

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ АЛМАЗОВ РОССЫПИ САО-ЛУИС (Бразилия)

**В.П. Миронов¹, А.Л. Ракевич¹, Ф.А. Степанов¹, А.С. Емельянова¹, Д.А. Зедгенизов^{2,6},
В.С. Шацкий^{3,2,6}, Х. Каги⁴, Е.Ф. Мартынович^{1,5}**

¹ Иркутский филиал Института лазерной физики СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 130а, Россия

² Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

³ Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а, Россия

⁴ Geochemical Research Center (GRC), Graduate School of Science, University of Tokyo, Tokyo, 113-0033, Japan

⁵ Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1, Россия

⁶ Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

Методом конфокальной сканирующей люминесцентной микроскопии исследованы пластины, вырезанные из алмазов провинции Сао-Луис (Бразилия). Изученные образцы имеют большое количество макронеоднородностей (трещины, включений), но, несмотря на это, обладают квазиоднородным распределением центров люминесценции в объеме. Во всех исследованных точках кристаллов обнаруживается одна и та же группа центров: N3, H4, 575, красная полоса с максимумом при 690—700 нм. Визуально обнаруживаемые неоднородности в распределении люминесценции по площади пластин определяются относительно небольшими колебаниями в соотношении интенсивностей свечения отдельных полос в спектрах.

В кристаллах совместно присутствуют азотные центры разной степени агрегированности: H4, N3, 575 нм, содержащие в своей структуре соответственно четыре, три и один азотный атом. В одних и тех же местах образцов распределение голубого свечения (N3-центров) обнаруживает диффузную (однородную) картину, но распределение желто-зеленого свечения проявляет слоистость по (111), что может быть как следствием тангенциального роста граней октаэдра, так и следствием пластической деформации кристаллов и развитием сети дислокаций по плоскостям (111).

Алмаз, дефект, люминесценция, лазер, спектр, микроскопия.

LUMINESCENCE IN DIAMONDS OF THE SÃO LUIZ PLACER (Brazil)

**V.P. Mironov, A.L. Rakevich, F.A. Stepanov, A.S. Emel'yanova, D.A. Zedgenizov,
V.S. Shatsky, H. Kagi, and E.F. Martynovich**

Plates made of diamonds from the São Luiz province (Brazil) were investigated by confocal scanning luminescence microscopy. The samples have many macroinhomogeneities (cracks and inclusions), but there is a quasi-uniform distribution of luminescence centers in the bulk. At all investigated points of the crystals, the same group of centers was observed: N3, H4, 575, and a red band with a maximum at 690–700 nm. The visible nonuniformities in the distribution of luminescence over the area of the plates are determined by relatively small fluctuations in the ratio of the intensities of individual bands in the spectra.

Nitrogen centers of different degrees of aggregation (H4, N3, and 575 nm, with four, three, and one nitrogen atom, respectively) coexist in these crystals. In the same zones of the samples, the distribution of blue luminescence (N3 centers) is diffuse (uniform), but the distribution of yellow-green luminescence is characterized by layering on (111). This might be a consequence of the tangential growth of octahedron faces or a result of plastic deformation of the crystals and dislocations along (111).

Diamond, defect, luminescence, laser, spectrum, microscopy

ВВЕДЕНИЕ

Алмазы в течение длительного времени способны сохранять в виде включений частицы материала, захваченного ими в процессе роста, что делает их уникальным геологическим объектом. Характеристики алмазов из месторождений Якутии исследовались длительное время и сейчас изучены достаточно подробно [Варшавский, 1968; Якубова, Геншафт, 1973; Lang, 1974; Гаранин, 1990; Бескрованов, 1992; Миронов, 1993; Mironov, Antonuk, 1994; Миронов, Митюхин, 2001; Lang et al., 2007]. Исследована люминесценция алмазов, состав собственных и примесных дефектов, их распределение по кристаллам, внутренняя морфология, ряд других характеристик. Алмазы имеют сложное внутреннее строение, в них

© В.П. Миронов, А.Л. Ракевич, Ф.А. Степанов, А.С. Емельянова, Д.А. Зедгенизов, В.С. Шацкий, Х. Каги, Е.Ф. Мартынович, 2015

DOI: 10.15372/GiG20150504

обнаруживаются слои и пирамиды роста, зоны напряжений, следы пластической и хрупкой деформаций. Выделяются три [Бескрованов, 1992] или четыре [Миронов, 1993] последовательно сменявших друг друга этапа кристаллизации. Этапы отличались физико-химическими условиями роста, что находит отражение в составе дефектов и их распределении по объему кристаллов. Глубины, на которых происходило зарождение и рост данных образцов, оцениваются в 100—150 км, что не позволяет судить по этим алмазам о процессах и составе более глубоких зон мантии Земли.

Основное внимание в исследованиях таких алмазов уделялось включениям и изотопному составу углерода, включениям в алмазе и целому ряду других важных аспектов. В обзоре [Shirey et al., 2013] обсуждается состояние исследований природных алмазов, в том числе с использованием современных методов анализа. Рассмотрены процессы алмазообразования, источники углерода в мантии, роль углерода при плавлении мантии, геологическая история мантии. Выделены основные проблемы, которые необходимо решить в будущих исследованиях.

Для характеристики глубоких слоев мантии обычно используются теоретические модели, основанные на результатах экспериментальных петрологических исследований и сейсмологических данных. Недавно в алмазах из россыпей Бразилии в виде включений обнаружены минеральные ассоциации, для образования которых необходимы температуры и давления, соответствующие условиям на глубинах более 660 км [Kesson, Fitzgerald, 1991; Harte et al., 1999].

