

**ПОЛИСТАДИЙНЫЙ РОСТ АЛМАЗОВ С ОБЛАКОПОДОБНЫМИ
МИКРОВКЛЮЧЕНИЯМИ ИЗ КИМБЕРЛИТОВОЙ ТРУБКИ МИР:
ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКИ-АКТИВНЫХ ДЕФЕКТОВ**

С.Ю. Скузоватов¹, Д.А. Зедгенизов^{2,3}, А.Л. Ракевич⁴, В.С. Шацкий^{1,2,3}, Е.Ф. Мартынович⁴

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

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

³ *Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия*

⁴ *Институт лазерной физики СО РАН, Иркутский филиал, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 130а, Россия*

Приведены новые данные о главных и дополнительных оптически-активных дефектах в алмазах с облакоподобными микровключениями из кимберлитовой трубки Мир. Полученные данные свидетельствуют о том, что переограничение алмазов могло происходить как в закрытой системе при деплетировании азотом и водородом, так и при привносе новых порций алмазогенерирующего флюида/расплава. Особенности внутреннего строения и распределение оптически-активных дефектов указывают на возможность как непрерывного роста подобных алмазов, так и многостадийного процесса роста с рядом посткристаллизационных изменений, включающих растворение, высокотемпературный отжиг и деградацию никель-азотных комплексов.

Алмаз, азот, водород, ИК-спектроскопия, фотолюминесценция.

**MULTIPLE GROWTH EVENTS IN DIAMONDS WITH CLOUDY MICROINCLUSIONS FROM THE
MIR KIMBERLITE PIPE: EVIDENCE FROM THE SYSTEMATICS OF OPTICALLY ACTIVE DEFECTS**

S.Yu. Skuzovatov, D.A. Zedgenizov, A.L. Rakevich, V.S. Shatsky, and E.F. Martynovich

We present new data on the main and additional optically active defects in diamonds with cloudy microinclusions from the Mir kimberlite pipe. It has been found that reshaping might have occurred either in a closed system with nitrogen and hydrogen depletion or owing to new portions of a diamond-forming fluid/melt. The internal structure and the distribution of optically active defects suggest both continuous growth of such diamonds and a multistage scenario with a series of postcrystallizational transformations, including resorption, high-temperature annealing, and degradation of nickel–nitrogen complexes.

Diamond, nitrogen, hydrogen, FTIR spectroscopy, photoluminescence

ВВЕДЕНИЕ

Для природных алмазов известен широкий спектр примесных дефектов, связанных главным образом с замещением атомов углерода азотом, бором, титаном и др. Содержание азота в современной верхней мантии, рассчитанное из валового и изотопного состава газов в MORB-стеклах, составляет $2.5 \cdot 10^{19}$ моль (0.24 ppm) при среднем отношении C/N, равном 500, и контролируется рециклированием летучих компонентов в результате дегазации мантии и субдукции коровых пород [Javoy et al., 1986; Zhang, Zindler, 1993; Bebout, 1995; Marty, 1995; Marty, Dauphas, 2003]. По данным исследований П. Картины с соавторами [2001a], исходное соотношение C/N в алмазогенерирующей среде варьирует от 200 до 500, при этом содержание азота, рассчитанное исходя из несовместимого и, напротив, совместимого поведения данной примеси по отношению к растущему алмазу, составляет от 2 до 400 ppm [Cartigny et al., 2001a]. Наряду с этим содержание азота в алмазах различного происхождения может превышать 1 ат. %, но обычно не превышает 3500 ат. ppm (к примеру, [Cartigny et al., 2001a,b]).

Ставшие традиционными исследования алмазов методом ИК-спектроскопии позволяют зафиксировать наличие азотных центров нескольких типов, включая одиночные парамагнитные C-центры [Dyer et al., 1965], A-центры (пары замещающих атомов азота в соседних позициях) [Соболев, Лисойван, 1978], B1- (четыре замещающих атома азота, расположенных по тетраэдру вокруг вакансии) [Jones et al., 1992] и B2-дефекты (планарные интерстиционные дефекты в плоскостях {100}, «плейтелетс») [Woods, 1986]. Стоит, однако, отметить, что большинство существующих моделей строения плейтелетс, фиксируемых по полосе поглощения колебаний связи C-C в области $1360\text{—}1400\text{ см}^{-1}$, предполагают присутствие в их составе межузельных атомов углерода [Lang, 1964, 1979; Davies, 1970; Berger, Penny-

© С.Ю. Скузоватов, Д.А. Зедгенизов, А.Л. Ракевич, В.С. Шацкий, Е.Ф. Мартынович, 2015

DOI: 10.15372/GiG20150124

cook, 1982; Cowley et al., 1984]. Для агрегации С-центров в дефекты А-типа и в дальнейшем А-центров в дефекты В1-типа была экспериментально исследована зависимость от времени и температуры нахождения алмаза в мантийных условиях [Taylor et al., 1996]. Наряду с азотными примесными центрами типичной характеристикой как природных, так и синтетических алмазов является поглощение алмаза, связанное с оптически-активным водородом [Woods, Collins, 1983]. Информация о некоторых дополнительных оптических дефектах, в том числе содержащих атомы переходных металлов, может быть получена главным образом с применением ЭПР-спектроскопии и фотолюминесцентной спектроскопии [Walker, 1979; Evans, 1984; Бокий и др., 1986; Yelisseyev et al., 1996; Nadolinny et al., 1997, 2003; и др.]. В частности, экспериментальные исследования позволили выявить в алмазах целый ряд дефектов, представляющих собой никель-азотные комплексы (детальное описание смотри в работах [Lang et al., 2004; Yelisseyev, Kanda, 2007], однако взаимосвязь данных дефектов с ростом основных габитусных форм природного алмаза за исключением единичных алмазов секториального строения не установлена [Плотникова и др., 1980; Welbourn et al., 1989; Lang et al., 2004, 2007].

Влияние концентрации примесей в среде кристаллизации является одним из важнейших факторов, используемых исследователями для объяснения морфологии и внутренней структуры растущего алмаза [Kamiya, Lang, 1965; Palyanov et al., 2013a,b], наряду с величиной пересыщения [Sunagawa, 1990], фазовым состоянием среды и скоростью диффузии атомов углерода к фронту роста [Чернов, 1980]. В то же время предполагается, что содержание азота в алмазах, по данным различных авторов, может определяться содержанием азота и соотношением C/N в алмазогенерирующем флюиде/расплаве [Deines et al., 1989; Cartigny et al., 2001a,b; Stachel et al., 2009; Smart et al., 2011], условиями пребывания алмаза в мантии [Chrenko et al., 1977; Evans, Qi, 1992; Boyd et al., 1994; Taylor et al., 1996], скоростью роста [Пальянов и др., 1997; Khachatryan, Kaminsky, 2003]. Характер распределения азота между алмазом и расплавом/флюидом также остается дискуссионным [Cartigny et al., 2001a; Stachel et al., 2009].

Различия в структурных, примесных и изотопных характеристиках октаэдрических и кубических алмазов указывают на различные условия их образования [Орлов, 1984; Бокий и др., 1986]. Несоответствие существовавшей ранее модели эволюции морфологии алмаза от высокотемпературных октаэдров к низкотемпературным кубоидам выявлено в результате находок природных алмазов с признаками преогранения кубоида в октаэдр из кимберлитов и метаморфических пород сверхвысоких давлений [Шацкий и др., 1998; Izraeli et al., 2004; Zedgenizov et al., 2006; Rondeau et al., 2007; Logvinova et al., 2008; Скузоватов и др., 2011]. В настоящей работе с целью реконструкции условий кристаллогенезиса рассматриваются дефектно-примесные характеристики природных алмазов с облакоподобными микровключениями из кимберлитовой тр. Мир (Якутская алмазоносная провинция), возраст которой, по данным U-Pb-геохронологических исследований цирконов, оценен ранее в 361 [Дэвис и др., 1980] и 353 млн лет [Spetsius et al., 2002].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Восемь кристаллов алмаза с замутненными центральными областями, содержащими многочисленные микровключения, были приполированы до пластинок толщиной 0.3—0.5 мм параллельно одной из плоскостей, соответствующих ромбододекаэдру, для исследования внутреннего строения и дефектно-примесного состава. Алмазы были очищены в HCl, дистиллированной воде и высушены, после чего помещались в индиевую фольгу (для анализа методом ИК-спектроскопии) и эпоксидную смолу (для получения картин катодолюминесценции). Для исследования методом катодолюминесценции алмазные пластинки покрывали графитовым напылением.

Предварительный анализ морфологии кристаллов проведен с использованием стереоскопического микроскопа Zeiss Stemi SV-6 и электронного сканирующего микроскопа Hitachi TM-1000. КЛ-изображения получены на электронном микроскопе LEO 1430VP при 10 нА и усиливающем напряжении 20 кВ.

Спектры ИК-поглощения в различных зонах роста алмазов получены с применением спектрометра Bruker Vertex 70 с ИК-микроскопом HYPERION 2000 при диафрагме 50 × 50 мкм в спектральном диапазоне 7500—750 см⁻¹ и со спектральным разрешением 2—4 см⁻¹. Собственное поглощение решетки алмаза в двухфонной спектральной области (12.8 см⁻¹ на 2030 см⁻¹) использовано в качестве внутреннего стандарта [Zaitsev, 2001].

Исследование распределения люминесценции в алмазах проведено методом конфокальной люминесцентной микроскопии с временным разрешением с использованием люминесцентного микроскопа MicroTime 200 в Иркутском филиале Института лазерной физики (Иркутск, Россия). Картины распределения люминесценции по образцу получены при возбуждении лазерами с длинами волн 405, 450 и 532 нм. Спектры люминесценции в различных зонах кристаллов измерены при температуре 77 К при возбуждении пикосекундным импульсным лазером с длиной волны 375 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Морфология и внутреннее строение кристаллов алмаза. Изученные кристаллы алмаза размером около 1 мм имеют октаэдрический габитус с плоскими, иногда ступенчатого строения гранями октаэдра и кривогранными или вогнутыми поверхностями кубоида (термин используется в соответствии с [Moore, Lang, 1972]), с параллельной или сноповидной штриховкой на комбинационных поверхностях ромбододекаэдра (рис. 1). И грани октаэдра, и поверхности кубоида несут фигуры травления в виде полигональных ямок. Ребра и вершины кристаллов алмаза в ряде случаев также несут признаки растворения. При исследовании в проходящем свете отмечено, что центральная область кристаллов, содержащая микровключения, имеет близкую к кубической или неправильную форму и значительно различается в размере между отдельными кристаллами, составляя от первых десятков микрометров до 60—70 % всего объема кристаллов (рис. 2). Данная картина становится более очевидной при изучении изготовленных из кристаллов плоскопараллельных пластинок (рис. 3). В отличие от микрофотографий, в катодлюминесцентных топограммах кривогранная и близкая к кубоиду форма насыщенных микровключений центральных зон прослеживается довольно четко (рис. 4). За ростом кубического ядра для исследованных кристаллов следует постепенное переограничение с формированием кубооктаэдрической промежуточной зоны и затем конечной октаэдрической формы без каких-либо признаков растворения.

