

## ДЕФЕКТЫ В КУБИЧЕСКИХ АЛМАЗАХ ИЗ РОССЫПЕЙ СЕВЕРО-ВОСТОКА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ ПО ДАННЫМ ИК-МИКРОСПЕКТРОСКОПИИ

С.В. Титков<sup>1,3</sup>, А.А. Ширяев<sup>2,1</sup>, Н.Н. Зудина<sup>3</sup>, Н.Г. Зудин<sup>4</sup>, Ю.П. Солодова<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, 119017, Москва, Старомонетный пер., 35, Россия*

<sup>2</sup> *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4, Россия*

<sup>3</sup> *Российский государственный геолого-разведочный университет, 117937, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 23, Россия*

<sup>4</sup> *ООО «Рони Кэроб», 125315, Москва, Ленинградский просп., 69, стр. 1, Россия*

Дефекты в желтовато-зеленых, желтых и оранжевых алмазах кубического габитуса из россыпей северо-востока Сибирской платформы изучены с помощью ИК-спектроскопии. Помимо основных А-, С- и, возможно, В-дефектов в изученных алмазах присутствуют также центры X и Y, полосы 1240, 1270 и 1290—1295 см<sup>-1</sup>, пики в интервале 1350—1380 см<sup>-1</sup>, янтарные дефекты разных типов и серия линий в области 3100—3300 см<sup>-1</sup>. При этом алмазы с различными типами окраски содержат разные ассоциации структурных дефектов, хотя и относятся к одной и той же II разновидности, по классификации Орлова. Согласно интегральным спектрам целых кристаллов, данные алмазы характеризуются невысоким содержанием структурных примесей азота в диапазоне 60—265 ppm. Однако спектроскопическое исследование пластин с пространственным разрешением показало исключительно неоднородное распределение структурных дефектов по объему всех изученных алмазов. Общей закономерностью для них является падение как общего количества азота, так и относительной доли основного А-дефекта от центра к периферии кристалла. В центре кристаллов содержание структурных примесей азота достигает 990 ppm, что превышает среднюю концентрацию азота в широко распространенных октаэдрических кристаллах алмазов. Присутствие С-, Y-, X-дефектов в большинстве образцов свидетельствует о малой продолжительности постросстового отжига этих алмазов. Обсуждается генетическое значение полученных данных о структурных дефектах.

*Природные алмазы, кубический габитус, азотные примеси, ИК-микроспектроскопия, зональность кристаллов, пластические деформации, россыпи.*

## DEFECTS IN CUBIC DIAMONDS FROM THE PLACERS IN THE NORTHEASTERN SIBERIAN PLATFORM: RESULTS OF IR MICROSCOPY

S.V. Titkov, A.A. Shiryaev, N.N. Zudina, N.G. Zudin, and Yu.P. Solodova

Defects in yellowish-green, yellow, and orange diamonds of cubic habit from placers of the northeastern Siberian Platform were studied by IR spectroscopy. In addition to the main A, C, and, probably, B defects, the diamonds contain X and Y centers and amber defects of different types and show absorption bands at 1240, 1270, and 1290–1295 cm<sup>-1</sup>, peaks in the region 1350–1380 cm<sup>-1</sup>, and bands within 3100–3300 cm<sup>-1</sup>. Diamonds of different colors contain different associations of structural defects, though they belong to the same variety II according to the Orlov classification. According to the integral spectra of the diamond crystals, the content of structural nitrogen impurity is low, 60–265 ppm. However, spatially resolved spectroscopic examination of diamond plates has revealed highly nonuniform distribution of defects in all diamond crystals. The general regularity for the studied diamonds is a decrease in the total nitrogen content and in the relative fraction of the major A defect from core to periphery of a crystal. The content of structural nitrogen impurity in the core reaches 990 ppm, which is higher than the average N content in widespread octahedral diamond crystals. The presence of C, Y, and X defects in the majority of the samples indicates short postgrowth annealing of these diamonds. The genetic significance of the obtained data on structural defects is discussed.

*Natural diamonds, cubic habit, nitrogen impurity, IR microscopy, crystal zoning, plastic deformation, placers*

## ВВЕДЕНИЕ

Алмазы кубического габитуса, образующие по окраске непрерывный ряд от желтовато-зеленых к желтым и оранжевым и относящиеся ко II разновидности, по классификации Ю.Л. Орлова [1984], характерны для многочисленных богатых россыпей, расположенных на северо-востоке Сибирской плат-

© С.В. Титков, А.А. Ширяев, Н.Н. Зудина, Н.Г. Зудин, Ю.П. Солодова, 2015

DOI: 10.15372/GiG20150126

формы. Содержание алмазов II разновидности в россыпях достигает 12.7 % (в отдельных случаях даже 50 %), в то время как в кимберлитах Сибирской платформы их содержание, как правило, не превышает 1 %. Коренные источники этих россыпей до настоящего времени не установлены, несмотря на огромный объем проведенных геолого-разведочных работ [Граханов и др., 2007]. В настоящее время проводятся интенсивные исследования алмазов из этих россыпей в связи с проблемой поиска их коренных источников [Зедгенизов и др., 2011; Логвинова и др., 2011; Shatsky et al., 2014]. В отношении алмазов II разновидности были высказаны предположения о существовании неизвестного типа их коренных источников и, в частности, о их связи с массивами эклогитов или метаморфическими комплексами (см. [Зудина и др., 2013]).

Изучению структурных дефектов в кубических алмазах II разновидности из россыпей с использованием различных спектроскопических методов посвящены многие работы [Самойлович и др., 1972; Орлов, 1984; Бокий и др., 1986; Nadolinny et al., 2012; Минеева и др., 2013; Зудина и др., 2013]. В них был выявлен ряд характерных дефектов, а также установлена корреляция между присутствием центров фотолюминесценции N3, S1, 525.1, 564.9, 574.5, 610.5, 615.4, 635.1 и 636.8 нм и окраской данных алмазов [Зудина и др., 2013].

ИК-спектры кубических алмазов II разновидности позволяют отнести их к типу Ia+Ib. Интересной особенностью многих природных Ia+Ib алмазов является сложный спектр ИК-поглощения в однофоновной области [Collins, Mohammed, 1982; Woods, Collins, 1983; Бокий и др., 1986; Massi, 2006; Hainschwang et al., 2012]. Во многих случаях представление данной спектральной области в виде суперпозиции вкладов A- и C-дефектов не позволяет удовлетворительно описать экспериментальный спектр, что объясняется вкладом других оптических центров, например, E, F [Clark, Davey, 1984] и Y [Hainschwang et al., 2012]. Окраска таких алмазов лишь частично связана с C-дефектами [Hainschwang et al., 2013]. Отметим, что эти спектральные особенности не отмечаются в кубических алмазах III разновидности, для которых типично присутствие большого количества флюидных и минеральных включений [Зедгенизов и др., 2011].

В настоящей работе структурные дефекты в кубических алмазах II разновидности ювелирного качества из россыпей северо-востока Сибирской платформы были детально изучены с использованием инфракрасной (ИК) спектроскопии для получения информации об условиях их образования и посткристаллизационных изменений. Исследованы как интегральные спектры целых кристаллов, так и спектры различных зон вырезанных пластин, что позволило получить информацию о распределении структурных дефектов по объему кристаллов.

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

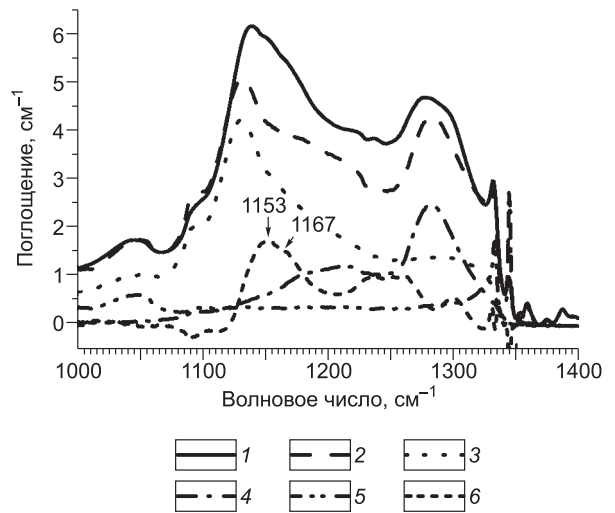
В работе использована коллекция алмазов II разновидности из россыпей р. Анабар, охарактеризованная ранее методами ЭПР-спектроскопии [Минеева и др., 2013] и фотолюминесценции [Зудина и др., 2013]. Изучено шесть плоскопараллельных пластин, вырезанных из кристаллов массой 0.92—1.38 кар, и 16 ограненных кристаллов массой 0.25—2.06 кар. По своим визуальным цветовым характеристикам, определенным по методике и с использованием атласа GIA [GIA..., 2006], кристаллы охватывали практически весь непрерывный цветовой ряд кубических алмазов из данных россыпей — от желтовато-зеленых до желтых и оранжевых разного тона и насыщенности. Один из ограненных кристаллов был окрашен в красно-оранжевый цвет, исключительно редко встречающийся среди природных алмазов.