В большинстве работ характеристике самих алмазов уделено недостаточно внимания. Например, в алмазах Бразилии наблюдалась зональность, обнаруживаемая методами оптической микроскопии, катодolumинесценции, фотolumинесценции, но подробных исследований обнаруживаемого через зональность внутреннего строения, в том числе с использованием локальной люминесцентной спектроскопии отдельных микроучастков этих алмазов, ранее не проводилось.

В связи с этим нами были исследованы алмазы из известного месторождения Сао-Луис (Бразилия), содержащие макро- и микровключения, образование которых, по данным [Kaminsky et al., 2001], происходило на глубине сейсмически определяемой переходной зоны и нижней мантии

ОБРАЗЦЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Большинство изученных кристаллов из месторождения Сао-Луис, являлись полукруглыми индивидуальными со следами частичного растворения. Часть алмазов являлись сростками неправильной формы. Для проведения экспериментов из этих кристаллов изготовлены пластины по плоскостям (001) или (011). Толщина пластин составляла около 0.5 мм при площади 3—10 мм². Полученные пластинки обычно не содержат генетический центр кристалла, восстановить по ним ростовую историю и судить о последовательности этапов кристаллизации затруднительно. Для сравнения использовалась контрольная партия пластинок, вырезанных из якутских алмазов.

В данной работе применен метод конфокальной сканирующей люминесцентной микроскопии, позволяющий получать картину распределения люминесценции по образцу или спектры люминесценции участков кристалла размером в единицы микрометров, в том числе при температуре жидкого азота (77К) при возбуждении рядом лазеров. Основные измерения проведены при помощи комплекса MicroTime 200. Данный комплекс является многоцелевым инструментом, позволяющим формировать люминесцентное изображение исследуемого объекта с окрашиванием изображения по времени затухания люминесценции, проводить люминесцентную корреляционную спектроскопию с чувствительностью, обеспечивающей обнаружение свечения отдельных молекул. Регистрация люминесценции производится по методу время — коррелированного счета одиночных фотонов. В качестве фотоприемников используются модули лавинных фотодиодов. Возбуждение люминесценции осуществляется импульсными полупроводниковыми лазерами с длиной волны 375, 405, 470, 532, 640 нм. Длительность импульса лазера составляет около 70 пс, а частота их повторения регулируется в диапазоне от 31.25 кГц до 80 МГц. Перемещение объектива микроскопа по трем координатам осуществляется пьезопозиционерами, обеспечивающими минимальный шаг позиционирования — 10 нм. Программное обеспечение позволяет получать данные сканированием образца по двум координатам, по одной координате и с заданной точки. Предусмотрен режим автоматического послойного сканирования объема с задаваемым шагом перемещения по третьей координате. Для регистрации спектров комплекс оснащен спектрометром QE65 000 фирмы Ocean Optics. Оптический сигнал на спектрометр передается по оптоволокну и позволяет одновременно регистрировать спектры и кинетику затухания свечения.

Пластины предварительно изучались с использованием обычного микроскопа (визуально), определялись их особенности: наличие и локализация оптических неоднородностей, трещин, включений. Далее контролировались картины аномального двулучепреломления при наблюдении через скрещенные поляриды, определялся характер распределения двулучепреломления по площади образцов. Затем, при возбуждении лазерами с разными длинами волн фотографировалось распределение люминесценции по

площади пластинок. Выделялись области, отличающиеся цветом или интенсивностью люминесценции. В выделенных, наиболее интересных, по мнению авторов, областях пластинок, проводили измерения спектров люминесценции при температуре 77К, для некоторых из них измерялась кинетика затухания свечения. С целью снижения влияния поверхностных эффектов люминесцентные измерения проводили с участков около 100 мкм под поверхностью пластины.

Возбуждение люминесценции проводилось поочередно лазерами с длинами волн: 375, 405, 470 и 532 нм, что позволяло повысить селективность возбуждения отдельных центров. При возбуждении лазером 375 нм активируется свечение центров в синей, зеленой и красной областях спектра, в целом спектр свечения соответствует спектрам люминесценции при возбуждении широко используемым импульсным азотным лазером с длиной волны 337 нм. Лазер 405 нм возбуждает свечение в синей (частично), зеленой и красной областях, лазер с длиной волны 470 нм дает свечение в желто-зеленой и красной областях спектра, а излучение лазера 532 нм возбуждает свечение только центров в красной области спектра. Селективность возбуждения определяется еще и совпадением длины волны возбуждения со спектром возбуждения конкретного дефекта. Например, полоса свечения центров 575 нм возбуждается лазерами 375, 405 и 532 нм, но не возбуждается лазером 470 нм. Как будет показано ниже, данное обстоятельство позволило установить, что свечение алмазов в красной области состоит из суперпозиции, по крайней мере, двух полос люминесценции.

