



Научная статья  
УДК 549.211

## Термическая история алмаза кимберлитовых трубок Архангельская и имени А.П.Карпинского-I

Е.А.ВАСИЛЬЕВ<sup>1</sup>✉, Г.Ю.КРИУЛИНА<sup>2</sup>, В.К.ГАРАНИН<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет, Москва, Россия

<sup>3</sup> Минералогический музей имени А.Е.Ферсмана РАН, Москва, Россия

**Как цитировать эту статью:** Васильев Е.А., Криулина Г.Ю., Гаранин В.К. Термическая история алмаза кимберлитовых трубок Архангельская и имени А.П. Карпинского-I // Записки Горного института. 2022. Т. 255. С. 327-336. DOI: 10.31897/PMI.2022.57

**Аннотация.** Приведены результаты изучения и сравнения основных морфологических и структурно-минералогических особенностей 350 кристаллов алмаза из кимберлитовой трубки им. А.П.Карпинского-I и 300 кристаллов трубки Архангельская. Доля кристаллов октаэдрического габитуса совместно с индивидами переходных форм со сноповидной и занозистой штриховкой выше в трубке Архангельская – 15 %, доля кубоидов и тетрагексаэдров выше в трубке им. А.П.Карпинского-I – до 14 %; додекаэдров в трубке Архангельская 60 %, трубке им. А.П.Карпинского-I – 50 %. Показана индикаторная роль активного в поглощении и люминесценции азотно-вакансионного центра N3. Кристаллы с системой поглощения N3 имеют преимущественно октаэдрический габитус или производные от октаэдра формы растворения, их термическая история наиболее сложная. В кристаллах без системы N3 в спектрах поглощения азот находится в форме низкотемпературных дефектов A и C, регистрируются полосы поглощения 3050, 3144, 3154, 3188, 3310 см<sup>-1</sup>, 1388, 1407, 1432, 1456, 1465, 1503, 1551, 1563 см<sup>-1</sup> самых низкотемпературных водородсодержащих дефектов; они регистрируются в спектрах 16 % кристаллов трубки Архангельская и 42 % трубки им. А.П.Карпинского-I. Алмаз изученных месторождений уникален минимальной температурой (длительностью) естественного отжига. По комплексу признаков выделено три популяции кристаллов, отличающихся условиями роста, постростовой и термической историями. Установленные закономерности доказывают многоэтапность образования алмаза месторождений севера Восточно-Европейской платформы и существенные отличия от алмаза Западного Приуралья. Полученные результаты предполагают возможность существования коренных объектов, в которых доминирует алмаз одной из выделенных популяций.

**Ключевые слова:** алмаз; фотолюминесценция; азот; инфракрасная спектроскопия; Архангельская; АП.Карпинского-I; месторождение

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 21-77-20026.

Поступила: 13.04.2022

Принята: 15.06.2022

Онлайн: 26.07.2022

Опубликована: 26.07.2022

**Введение.** На Восточно-Европейской платформе обнаружено два коренных месторождения алмаза – имени М.В.Ломоносова Золотицкого кимберлитового поля и имени В.П.Гриба Кепинского поля (Архангельская область) [1, 2]. Разработка этих месторождений началась только в XXI в., и их алмаз еще недостаточно исследован современными аналитическими методами [3-5]. Кимберлитовые трубки этих месторождений перекрыты отложениями каменноугольного возраста, прорывают отложения верхнего венда. Кимберлитовые тела имеют кратерные части, их денудационный срез незначителен [1, 6]. Перспективные на обнаружение коренных месторождений площади перекрыты поздними отложениями. Вследствие этого на территории не прогнозируются россыпные месторождения, типоморфные особенности алмаза не имеют существенного значения для прямых целей поисковой геологии и изучены недостаточно [2, 3]. Некоторые исследователи предполагают возможность нахождения на севере Восточно-Европейской платформы коренных источников алмазов Урала. В связи с этим изучение типоморфизма алмаза важно как для решения прикладных поисковых задач, так и в контексте фундаментальных исследований алмазообразования, проблем региональной



геологии и минералогии [4]. Изучение алмаза является одним из немногих путей выявления закономерностей глубинных процессов, приведших к появлению кимберлитовых трубок [5, 7, 8].