ИК-спектры целых ограненных кристаллов записаны на Фурье-спектрометре Perkin Elmer 2000 с помощью приставки для диффузного рассеяния. Спектры ИК-поглощения плоскопараллельных пластин записаны на Фурье-спектрометре Spectrum One (Perkin Elmer), оборудованном ИК-микроскопом Auto Image; обычно использовалась апертура 100 мкм. Для изучения пространственного распределения азотных дефектов проведены измерения вдоль профилей поперек оптически наблюдаемой ростовой зональности; для нескольких образцов построены двумерные карты распределения дефектов. Из-за значительной продолжительности картирования спектры записаны с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$ , что приводит к некоторому занижению интенсивности узких пиков, например, пика  $1344 \text{ см}^{-1}$  C-дефекта.

После вычитания базовой линии и стандартной нормировки на решеточное поглощение концентрации основных азотных дефектов (A, C, X) были рассчитаны путем разложения ИК-спектров в однофоновной области на индивидуальные компоненты и с использованием известных коэффициентов для каждого из дефектов [Kiflawi et al., 1994]. Однако, как отмечалось ранее [Hainschwang et al., 2012, 2013], количественные расчеты содержания азота в природных алмазах с заметным вкладом Y-дефектов затруднительны из-за заметного искажения спектра в однофоновной области (рис. 1). В таких кристаллах использование величины поглощения на длине волны  $1130 \text{ см}^{-1}$  становится проблематичным для оценки концентрации C-дефектов из-за сдвига максимума данной полосы поглощения до  $\sim 1140\text{—}1145 \text{ см}^{-1}$ . Также наблюдается уменьшение отношения  $I(1344 \text{ см}^{-1})/I(1130 \text{ см}^{-1})$ , где  $I$  — поглощение на соответст-

**Рис. 1. Пример разложения однофононной области ИК-спектра кристалла с Y-дефектами.**

1 — эксперимент, 2 — (A+C+X)-дефекты, 3 — C-дефект, 4 — A-дефект, 5 — X-дефект, 6 — остаток. Стрелки отмечают положения максимума пика Y-дефекта. Отметим заметное расхождение между экспериментом и суммой компонент в области пика 1344 см<sup>-1</sup>. В алмазах с Y-дефектами полоса поглощения C-дефекта отличается от стандартной [Hainschwang et al., 2012].



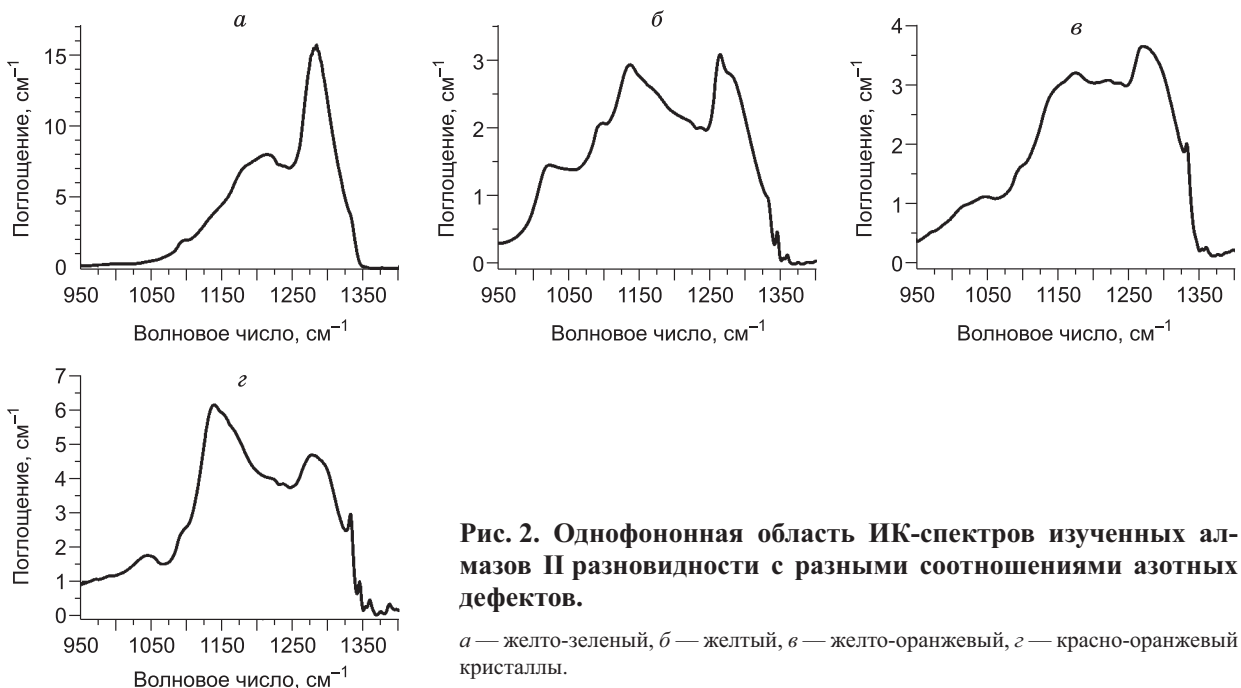
вующей длине волны. Отметим, что такое поведение отмечается даже при регистрации спектров с разрешением 1 см<sup>-1</sup> и лучше. Известно, что узкий пик 1344 см<sup>-1</sup> связан с квазилокальными колебаниями углеродных атомов вокруг азота, а в полосе 1130 см<sup>-1</sup> есть вклад атомов азота, и углерода [Briddon, Jones, 1993]. Изменение отношения интенсивностей пиков, вероятно, связано с отличиями в локальном окружении C-дефектов в таких кристаллах от стандартных образцов. В связи с этой неопределенностью для таких алмазов оценка количества азота ограничивается сверху интенсивностью поглощения 1130 см<sup>-1</sup>, а снизу — 1344 см<sup>-1</sup>.

**РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ**

**Интегральные спектры целых кристаллов алмаза**

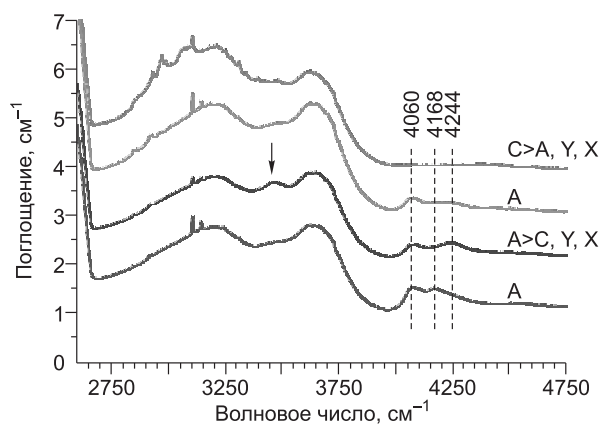
Согласно интегральным ИК-спектрам ограненных кристаллов, изученные алмазы относятся к типам Ia, Ia+Ib и Ib+Ia. Содержание азота невысокое (60—265 ppm), что типично для алмазов II разновидности [Бокий и др., 1986]. Желто-зеленые и зеленовато-желтые алмазы, как правило, содержат только A-центры в количествах до 260 ppm (рис. 2, а). Алмазы желто-оранжевого цветового ряда содержат как A-, так и C-дефекты обычно в сопоставимых концентрациях (см. рис. 2, б, в). В кристаллах с оранжевой окраской преобладают C-дефекты (до 125 ppm) (см. рис. 2, г). По данным ИК-спектроскопии, относительные температуры образования желто-зеленых кристаллов II разновидности были, по видимому, выше, чем красно-оранжевых.

