1-системой люминесценции. На спектрах ФЛ выражены системы N3, N3 и присутствует слабый пик 926 нм.

Кристаллы либо однородны по распределению азотных дефектов, либо близки по распределению к первой группе. Так, в кристалле 602-66 (рис. 4, e) наблюдается равномерное снижение N_{tot} и α_{3107} от центра к периферии (табл. 1). Отличием от первой группы является однородное распределение интенсивности системы N3 по объему, желтая ФЛ соответствует зонам, насыщенным микровключениями, характерные для первой группы полосы ФЛ не регистрируются. В зонах с микровключениями на спектрах ИК поглощения регистрируются полосы карбонатов.

3. Кристаллы с совместным ростом пирамид $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. На поверхности этих кристаллов часто отмечается сонахождение четырехугольных и треугольных фигур травления, их особенностью является совместный рост пирамид $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ (рис. 5). $N_{\text{tot}} = 600\text{—}1500$ ppm, $N_{\text{B1}} = 0\text{—}70\%$ (рис. 6), высокий α_{3107} , множество микровключений в секторах куба. Полоса люминесценции 933 нм наблюдается в пирамидах роста граней октаэдра, полосы 787, 926, 700.3 нм локализуются в пирамидах куба (Васильев и др., 2018a).

В пирамидах $\langle 100 \rangle$ кристалла 615-66 локализуются розетковидные включения размером до 5 мкм. На КЛ-изображении (рис. 5, e) видно, что эти вклю-

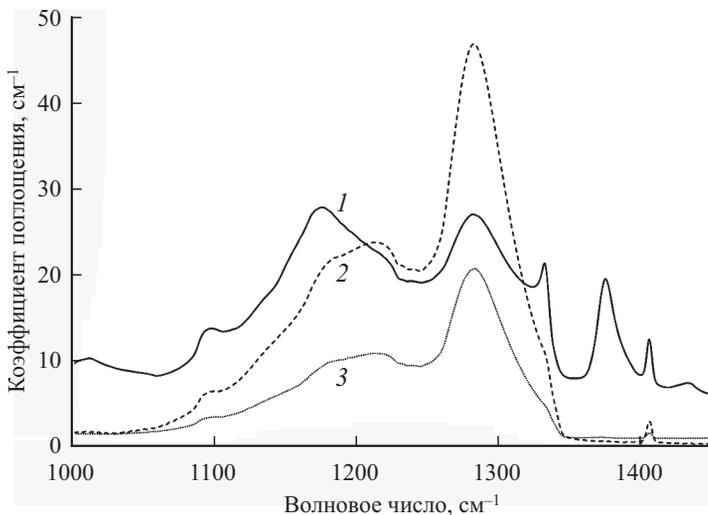


Рис. 6. Спектры ИК-поглощения кристаллов с совместным ростом пирамид $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$: 1 — 123-76; 2 — 29-76; 3 — 615-66.

Fig. 6. FTIR absorption spectra of crystals with simultaneous growth of pyramids $\langle 100 \rangle$ and $\langle 111 \rangle$: 1 — 123-76; 2 — 29-76; 3 — 615-66.

чения находятся в центре областей диаметром 10—20 мкм с пониженной интенсивностью КЛ. Также в этом кристалле N_{tot} в секторах куба в 2 раза меньше, чем в октаэдрических секторах.

Интересной особенностью кристаллов этой группы является их совершенно разная термическая история. В кристалле 29-76 содержатся только А-дефекты и практически отсутствуют В2-дефекты ($\alpha_{\text{B2}} = 0.5 \text{ см}^{-1}$), тогда как в кристалле 123-76 N_{B1} достигает 70 %, α_{B2} в секторе октаэдра доходит до 35 см^{-1} . Во всех кристаллах N_{tot} в секторе $\langle 100 \rangle$ выше, чем в синхронном секторе $\langle 111 \rangle$ (табл. 1).

4. Кристаллы с последовательной сменой механизма роста. В таких кристаллах наблюдается как минимум 2 последовательные стадии роста по разному механизму. Например, в ядре кристалла видна только октаэдрическая зональность, а затем появляется концентрическая зональность пирамид $\langle 100 \rangle$ (рис. 7, б). Или наоборот, центральную часть представляет куб, а затем развит октаэдр (рис. 7, д). Морфология кристалла может меняться в зависимости от преобладания той или иной пирамиды на последнем этапе роста. Могут встречаться как октаэдроиды, так тетрагексаэдроиды и кубоиды. По спектроскопическим особенностям данные кристаллы в целом аналогичны предыдущей группе. В ФЛ полоса 933 нм наблюдается в пирамидах октаэдра, полосы 787, 926, 700.3 нм в пирамидах куба (Васильев и др., 2018а).