Алмаз имеет очень стабильную структуру, элементарный химический состав, в нем не происходит постростовая гомогенизация [9-11]. Индикаторы изменения условий роста и постростовых процессов сохраняются в зональности кристаллов алмаза, в том числе после наложения вторичных неоднородностей [12, 13]. Большинство других глубинных минералов, за исключением циркона [14-16], гомогенизируются при длительном естественном отжиге, в них ростовая зональность не выявляется [13, 17, 18]. Изменение условий среды часто изучается по зональности химического состава или микропримесей [19-21], а в алмазе изучается объемное распределение дефектов кристаллической структуры [11, 22-24]. Термическая история алмаза определяется по соотношению концентраций азота в форме основных азотных дефектов  $C$ ,  $A$ ,  $B$  [12, 25]. Эти дефекты включают один  $C(N)$ , два  $A(N_2)$  и четыре  $B(N_4V)$  замещающих атома азота [26]. При естественном отжиге алмаза происходит трансформация [25] основных азотных дефектов кристаллической структуры и комплексов межузельных атомов  $B'$  в ряду  $C(N) \rightarrow A(N_2) \rightarrow B(N_4V) + B'(I_n)$ , где  $V$  – вакансия,  $I$  – межузельный атом углерода,  $N$  – замещающий атом азота.

В ходе трансформации образуются азотно-вакансионные дефекты  $NV$ ,  $H3(N_2V)$ ,  $N3(N_3V)$  и их ионизованные аналоги. На этом этапе происходит и формирование азотно-водородного дефекта  $N3VH$  [27, 28]. Азотно-вакансионные дефекты возникают как промежуточные при трансформации основных дефектов. Для определения термической истории кристаллов алмаза и постростовой эволюции среды можно использовать два подхода. Первый заключается в изучении зональности отдельных кристаллов [11, 29], так как зональность каждого кристалла отражает некоторые этапы онтогенеза. Этот подход предполагает изготовление пластин и поэтому не всегда возможен.

Второй подход заключается в исследовании крупных выборок кристаллов с выделением отдельных популяций алмаза или трендов изменения характеристик [30]. Популяции могут отличаться по термической истории, концентрации примесей, морфологии кристаллов, составу включений. Методическая сложность второго подхода заключается в зональности и секториальности большинства кристаллов. Последовательные ростовые зоны могут отличаться набором примесей и термической историей, а наложение их характеристик существенно осложняет интерпретацию результатов. Реализация второго подхода предполагает необходимость выявления и анализа статистических закономерностей между различными морфологическими и физическими (спектроскопическими) характеристиками. Так, в алмазе промышленной добычи месторождения имени М.В.Ломоносова ранее выявлено три группы кристаллов с различающимися морфологическими и спектроскопическими характеристиками [4]. Дальнейшее изучение морфологии и физических характеристик алмаза этих месторождений важны как для понимания закономерностей алмазообразования в различных регионах, так и для решения задачи поиска погребенных источников, а также для сравнения с алмазом Тимана и Урала.

Кимберлитовые трубки Архангельская и им. А.П.Карпинского-I содержат много желтых кристаллов [3, 30]. Желтая окраска обусловлена дефектами  $C$  или  $N3$ , из которых  $N3$  активны в люминесценции [31]. Дефекты  $C$  и  $N3$  соответствуют различным условиям отжига кристаллов и, соответственно, являются индикаторами их термической истории. Выявление этих дефектов позволяет выделить кристаллы разных этапов алмазообразования. Основной задачей исследования является комплексное неразрушающее изучение кристаллов алмаза трубок Архангельская и им. А.П.Карпинского-I, определение термической истории отдельных популяций алмаза.

**Методология.** Изучены минералогические особенности 350 кристаллов трубки Архангельская и 300 кристаллов трубки им. А.П.Карпинского-I из промышленной добычи 2020 г. Проведено комплексное спектроскопическое исследование 164 кристаллов трубки Архангельская и 152 кристаллов трубки им. А.П.Карпинского-I размером 3-5 мм. Спектры ИК-поглощения регистрировались на спектрометре VERTEX-70 (Bruker, Германия) с микроскопом Hyperion1000 при разрешении  $2\text{ см}^{-1}$ . Общая концентрация азота ( $N_{\text{tot}}$ ) и доля азота в форме дефектов  $B$  ( $N_B$ ) вычислялись по известным коэффициентам пропорциональности [25]. Определялись коэффициенты поглощения полос  $B'$  ( $\alpha_{B'}$ ),  $3107\text{ см}^{-1}$  ( $\alpha_{3107}$ ). Спектры ФЛ при комнатной температуре регистрировались на спектрометре FL-3 (Horiba, Япония) с возбуждением Хе лампой мощностью 450 Вт. Возбуждение ( $\lambda_{\text{EX}}$ ) 350 нм, 450 нм при спектральной ширине щелей монохроматора возбуждения 10 нм,