Однако для некоторых образцов между кубическим ядром и внешней октаэдрической зоной наблюдается четкая граница без переходной зоны (см. рис. 4, в, з), при этом в случае образцов MS-2, MS-7 и MS-9 кубическое ядро имеет сглаженные контуры, возможно, указывая на растворение.

Характеристика поглощения алмазов в ИК-области. На рис. 5 приведены ИК-спектры кубического ядра и периферийной октаэдрической зоны алмаза MS-1 с контрастными характеристиками. Данные по главным дефектно-примесным характеристикам изученных алмазов приведены в таблице. Спектр кубического ядра в сравнении со спектром внешней зоны характеризуется меньшей интенсивностью поглощения полос, связанных с азотными дефектами (1000—1400 см⁻¹), но относительно общего примесных азотных центров более высокой интенсивностью полосы, соответствующей дефектам В1-типа (1175 см⁻¹). Кроме того, стоит отметить существенное различие в интенсивности полосы, соответствующей активному в ИК-области водороду (3107 см⁻¹). Помимо указанных полос, в спектре ядра наблюдается дополнительное поглощение от микровключений (карбонаты, силикаты, молекулярная вода и гидроксил-группы минеральных фаз).

Содержание азота в пределах популяции изученных кристаллов алмаза значительно варьирует и составляет от 40 до 980 ат. ppm. При этом как минимальное, так и максимальное содержание данной примеси наблюдается в периферийной октаэдрической зоне (алмазов MS-2 и MS-8 соответственно).

Характеристики дефектно-примесного состава изученных алмазов

Образец		A	B1	N	%B1	B2, см ⁻¹	k_{3107} , см ⁻¹
		ат. ppm					
MS-1	Центр	390—480	70—100	460—580	15—18	1.9—3.9	3.9—5.7
	Край	420—680	60—100	490—760	11—15	0.9—1.7	0.1—1.7
MS-2	Центр	290—440	20—30	320—460	5—9	0.2—0.3	0.3—5.0
	Край	40—60	0	40—60	0	0	0.4
MS-3	Центр	470	90	560	16	9.0	6.6
	Край	410—610	90—130	500—740	16—19	1.7—2.7	0.1—0.7
MS-5	Центр	260—300	30	290—330	9	0.2—4.5	1.6—2.4
	Край	150—230	10—20	160—240	6—8	0	0.2—0.7
MS-6	Центр	410—510	90—120	520—630	16—20	4.0—10	3.5—6.6
	Край	530—540	90	620—630	14	0.9—1.0	1.0
MS-7	Центр	460—490	110—150	570—640	19—23	1.6—2.4	3.8—8.0
	Край	460—510	90—110	540—620	16—17	2.4—3.3	0.1
MS-8	Центр	420	80	500	15	3.9	5.9
	Край	360—830	50—160	410—980	12-16	1.4—2.9	0.1—0.3
MS-9	Центр	180—200	10—20	190—220	6—8	0.2—0.3	2.9—4.4
	Край	170—180	0	170—180	0	0	0.5—0.9

Примечание. A и B1 — содержание дефектов A- и B1-типа, N — общее содержание азота, %B1 = B1·100 % / (A + B1), B2 — интенсивность поглощения B2-дефекта, k_{3107} , см⁻¹ — интенсивность линии поглощения водородсодержащего дефекта.

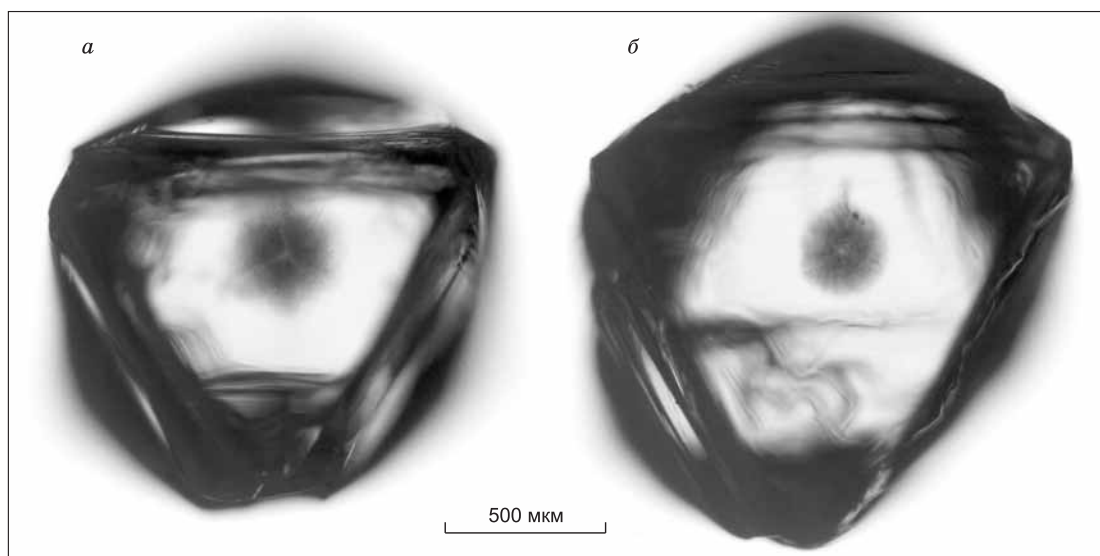


Рис. 1. Микрофотографии природных алмазов с облакоподобными микровключениями, полученные в проходящем свете.

a — обр. MS-3, *б* — обр. MS-7.

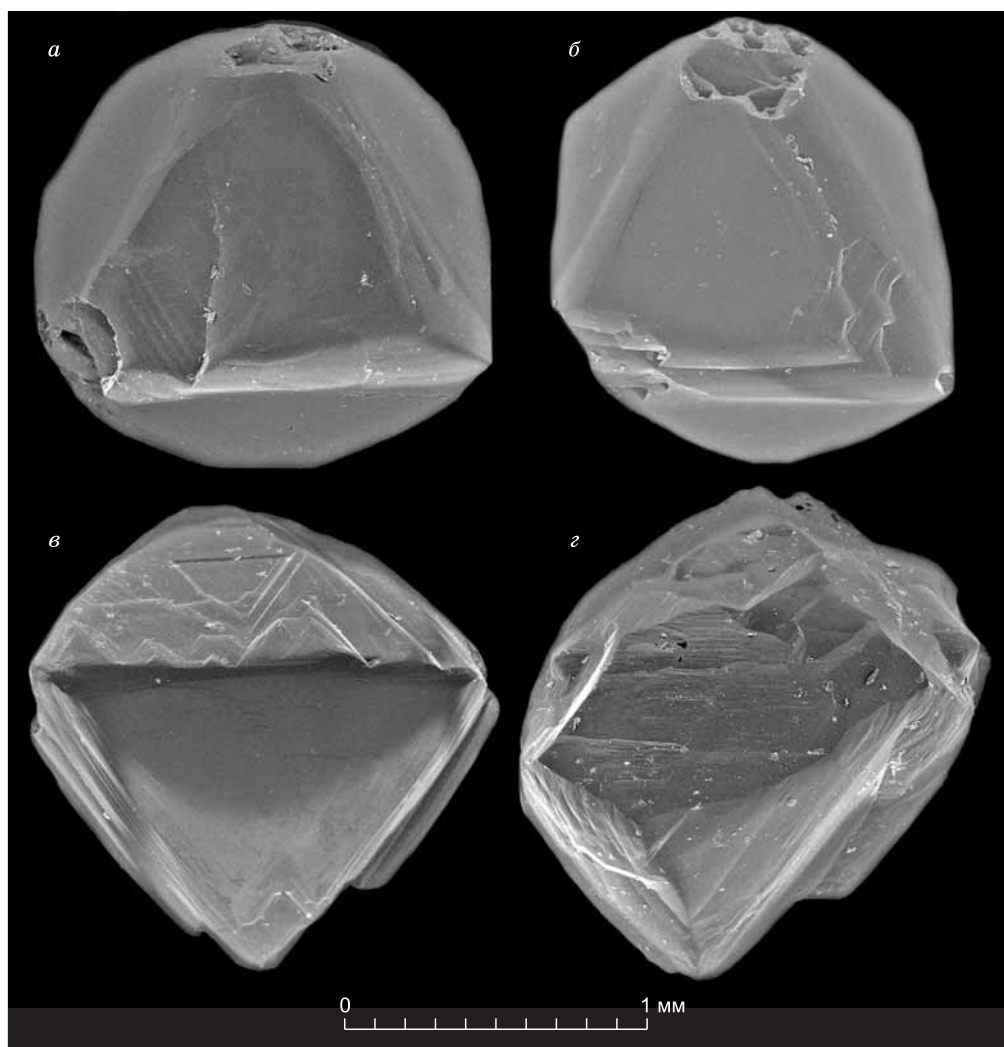


Рис. 2. Морфологические особенности природных алмазов с облакоподобными микровключениями.

a — обр. MS-1, *б* — обр. MS-3, *в* — обр. MS-7, *г* — обр. MS-5.