Отдельные результаты исследований кинетики люминесценции алмазов методом сканирующей конфокальной микроскопии приведены в [Мартынович и др., 2013]

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

При наблюдении в скрещенных поляризационных фильтрах (рис. 1) в пластинках обнаруживаются картины двулучепреломления, известные в литературе как «татами». Такие картины обычны для алмазов типа IIa, обладающих низкими концентрациями примесного азота (10^{19} см^{-3} и менее). Регистрация спектров поглощения в УФ- и ИК-диапазоне подтвердила, что общая концентрация азота в данных образцах не превышает 10^{19} см^{-3} , причем доминирующим по концентрации является V1 дефект. Среди алмазов Якутии доля таких кристаллов не превышает 5 %. Кроме двулучепреломления типа «татами», в образцах обнаруживается двулучепреломление, которое является следствием напряжений вокруг включений. Вероятно, напряжения достаточно большие, поскольку в некоторых областях с напряжениями присутствуют трещины, чаще по (111). Такие трещины могли присутствовать как в целом кристалле, так и возникнуть в результате частичной разгрузки внутренних напряжений при распиловке образцов. Как правило, в зонах больших внутренних напряжений повышена концентрация дислокаций, образование которых также ведет к частичной разгрузке напряжений. Здесь же наблюдается повышенная интенсивность зеленого и красного свечения.

Примеры распределения люминесценции в алмазных пластинках (внутреннего строения) показаны ниже. Наряду с известной из литературы блочно-мозаичной структурой и размытыми неоднородностями (рис. 2, а) встречаются хорошо очерченные ровные слои по (111) (см. рис. 2, б), вероятно, ростовые, а также сложные структуры (см. рис. 2, в), что может являться следствием двойникования или срастания двух или нескольких кристаллов.

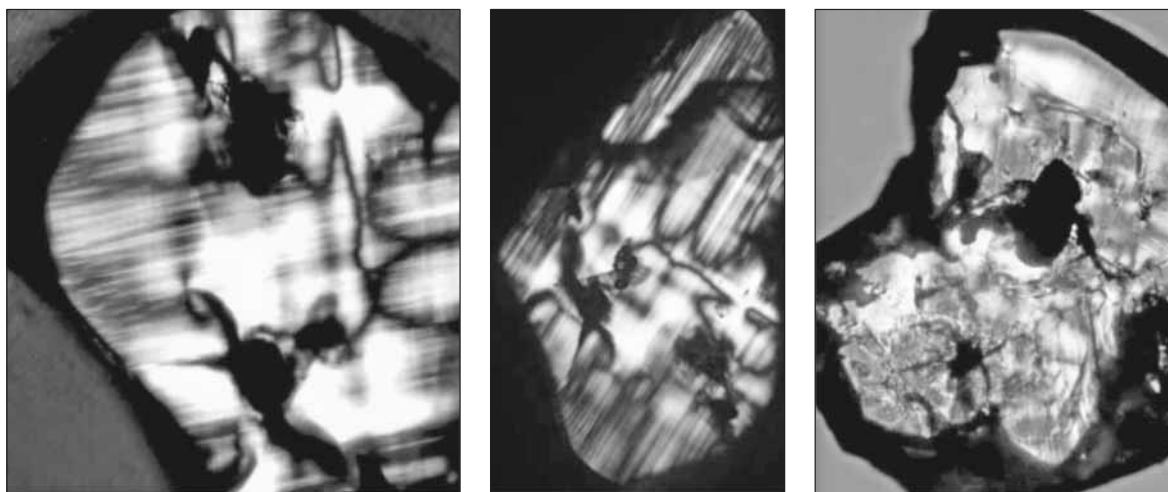


Рис. 1. Характерные картины двулучепреломления при наблюдении через скрещенные поляризационные фильтры.

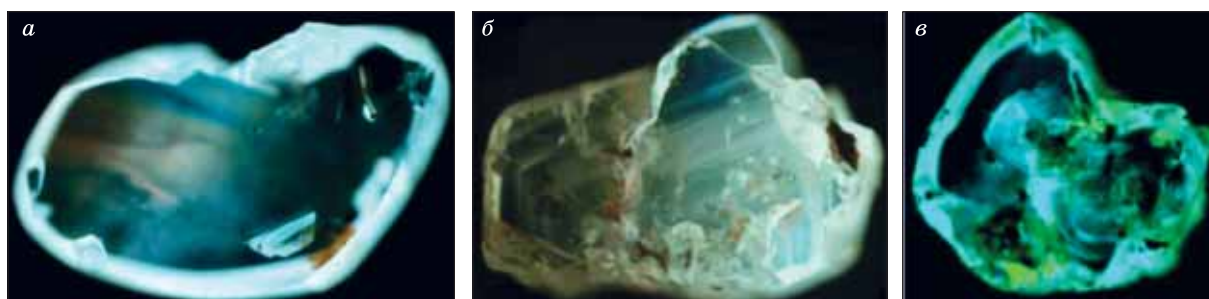


Рис. 2. Неоднородности в распределении люминесценции (внутреннее строение) в исследованных образцах при возбуждении свечения лазером 405 нм.

a — обр. D20, *б* — обр. D46, *в* — обр. D53.

Спектры свечения отличаются при смене источника возбуждения (рис. 3), но в существенно меньшей мере отличаются при перемене точки измерения. Спектры в разных точках кристалла приблизительно однотипны, содержат одну и ту же группу спектральных линий и полос (рис. 4).

Визуально обнаруживаемые отличия в цвете люминесценции определяются колебаниями соотношений интенсивности свечения в синей, красной и зеленой областях спектра. Например, в алмазе D46 (см. рис. 2, *б*) обнаруживается прямолинейная зональность по (111), причем при возбуждении разными лазерами изменяется цвет ее свечения, но характер зональности остается прежним (рис. 5). Измерение спектров люминесценции показало, что зональность определяется колебаниями интенсивности свечения набора нескольких одних и тех же центров, таких же, как и в обр. D20. Спектральный состав свечения на рис. 5 близок к спектрам на рис. 3 и 4.