Кроме основных хорошо известных азотных дефектов в изученных алмазах кубического габитуса был выявлен ряд других спектральных особенностей. При разложении ИК-спектров большинства изученных кристаллов на основные составляющие компоненты (A, C, X) и вычитании их из результирующей



**Рис. 2. Однофононная область ИК-спектров изученных алмазов II разновидности с разными соотношениями азотных дефектов.**

а — желто-зеленый, б — желтый, в — желто-оранжевый, г — красно-оранжевый кристаллы.



**Рис. 3. Область трехфоновного поглощения нескольких образцов.**

Видны линия  $3107\text{ см}^{-1}$  водородных дефектов, серия слабых линий в области  $3100\text{—}3300\text{ см}^{-1}$ , а также янтарные центры различных типов (показаны вертикальными штриховыми линиями). Для ясности спектры раздвинуты на  $1\text{ см}^{-1}$  по вертикали. Стрелкой отмечена полоса, возможно, также относящаяся к янтарным дефектам.

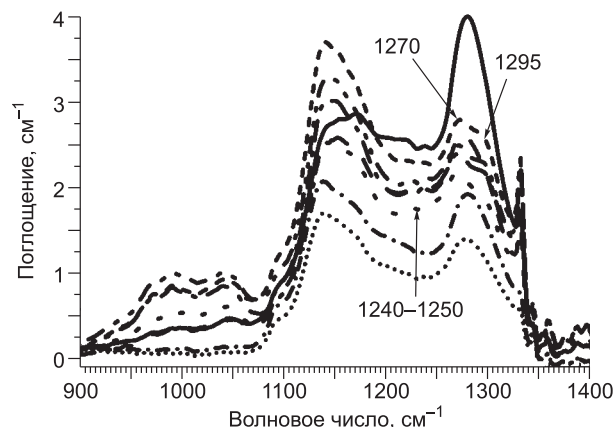
обозначен как Y-центр [Hainschwang et al., 2012]; аналогичные спектры отмечались и ранее [Clark, Davyeu, 1984]. Предполагается, что Y-дефект представляет собой отличную от C-дефектов форму вхождения одиночных атомов азота в структуру алмаза. Y-центры присутствуют во всех кристаллах коллекции за исключением образцов с желто-зеленой и желтой окраской, не содержащих C-дефектов. Соотношение C- и Y-дефектов может быть различным, рис. 2, б иллюстрирует ситуацию  $C > Y$ , а рис. 2, в —  $Y > C$ .

В спектрах кристаллов с Y-дефектами также наблюдались слабые линии  $1353, 1358, 1363$  и  $1387\text{ см}^{-1}$ , ранее описанные для природных алмазов типа Ib. Подробно эти линии обсуждаются ниже.

В спектрах алмазов желто-зеленого цветового ряда присутствуют линии янтарных центров разных типов (II, III, IV) [Massi et al., 2005] (рис. 3). Предполагается, что этот центр имеет деформационное происхождение и представляет собой оптический аналог парамагнитного центра W7. Изучение картин аномального двупреломления свидетельствует, что все исследованные алмазы пластически деформированы, но янтарные центры проявляются только в зелено-желтых кристаллах, возможно, из-за их более интенсивной деформации. Однако связь янтарного центра и центра W7, по нашим данным, не подтверждается, поскольку ни в одном из изученных кубических алмазов центр W7 установлен не был [Минеева и др., 2013]. Отметим, что в спектрах кристаллов с янтарным центром иногда наблюдается пик около  $3460\text{ см}^{-1}$ ; он присутствует и в спектрах из работы [Massi et al., 2005].

В спектрах оранжевых и некоторых желтовато-оранжевых кристаллов наблюдается интенсивная линия  $1332\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 2, з). Пик  $1332\text{ см}^{-1}$  обычно приписывают X-дефекту, представляющему собой одиночный изоморфный катион азота ( $N^+$ ) [Lawson et al., 1998]. Однако X-дефект не является единственным объяснением высокой интенсивности полосы  $1332\text{ см}^{-1}$ . ИК-поглощение на рамановской частоте запрещено правилами отбора в идеальной решетке алмаза, однако наличие примесных или собственных дефектов может приводить к появлению соответствующего пика поглощения, что подтверждается многочисленными экспериментами по облучению и легированию алмаза [Wu et al., 2006]. Также можно предположить, что Y-дефект или его аналоги имеют полосу поглощения  $1332\text{ см}^{-1}$ .

В спектрах большинства изученных кристаллов различных цветовых групп присутствует слабая полоса  $1240\text{ см}^{-1}$ , характерная для алмазов типа IaA+Ib [Collins, Mohammed, 1982; Woods, Collins, 1983] и для кристаллов с Y-дефектами [Hainschwang et al., 2012]. Также в спектрах большинства алмазов желто-оранжевого цветового ряда наблюдаются сравнительно сильные полосы поглощения  $1270\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 2, б) и иногда  $1295\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 2, з). По всей видимости, этим полосам сопутствует ряд широких особенностей в области  $970\text{—}1050\text{ см}^{-1}$ . Данные полосы могут объясняться присутствием силикатных микровключений, но четкой корреляции между визуально наблюдаемым распределением включений и этими спектральными особенностями нет. Не исключено, что полосы  $1240, 1270$  и  $1290\text{ см}^{-1}$  являются проявлениями структурных дефектов, о чем кос-



**Рис. 4. Спектры однофоновной области вдоль профиля (кривые соответствуют разным точкам) по сечению одной из пластин, иллюстрирующие наличие зоны с полосами  $1240, 1270$  и  $1295\text{ см}^{-1}$ .**

венно свидетельствуют исследования синтетических алмазов (дефект BN(D), описанный в работах [Бокий и др., 1986; Wang et al., 2010]).

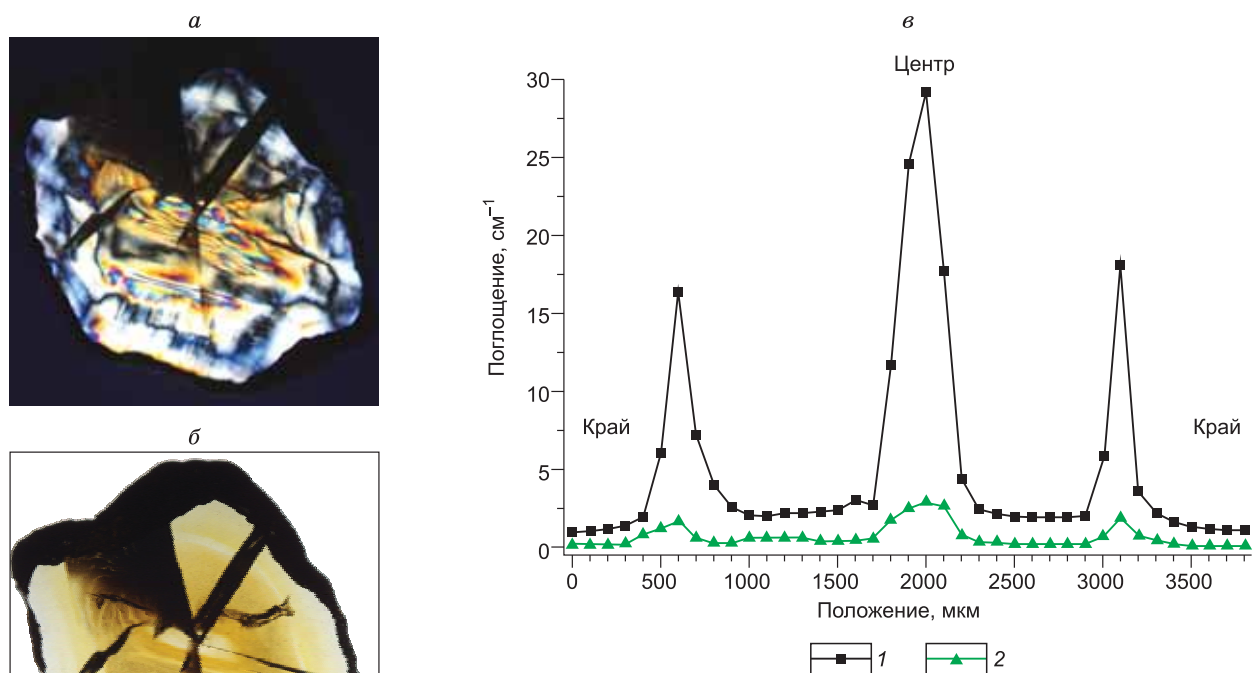
Во всех изученных алмазах присутствуют линии  $1405$  и  $3107\text{ см}^{-1}$ , связанные со структурными примесями водорода. В желто-оранжевых алмазах в области  $3100\text{—}3300\text{ см}^{-1}$  отмечается большое количество слабых линий —  $3120, 3138, 3145, 3156, 3182, 3200, 3227, 3235, 3257, 3270, 3298\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 3). Все они ранее наблюдались в алмазах с Y-дефектом и также были связаны со структурными примесями водорода [Hainschwang et al., 2012].