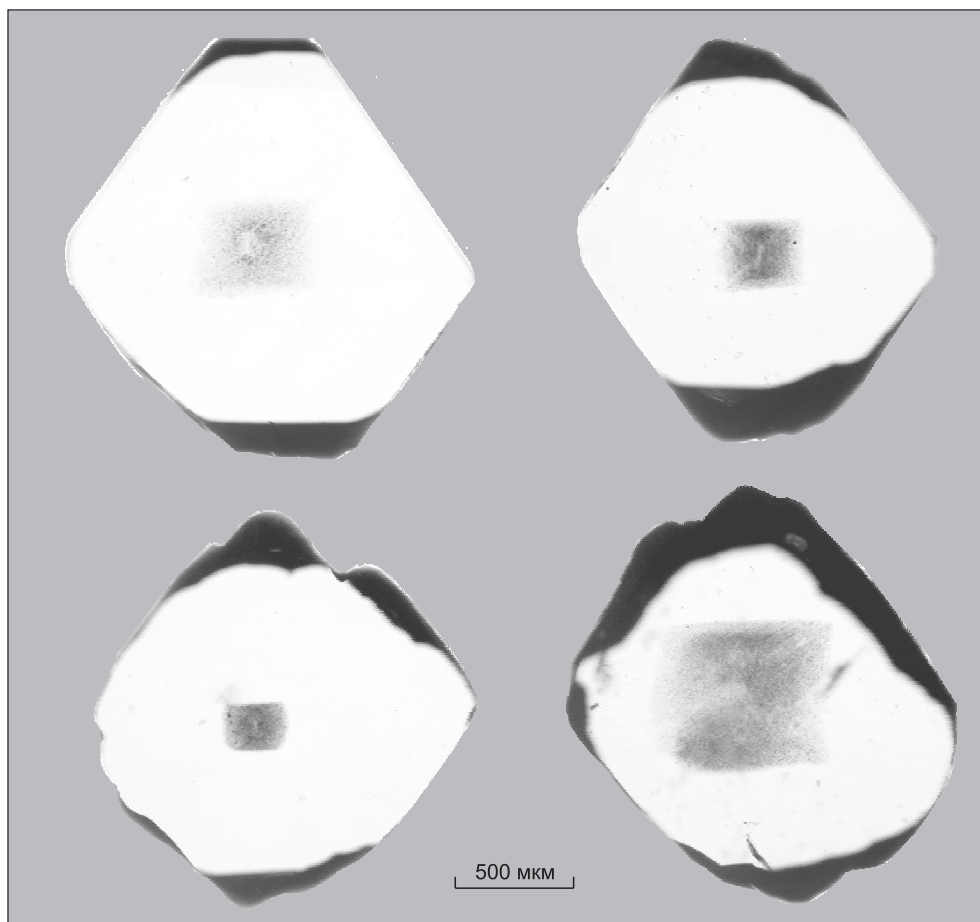


Рис. 3. Микрофотографии плоскопараллельных пластинок, изготовленных из изученных алмазов.

В общем, среди изученных алмазов преобладают высокоазотные с содержанием примеси в различных зонах роста 500—700 ppm, тогда как значения ниже 300 ppm зафиксированы только для трех образцов (MS-5, MS-9, периферийная зона обр. MS-2). В пределах всей выборки определенной зависимости между общим содержанием азота и его долей в высокоагрегированной В-форме не наблюдается, что, вероятно, указывает на присутствие в исследованных кристаллах алмаза нескольких генераций.

Распределение азота в пределах индивидуальных кристаллов не обнаруживает единой закономерности, однако позволяет выделить несколько основных тенденций. В кристаллах алмаза с наименьшим содержанием азота (ниже 300 ppm) его содержание непрерывно уменьшается от центра кубического ядра к краю внешней октаэдрической зоны (от 330 до 160 ppm для алмаза MS-5, от 220 до 180 ppm для алмаза MS-9). Схожее распределение характерно также для высокоазотного алмаза MS-2, для которого наблюдается постепенное уменьшение содержания азота в кубическом ядре, однако на границе кубоид—октаэдр происходит резкое падение концентрации примеси до 40 ppm. Низкое содержание азота для данных алмазов сопровождается довольно низкими значениями степени агрегации азота в В1-центрах (не более 9 % в ядрах кристаллов, 1—8 % во внешних зонах) и отсутствием планарных дефектов типа В2 в периферийных октаэдрических зонах (рис. 6, а). Стоит отметить, что оба исследованных малоазотных алмаза характеризуются отсутствием переходной кубооктаэдрической зоны, но различными трендами изменения доли азота в высокоагрегированной В1-форме. В пределах алмаза MS-5 переход от кубического ядра сопровождается незначительным уменьшением значения %В1 (от 9 до 7—8 % в ближайших к ядру октаэдрических зонах), тогда как для обр. MS-9 характерно заметное падение значения данной характеристики (от 8 % практически до нуля) (см. таблицу).

Более сложная картина характерна для высокоазотных алмазов. Кубические ядра в алмазах с высоким содержанием азота зональны. При этом зональность может быть как регрессивной (с уменьшением содержания, к примеру, в обр. MS-2), так и прогрессивной (с ростом содержания азота, MS-6). При переходе от кубоида к кубооктаэдрической переходной или октаэдрической периферийной зоне кон-

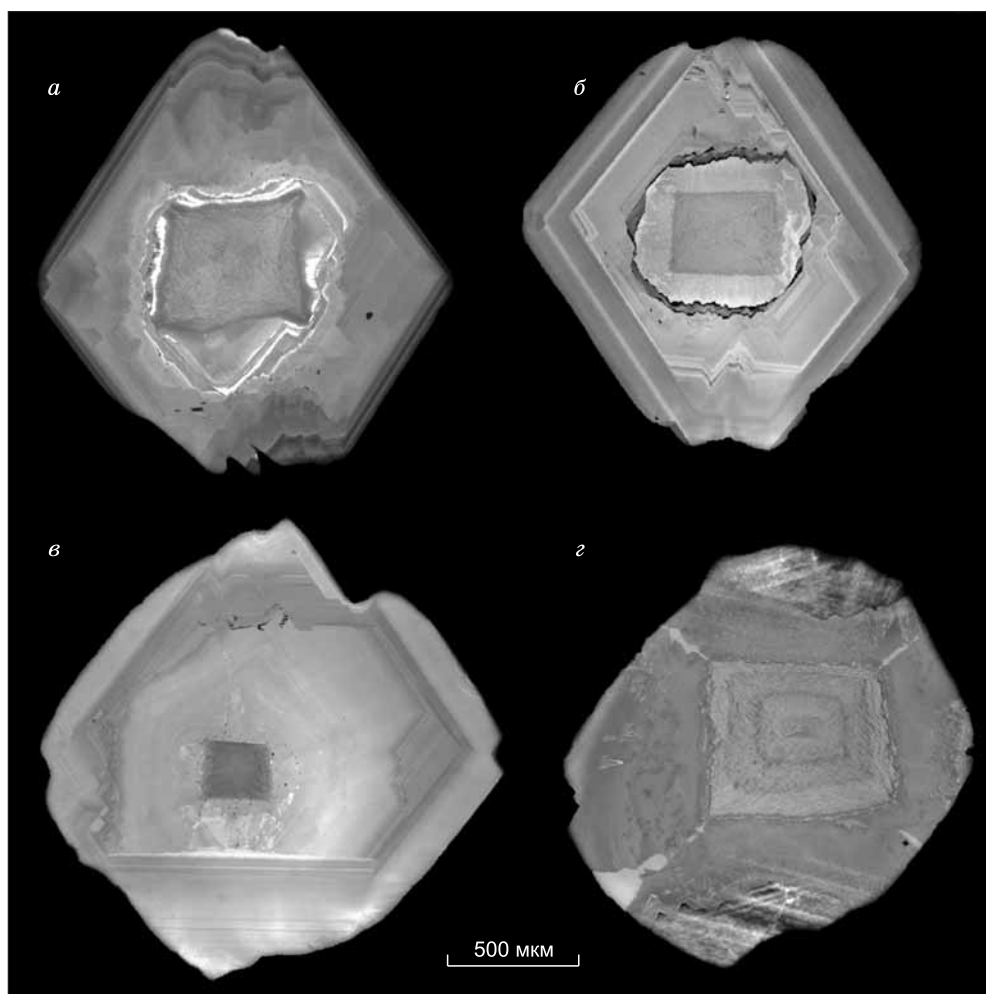


Рис. 4. Внутреннее строение природных алмазов с облакоподобными микровключениями по данным катодолуминесцентной топографии.

a—г — пояснения см. в тексте.

центрация примеси азота падает, после чего во внешней зоне следует постепенный рост с небольшими локальными флуктуациями в некоторых образцах (наиболее четко отмечается для алмазов MS-1, MS-3, MS-8) (см. рис. 6, б). Высокоазотные алмазы характеризуются высокой степенью агрегации азота в кубических ядрах (в большинстве случаев 15—23 % B1), однако распределение данной величины в пределах индивидуальных кристаллов также имеет различный характер. В случае алмазов с четко фиксируемой переходной кубооктаэдрической зоной (алмазы MS-1, MS-6, MS-7) доля B1-центров закономерно падает от центра к краю кристалла. Наряду с этим алмазы MS-3 и MS-8, для которых также наблюдается переограничение с формированием переходной зоны, характеризуются практически постоянной (с флуктуациями менее 2 %) степенью агрегации азота во всем объеме кристалла.

В обеих рассмотренных группах алмазов распределение оптически активного водорода (полосы поглощения на 1405 и 3107 см^{-1}) имеет схожий характер. В пределах кубических ядер коэффициенты поглощения соответствующих полос значительно варьируют между кристаллами (1.6—8.0 см^{-1}), однако всегда заметно выше аналогичных характеристик октаэдрической зоны тех же индивидуальных кристаллов (0—1.7 см^{-1}). От центра к периферии кристалла k_{3107} закономерно уменьшается, резко падая на границе кубоид—октаэдр/кубооктаэдр, обнаруживая слабую корреляцию со степенью агрегации азота в B-центры в пределах кубических ядер. Наряду с этим в пределах внешних зон кристаллов подобной зависимости не наблюдается (рис. 7, а).