Практически во всех изученных образцах и их отдельных зонах спектры близки к спектрам обр. D20 и отличаются от образца к образцу или от зоны к зоне внутри одного образца только соотношением интенсивностей отдельных электронно-колебательных полос. Обнаруживаются характерные линии и полосы (рис. 6), что, вероятно, и является особенностью алмазов из россыпей провинции Сао-Луис.

В пластине D74 визуально заметны области с включениями, внутренними трещинами, в том числе заполненными цветным субстратом. Именно в окрестностях этих областей наблюдаются особенности люминесценции кристалла. На рис. 7, *a* показана область вблизи относительно крупного включения, которая окружена трещиной, не выходящей на поверхность пластины. Вероятно, трещина образована в результате разности в коэффициентах термического расширения включения и алмаза. Возникшее в результате высокое давление в данной области могло привести не только к образованию внутренней трещины, но и к диффузии части материала включения по данной трещине. Микрочастицы материала включения наблюдаются на фото (см. рис. 7, *a*). Микрокартирование люминесценции области размером 80×80 мкм при температуре 77К и возбуждении лазером 405 нм обнаружило существенные неоднородности (см. рис. 7, *б*). Наблюдается блочно-мозаичная картина, соответствующая распределению интенсивности люминесценции и постоянной времени ее затухания в данной области. Вероятная причина

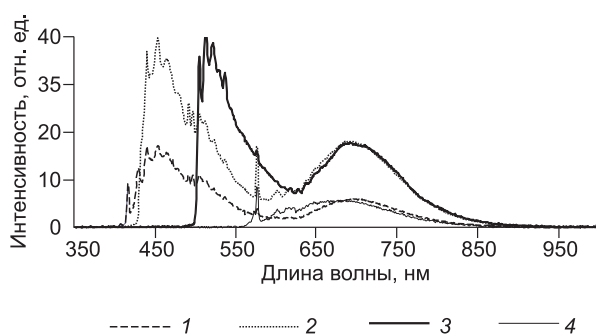


Рис. 3. Спектры люминесценции (77 К) одной и той же области P2 кристалла D20 при возбуждении лазерами.

1—4 — 375, 405, 470 и 532 нм соответственно.

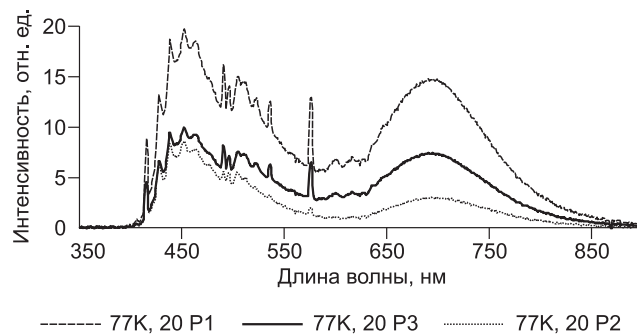


Рис. 4. Спектры люминесценции отдельных точек кристалла D20 при возбуждении лазером 375 нм.

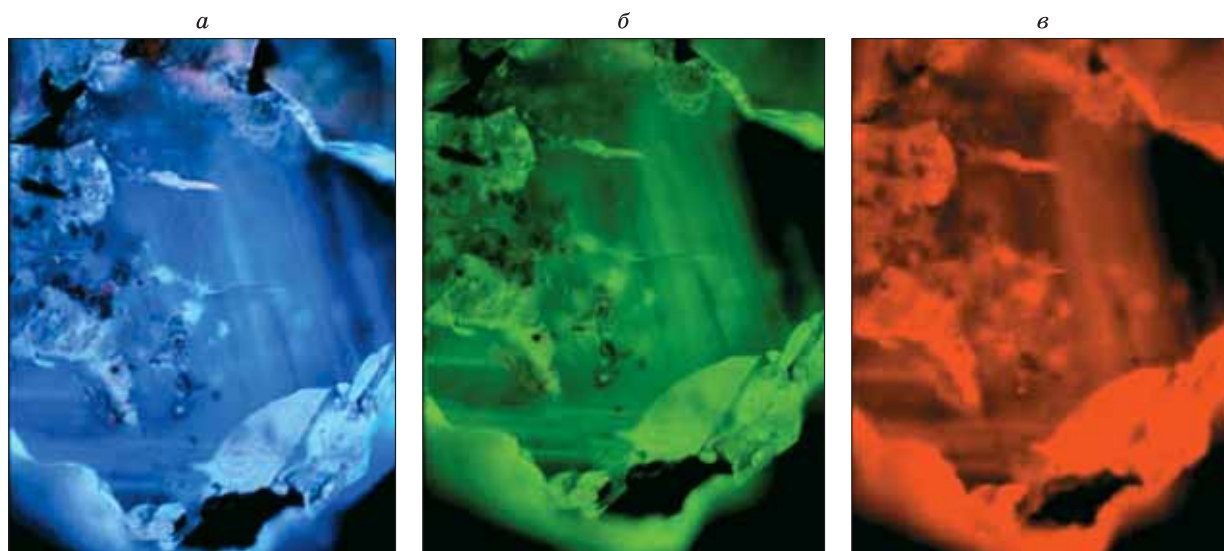


Рис. 5. Люминесценция одной и той же области кристалла D46 при возбуждении лазерами:

a — 375 нм; *б* — 470 нм; *в* — 532 нм.