В спектрах некоторых изученных алмазов присутствует слабый пик около  $1175\text{ см}^{-1}$ , сопровождаемый полосами  $1010, 1331$  и  $780\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 2, в). Возможно, эти особенности указывают на присутствие В-дефектов в незначительных концентрациях. Одновременное присутствие в спектре основных А-, В- и С-дефектов является весьма необычным. Такие кристаллы редки в природе и были описаны как «ABC-алмазы» [Бескрованов, 2000; Hainschwang et al., 2006; Dobrinets et al., 2013]. Отметим, что отжиг кристаллов типа IA при температурах выше  $2300\text{ °C}$  позволяет получить ABC-алмазы за счет диссоциации А- и В-дефектов [Dobrinets et al., 2013], однако применимость такого процесса к изученным нами природным кристаллам неочевидна. Не исключено, что наблюдаемые в изученных нами образцах полосы, приписанные В-дефектам, в реальности относятся к еще неидентифицированным дефектам.

### ИК-топография пластин

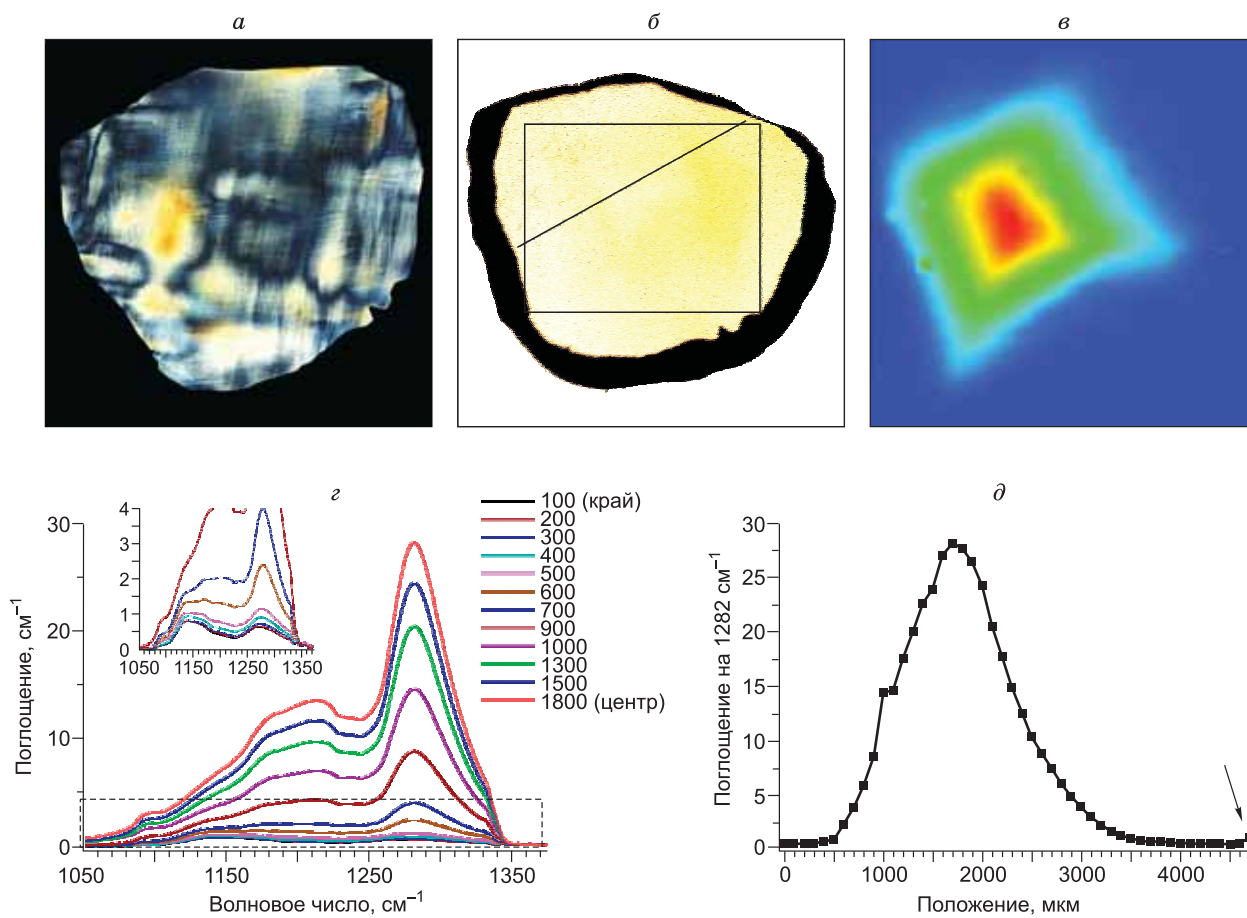
Изучение пластин в поляризованном свете показало, что все они испытали пластическую деформацию по механизму скольжения дислокаций (рис. 5, а; б, а). При этом желто-оранжевые и оранжевые кристаллы, по-видимому, испытали менее интенсивные нагрузки, и в них сохранилась отчетливая зональность, параллельная граням куба (см. рис. 5). Значительные искажения связаны как с неравномерным развитием различных кубических секторов роста, так и с некоторым отклонением среза от плоскости (110). Зеленовато-желтые и желтые кристаллы подвергались более интенсивным деформациям, и ростовая зональность не проявляется ни в поляризованном, ни в обычном свете (см. рис. 6, а, б). Однако ИК-картирование содержания А-дефекта позволило выявить зональность по кубу и в них (см. рис. 6, в).

ИК-спектры пластин демонстрируют исключительно неоднородное распределение структурных дефектов по объему всех изученных кристаллов. Для пяти из шести изученных пластин общим является



**Рис. 5. Внутреннее строение желтовато-оранжевого кристалла алмаза (обр. 4р) и распределение азотных дефектов в нем.**

а — изображение пластины в поляризованном свете; б — изображение пластины в проходящем свете, на котором показано направление ИК-микропрофилирования; линия, вдоль которой проводилось ИК-профилирование, проходит вертикально через центр кристалла. в — профиль распределения интенсивности поглощения  $1282\text{ см}^{-1}$  (1 — А-дефект) и линии  $3107\text{ см}^{-1}$  (2 — интенсивность умножена на 5) через кристалл вдоль указанной линии. Размер пластины  $4.5 \times 6.0$  мм.



**Рис. 6. Внутреннее строение зеленовато-желтого кристалла алмаза (обр. 1р) и распределение азотных дефектов в нем.**

*a* — изображение пластины в поляризованном свете; *b* — изображение пластины в проходящем свете, на котором обозначена область ИК-картирования и направление ИК-микропрофилирования; *в* — пространственное распределение А-дефектов в обозначенной области (интегральная интенсивность в интервале 1280—1284  $\text{см}^{-1}$ ); *г* — представительные спектры (однофононная область) от центра к краю кристалла вдоль указанного профиля; на вставке показаны спектры краевой зоны, для которой характерна низкая общая концентрация азота и появление С- и Y-дефектов; *д* — распределение интенсивности поглощения 1282  $\text{см}^{-1}$  (А-дефект) вдоль указанного профиля. Стрелка указывает на внешнюю зону, где наблюдается рост концентрации азота в А-форме. Размер пластины 5 × 6 мм.