Интенсивность полос, соответствующих B2-дефектам (плейтелетс), в изученных кристаллах значительно варьирует (см. рис. 7, б). Заметные концентрации B2-дефектов (интенсивностью более 1 см^{-1}) отмечаются в кубических ядрах кристаллов, имеющих содержание азота более 280 ppm при соответс-

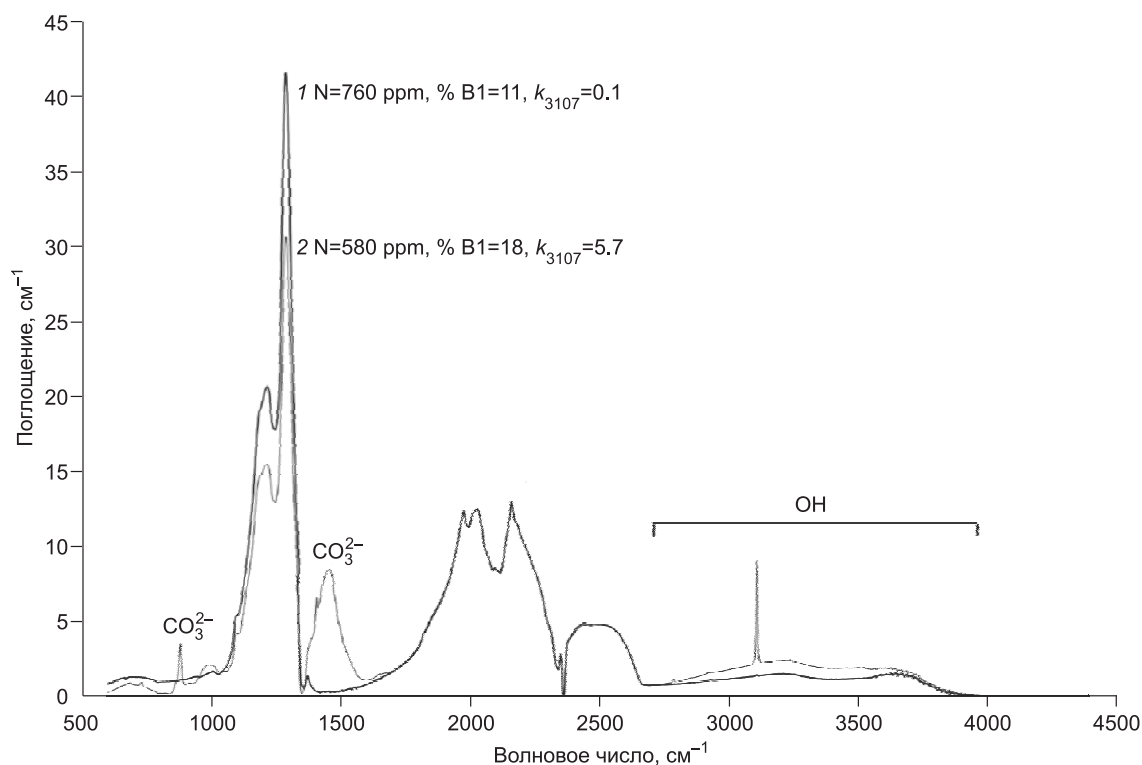


Рис. 5. Спектры ИК-поглощения, полученные во внешней октаэдрической зоне (1) и центральной части (2) обр. MS-1.

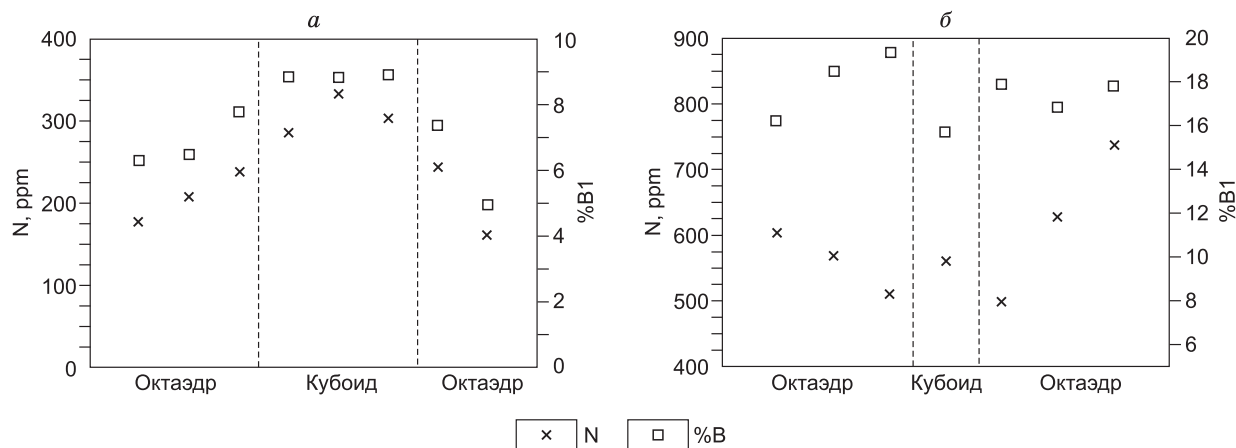


Рис. 6. Характер распределения содержания азота и степени его агрегации в B1-центры для (а) малоазотного и (б) высокоазотного алмазов.

твующей степени агрегации в 9 %. Наряду с этим схожие концентрации B2-дефектов в октаэдрических зонах наблюдаются в кристаллах с $N > 400$ ppm и более 11 % B1. Однако стоит отметить, что диапазон наблюдаемых значений интенсивности k_{B2} кубических ядер (0.3—10.3) значительно шире в сравнении с аналогичной характеристикой для внешних зон кристаллов (0—3.3) при схожих масштабах вариаций %B1 (5—23 против 0—19 %) и существенно меньших вариациях содержания азота (190—640 против 60—980 ppm). Положение максимума полосы поглощения дефекта B2-типа, наряду с ее интегральной интенсивностью являющееся функцией размера плейтелетс [Sumida, Lang, 1988], имеет значительные вариации в отдельных кристаллах. В пределах внешней октаэдрической зоны алмазов наблюдается ступенчатое изменение положения данного максимума в диапазоне 1365—1381 cm^{-1} с воспроизводимым в пределах всей выборки набором промежуточных значений (1367, 1369, 1371, 1373, 1379 cm^{-1}). Вместе с тем для кубических ядер характерно постоянное положение максимума полосы (1394 cm^{-1}) при различной интегральной интенсивности.

Характеристика фотолюминесценции алмазов. При возбуждении лазерами в пределах кристаллов алмаза обнаруживаются неоднородные картины люминесценции, состоящие, как правило, из двух или трех контрастных зон (рис. 8). Наиболее показательными являются картины люминесценции алмазов с переходной кубооктаэдрической зоной, полученные при возбуждении лазером с длиной волны 405 нм (см. рис. 8, *a, в, d*). Здесь наблюдается яркая центральная зона с зеленоватым или голубоватым свечением, четкая переходная зона с сине-фиолетовым свечением и внешние октаэдрические зоны роста с существенно менее слабой синей люминесценцией или без нее. Схожая картина выявлена при возбуждении лазером с длиной волны 532 нм (см. рис. 8, *б, г, e*), однако в данном случае переходная зона люминесцирует в красной области, после чего во внешних зонах свечение отсутствует. Стоит отметить, что в случае применения лазера с длиной волны 450 нм люминесценция в переходной зоне не возбуждается.

Спектры кубического ядра кристаллов с переходной кубооктаэдрической зоной (образцы MS-1, MS-3, MS-8, рис. 9, *a*) характеризуются наличием системы линий N3 (415 нм), S3 (496.7 нм), S1 (система из линий 503 и 510 нм), S2 (бесфононная линия 523.2 нм), 603.8 нм, 612.4 нм, 738.2 (737.5) нм, 750.3 нм, а также интенсивной люминесценцией в красной части спектра и хорошо проявленных линий на 788 и 793 нм. Выявленные дефекты являются распространенными в природных, в том числе кубооктаэдрических алмазах типа IaAB, причем интенсивность свечения некоторых из них (603.8, 788, 793 нм) обычно коррелирует с интенсивностью систем S2 и S3 [Field 1992; Kurpianov et al., 1999]. Обнаруженные дефекты S2 (523.2 нм), S3 (496.7 нм) и 793 нм представляют собой никель-азотные комплексы с ионом никеля в положении дивакансии и 3, 2 и 4 атомами азота в первой координационной сфере соответственно являются аналогами парамагнитных центров NE3, NE1 и NE8 и характерны для алмазов кубического габитуса и секторов роста кубоида [Бокий и др., 1986; Welbourn et al., 1989; Lang et al., 2004]. Дефект S1, по данным В.А. Надолинного с соавторами, представляет собой азот-титановый комплекс с одним атомом азота [Nadolinnny et al., 2009]. К азотным, вероятно, стоит относить дефект с характерной полосой на 738 нм, наблюдаемый в азотсодержащих синтетических алмазах, выращенных в присутствии примеси Si и Ni [Kiflawi et al., 1997]. Дефекты с бесфононными линиями на 603.8, 701 и 788 нм наряду с дефектами NE-семейства ранее также отмечались как характерные для секторов роста кубоида в природных зонально-секториальных алмазах [Плотникова и др., 1980; Zaitsev, 2001].

Более сложная картина наблюдается для кристаллов алмаза с резкой границей между ядром и октаэдрической периферией (см. рис. 9, *б*). Ядро обр. MS-5 характеризуется схожим с вышеописанным характером спектра, но при этом ограниченным набором основных линий (N3, S3, NE3, 788 нм, NE8) и их интенсивностью. В образцах MS-2, MS-7 и MS-9 ядра сильно люминесцируют в зеленой и желтой части спектра, при этом в диапазоне 540—770 нм наблюдается широкая бесструктурная полоса со слабо различимой линией 523.2 нм и линией дефекта NE8. Подобная же полоса в совокупности с бесфононной линией на 523 нм наблюдается и для алмаза MS-5, однако характеризуется существенно более низкой интенсивностью. Оба указанных алмаза с сильно люминесцирующим ядром характеризуются наличием узкой линии 503.2 нм (дефект радиационного происхождения N3 [Бокий и др., 1986; Zaitsev, 2001]), однако при этом для алмаза MS-7 слабо различимы линии системы N3, а также отдельные линии 788 нм и NE8, что не характерно для алмаза MS-2 (см. рис. 9, *б*).

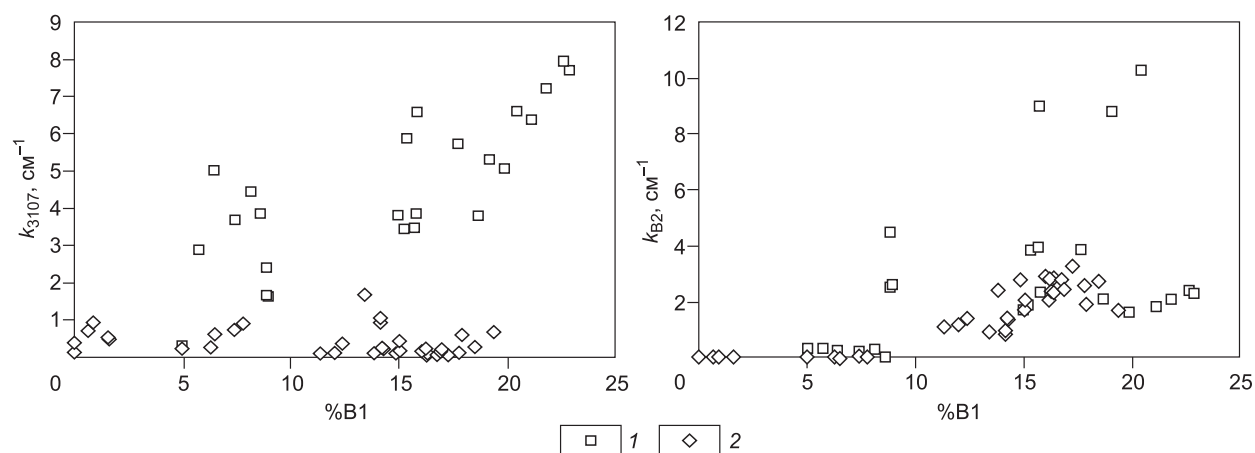


Рис. 7. Соотношение между главными дефектно-примесными характеристиками в исследованных алмазах.

k_{3107} — интенсивность поглощения водородсодержащего дефекта, k_{B2} — коэффициент поглощения B2-дефекта, %B1 — степень агрегации азота в V1-центры. 1 — кубическое ядро, 2 — октаэдрическая зона.