таких неоднородностей — россыпь микровключений. Регистрация спектров люминесценции в отдельных, выделенных цветом на рис. 7, *б* микрообластях, показала, что в спектрах всех блоков содержатся интенсивные полосы N3-центров и слабая полоса 575-центров (см. рис. 7, *в*), распределение этих центров близко к однородному. Блочно-мозаичная структура обусловлена вариациями интенсивности широкой красной полосы (максимум около 740 нм), которая может быть обусловлена микровключениями.

Микрокартирование того же участка кристалла при возбуждении лазером 470 нм обнаружило только следы блочно-мозаичной неоднородности, которые появляются в виде слабозаметных особенностей на фоне прямолинейной микрослоистости. Микрослоистость обнаруживается вариациями спектрального состава и интенсивности свечения в основном в красной области спектра.

С целью детального исследования выявленной микрослоистости выбрана область кристалла, в которой визуальных неоднородностей не обнаруживается, но слоистость хорошо проявлена при возбуждении лазером 470 нм. Локальные исследования окрестностей этой точки показали следующее. При возбуждении лазером 375 нм распределение люминесценции по изучаемому участку (80×80 мкм) близко к однородному (рис. 8, *а*), но при возбуждении лазерами 470 и 532 нм того же участка кристалла слоистость хорошо заметна (см. рис. 8, *б*, *в*). Характерная толщина слоев составляет 10—20 мкм. Отличия в интенсивности люминесценции между соседними слоями с более и менее ярким свечением достигают полтора раза, но форма спектра изменяется слабо. При повороте образца на 45° и 90° от первоначальной ориентации ни картина распределения люминесценции, ни спектры люминесценции практически не

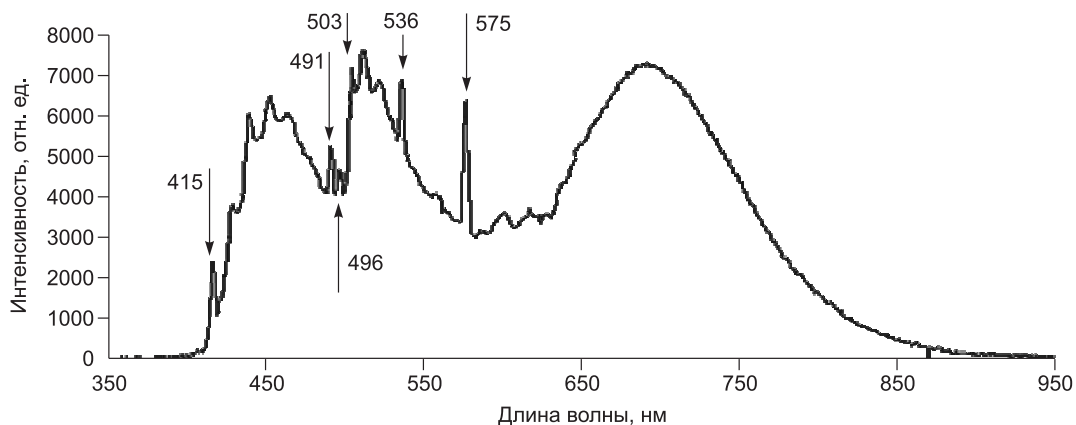


Рис. 6. Характерные линии и полосы в спектрах люминесценции алмазов из россыпей провинции Сао-Луис.

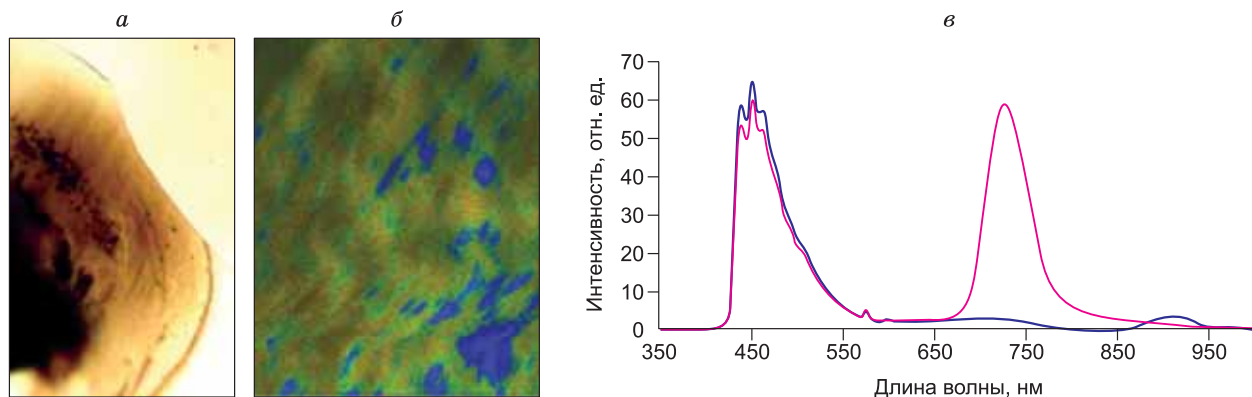


Рис. 7. Микронеоднородности вокруг включения в обр. D74.

a — общий вид окрестности включения (увеличено в 10 раз), *б* — микрокартирование участка 80×60 мкм (77К, лазер 405 нм) в окрестности полупрозрачной зоны вокруг включения (увеличено в 50 раз), *в* — спектры отдельных микрообластей рисунка *б*, наиболее отличающихся цветом и интенсивностью свечения.