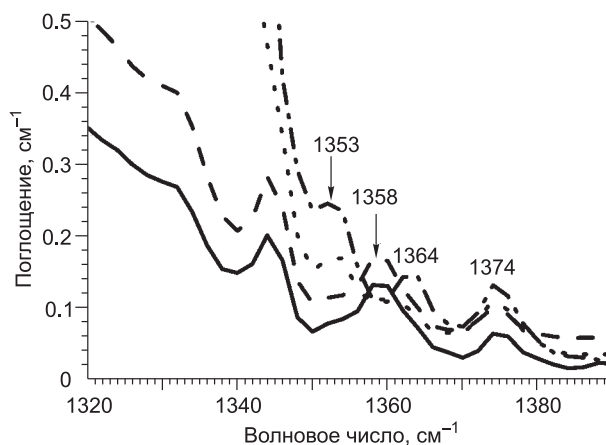
уменьшение как общего количества азота, так и относительной доли основного А-дефекта от центра к периферии кристалла; в одном из кристаллов наблюдается рост концентрации азота в узкой периферической части. В центре кристаллов содержание структурных примесей азота достигает 990 ppm, что близко к их содержанию в широко распространенных октаэдрических алмазах из кимберлитов [Бокий и др., 1986]. Поэтому вывод об общем пониженном содержании азотных примесей в кубических алмазах разновидности II, который можно сделать при анализе интегральных спектров целых кристаллов, не соответствует действительности. Вместе с тем в периферических зонах в пяти из шести изученных кристаллов появляются С- и Y-дефекты, относительное количество которых постепенно возрастает к краю (см. рис. 6, *г*).

В периферических зонах некоторых кристаллов наблюдается как поглощение А-, С-, Y- и X-дефектами, так и полоса 1175  $\text{см}^{-1}$ , типичная для В-дефектов. Этот факт сложно объяснить на основе экспериментальных данных по агрегации азота [Evans, 1992; Пальянов и др., 1997]. Можно предполагать существование одного или нескольких неизвестных дефектов, спектр которых сходен со спектром В-дефекта.

Серия слабых пиков в области 1350—1387  $\text{см}^{-1}$  обнаружена в пяти из шести изученных образцов. В четырех из них эти пики, а также Y-дефект отмечаются только в периферийной части пластины. Все эти линии ранее были предположительно отнесены к локальным колебаниям Y-дефектов [Hainschwang et al., 2012]. Однако рассмотрение спектров, записанных с высоким пространственным разрешением,

**Рис. 7. Область 1320—1390 см<sup>-1</sup> ИК-спектров в различных зонах кристалла с Y-дефектами (кривые соответствуют разным точкам).**

Видно, что линия 1358 см<sup>-1</sup> антикоррелирует с линиями 1353 и 1364 см<sup>-1</sup>.



выявило антикорреляцию между пиком 1358 см<sup>-1</sup> и группой (1353+1364) см<sup>-1</sup>: пик 1358 см<sup>-1</sup> присутствует только в самой внешней зоне с наибольшей интенсивностью поглощения Y-дефектом (рис. 7), и, вероятно, только он связан с Y-дефектом. Это предположение согласуется с наблюдениями на природных кристаллах [Massi, 2006] и на CVD-пленках [Wang et al., 2010]. Пик 1374 см<sup>-1</sup>, отмеченный во всех спектрах, по всей видимости, с остальными рассмотренными особенностями не связан. В одном из образцов также наблюдаются слабые пики 1340 см<sup>-1</sup> [Wang et al., 2010] и 1396 см<sup>-1</sup>.

Интенсивность пиков 1405 и 3107 см<sup>-1</sup>, как правило, положительно коррелирует с концентрацией A-дефектов (см. рис. 5, б), что согласуется с предположением о необходимости отжига для перевода водорода в структуре алмаза в ИК-активную форму [Kiflawi et al., 1997].

Рассмотрим результаты исследования отдельных пластин.

**Образец 1р** (см. рис. 6) характеризуется неравномерным развитием кубических секторов роста, поэтому ростовой центр заметно смещен от геометрического центра пластины. Центральная часть кристалла представляет собой алмаз практически чистого типа IaA с содержанием азота в A-дефектах около 465 ppm. Однако более тщательное рассмотрение (в частности, исследование производной) однозначно свидетельствует о присутствии плеча на рамановской частоте алмаза — 1332 см<sup>-1</sup>, а также серии слабых пиков 1353, 1364, 1374, 1405 см<sup>-1</sup>. В области трехфононного поглощения заметны слабые (< 0.5 см<sup>-1</sup>) линии водородных дефектов (3107, 3144, 3186, 3238, 3312 см<sup>-1</sup>). По мере удаления от центра пластины концентрация азота плавно уменьшается, однако качественно спектры остаются примерно одинаковыми. Существенные отличия наблюдаются во внешних 700 мкм кристалла. В этой области появляется заметный вклад C- и Y-дефектов, а во внешней зоне шириной 300—400 мкм интенсивность поглощения A- и C-дефектов становится сравнимой. Однако общая концентрация азота в этой зоне невелика — порядка 20—30 ppm (при учете только A- и C-дефектов). В этой же части данного кристалла отмечается янтарный дефект типа III (Amber center type III) [Massi et al., 2005], сосредоточенный, по всей видимости, в полосе шириной около 1 мм. В совокупности с наблюдаемой картиной двулучепреломления это может рассматриваться как косвенное доказательство деформационной природы данного центра. В ряде точек его форма поглощения слегка отличается от остальных: в них относительные интенсивности максимумов 4113 и 4234 см<sup>-1</sup> практически равны. Вероятным объяснением является небольшая разница в локальной структуре дефектов. Очевидной связи между янтарным центром и A- или C-дефектами нет. Интересной особенностью этого алмаза является резкое возрастание степени агрегированности азота в узкой самой периферической зоне одного из секторов роста кристалла (см. рис. 6, д, эта зона показана стрелкой).

**Образец 2р** отличается от остальных тем, что в нем азот присутствует почти исключительно в виде A-дефектов. Концентрация азота довольно плавно уменьшается от 990 ppm в центре практически до нуля на периферии. В самой крайней зоне кристалла появляется лишь очень слабая линия 1344 см<sup>-1</sup> C-дефекта (в интегральных ИК-спектрах этого кристалла C-дефект не проявился).

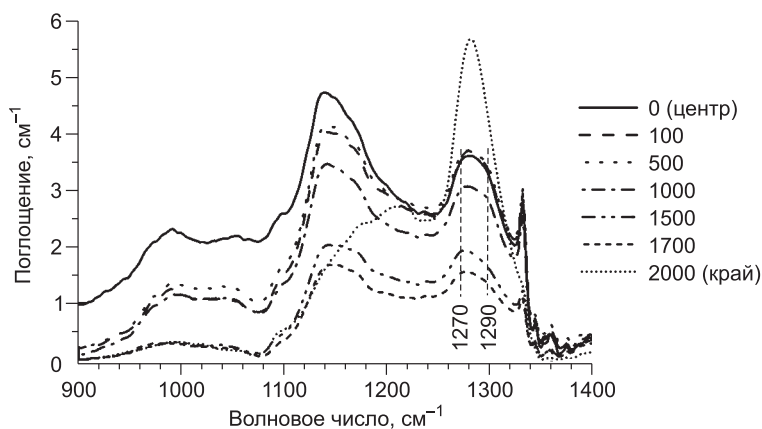
**Образец 3р** демонстрирует отмеченные общие закономерности снижения как общего содержания примесей азота, так и относительной доли A-дефектов без каких-либо особенностей. C-дефекты появляются в зоне, расположенной примерно посередине между центром и краем пластины, и их содержание постепенно увеличивается к краю.

**Образец 4р** (см. рис. 5) характеризуется весьма сложной зональностью по кубу в направлении от центра к периферии:

I — небольшая центральная зона (диаметр 500 мкм) с концентрацией азота в A-форме около 500 ppm в середине и быстро уменьшающейся к краю;

II — сравнительно широкая (ширина 700 мкм) зона с невысокой концентрацией азота в виде A-, C-, Y-дефектов, сопутствующими пиками 1350—1395 см<sup>-1</sup> и микровключениями;

III — узкая (150—200 мкм) зона с высокой (~200 ppm) концентрацией азота исключительно в A-форме (полное отсутствие пика 1344 см<sup>-1</sup>), обсуждение этой зоны см. ниже;



**Рис. 8. Представительные спектры разных зон оранжевого алмаза (обр. 5р).**

Приведены координаты точек (мкм).