В кристалле 612-66 (рис. 7, з) максимальные N_{tot} и N_{B1} отмечены в центральной кубической части, к периферии отмечается их уменьшение, резкое падение N_{tot} в периферийной октаэдрической зоне. В этом кристалле помимо последовательной смены от кубоидного к октаэдрическому огранению, наблюдается широкая переходная зона с чередованием растворения и регенерации кубоидной части, а также зарождения и растворения октаэдрических ступеней с переходом к октаэдрическому огранению. Это чередование отчетливо проявляется в вариациях α_{B2} и α_{3107} . Октаэдрические зоны характеризуются высокими значениями α_{B2} и низкими α_{3107} , тогда как кубические наоборот. Оба параметра минимальны в периферийной октаэдрической зоне (табл. 1).

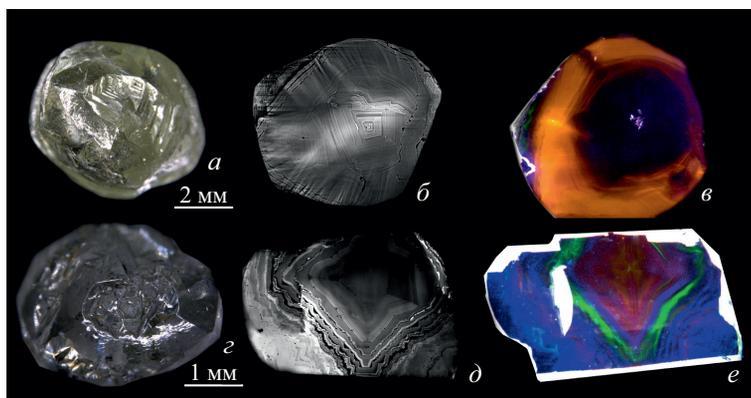


Рис. 7. Кристаллы IV группы с последовательной сменой механизма роста. Общий вид: *a* — 122-76, *z* — 612-66. Пластины: *b*, *d* — катодолуминесценция; *v*, *e* — фотолуминесценция при возбуждении 405 нм через краевой светофильтр 450 нм.

Fig. 7. IV group crystals with the consequent change of their growth mechanism. General view: *a* — 122-76, *z* — 612-66. Plates: *b*, *d* — cathodoluminescence; *v*, *e* — photoluminescence under excitation 405 nm through the edge light filter 450 nm..

В спектрах ФЛ центральной зоны этого кристалла выявляются полосы 603, 637+640, 700.3, 787, 926, 948 нм, в промежуточной зоне появляются системы N3, H3, линии 612.5, 662, 680, 693.7 нм. В спектрах внешней зоны выявляются только системы N3 и H3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные исследования показали, что в россыпях Красновишерского района Урала встречаются несколько групп кристаллов с пирамидами роста $\langle 100 \rangle$, охватывающих практически все природное многообразие кристаллов алмаза кубического габитуса. Осложнением диагностики кубоидов является сильное растворение подавляющего большинства кристаллов. Среди всех групп встречаются образцы с внешней зоной, в которой по общему направлению роста граней куба формируются регенерационные ступени граней октаэдра. Октаэдрические ступени начинают расти на уже сформированном кубическом кристалле. Скорость такого тангенциального регенерационного роста намного выше, чем скорость роста, лимитируемая двумерным зародышеобразованием. Участки с рельефом полицентрического регенерационного роста в направлении $\langle 100 \rangle$ являются индикатором сложного внутреннего строения кристалла.

Исследованные кристаллы разделены на 4 группы, исходя из ростовых и спектроскопических особенностей. Первые 2 группы можно отнести к низкотемпературным кубоидам, которые недолго пребывали в мантийных условиях. Они отличаются между собой наличием и распределением систем ФЛ при возбуждении 488 и 785 нм. Другие две группы — это более сложные по внутреннему строению и термической истории кристаллы, более высокотемпературные и полистадийные (табл. 2).