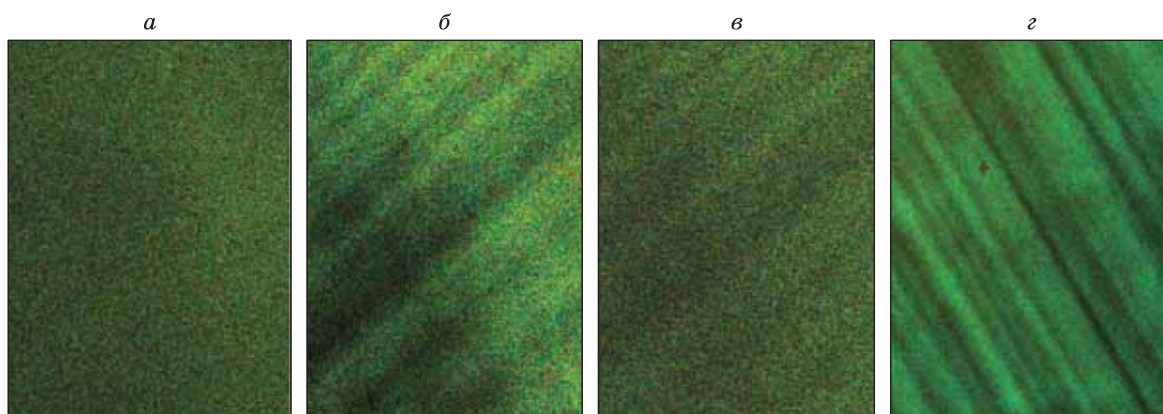


Рис. 8. Неоднородности, выявленные в обр. D74 при возбуждении лазерами:

a — 375 нм, *б* — 470 нм, *в* — 532 нм, *г* — микрослоистость в одном из алмазов Якутии (контрольная партия) при возбуждении лазером 470 нм.

изменяются. Подобная микрослоистость обнаружена и в алмазах из контрольной партии пластинок из алмазов Якутии (см. рис. 8, *г*).

В центральной части алмаза D73 вокруг крупного включения расположено множество более мелких включений (рис. 9, *а*). При использовании лазера 405 нм рассеянное излучение обнаруживает фигуру, которая может быть фантомом ранней ростовой формы кристаллизации [Бескрованов, 1992] (см. рис. 9, *б*). Спектры люминесценции, записанные при возбуждении разными лазерами (см.

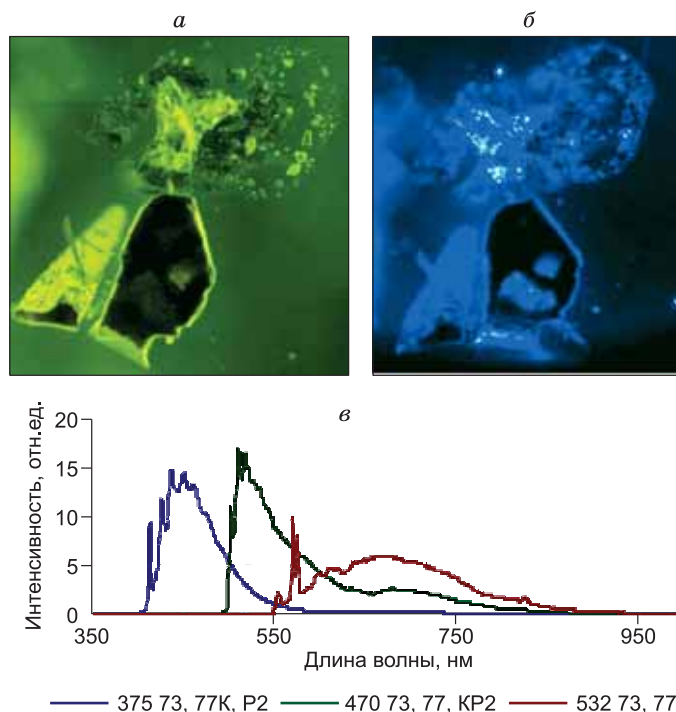


Рис. 9. Особенности внутреннего строения алмаза D73.

Люминесценция одной и той же области кристалла D73 при возбуждении лазерами: *a* — 375 нм, *б* — 470 нм, *в* — спектры люминесценции этой области, записанные при возбуждении разными лазерами.

рис. 9, в), показали, что в этой области содержатся те же центры свечения, что и в других областях этого кристалла и сходны со спектрами других алмазов данного источника. Очертания фантома обусловлены не отличиями в люминесценции (в содержании дефектов кристаллической решетки), а распределением микровключений, вызывающих повышенное рассеяние и, по той же причине, снижение интенсивности свечения.

Отметим, что перечисленные выше особенности ярко выражены не во всех алмазах. Например, в обр. D69 обнаруживается зональность, близкая к прямолинейной, при возбуждении лазерами 375, 405 и 470 нм спектры слабо отличаются от таковых для якутских алмазов и только при возбуждении лазером 532 нм в спектрах проявляются характерные особенности: центры 575 нм и красная полоса с максимумом около 700 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изученные образцы алмазов из бразильской россыпи обладают сходными оптическими характеристиками. Распределение люминесценции по площади пластинок носит либо характер размытой блочной-мозаичной структуры, либо обладает зональностью, вероятно, ростовой.