монокроматора регистрации – 1 нм. При 77 К спектры регистрировались на спектрометре InVia (Renishaw, Великобритания) с возбуждением лазерами  $\lambda_{\text{EX}}$  составило 488 и 787 нм. Спектры поглощения в диапазоне 200-800 нм со спектральной шириной щели 1 нм регистрировались на спектрометре UV-2550 (Shimadzu, Япония) при комнатной температуре. Определялся коэффициент поглощения пика 415 нм относительно линейно аппроксимированной от области линии фона ( $a_{N3}$ ) 450-420 нм. Минимальное определяемое значение коэффициента поглощения в бесфоновой линии  $N3$  составило  $0,01 \text{ см}^{-1}$ ; на окраску система  $N3$  влияет при коэффициенте поглощения более  $0,2 \text{ см}^{-1}$ .

Основная цель изучения морфологии кристаллов заключалась в выявлении ростовой формы для дальнейшего анализа их термической истории: выделялись октаэдры, кубоиды, индивиды смешанного габитуса. Для определения ростовой формы кристаллов с признаками сильного растворения необходимо изготавливать пластины или изучать поверхностную катодолюминесценцию. Как отдельная группа анализировались кристаллы, форма роста которых использованными методами однозначно не выявляется.

**Обсуждение.** Отличительной особенностью алмаза месторождения им. М.В.Ломоносова, по сравнению с хорошо изученным алмазом коренных источников Сибирской платформы [30], является высокое содержание кривогранных додекаэдроидов и тетрагексаэдроидов [3]. Эти различия внешне могут быть очень близки, так как представляют предельную форму растворения как кубоидов, так и октаэдрических кристаллов. Многие из таких кристаллов отличаются объемной желтой и желто-зеленой люминесценцией, по классификации Ю.Л.Орлова [32] их можно отнести ко второй разновидности. Таких кристаллов в трубке Архангельская 13 %, а в трубке им. А.П.Карпинского-I – 25 %. Эти значения относятся к алмазу 2020 г. добычи и полностью соответствуют ранее опубликованным данным [2, 3]. Для многих изученных кристаллов отнесение к разновидностям I или II классификации Ю.Л.Орлова является дискуссионным (табл.1).

Во всей выборке отмечен всего один кристалл разновидности IV классификации Ю.Л.Орлова – из трубки Архангельская. Это обломок неопределенной формы с хорошо выраженной серой, волокнистой тонкой, но непрозрачной оболочкой. Темно-серые и черные индивиды (8 шт.) из пробы трубки Архангельская отнесены к разновидности V условно – по наличию более просвечивающей центральной зоны, что видно на сколе, и более высокой концентрации черных тонкодисперсных включений в периферийной зоне. Люминесценция таких кристаллов визуально очень слабая. В ИК и видимой области поглощение света такими кристаллами превышает детектируемый используемыми спектрометрами диапазон оптической плотности. Типичные по морфологии кристаллы с различной степенью растворения показаны на рис.1. Два верхних ряда представляют морфологический ряд октаэдр – додекаэдроид с ростом степени растворения, нижний – кубоид – тетрагексаэдроид – додекаэдроид.

В исследованной коллекции резко преобладают додекаэдроиды (50-60 %) скрытоламинарные и тонколаминарные, гладкогранные уральского типа и со сноповидной и сноповидно-заноозистой штриховкой. Характерными для месторождения являются кристаллы с контрастной концентрической штриховкой. Интерпретация такой штриховки требует проведения дополнительных исследований, она может отвечать контрастной ростовой зональности или постростовой пластической деформации. Плоскогранные остросереберные октаэдры без



Рис.1. Типичные по морфологии кристаллы кимберлитовых трубок Архангельская и им. А.П.Карпинского-I с различной степенью растворения



следов растворения в трубках им. А.П.Карпинского-I и Архангельская единичны. Доля кристаллов октаэдрического габитуса менее 10 %. Совместно с кристаллами со сноповидной и занозистой штриховкой у ребер октаэдра их доля достигает 15 %. Различные по площади поверхности со сноповидной и занозистой штриховкой формируют типичный облик кристаллов переходных форм. Кристаллы с параллельной штриховкой не встречаются.