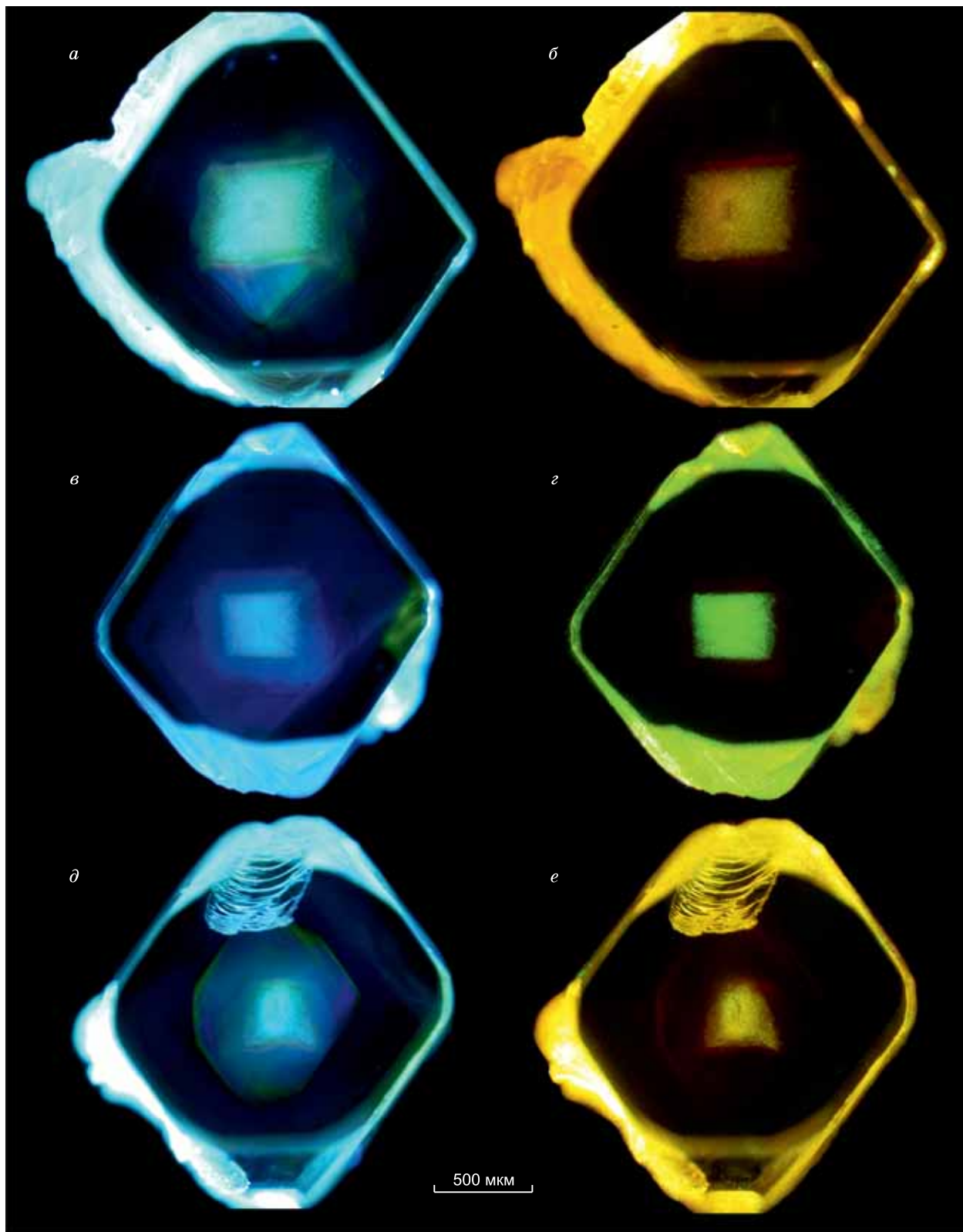


Рис. 8. Пространственное распределение фотолюминесценции в природных алмазах с облакоподобными микровключениями (образцы MS-1, MS-3 и MS-8).

Картинки получены при возбуждении лазерами с длиной волны 405 и 532 нм. *a—e* — пояснения см. в тексте.

Рис. 9. Начало.

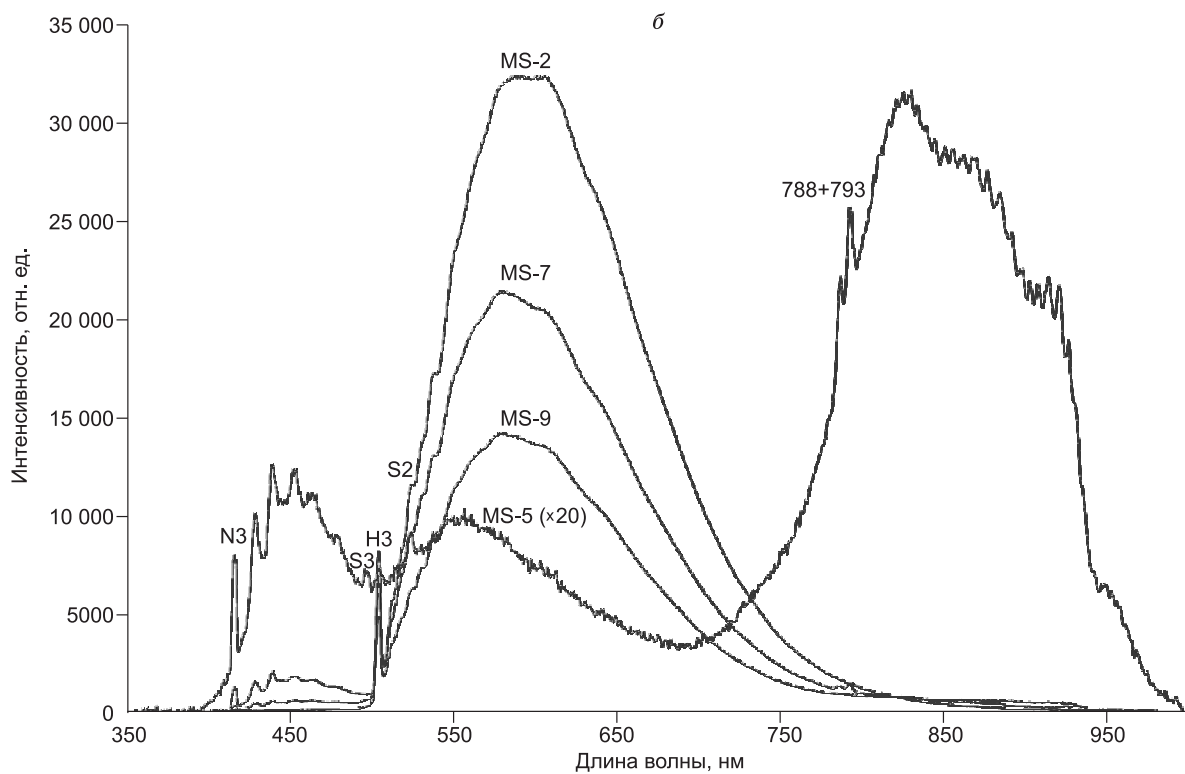
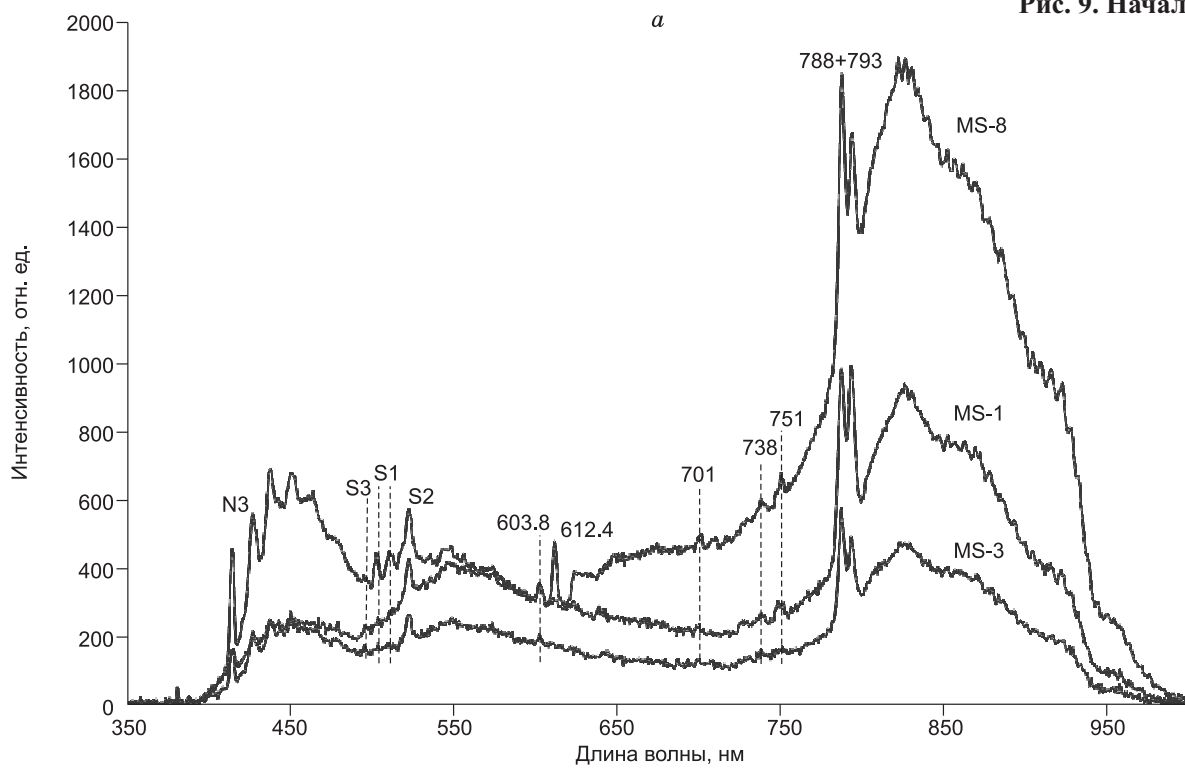
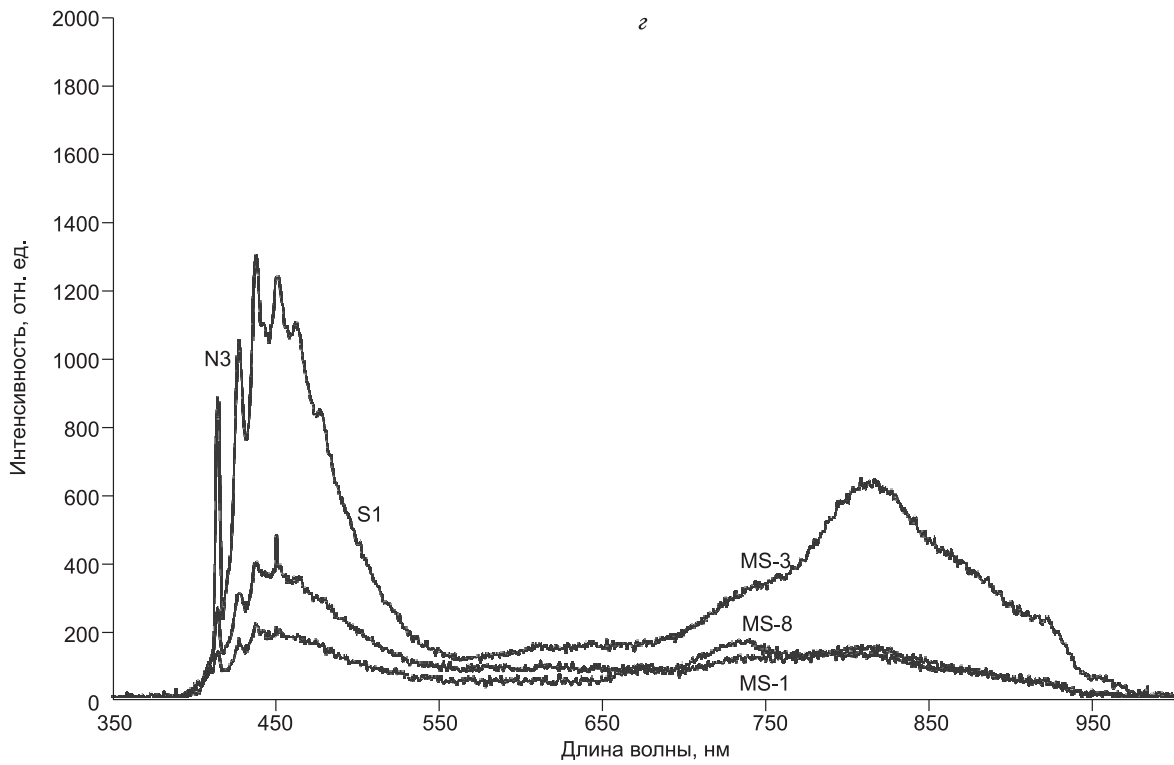
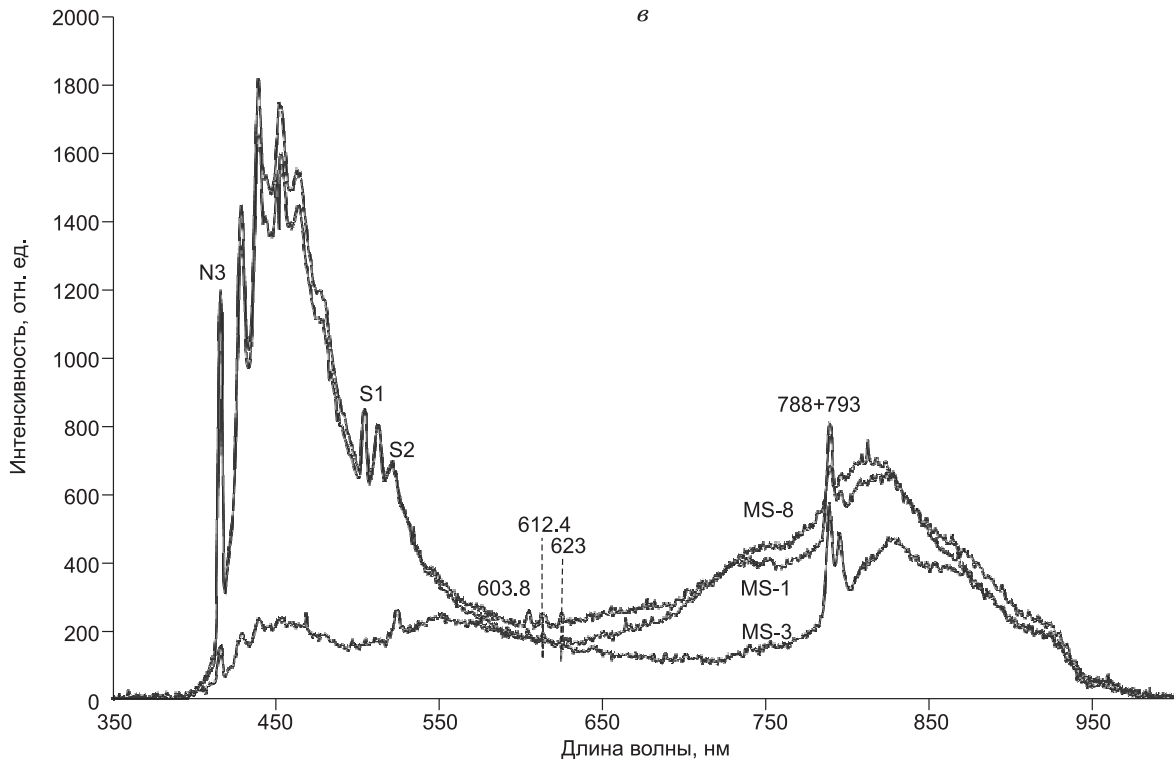