В таблице показано положение характерных линий и полос в спектрах люминесценции (77К). Идентифицируются хорошо известные линии при 415, 496, 575 нм, менее изученные линии при 491, 523 и 536 нм, широкая бесструктурная полоса с максимумом около 700 нм, на фоне которой центр 640 нм проявляется едва заметной особенностью. Это несколько неожиданно, поскольку центры 575 и 640 нм, как правило, встречаются совместно ввиду схожести структуры. Считается, что оба центра содержат в своей структуре одиночный азотный атом и вакансию. Однако полоса с максимумом при 700 нм не является колебательным крылом системы 640 нм, что показали результаты измерений кинетических характеристик затухания люминесценции в этих же алмазах [Мартьянович и др., 2013]. Постоянная времени затухания красной полосы с максимумом около 700 нм полосы составляет около 70 нс, что существенно больше известной из литературы постоянной времени затухания люминесценции центров 640 нм (около 13 нс). Такая полоса красной люминесценции обнаруживалась ранее в алмазах из глубинных ксенолитов кимберлитов Якутии [Бескрованов, 1992].

Как следует из таблицы, новых, неизвестных ранее линий или полос в спектрах не обнаруживается. N3-центр (БФЛ 415 нм) присутствует во всех образцах. По люминесценции в зеленой области спектра алмазы делятся на две группы: с доминированием в люминесценции N4 центров (БФЛ 496 нм) и с доминированием N3-центров (БФЛ 503.2 нм). Для этих центров из литературы известны азотно-вакансионные структурные модели: N3-дефект — A-дефект плюс вакансия, N4-дефект — B1-дефект плюс вакансия. Исходя из данных структурных моделей следует, что изученные образцы подразделяются на две группы по составу содержащихся в них примесных дефектов: в образцах D20—D53 основной примесью является B1-дефект, в образцах D69—D74 — A-дефект. Это не противоречит результатам ИК-спектроскопии, поскольку предел обнаружения концентрации примесей по ИК поглощению не превышает 10^{17} см^{-3} и часть образцов диагностирована как «безазотные». Люминесцентная спектроскопия чувствительнее, по крайней мере на два порядка, что и позволяет обнаруживать азотные дефекты в «безазотных» алмазах. В спектрах алмазов с B1-дефектом (N4-центр, БФЛ при 496 нм) содержится центр с БФЛ при 536 нм, который пока малоизучен. Центр с БФЛ при 491 нм присутствует в части алмазов как с B1, так и A-дефектами. По литературным данным, этот центр встречается в алмазах с пластическими деформациями. Возможно, он содержит в своей структуре дислокации.

При возбуждении лазером 375 нм доминирующими по интенсивности являются люминесценция с нульфононной линией 415 нм (N3-центры) и люминесценция центров 575 нм. Интенсивность красного свечения иногда превосходит интенсивность голубого свечения. Кроме этого возбуждаются менее интенсивные полосы свечения в зеленой области спектра. Как известно, N3-центры содержат в структуре три азотных атома и вакансию (N_3V), а центр 575 нм один атом азота и вакансию (NV). Совместное на-

хождение центров N3 и 575 нм в одних и тех же местах кристалла требует дополнительного изучения, поскольку противоречит гипотезе агрегирования «мелких» азотных дефектов в «крупные» при высоких температурах и давлениях.

Центр 575 нм практически не возбуждается лазером 470 нм (см. рис. 3). Этим лазером хорошо возбуждается линия при 536 нм и красная полоса с максимумом при 700 нм, которые являются особенностью данных алмазов, а также линия при 523 нм, которая иногда регистрируется и в алмазах из дру-

Линии и полосы в образцах из россыпи Сао-Луис

№ образца	Линии и полосы свечения, нм						
	415	491	496	—	536	575	700
D20	415	491	496	—	536	575	700
D46	415	491	496	—	536	575	700
D53	415	491	496	—	536	575	700
D69	415	—	—	503.2	—	575	700
D73	415	—	—	503.2	—	575	700
D74	415	491	—	503.2	—	575	700

гих месторождений. Линию при 523 нм относят к системе линий S2-центра. Измерение кинетики затухания этой линии показало, что характерное время составляет около 14.3 нс, что близко к скорости затухания люминесценции N4-центров. Мы считаем линию 523 нм независимой от системы S2.

При возбуждении лазером 532 нм возбуждается красное свечение со спектром сложной формы. В спектре наблюдаются полоса центров 575 с колебательными повторениями и полоса с максимумом при 700 нм. В спектрах также обнаруживается линия при 572 нм, которая является следствием рамановского рассеяния лазера 532 нм в алмазе. В кинетике затухания люминесценции содержатся также два компонента затухания: с постоянной времени 23.2 нс для центра 575 нм и кинетический компонент с характерным временем около 70 нс полосы с максимумом при 700 нм.

Таким образом, в данных образцах из россыпи Сао-Луис идентифицируются центры: N3, S2, N3, N4, 575 нм, а также линии при 523, 536 нм и полоса с максимумом при 700 нм, которые, вероятно, являются независимыми. Во всех областях кристаллов регистрируется один и тот же набор центров, области отличаются только интенсивностью отдельных линий и полос. Согласно В.В. Бескрованову [Бескрованов, 1992], такие кристаллы считаются квазиоднородными.

Отметим, что красная люминесценция нередка и для алмазов из кимберлитов Якутии, но в них она определяется другими центрами. Близкими к спектрам люминесценции алмазов провинции Сао-Луис являются спектры якутских алмазов из глубинных ксенолитов, в частности перидотитов [Бескрованов, 1992], но они получены по другим методикам, и прямое их сопоставление не вполне корректно.