Таблица 2

Общие особенности выделенных групп кристаллов с пирамидами $\langle 100 \rangle$
Common peculiarities of crystals belonging to four different groups but with pyramids $\langle 100 \rangle$

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

Низкотемпературным кубоидам с С-центрами соответствует желтая ФЛ с системами 575, 635.1, 636.8, широкой полосой с максимумом около 700 нм. Аналогичная люминесценция характерна для кубоидов II разновидности из россыпей Анабаро-Оленекского междуречья (Зудина и др., 2013; Zedgenizov et al., 2016). Широкая полоса с максимумом около 700 нм была описана в алмазах с желтой люминесценцией (Collins, Mohammed, 1982). В спектрах ФЛ таких кубоидов при возбуждении 785 нм регистрируются интенсивные линии 800, 820.5, 840, 860, 869 нм и дублет 883.5/885 низкотемпературного Ni-содержащего центра (табл. 1). Переход к росту по тангенциальному механизму сопровождается появлением систем N3, H3 и исчезновением систем 575, 635.1, 636.8 нм и широкой полосы при 700 нм. Вторая группа кубов отличается более высокими значениями N_{tot} , отсутствием С-центра, систем 575, 635.1, 636.8, широкой полосы при 700 нм. Вероятно, это более высокотемпературная группа. В спектрах ФЛ кристаллов с совместным и последовательным ростом пирамид <100> и <111> полоса 933 нм наблюдается в пирамидах <111>, полосы 787, 926, 700.3 нм в пирамидах <100>. Иногда в пирамидах <100> присутствует слабый пик 637 нм.

Внешние октаэдрические регенерационные зоны в кубоидах II разновидности обладают в несколько раз большими значениями N_{tot} , чем кубическая зона этих же кристаллов. И наоборот, внешняя октаэдрическая зона регенерационного роста в кристаллах с совместным и последовательным ростом пирамид <100> и <111> обладает в несколько раз меньшими значениями N_{tot} , чем остальной объем. Кристаллы I группы обладают неоднородным распределением голубого свечения системы N3 — оно выделяется только во внешней части кристаллов, тогда как в остальных трех группах голубая люминесценция отмечается по всему сечению.

Сравнение исследованных кристаллов с алмазами ближайших известных коренных Архангельских месторождений (Kriulina et al., 2012; 2019) привело к следующим выводам:

а) и в архангельских и в уральских источниках встречаются кубоиды II разновидности, кристаллы с совместным и последовательным ростом пирамид <100> и <111>. Как в архангельских, так и в уральских источниках встречаются растворенные кубоиды и тетрагексаэдроиды, но в уральских степень растворения намного выше;

б) в спектрах ИК-поглощения архангельских кристаллов с пирамидами <100> регистрируются полосы (Kriulina et al., 2019), не обнаруженные в спектрах поглощения уральских алмазов. Во всех уральских кристаллах II разновидности выявлена люминесценция 883/885 низкотемпературного Ni-содержащего центра, в кристаллах архангельских месторождений этот центр фиксируется намного реже;

в) среди кристаллов с пирамидами <100> архангельских месторождений большинство кристаллов не имеет зоны октаэдрического регенерационного роста. В этих месторождениях много скелетных кубоидов, не отмеченных нами среди уральских алмазов. В уральских кристаллах стадию скелетного куба можно отметить только во внутреннем строении, эта стадия всегда сменяется регенерационным октаэдрическим ростом.

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

бических кристаллов образовывалась на первых стадиях алмазообразования с последующим регенерационным переограничением в октаэдр, как показано В. В. Бескровановым (1992). Часть кристаллов представляет традиционные низкотемпературные кубоиды с карбонатными включениями, соответствующие последним стадиям алмазообразования. На всех этапах образовывались крупные кристаллы ювелирного качества.

ВЫВОДЫ

В аллювиальных россыпях Красновишерского района Урала по внутреннему строению и спектроскопическим особенностям выявлено 4 группы кристаллов с пирамидами роста $\langle 100 \rangle$. Группа 1 включает зональные кубоиды с С-дефектами, аналогичные «янтарным» кристаллам Анабаро-Оленекского междуречья, россыпью Калимантана и россыпью Зимми (Сьерра-Леоне). Во всех кристаллах этой группы выявлена интенсивная ФЛ в ближнем ИК-диапазоне с максимумами при 800, 820.5, 840, 860, 869 нм и дублетом низкотемпературного Ni-содержащего центра 883.5/885 нм. Группа 2 включает кубоиды с прозрачным ядром и насыщенными включениями внешней зоной. Прозрачные ядра кристаллов этой группы соответствуют совместному росту пирамид $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ или только $\langle 111 \rangle$, а составляющая большую часть кристалла зона с включениями сформирована пирамидами $\langle 100 \rangle$. Группа 3 состоит из кристаллов с совместным ростом пирамид $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. Эти индивиды обладают различной термической историей, высокой концентрацией азота. Аналогичная группа кристаллов выделена и исследована в россыпях Маранге, Ботсвана (Smit et al., 2016). Группа 4 включает кристаллы с последовательным ростом пирамид $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. Во всех исследованных кристаллах последней стадией роста было регенерационное формирование ступеней граней $\{111\}$.