IV — далее до края кристалла зона с микровключениями, А-, С-, Y-дефектами, т.е. аналогичная зоне II.

Особенностью **образца 5р** является присутствие С-, Y- и X-дефектов во всем объеме кристалла (рис. 8). В направлении от центра к периферии кристалла концентрация А- и С-дефек-

тов сначала синхронно незначительно повышается, затем снижается, хотя наблюдаются незначительные флуктуации их содержаний. В самой последней узкой микрозоне отмечаются только А-дефекты (как в обр. 1р) в сравнительно высоких концентрациях. По сравнению с другими образцами диапазон изменения как общего содержания азота, так и А-дефектов уже 40—100 ppm. В данном кристалле во всех зонах роста (возможно, кроме самой периферийной) наблюдается плечо 1290 см<sup>-1</sup>, которое может соответствовать дефекту BN(D), обсуждаемому в [Бокий и др., 1986; Wang et al., 2010].

В **образце 6р** С-, Y- и X-дефекты проявляются в промежуточной зоне толщиной порядка 400 мкм. В периферической зоне их количество, как и количество А-дефектов, заметно снижается.

Кроме того, в трех образцах отмечены ростовые зоны с микровключениями. В ряде случаев можно предполагать, что на распределение включений оказывает влияние не только зона, но и сектор роста. В ИК-спектрах поглощения соответствующих областей кристаллов наблюдаются слабые пики 818, 852, 862, 878, 1430 см<sup>-1</sup>, указывающие на присутствие включений карбонатов (всегда больший вклад) и силикатов, в частности, кварца, находящегося под остаточным давлением около 2.5 ГПа. Отметим, что полосы поглощения минеральных фаз весьма слабые, особенно в сравнении с волокнистыми алмазами [Zedgenizov et al., 2004; Ширяев и др., 2005а; Зедгенизов и др., 2011]. Использованный нами ИК-спектрометр не оборудован системой продувки сухим азотом, но несмотря на регулярную запись фона в ряде спектров наблюдается очень плохая компенсация линий CO<sub>2</sub>. Возможно, что часть включений содержат CO<sub>2</sub>-подобные комплексы [Hainschwang et al., 2008].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наблюдаемая в изученных кубических алмазах близкая к прямолинейной зональность редко встречается в кубических секторах роста природных алмазов; обычно для них характерна округлая зональность или волокнистое строение, которое может быть связано с расщепленным ростом кристаллов [Титков, 2004]. В оптическом микроскопе прямолинейная зональность отмечается только в желтовато-оранжевых и оранжевых кристаллах, поскольку в желто-зеленых и желтых кристаллах она полностью экранируется развитием интенсивной пластической деформации. При этом эффективным методом ее наблюдения в таких кристаллах оказалась ИК-топография.

Выявленное в кристаллах алмаза II разновидности из россыпей северо-востока Сибирской платформы существование отдельных зон только с А-дефектами, образованных хронологически после зон с С- и Y-дефектами, является необычным фактом, так как С- и особенно Y-дефекты довольно быстро отжигаются [Hainschwang et al., 2013]. Одним из возможных объяснений этого факта является предположение о том, что в ряде случаев мог происходить захват азота как в форме одиночных атомов, так и в молекулярном виде [Соболев и др., 1986; Соболев, 1989]. До настоящего времени данных о поведении азота в карбонатно-силикатных расплавах для *P-T*-условий синтеза алмазов практически нет, однако эксперименты при более низких *P-T*-параметрах [Roscozs et al., 2006; Li, Kerper, 2014] показывают, что в зависимости от фугитивности кислорода, активности воды и полимеризованности расплава азот может присутствовать в виде нитросил (NO<sup>-</sup>) групп, NH<sub>n</sub>-комплексов, а также в молекулярном виде. Растворимость молекулярного азота, как и благородных газов, в расплаве очень мала, и можно предполагать захват его доли быстрорастущим алмазом. Отметим, что ранее сообщалось о возможности встраивания молекулярного азота в алмаз при росте в карбонатной среде [Ширяев и др., 2005б], но данную работу нужно рассматривать с осторожностью из-за недостаточной точности измерения температуры. Возможность вхождения азота в структуру алмаза в форме пар атомов отмечалась и при исследовании кристаллизации алмаза в металлических системах [Yelisseyev et al., 1996; Пальянов и др., 1997].



Было показано, что в процессе роста образование А-дефектов может происходить в зонах с повышенными деформационными напряжениями, а также в локальных областях с повышенными температурными градиентами и пересыщениями (у вершин и ребер кристалла) [Yelisseyev et al., 1996].

Хорошо известным фактом является зональность многих природных алмазов, проявляющаяся в скачкообразном изменении концентрации примесей и отражающая различные ростовые события. Выявленное в изученных образцах постепенное снижение концентрации примеси азота от центра к периферии кристалла наблюдается сравнительно редко. Такое поведение примесного компонента можно объяснить несколькими механизмами, которые не противоречат друг другу. Одним из объяснений является рост этих кристаллов в замкнутой (по крайней мере, по азоту) системе. Сходное поведение концентрации примеси азота наблюдается в синтетических алмазах с размерами, сравнимыми с размерами ростовой ячейки [Reutsky et al., 2008].

Распределение примесного азота может быть также связано с ростом кристаллов при понижении температуры. Зональность минералов, возможно, является следствием фракционной кристаллизации, описываемой моделью рэлеевской дистилляции и происходящей при понижении температуры [Расс, 1986]. Снижение количества примесного компонента от центра к периферии кристалла происходит, если коэффициент распределения примеси между кристаллизующейся фазой и средой больше единицы. Величина коэффициента распределения азота между алмазом и ростовой средой для природных алмазов неизвестна [Stachel et al., 2009], но, по крайней мере, в ряде случаев он, вероятно, больше единицы [Wiggers de Vries et al., 2013; Palot et al., 2014]. Таким образом, кристаллизация изученных алмазов II разновидности может соответствовать модели рэлеевской дистилляции. Появление во внешних частях кристаллов С- и Y-дефектов, характеризующихся низкими температурами отжига, хорошо согласуется с моделью кристаллизации на фоне постепенного снижения температуры.

Понижение температуры, в свою очередь, приведет к повышению вязкости ростовой среды. На кристаллизацию в вязкой среде с затрудненным транспортом углерода указывает скелетный характер развития граней (чащеобразные углубления на поверхности), часто встречающийся у изученных кубических алмазов. Отметим, что скелетный рост мог иметь место и на ранних стадиях роста кристалла, что косвенно подтверждается результатами ИК-картирования (см. рис. 6, в, картина распределения А-дефектов). В этом отношении среда кристаллизации кубических алмазов II разновидности отличалась от среды кристаллизации наиболее распространенных алмазов I разновидности. У последних формой роста является октаэдр, и среди них почти не встречаются скелетные кристаллы, но, наоборот, широко распространены кристаллы с антискелетным характером развития граней. Отметим, что значительные морфологические изменения, а также снижение концентрации азота к периферии кристаллов отмечались при исследовании влияния примесей и состава среды кристаллизации [Palyanov et al., 2013].

По данным ИК-спектроскопии (данная работа) и аналитической электронной микроскопии [Титков и др., 2006] микровключения в кубах II разновидности подобны по минеральному составу включениям, наблюдавшимся в алмазах III—IV разновидностей с волокнистым строением и в кристаллах с облаковидными включениями [Zedgenizov et al., 2004; Ширяев и др., 2005а; Logvinova et al., 2008; Зедгенизов и др., 2011; Shirey et al., 2013]. Одним из возможных объяснений появления волокнистого строения в алмазах III и IV разновидностей, не наблюдавшегося в изученных алмазах II разновидности, являются более высокое пересыщение и изменение смачиваемости поверхности кристалла ростовой средой и сопутствующие эффекты отравления поверхности микровключениями [van Enckevort, van der Berg, 1998; Kovalenko et al., 2012].