Рис. 9. Продолжение



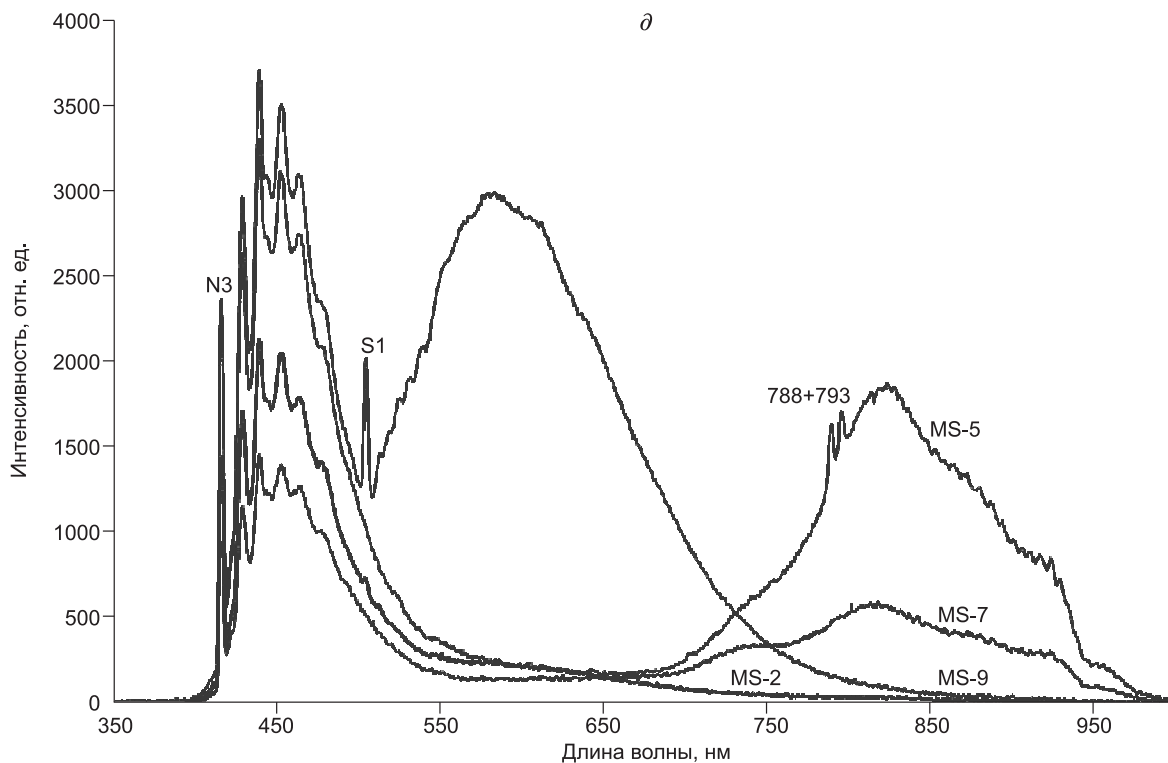


Рис. 9. Характерные спектры фотолюминесценции для различных генетических зон изученных алмазов:

a — кубических центральных зон алмазов с переходной зоной, *б* — кубических центральных зон алмазов с резким переходом кубоид—октаэдр, *в* — переходной кубооктаэдрической зоны, *г* — внешней зоны алмазов с переходной зоной, *д* — внешней зоны алмазов с резким переходом кубоид—октаэдр.

При переходе от кубического ядра к промежуточной кубооктаэдрической зоне в кристаллах первого типа спектр люминесценции характеризуется существенно более высокой интенсивностью в синей области, в том числе линий систем N3 и S1 (см. рис. 9, *в*). Голубая люминесценция, соответствующая данной зоне, является характерной чертой природных алмазов типа Ia [Винс, 1988], большинство из которых содержат дефекты типа N3. Помимо указанных линий для переходной зоны характерно присутствие в значительной степени слабопроявленных в сравнении с кубическим ядром центров NE3, 603.8 нм, 612.4 нм, 788 нм и NE8. Отличительной чертой данной зоны для ряда кристаллов является наличие линии поглощения на 623 нм, наблюдаемой наряду с центром NE8 в никель- и азотсодержащих алмазах [Kurpiyanov et al., 1999].

Периферийные октаэдрические зоны кристаллов алмаза обоих типов при возбуждении лазером с длиной волны 375 нм либо слабо люминесцируют, либо не проявляют свечения. Спектры таких зон характеризуются присутствием системы N3, для некоторых кристаллов — слабопроявленных линий дефектов S1, 788 нм и NE8 (см. рис. 9, *г*, *д*).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кристалломорфологическое разнообразие природных алмазов из кимберлитовых месторождений, равно как и многообразие их дефектно-примесных и изотопных характеристик, в настоящее время определило существенный интерес к алмазам смешанной и переходной формы роста в связи с проблемой их кристаллогенезиса [Zedgenizov, Harte, 2004; Rondeau et al., 2004, 2007; Zedgenizov et al., 2006; Lang, 2007; Logvinova et al., 2008; Скузоватов и др., 2011, 2012; Howell et al., 2013]. Исследование алмазов с облакоподобными микровключениями из других кимберлитовых трубок Сибирской платформы свидетельствует о возможной значительной роли величины пересыщения в процессе переогранения природных алмазов, тогда как сам процесс роста подобных алмазов при этом представлялся непрерывным и основанным на зарастании кривогранных поверхностей кубоида октаэдрическими гранями и их конечном выклинивании [Zedgenizov et al., 2006; Скузоватов и др., 2011].