Исследованные кристаллы с пирамидами $\langle 100 \rangle$ — достаточно редкие, однако они обнаружены во многих регионах с россыпной алмазоносностью и не выявленными коренными источниками. Дальнейшее исследование таких кристаллов и определение условий их образования необходимо для выявления особенностей коренных источников.

Список литературы

- Бескрованов В. В. Онтогенез алмаза. М.: Наука, 1992. 165 с.
- Васильев Е. А., Козлов А. В., Нефедов Ю. В., Петровский В. А. Сравнительный анализ алмазов Анабара, Бразилии и Урала методом инфракрасной спектроскопии // Записки Горного института. 2013. Т. 200. С. 167—171.
- Васильев Е. А., Клепиков И. В., Антонов А. В. Округлые кристаллы алмаза со смешанным механизмом роста из россыпей Красновишерского района (Приуралье) // ЗРМО. 2018а. № 4. С. 114—126.
- Васильев Е. А., Клепиков И. В., Лукьянова Л. И. Сравнение кристаллов алмаза Рассольнинской депрессии и современных аллювиальных россыпей Красновишерского района // ЗРМО. 2018б. № 1. С. 55—68.
- Зудина Н. Н., Титков С. В., Сергеев А. М., Зудин Н. Г. Особенности центров фотолуминесценции в кубических алмазах с различной окраской из россыпей северо-востока Сибирской платформы // ЗРМО. 2013. № 4. С. 57—72.
- Криулина Г. Ю., Васильев Е. А., Гаранин В. К. Структурно-минералогические особенности алмаза месторождения М. В. Ломоносова (Архангельская провинция): новые данные // Докл. РАН. 2019. Т. 486. № 6 С. 43—46.
- Кухаренко А. А. Алмазы Урала. М.: Госгеолтехиздат, 1955. 510 с.

- Орлов Ю. Л. Минералогия алмаза. М.: Наука, **1973**. 221 с.
- Россыпи алмазов России / Граханов С. А., Шаталов В. И., Штыров В. А., Кычкин В. Р., Сулейманов А. М. Новосибирск: Гео, **2007**. 412 с.
- Титков С. В., Ширяев А. А., Зудина Н. Н., Зудин Н. Г., Солодова Ю. П. Дефекты в кубических алмазах из россыпей северо-востока Сибирской платформы по данным ИК-микроспектроскопии // Геология и геофизика. **2015**. Т. 56. № 1—2. С. 455—466.
- Хачатрян Г. К. Азотные и водородные центры в алмазе, их генетическая информативность и значение для решения прогнозно-поисковых задач // Руды и металлы. **2009**. № 4. С. 73—80.
- Шафрановский Г. И. Новые данные по морфологии алмазов из Красновишерского района П // Алмазы и алмазоносность Тимано-Уральского региона / Материалы Всероссийского совещания. Сыктывкар: Геопринт. **2001**. С. 148—149.