Все изученные алмазы в посткристаллизационный период, очевидно, испытывали отжиг, о чем свидетельствуют наблюдающиеся в них пластические деформации по механизму скольжения дислокаций, развитие которых возможно в алмазах по различным оценкам при температурах выше 1000—1200 °С. При этом желто-зеленые алмазы испытывали пластические деформации при относительно более высоких температурах и более интенсивных нагрузках по сравнению с желто-оранжевыми. Однако температуры или длительность посткристаллизационного отжига были невысокими, на что указывает сохранность С- и особенно Y-дефектов. В результате посткристаллизационной пластической деформации в данных алмазах образовались янтарные центры, дефекты НЗ, 575 и 638 нм [Зудина и др., 2013]. Однако при этом не происходило заметного разрушения А-дефектов с образованием парамагнитных центров типа N-C-...-C-N, характерных для пластически деформированных коричневых алмазов I разновидности [Минева и др., 2013].

Сравнение особенностей структурных дефектов в кубических алмазах II разновидности из россыпей северо-востока Сибирской платформы с неизвестными источниками и из кимберлитов пока не вполне определено из-за недостаточной изученности последних. Редкие дефекты (X, 1240 см<sup>-1</sup>, линии в интервале 1350—1380 см<sup>-1</sup>, янтарные дефекты), выявленные в изученных россыпных алмазах, детально исследовались ранее в образцах неизвестного происхождения [Collins, Mohammed, 1982; Woods, Collins, 1983; Clark, Davey, 1984; Lawson et al., 1998; Massi, 2006; Hainschwang et al., 2012, 2013]. Однако

общее сопоставление результатов изучения россыпных кристаллов (эта статья) с имеющимися данными по кубам II разновидности из кимберлитов Сибирской платформы [Бескрованов, 2000; Titkov et al., 2014] указывает на их близкое сходство, что, в свою очередь, свидетельствует в пользу глубинного генезиса алмазов II разновидности из россыпей северо-востока Сибирской платформы. Подтверждением глубинного генезиса изученных алмазов является развитие в них пластических деформаций.

## ВЫВОДЫ

1. Изучение коллекции алмазов II разновидности с помощью ИК-спектроскопии показало, что во многих случаях эти кристаллы содержат не только хорошо известные азотные А-, Х- и С-дефекты, но и ряд других центров (У, 1240, 1270, 1290 см<sup>-1</sup>, линии в интервале 1350—1380 см<sup>-1</sup>), вклад которых существенно осложняет интерпретацию однофононной области ИК-поглощения.

2. В данных кубических алмазах наблюдается закономерное снижение содержания как общего количества структурных примесей азота, так и основного А-дефекта от центра к периферии кристалла и появление С- и У-дефектов в периферических частях кристаллов. Это может свидетельствовать о кристаллизации на фоне снижения температуры минералообразующей системы.

3. В кристаллах желто-оранжевого цветового ряда сохранилась отчетливая зональность, параллельная граням куба. По-видимому, эти алмазы испытали менее интенсивные нагрузки при более низких температурах, чем кристаллы зелено-желтого ряда, в которых ростовая зональность полностью экранируется деформационными дефектами и проявляется только при ИК-картировании распределения А-дефектов. В кристаллах зелено-желтого цветового ряда проявляются характерные деформационные янтарные дефекты. В кристаллах желто-оранжевого ряда наблюдаются дефекты С и У, которые отжигаются по экспериментальным данным при относительно низких температурах, полосы 1270 и 1295 см<sup>-1</sup>, и серия слабых линий в области 3100—3300 см<sup>-1</sup>.

4. В некоторых изученных кристаллах алмаза II разновидности отдельные зоны только с А-дефектами, образованные хронологически после зон с С- и У-дефектами, свидетельствуют в пользу предположения о возможности вхождения в структуру алмаза примесей азота не только в форме отдельных атомов, но в некоторых случаях и в молекулярном виде.

5. Выявленные в некоторых алмазах II разновидности микровключения карбонатов и силикатов (кварца) аналогичны включениям в кимберлитовых кубических алмазах III разновидности, в алмазах в оболочке и в кристаллах с облаковидными включениями, что говорит о близости химического состава среды их кристаллизации.

Работа выполнена при поддержке Отделения наук о земле РАН (программа № 5) и РФФИ (грант 12-05-00208).

## ЛИТЕРАТУРА

**Бескрованов В.В.** Онтогенез алмаза. Новосибирск, Наука, 2000, 264 с.

**Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Ключев Ю.А., Налетов А.М., Непша В.И.** Природные и синтетические алмазы. М., Наука, 1986, 222 с.

**Граханов С.А., Шаталов В.И., Штыров В.А., Кычкин В.П., Сулейманов А.М.** Россыпи алмазов России. Новосибирск, Изд-во «Гео», 2007, 457 с.

**Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Шацкий В.С., Араху Д., Гриффин В.Л.** Карбонатные и силикатные среды кристаллизации волокнистых алмазов из россыпей северо-востока Сибирской платформы // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (11), с. 1649—1664.

**Зудина Н.Н., Титков С.В., Сергеев А.М., Зудин Н.Г.** Особенности центров фотолюминесценции в кубических алмазах с различной окраской из россыпей северо-востока Сибирской платформы // Зап. РМО, 2013, ч. СХLII (4), с. 57—72.

**Логвинова А.М., Вирт Р., Томиленко А.А., Афанасьев В.П., Соболев Н.В.** Особенности фазового состава наноразмерных кристаллофлюидных включений в аллювиальных алмазах северо-востока Сибирской платформы // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (11), с. 1634—1648.

**Минеева Р.М., Зудина Н.Н., Титков С.В., Рябчиков И.Д., Сперанский А.В., Зудин Н.Г.** ЭПР-спектроскопия алмазов кубического габитуса из россыпей северо-востока Сибирской платформы: новый тип азотных центров // ДАН, 2013, т. 448, № 6, с. 695—699.

**Орлов Ю.Л.** Минералогия алмаза. 2-е изд. М., Наука, 1984, 264 с.

**Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф., Борздов Ю.М., Сокол А.Г., Гусев В.А., Рылов Г.М., Соболев Н.В.** Условия роста и реальная структура кристаллов синтетического алмаза // Геология и геофизика, 1997, т. 38 (5), с. 882—906.

**Расс И.Т.** Парагенетический анализ зональных минералов. М., Наука, 1986, 144 с.

**Самойлович М.И., Бутузов В.П., Солодова Ю.П., Коток А.Д., Кулаков В.М., Уваров В.А., Воробьев А.Я.** ЭПР и оптические характеристики азотсодержащих комплексов в некоторых природных алмазах // *Алмазы*, 1972, вып. 7, с. 1—7.

**Соболев Е.В.** Азот в алмазах // *Геология и генезис алмазных месторождений* / Ред. Б.М. Зубарев. Кн. 2. М., ЦНИГРИ, 1989, с. 68—174.

**Соболев Е.В., Аксенов В.К., Медведева М.С., Кривошапов В.Ф.** Типы алмаза и их сочетания в природных кристаллах // *Оптическая спектроскопия и электронный парамагнитный резонанс примесей и дефектов в алмазах*. Киев, ИСМ АН УССР, 1986, с. 3—8.

**Титков С.В.** Ростовые дефекты в природных кристаллах алмаза и их генетическое значение // *Проблемы рудной геологии, петрологии, минералогии и геохимии* / Ред. Н.П. Лаверов. М., ИГЕМ РАН, 2004, с. 386—410.

**Титков С.В., Горшков А.И., Солодова Ю.П., Рябчиков И.Д., Магазина Л.О., Сивцов А.В., Гасанов М.Д., Седова Е.А., Самосоров Г.Г.** Минеральные микровключения в алмазах кубического габитуса из месторождений Якутии по данным аналитической электронной микроскопии // *ДАН*, 2006, т. 410, № 2, с. 255—258.

**Ширяев А.А., Изразли Е.С., Хаури Э.Г., Захарченко О.Д., Навон О.** Химические, оптические и изотопные особенности волокнистых алмазов из Бразилии // *Геология и геофизика*, 2005а, т. 46 (12), с. 1207—1222.