Как в изученных алмазах из россыпи Сао-Луис, так и в контрольных образцах якутских алмазов обнаружено, что распределение синей люминесценции (N3-центры) близко к однородному, но распределение желто-зеленого свечения в тех же местах образцов проявляет слоистость. Вероятно, это определяется не генетическими особенностями кристаллов, а возможностями используемого метода и требует отдельного изучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изученные образцы из россыпи Сао-Луис имеют большое количество макронеоднородностей (трещин, включений), но, несмотря на это, обладают квазиоднородным распределением центров люминесценции в объеме. Во всех исследованных точках кристаллов обнаруживается одна и та же группа центров: N3, N4, 575, красная полоса с максимумом при 690—700 нм. Визуально обнаруживаемые неоднородности в распределении люминесценции по площади пластин определяются относительно небольшими колебаниями в соотношении интенсивностей свечения отдельных полос. Квазиоднородность в распределении дефектов по образцам не позволяет обнаружить последовательность (этапность) кристаллообразования. Образцы кристаллизовались либо в один этап, либо произошла гомогенизация образцов под воздействием высоких температур и давлений в постростовой период.

В каждой точке кристаллов совместно присутствуют азотные центры разной степени агрегированности: N4, N3, 575 нм, содержащие в своей структуре соответственно несколько, три и один азотный атом. В одних и тех же местах образцов распределение свечения N3-центров обнаруживает диффузную (однородную) картину, но распределение желто-зеленого свечения проявляет слоистость по (111), что может быть как следствием тангенциального роста, так и следствием пластической деформации кристаллов и развитием сети дислокаций по плоскостям (111). Сам факт того, что в одном и том же месте кристалла одни центры (N3) распределены равномерно, а другие проявляют слоистость, не освещен в литературе и требует дополнительного изучения. Ограниченное количество изученных образцов не позволяет установить статистические закономерности.

Отметим, что использование метода сканирующей конфокальной люминесцентной микроспектроскопии с избирательным и пространственно-селективным возбуждением центров несколькими лазерами открывает новые возможности в исследовании минералов, их дефектного и примесного состава.

ЛИТЕРАТУРА

- Бескрованов В.В.** Онтогения алмаза. М., Наука, 1992, 240 с.
- Варшавский А.В.** Аномальное двупреломление и внутренняя морфология алмаза. М., Наука, 1968, 92 с.
- Гаранин В.К.** К проблеме дискретности природного алмазообразования // Минералогический журнал, т. 12, № 5, 1990, с. 28—36.
- Мартьянович Е.Ф., Миронов В.П., Ракевич А.Л., Степанов Ф.А., Емельянова А.С., Шацкий В.С., Зедгенизов Д.А.** Спектрально-временная люминесцентная спектроскопия суперглубинных алмазов провинции Жуина // Изв. вузов. Физика, 2013, т. 56, № 2/2, с. 227—232.
- Миронов В.П.** Закономерности во внутреннем строении алмазов Мало-Ботуобинского кимберлитового поля // Физико-технические проблемы разработки месторождений полезных ископаемых, 1993, № 3, с. 110—118.

Миронов В.П., Митюхин С.И. Поглощение, люминесценция и внутренняя морфология алмазов из россыпей Тунгусской площади // Геология и геофизика, 2001, т. 42 (5), с. 831—840.

Якубова С.А., Геншафт Ю.С. Некоторые особенности внутреннего строения природных алмазов // Алмазы, 1973, № 7, с. 2—6.

Harte B., Harris J.W., Hutchison M.T., Watt G.R., Wilding M.C. Lower mantle mineral associations in diamonds from São Luiz, Brazil // Mantle petrology: Field observations and high pressure experimentation: A tribute to Francis R. (Joe) Boyd: Houston, Texas, The Geochem. Soc., 1999, p. 125—153.

Kaminsky F.V., Zakharchenko O.D., Davies R.M., Griffin W.L., Khachatryan-Blinova G.K., Shiryaev A.A. Superdeep diamonds from the Juina area, Mato Grosso State, Brazil // Contr. Miner. Petrol., 2001, v. 140, p. 734—753.

Kesson S.E., Fitzgerald J.D. Partitioning of MgO, FeO, NiO, MnO and Cr₂O₃ between magnesian silicate perovskite and magnesiowuestite: implications for the origin of inclusions in diamond and the composition of the lower mantle // Earth Planet. Sci. Lett., 1991, v. III 236, p. 229—240.

Lang A.R. On the growth-sectorial dependence of defects in natural diamonds // Proc. Roy. Soc. London A, 1974, v. 340, p. 233—248.

Lang A.R., Bulanova G.P., Fisher D., Furkert S., Sarua A. Defects in a mixed-habit Yakutian diamond: Studies by optical and cathodoluminescence microscopy, infrared absorption, Raman scattering and photoluminescence spectroscopy // J. Cryst. Growth, 2007, v. 309, p. 170—180.

Mironov V., Antonuk B. Distribution of the luminescent centers in Yakutian diamonds // Arch. Miner., 1994, v. 50, № 2, p. 3—11.

Shirey S.B., Cartigny P., Daniel J., Frost D.J., Keshav S., Nestola F., Nimis P., Pearson D.G., Sobolev N.V., Michael J., Walter M.J. Diamonds and the geology of mantle carbon // Rev. Miner. Geochem., 2013, v. 75, p. 355—421.

*Рекомендована к печати 21 апреля 2014 г.
Н.В. Соболевым*

*Поступила в редакцию
30 сентября 2013 г.*