Дискуссионным остается вопрос о характере влияния примесей, в том числе примеси азота, на кристалломорфологию растущего алмаза. В пределах большинства изученных алмазов постепенное снижение содержания примеси азота с момента начала кристаллизации кубического ядра в сторону октаэдрической периферии может быть результатом постепенного обеднения алмазогенерирующей среды азотом при фракционировании в закрытой системе при условии совместимого поведения примеси. Совместимое поведение азота предполагается по данным исследований алмазов из мантийных ксенолитов и моделирования вариаций содержания азота в алмазах, содержащих минеральные включения [Thomassot et al., 2007; Stachel et al., 2009]. Наряду с этим, в свете недавних экспериментальных работ прогрессивное изменение морфологии от кубической к октаэдрической с уменьшением содержания азота в растущем алмазе может происходить при снижении фугитивности кислорода [Palyanov et al., 2013b], а при неизменной концентрации примеси в среде кристаллизации — за счет роста температуры [Palyanov et al., 2013a], к примеру, путем восстановления углерода из карбонатного или карбонатно-силикатного расплава при его взаимодействии с перидотитами субконтинентальной литосферы. В пользу сценария, предполагающего подобное взаимодействие, свидетельствует как присутствие в изученных алмазах ряда никельсодержащих центров люминесценции, так и преимущественно карбонатный состав микровключений в кубических центральных частях ранее описанных алмазов схожего строения из тр. Интернациональная наряду с трендом эволюции их изотопного состава углерода, указывающим на окисленный характер материнской среды [Zedgenizov et al., 2006; Скузоватов и др., 2011; Рагозин и др., 2014]. Наблюдаемые флуктуации содержания азота во внешней октаэдрической зоне малоазотных алмазов при этом могут быть обусловлены небольшим колебанием температуры и/или фугитивности кислорода в процессе роста при продолжающемся обеднении материнской среды азотом. Для высокоазотных алмазов (> 300 ppm) характерен существенный рост содержания азота в периферийной зоне при отсутствии изменения или уменьшения степени его агрегации в В1-центры. Данный факт может подразумевать как рост в закрытой системе при растущей величине пересыщения (к примеру, при снижении температуры), так и привнос новых порций флюида/расплава (в открытой системе), при этом существенных различий в других параметрах кристаллизации может не наблюдаться. Тем не менее полученные данные нельзя интерпретировать однозначно ввиду возможного изменения скорости роста и сопряженного с ним изменения содержания данной примеси.

В соответствии с моделью, предложенной Д. Хауэллом с соавторами, существенную роль в устойчивости поверхности кубоида может играть примесь водорода, а процесс переограничения возможен в случае уменьшения содержания примеси водорода в среде кристаллизации, что согласуется с полученными данными о характере распределения в кристаллах активного в ИК-области водорода (3107 и 1405 см⁻¹) [Howell et al., 2013]. Поглощение соответствующих полос наиболее интенсивно в насыщенных микровключениями кубических ядрах, что позволяет предполагать присутствие водородсодержащих дефектов на поверхностях микровключений или дисковидно-трещинных дефектов, распространенных в кубоидах и секторах роста кубоида в секториальных алмазах и, по данным применения рамановской спектроскопии, представляющих собой графит [Rondeau et al., 2004; Howell et al., 2013]. Предполагается, что процесс внутренней графитизации на микровключениях в природном алмазе может происходить по механизму каталитической графитизации [Нечаев, Хохряков, 2013]. Низкое содержание N в кубических центральных частях изученных алмазов (190 — 600 ppm) позволяет следовать данной модели.

Картины внутреннего строения изученных алмазов с облакоподобными микровключениями свидетельствуют о возможности, по крайней мере, двух сценариев роста подобных алмазов: непрерывного с формированием переходной кубооктаэдрической зоны (без существенных перерывов и эпизодов растворения после окончания роста кубического алмаза) и полистадийного, включающего как минимум два эпизода роста с перерывом и возможным растворением на их временной границе. Для первых характерно постепенное снижение степени агрегации азота в В1-центры в направлении периферии кристалла или согласующиеся величины %В1 во всех наблюдаемых генетических зонах при довольно высоких значениях %В1 в ядре (15 — 23 %), тогда как вторые характеризуются резким падением %В1 на границе куб/октаэдр при сравнительно малых значениях степени агрегации и близкой к нулю интенсивности В2-дефектов в кубических ядрах (5 — 10 %). Наиболее типичные для природных алмазов никельсодержащие дефекты возникают в процессе высокотемпературного отжига (выше 1650 °С), а при дальнейшем отжиге (выше 1900 °С) интенсивность свечения данных дефектов растет [Yelissev et al., 2003]. В исследованных алмазах никель-азотные дефекты S3, NE3 и NE8 выявлены в центральных кубических зонах, что позволяет констатировать факт возможности кристаллизации и нахождения в мантийных условиях кубоидов при высоких температурах [Скузоватов и др., 2011]. Учитывая различную интенсивность люминесценции данных дефектов в ядрах индивидуальных кристаллов при схожей степени агрегации азота в В1-центры, можно предполагать различные времена/температуры отжига кубоидов. В соответствии с экспериментальными данными, интенсивная люминесценция ядер кристаллов второго типа при отсутствии люминесценции от никель-азотных дефектов, вероятно, не может быть обусловле-

на высокотемпературным отжигом. Характер посткристаллизационной трансформации (деградации) серии дефектов, наблюдаемых в ядрах кристаллов второго типа (с резким переходом кубоида в октаэдр) нуждается в дополнительном изучении. Исключением в выбранной популяции является обр. MS-5, в котором не наблюдается переходной зоны, кубическое ядро имеет сравнительно низкое значение %B1, снижающееся к периферии кристалла, и схожий с описанным выше набор дополнительных дефектов, но при этом не несет признаков растворения. В то же время характеристики спектров люминесценции октаэдрической зоны кристаллов двух типов идентичны. Характерный для ядер кристаллов первого типа набор дефектов (N3, S1, 523.2, 603.8, 612.4, 788 нм и NE8) во многом сохраняется в промежуточной зоне с заметным уменьшением интенсивности свечения в красной части спектра и повышением интенсивности системы N3, ответственной за голубое свечение [Woods, 1986]. Наблюдаемые в промежуточной зоне кристаллов дефекты семейства NE (523.2 нм, NE8) и их отсутствие во внешних зонах алмазов могут свидетельствовать о существенном падении температуры к моменту начала послыоного роста. Необходимо отметить, что основная движущая сила процесса переогранения при этом, вероятно, была различной — смена механизма роста под влиянием изменения концентрации примесей и/или величины пересыщения среды по углероду в случае кристаллов, демонстрирующих непрерывное изменение морфологии, и регенерация атомно-шероховатой поверхности кубоида в случае кристаллов с явными признаками растворения кубической центральной части.

Таким образом, изученные нами алмазы с облакоподобными микровключениями из кимберлитовой тр. Мир несут признаки нескольких событий в процессе их образования: 1) кристаллизация алмазов кубического габитуса и их пребывание в различных мантийных условиях (при различных температурах и/или в течение различного времени), 2) рост кубооктаэдрической переходной зоны на одних кубических кристаллах и/или их посткристаллизационное изменение (в том числе, вероятно, растворение), 3) рост октаэдрической периферии кристаллов.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты 12-05-33035, 13-05-00628 и 14-05-31124) и Минобрнауки РФ (проект № 14.B25.31.0032).

ЛИТЕРАТУРА

Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Клюев Ю.А., Налетов А.М., Непша В.И. Природные и синтетические алмазы. М., Наука, 1986, 220 с.

Винс В.Г., Елисеев А.П., Малооголовец В.Г. Оптическая спектроскопия синтетических алмазов, облученных нейтронами // *Сверхтвердые материалы*, 1988, № 2, с. 18—23.

Дэвис Г.Д., Соболев Н.В., Харькив А.Д. Новые данные о возрасте кимберлитов Якутии, полученные уран-свинцовым методом по цирконам // *Докл. АН СССР*, 1980, т. 254, № 1, с. 175—179.

Нечаев Д.В., Хохряков А.Ф. Образование эпигенетических включений графита в кристаллах алмаза: экспериментальные данные // *Геология и геофизика*, 2013, т. 54(4), с. 523—532.

Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. М., Наука, 1984, 254 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.

Плотникова С.П., Клюев Ю.А., Парфианович К.А. Длинноволновая фотолюминесценция природных алмазов // *Минерал. журн.*, 1980, т. 2, № 4, с. 75—80.

Рагозин А.Л., Каримова А.А., Литасов К.Д., Зедгенизов Д.А., Шацкий В.С. Содержание воды в минералах мантийных ксенолитов из кимберлитов трубки Удачная (Якутия) // *Геология и геофизика*, 2014, т. 55 (4), с. 549—567.

Скузоватов С.Ю., Зедгенизов Д.А., Шацкий В.С., Рагозин А.Л., Купер К.Э. Особенности состава облакоподобных микровключений в октаэдрических алмазах из кимберлитовой трубки Интернациональная // *Геология и геофизика*, 2011, т. 52 (1), с. 107—121.

Скузоватов С.Ю., Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Шацкий В.С. Состав среды кристаллизации алмазов в «оболочке» из кимберлитовой трубки Сытыканская (Якутия) // *Геология и геофизика*, 2012, т. 53 (11), с. 1556—1571.

Соболев Е.В., Лисойван В.И. Азотные центры и рост кристаллов природного алмаза // *Проблемы петрологии земной коры и верхней мантии*. Новосибирск, Наука, 1978, с. 245—255.

Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Кузнецов В.А., Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н. Современная кристаллография. М., Наука, 1980, т. 3, 401 с.

Шацкий В.С., Рылов Г.М., Ефимова Э.С., К. де Корте, Соболев Н.В. Морфология и реальная структура микроалмазов из метаморфических пород Кокчетавского массива, кимберлитов и аллювиальных россыпей // *Геология и геофизика*, 1998, т. 39 (7), с. 942—955.

Bebout G.E. The impact of subduction-zone metamorphism on mantle-ocean chemical cycling // *Chem. Geol.*, 1995, v. 126, p. 191—218.