**Ширяев А.А., Спивак А.В., Литвин Ю.А., Урусов В.С.** Формирование А-дефектов в алмазе при росте в карбонат-углеродных растворах-расплавах (эксперимент при 5.5—8.5 ГПа) // *ДАН*, 2005б, т. 403, № 4, с. 526—529.

**Briddon P.R., Jones R.** Theory of impurities in diamond // *Physica*, 1993, v. B185, p. 179—189.

**Clark C.D., Davey S.T.** One-phonon infrared absorption in diamond // *J. Phys. C: Sol. St. Phys.*, 1984, v. 17, p. 1127—1140.

**Collins A.T., Mohammed K.** Optical studies of vibronic bands in yellow luminescing natural diamonds // *J. Phys. C: Sol. St. Phys.*, 1982, v. 15, p. 147—158.

**Dobrinets I.A., Vins V.G., Zaitsev A.M.** HPHT-treated diamonds. Berlin, Springer, 2013, 257 p.

**van Enckevort W.J.P., van den Berg A.C.J.F.** Impurity blocking of crystal growth: a Monte Carlo study // *J. Cryst. Growth*, 1998, v. 183, p. 441—455.

**Evans T.** Aggregation of nitrogen in diamond // *The properties of natural and synthetic diamond* / Ed. J.E. Field. London, Academic Press, 1992, p. 259—290.

**GIA** colored diamonds color reference charts / Ed. J.M. King. Stevens Point, Worzalla Publishing Company, 2006, 16 p.

**Hainschwang T., Notari F., Fritsch E., Massi L.** Natural, untreated diamonds showing the A, B and C infrared absorption («ABC diamonds») and the H<sub>2</sub> absorption // *Diamond Relat. Mater.*, 2006, v. 15, p. 1555—1564.

**Hainschwang T., Notari F., Fritsch E., Massi L., Rondeau B., Breeding C.M., Vollstaedt H.** HPHT treatment of CO<sub>2</sub> containing and CO<sub>2</sub>-related brown diamonds // *Diamond Relat. Mater.*, 2008, v. 17, p. 340—351.

**Hainschwang T., Fritsch E., Notari F., Rondeau B.** A new defect centre in type Ib diamond inducing one phonon infrared absorption: the Y centre // *Diamond Relat. Mater.*, 2012, v. 21, p. 120—126.

**Hainschwang T., Fritsch E., Notari F., Rondeau B., Katrusha A.** The origin of color in natural C center bearing diamonds // *Diamond Relat. Mater.*, 2013, v. 39, p. 27—40.

**Kiflawi I., Mayer A.E., Spear P.M., van Wyk J.A., Woods G.S.** Infrared absorption by the single nitrogen and A defect centres in diamond // *Phil. Mag. Pt. B*, 1994, v. 69, № 6, p. 1141—1147.

**Kiflawi I., Kanda H., Fisher D., Lawson S.C.** The aggregation of nitrogen and formation of A centers in diamonds // *Diamond Relat. Mater.*, 1997, v. 6, p. 1643—1649.

**Kovalenko E.S., Shiryayev A.A., Kaloyan A.A., Podurets K.M.** X-ray tomographic study of spatial distribution of microinclusions in natural fibrous diamonds // *Diamond Relat. Mater.*, 2012, v. 30, p. 37—41.

**Lawson S.L., Fisher D., Hunt D.C., Newton M.E.** On the existence of positively charged single-substitutional nitrogen in diamond // *J. Phys.: Condens. Matter*, 1998, v. 10, p. 6171—6180.

**Li Y., Keppler H.** Nitrogen speciation in mantle and crustal fluids // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2014, v. 129, p. 13—32.

**Logvinova A.M., Wirth R., Fedorova E.N., Sobolev N.V.** Nanometre-sized mineral and fluid inclusions in cloudy Siberian diamonds: new insights on diamond formation // *Eur. J. Miner.*, 2008, v. 20, p. 317—331.

**Massi L.** Étude des défauts dans les diamants bruns et les diamants riches en hydrogène: PhD thesis. University of Nantes, 2006, 372 p.

- Massi L., Fritsch E., Collins A.T., Hainschwang T., Notari F.** The «amber centres» and their relation to the brown colour in diamond // *Diamond Relat. Mater.*, 2005, v. 14, p. 1623—1629.
- Nadolinny V.A., Yuryeva O.P., Rakhmanova M.I., Shatsky V.S., Palyanov Y.N., Kuprianov I.N., Zedgenizov D.A., Ragozin A.L.** Distribution of OK1, N3 and NU1 defects in diamond crystals of different habits // *Eur. J. Miner.*, 2012, v. 24, № 4, p. 645—650.
- Palot M., Pearson D.G., Stern R.A., Stachel T., Harris J.W.** Isotopic constraints on the nature and circulation of deep mantle C–H–O–N fluids: Carbon and nitrogen systematics within ultra-deep diamonds from Kankan (Guinea) // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2014, v. 139, p. 24—46.
- Palyanov Y.N., Khokhryakov A.F., Borzdov Y.M., Kupriyanov I.N.** Diamond growth and morphology under the influence of impurity adsorption // *Cryst. Growth Des.*, 2013, v. 13, p. 5411—5419.
- Reutsky V., Hart B., Borzdov Yu.M., Palyanov Yu.N., EIMF.** Monitoring diamond crystal growth, a combined experimental and SIMS study // *Eur. J. Miner.*, 2008, v. 20, p. 365—374.
- Roscoz M., Mysen B.O., Cody G.D.** Dual speciation of nitrogen in silicate melts at high pressure and temperature: An experimental study // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, v. 70, p. 2902—2918.
- Shatsky V.S., Zedgenizov D.A., Ragozin A.L., Kalinina V.V.** Carbon isotopes and nitrogen contents in placer diamonds from the NE Siberian craton: implications for diamond origins // *Eur. J. Miner.*, 2014, v. 26, p. 41—52.
- Shirey P.B., Cartigny P., Frost D.J., Keshav S., Nestola F., Nimis P., Pearson D.G., Sobolev N.V., Valter M.J.** Diamonds and geology of mantle carbon // *Rev. Miner. Geochem.*, 2013, v. 75, p. 355—421.
- Stachel T., Harris J.W., Muehlenbachs K.** Sources of carbon in inclusion bearing diamonds // *Lithos*, 2009, v. 112 (Suppl. 2), p. 625—637.
- Titkov S.V., Mineeva R.M., Zudina N.N., Sergeev A.M., Ryabchikov I.D., Shiryaev A.A., Speransky A.V., Zhikhareva V.P.** The luminescent nature of orange coloration in natural diamonds: optical and EPR study // *Phys. Chem. Miner.*, 2014, doi: 10.1007/s00269-014-0705-x.
- Wang W., Doering P., Tower J., Lu R., Eaton-Magaña S., Johnson P., Emerson E., Moses T.M.** Strongly colored pink CVD lab-growth diamonds // *Gems Gemol.*, 2010, v. 46, № 1, p. 4—17.
- Wiggers de Vries D.F., Bulanova G.P., De Corte K., Pearson D.G., Craven J.A., Davies G.R.** Micro-scale coupled carbon isotope and nitrogen abundance variations in diamonds: evidence for episodic diamond formation beneath the Siberian Craton // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2013, v. 100, p. 176—199.
- Woods G.S., Collins A.T.** Infrared absorption spectra of hydrogen complexes in type I diamond // *J. Phys. Chem. Sol.*, 1983, v. 44, № 5, p. 471—475.
- Wu D., Ma Y.C., Wang Z.L., Luo Q., Gu C.Z., Wang N.L., Li C.Y., Lu X.Y., Jin Z.S.** Optical properties of boron-doped diamond // *Phys. Rev.*, 2006, v. B73, 012501(4 p.).
- Yelisseyev A., Nadolinny V., Feigelson B., Terentyev S., Nosukhin S.** Spatial distribution of impurity defects in synthetic diamonds obtained by the BARS technology // *Diamond Relat. Mater.*, 1996, v. 5 (10), p. 1113—1117.
- Zedgenizov D.A., Kagi H.K., Shatsky V.S., Sobolev N.V.** Carbonatitic melts in cuboid diamonds from Udachnaya kimberlite pipe (Yakutia): evidence from vibrational spectroscopy // *Miner. Mag.*, 2004, v. 68, p. 61—73.

*Поступила в редакцию  
25 апреля 2014 г.*