References

- Beskrovanov V. V. Ontogeny of diamonds. Novosibirsk: Nauka, **2000**. 165 p. (in Russian).
- Collins A. T., Mohammed K. Optical studies of vibronic bands in yellow luminescing natural diamonds. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1982**. No. 15. P. 147—158.
- Goss J. P., Briddon P. R., Hill V., Jones R., Rayson M. Identification of the structure of the 3107 cm⁻¹ H-related defect in diamond. *J. Phys. Condens. Matter.* **2014**. Vol. 26. P. 1—6.
- Gurney J. J., Hildebrand P. R., Carlson J. A., Fedortchouk Y., Dyck D. R. The morphological characteristics of diamonds from the Ekati property, Northwest Territories, Canada. *Lithos.* **2004**. P. 21—38.
- Howell D., O'Neill C. J., Grant K. J., Griffin W. L., Pearson N. J., O'Reilly S. Y. μ -FTIR mapping: Distribution of impurities in different types of diamond growth. *Diam. Relat. Mater.* **2012**. No. 29. P. 29—36.
- Khachatryan G. K. Nitrogen and hydrogen centers in diamond, their genetic informational content and significance for solving forecasting and search tasks. *Ores and Metals.* **2009**. No. 4. P. 73—80 (in Russian)
- Kriulina G. Y., Garanin V. K., Vasilyev E. A., Kyazimov V. O., Matveeva O. P., Ivannikov P. V. New Data on the structure of diamond crystals of cubic habitus from the Lomonosov Deposit. *Moscow Univ. Geol. Bull.* **2012**. Vol. 67. No. 5. P. 282—288.
- Kriulina G. Y., Vasilev E. A., Garanin V. K. Structural and mineralogical features of diamond from M. V. Lomonosov deposit (Arkhangelsk Province): new data and their interpretation. *Doklady Earth Sci.* **2019**. Vol. 486. P. 627—629.
- Kukharevko A. A. The Ural diamonds. Moscow: Gosgeoltekhizdat. **1955**. 516 p. (in Russian).
- Lang A. R. Space-filling by branching columnar single-crystal growth: An example from crystallisation of diamond. *J. Cryst. Growth.* **1974**. Vol. 23. P. 151—153.
- Nefedov Y. V., Klepikov I. V. Occurrence regularities of nitrogen defects in the ural type crystal diamonds from different regions. *Key Engineering Materials.* **2018**. Vol. 769. P. 201—206.
- Orlov Yu. L. Mineralogy of diamond. Moscow: Nauka, **1973**. 221 p. (in Russian).
- Ragozin A., Zedgenizov D., Kuper K., Kalinina V., Zemnukhov A. The internal structure of yellow cuboid diamonds from alluvial placers of the Northeastern Siberian platform. *Crystals.* **2017**. Vol. 7. No. 8. P. 238.
- Shafranovsky G. I. New data on morphology of diamonds from Krasnovishersky district. In: *Diamonds and diamond content of the Timan-Ural region. Conf. Proc.* Syktyvkar: Geoprint, **2001**. P. 148—149 (in Russian).
- Schrauder M., Navon O. Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1994**. Vol. 58. No. 2. P. 761—771.
- Smith C. B., Bulanova G. P., Kohn S. C., Milledge H. J., Hall A. E., Griffin B. J., Graham Pearson D. Nature and genesis of Kalimantan diamonds. *Lithos.* **2009**. Vol. 112. No. 2. P. 822—832.
- Smit K. V., Shirey S. B., Stern R. A., Steele A., Wang W. 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. *Lithos.* **2016**. Vol. 265. P. 68—81.
- Smit K. V., D'Haenens-Johansson U. F. S., Howell D., Loudin L. C., Wang W. Deformation-related spectroscopic features in natural Type Ib-IaA diamonds from Zimmi (West African craton). *Miner. Petrol.* **2018**. Vol. 112. P. 243—257.
- Sunagawa I. Growth and morphology of diamond crystals under stable and metastable conditions. *J. Cryst. Growth.* **1990**. Vol. 99. P. 1156—1161.
- Titkov S. V., Shiryayev A. A., Zudina N. N., Zudin N. G., Solodova Yu. P. Defects in cubic diamonds from placers of the northeast of the Siberian platform according to IR microspectroscopy. *Russian Geol. Geophys.* **2015**. Vol. 56. No. 1—2. P. 455—466 (in Russian).

Vasilev E. A., Kozlov A. V., Nefedov Yu. V., Petrovsky V. A. Comparative analysis of diamonds from Anabar, Brazil and the Urals by FTIR. *Proc. Mining University*. **2013**. Vol. 200. P. 167—171 (in Russian).

Vasilev E. A., Klepikov I. V., Lukianova L. I. Comparison of diamonds from Rassolninskaya depression and modern alluvial placers of Krasnovishersky district. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2018a**. No. 1. P. 55—68 (in Russian).

Vasilev E. A., Klepikov I. V., Antonov A. V. Mixed growth rounded diamonds from modern alluvial placers of Krasnovishersky district, the Urals. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2018b**. No. 4. P. 114—126 (in Russian).

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

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

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

Zudina N. N., Titkov S. V., Sergeev A. M., Zudin N. G. Features of the centers of photoluminescence in cubic diamonds with different colors from placers of the northeast Siberian platforms. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2013**. No. 4. P. 57—72 (in Russian).

Поступила в редакцию
5 мая 2019 г.