- Berger S.D., Pennycook S.J.** Detection of nitrogen at {100} platelets in diamond // *Nature*, 1982, v. 298, p. 635—637.
- Boyd S.R., Kiflawi I., Woods G.S.** The relationship between infrared absorption and the A defect concentration in diamond // *Phil. Mag. B.*, 1994, v. 69, p. 1149—1153.
- Cartigny P., Harris J.W., Javoy M.** Diamond genesis, mantle fractionation and mantle nitrogen content: a study of $\delta^{13}\text{C}$ -N concentrations in diamonds // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2001a, v. 185, p. 85—98.
- Cartigny P., de Corte K., Shatsky V.S., Ader M., de Paepe P., Sobolev N.V., Javoy M.** The origin and formation of metamorphic microdiamonds from the Kokchetav massif, Kazakhstan: a nitrogen and carbon isotopic study // *Chem. Geol.*, 2001b, v. 176, p. 265—281.
- Chrenko R.M., Tuft R.E., Strong H.M.** Transformation of the state of nitrogen in diamond // *Nature*, 1977, v. 270, p. 141—144.
- Cowley J.M., Osman A., Humble P.** Nanodiffraction from platelet defects in diamond // *Ultramicroscopy*, 1984, v. 15, p. 311—318.
- Davies G.** Aggregation of nitrogen in diamond // *Nature*, 1970, v. 228, p. 758.
- Deines P., Harris J.W., Gurney J.J.** Carbon isotopic composition, nitrogen content and inclusion composition of diamonds from the Roberts Victor kimberlite, South Africa — Evidence for ^{13}C depletion in the mantle // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1987, v. 51(5), p. 1227—1243.
- Dyer H.B., Raal F.A., du Preez L., Loubser J.H.N.** Optical absorption features associated with paramagnetic nitrogen in diamond // *Philos. Mag.*, 1965, v. 11, p. 763—774.
- Evans T., Qi Z.** The kinetics of the aggregation of nitrogen atoms in diamond // *Proc. R. Soc. London*, 1982, A281, p. 159—182.
- Evans T., Davey S.T., Robertson S.H.** Photoluminescence studies of sintered diamond compacts // *J. Mat. Sci.*, 1984, v. 19, p. 2405—2414.
- Field J.E.** The properties of natural and synthetic diamond / Ed. J.E. Field. Academic Press, London, 1992, 710 p.
- Howell D., Griffin W.L., Piazzolo S., Say J.M., Stern R.A., Stachel T., Nasdala L., Rabeau J.R., Pearson N.J., O'Reilly S.Y.** A spectroscopic and carbon-isotope study of mixed-habit diamonds: Impurity characteristics and growth environment // *Amer. Miner.*, 2013, v. 98, p. 66—77.
- Javoy M., Pineau F., Delorme H.** Carbon and nitrogen isotopes in the mantle // *Chem. Geol.*, 1986, v. 57, p. 41—62.
- Jones R., Briddon P.R., Oeberg S.** First-principles theory of nitrogen aggregates in diamond // *Phil. Mag. Lett.*, 1992, v. 66, p. 67—74.
- Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O.** Fluid and mineral inclusions in cloudy diamonds from Koffifontein, South African // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2004, v. 68, p. 2561—2575.
- Kamiya Y., Lang A.R.** On the structure of coated diamonds // *Philos. Mag.*, 1965, v. 11, p. 347—356.
- Khachatryan G.K., Kaminsky F.V.** 'Equilibrium' and 'nonequilibrium' diamonds from deposits in the East European platform, as revealed by infrared absorption data // *Canad. Miner.*, 2003, v. 41(1), p. 171—184.
- Kiflawi I., Sittas G., Kanda H., Fisher D.** The irradiation and annealing of Si-doped diamond single crystals // *Diamond Relat. Mat.*, 1997, v. 6, p. 146—148.
- Kupriyanov I.N., Gusev V.A., Borzdov Yu.M., Kalinin A.A., Palyanov Yu.N.** Photoluminescence study of annealed nickel- and nitrogen-containing synthetic diamond // *Diamond Relat. Mat.*, 1999, v. 8, p. 1301—1309.
- Lang A.R.** A proposed structure for nitrogen impurity platelets in diamond // *Proc. Phys. Soc. London*, 1964, v. 84, p. 871—876.
- Lang A.R.** Internal structure // The properties of diamond / Ed. J.E. Field. Academic Press, London, 1979, p. 425—469.
- Lang A.R., Yelissev A.P., Pokhilenko N.P., Steeds J.W., Wotherspoon A.** Is dispersed nickel in natural diamonds associated with cuboid growth sectors in diamonds that exhibit a history of mixed-habit growth // *J. Cryst. Growth*, 2004, v. 263, p. 575—589.
- 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.
- Logvinova A., Wirth R., Fedorova E., Sobolev N.** Nanometre-sized mineral and fluid inclusions in cloudy Siberian diamonds: new insights on diamond formation // *Europ. J. Miner.*, 2008, v. 20, p. 317—331.
- Marty B.** Nitrogen content of the mantle inferred from N_2 -Ar correlation in oceanic basalts // *Nature*, 1995, v. 377, p. 326—329.
- Marty B., Dauphas N.** The nitrogen record of crust-mantle interaction and mantle convection from Archean to Present // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2003, v. 206, p. 397—410.
- Moore M., Lang A.R.** On the internal structure of natural diamonds of cubic habit // *Phil. Mag.*, 1972, v. 26, p. 1313—1325.

- Nadolinny V.A., Yelissev A.P., Yuryeva O.P., Feigelson B.N.** EPR study of the transformations in nickel containing centres at heated synthetic diamonds // *Appl. Mag. Res.*, 1997, v. 12 (4), p. 543—554.
- Nadolinny V.A., Shatsky V.S., Sobolev N.V., Twitchen D.J., Yuryeva O.P., Vasilevsky I.A., Lebedev V.N.** Observation and interpretation of paramagnetic defects in Brazilian and Central African carbonados // *Amer. Miner.*, 2003, v. 88, p. 11—17.
- Nadolinny V.A., Yurieva O.P., Shatsky V.S., Rakhmanova M.I., Stepanov A.S., Kupriyanov I.N., Zedgenizov D.A.** New data on the nature of the EPR OK1 and N3 centers in diamond // *Appl. Mag. Res.*, 2009, v. 36, p. 97—108.
- Palyanov Yu.N., Khokhryakov A.F., Borzdov Y.M., Kupriyanov I.N.** Diamond growth and morphology under the influence of impurity adsorption // *Cryst. Growth Des.*, 2013a, v. 13, p. 5411—5419.
- Palyanov Yu.N., Bataleva Yu.V., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Kupriyanov I.N., Reutsky V.N., Sobolev N.V.** Mantle-slab interaction and redox mechanism of diamond formation // *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2013b, v. 110 (51), p. 20408—20413.
- Rondeau B., Fritsch E., Guiraud M., Chalaïn J-P., Notari F.** Three historical ‘asteriated’ hydrogen-rich diamonds: growth history and sector-dependent impurity incorporation // *Diamond Relat. Mater.*, 2004, v. 13, p. 1658—1673.
- Rondeau B., Fritsch E., Moore M., Thomassot E., Sirakian J.F.** On the growth of natural octahedral diamond upon a fibrous core // *J. Cryst. Growth*, 2007, v. 304, p. 287—293.
- Smart K., Chacko T., Stachel T., Muehlenbachs K., Stern R., Heaman L.** Diamond growth from oxidized carbon sources beneath the Northern Slave Craton, Canada: A $\delta^{13}\text{C}$ —N study of eclogite-hosted diamonds from the Jericho kimberlite // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2011, v. 75, p. 6027—6047.
- Spetsius Z.V., Belousova E.A., Griffin W.L., O’Reilly S.Y., Pearson N.J.** Archean sulfide inclusions in Paleozoic zircon megacrysts from the Mir kimberlite, Yakutia: implications for the dating of diamonds // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2002, v. 199, p. 111—126.
- Stachel T., Harris J.W., Muehlenbachs K.** Sources of carbon in inclusion bearing diamonds // *Lithos*, 2009, v. 112S, p. 625—637.
- Sumida N., Lang A.R.** On the measurement of population density and size of platelets in type Ia diamond and its implication for platelets structure models // *Proc. R. Soc. Lond. A.*, 1988, v. 419, p. 235—257.
- Sunagawa I.** Growth and morphology of diamond crystals under stable and metastable conditions // *J. Cryst. Growth*, 1990, v. 99, p. 1156—1161.
- Taylor W.R., Canil D., Milledge H.J.** Kinetics of Ib to IaA nitrogen aggregation in diamonds // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, v. 60 (23), p. 4725—4733.
- Thomassot E., Cartigny P., Harris J.W., Viljoen K.S.** Methane-related diamond crystallization in the Earth’s mantle: stable isotope evidence from a single diamond-bearing xenolith // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, v. 257, p. 362—371.
- Walker J.** Optical absorption and luminescence in diamond // *Rep. Prog. Phys.*, 1979, v. 42, p. 1605—1659.
- Welbourn C.M., Rooney Marie-Line T., Evans D.J.F.** A study of diamonds of cube and cube-related shape from the Jwaneng mine // *J. Cryst. Growth*, 1989, v. 94 (1), p. 229—252.
- Woods G.S.** Platelets and the infrared absorption of type Ia diamonds // *Proc. Royal Soc. London*, 1986, A407, p. 219—238.
- Woods G.S., Collins A.T.** Infrared absorption spectra of hydrogen complex in type I diamonds // *J. Phys. Chem. Solids*, 1983, v. 44, p. 471—475.
- Yelissev A., Kanda H.** Optical centers related to 3d transition metals in diamond // *New Diamond Front. Carbon Technol.*, 2007, v. 17 (3), p. 127—178.
- Yelissev 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.
- Yelissev A., Lawson S., Sildos I., Osvet A., Nadolinny V., Yuryeva O., Feigelson B., Baker J.M., Newton M.** Effect of HPHT annealing on the photoluminescence of synthetic diamonds grown in the Fe—Ni—C system // *Diamond Relat. Mater.*, 2003, v. 12, p. 2147—2168.
- Zaitsev A.M.** Optical properties of diamond: a data handbook. Berlin, Heidelberg, Springer, 2001, 502 p.
- Zedgenizov D.A., Harte B.** Microscale variations of $\delta^{13}\text{C}$ and N content within a natural diamond with mixed-habit growth // *Chem. Geol.*, 2004, v. 205, p. 169—175.
- 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 // *Contr. Miner. Petrol.*, 2006, v. 151, p. 45—57.
- Zhang Y., Zindler A.** Distribution and evolution of carbon and nitrogen in Earth // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1993, v. 117, p. 331—345.