Таблица 1

**Минералогическая классификация алмазов Ю.Л.Орлова, частота встречаемости кристаллов по разновидностям и габитусу, %**

Трубка им. А.П.Карпинского-I (300 образцов)										
Цвет	Разновидность I				Разновидности II+III			Разновидность V	Разновидность VII	Сумма по окраске
	Октаэдр	Кристалл комбинационной формы	Додекаэдронд	Бесформенные обломки	Тетрагексаэдронд	Тетрагексаэдронд+куб	Куб			
Бесцветный	0,0	3,2	24,8	2,7	1,0	1,4	1,4	0,0	0,0	34,4
Желтый	2,7	3,7	11,4	0,9	5,1	5,5	0,7	0,0	0,0	30,2
Серо-желтый	1,8	1,4	2,7	1,8	5,0	2,7	0,0	0,0	0,0	15,5
Коричневый	0,7	0,7	7,1	2,3	0,3	1,8	0,3	0,0	0,0	13,2
Желто-коричневый	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Розовый	0,0	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7
Серый	0,3	0,7	2,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	3,5
Темно-серый	0,0	0,3	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	0,0	1,7
Пятна пигментации	0,0	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7
<b>Всего</b>	5,6	9,9	50,3	7,8	5,6	11,4	6,1	1,0	0,0	100,0
Трубка Архангельская (350 образцов)										
Бесцветный	2,4	2,8	22,0	1,2	0,0	0,4	0,0	0,0	1,2	29,9
Желтый	3,9	1,6	8,7	0,8	5,9	3,5	0,4	0,0	0,4	25,2
Серо-желтый	0,0	0,0	2,0	0,0	1,2	0,0	0,0	0,0	0,4	3,9
Коричневый	2,0	0,8	4,7	0,8	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	8,7
Желто-коричневый	0,0	0,4	2,0	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	2,8
Розовый	0,0	0,0	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8
Серый	0,0	1,2	15,7	0,8	0,0	0,0	0,0	2,0	3,9	23,6
Темно-серый	0,0	0,0	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,2	0,0	3,1
Пятна пигментации	0,0	0,0	1,2	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	0,4	2,0
<b>Всего</b>	8,3	6,7	59,1	3,5	7,5	4,3	0,8	3,1	6,3	100,0

По окраске преобладают серые индивиды с многочисленными включениями графита, влияющими на восприятие цвета. Среди чистых цветов доминируют кристаллы с желтым оттенком различной интенсивности. Среди фантазийных цветов преобладает желтый, реже встречаются фиолетовые и розовые кристаллы, не характерные для коренных объектов Сибирской платформы. В трубках месторождения им. М.В.Ломоносова доля кристаллов с коричневой окраской менее 10 %.

Кристаллы октаэдрического габитуса в равных соотношениях бесцветные, желтые и желтые с серо-коричневым нацветом. Среди индивидов комбинационной формы в равной степени распространены бесцветные и желтые, единичные коричневые и серовато-желтые. Додекаэдронды в трубках Архангельская и им. А.П.Карпинского-I составляют большую часть бесцветных кристаллов с высокой степенью прозрачности – 15 %, около 5-7 % приходится на желтые, соломенно-желтые алмазы с различной интенсивностью оттенка и по 5 % на желтые с серой (дымчатой) составляющей в окраске. Тетрагексаэдронды имеют специфическую окраску: желтые с низкой степенью прозрачности, желтые с дымчатой или серо-зеленой составляющей. Их прозрачность





понижена из-за рассеянных тонкодисперсных включений, диагностировать которые неразрушающими методами не удастся [33], однако при просмотре тетрагексаэдров и близких к ним кристаллов можно отметить разную степень насыщенности включениями. Для тетрагексаэдров характерно наличие интенсивной желто-зеленой ФЛ, обычно равномерно распределенной в объеме, но есть образцы, в которых свечение визуально определяется как поверхностное.

При проведении морфологического описания кристаллов для последующего анализа данных спектроскопии важнейшим параметром является выявление доминирующего механизма роста. Существует два основных механизма роста – тангенциальный граней  $\{111\}$  и нормальный рост субпараллельных  $\{100\}$  поверхностей. В первом случае образуются плоскогранные октаэдры, во втором – кубоиды. Иногда встречаются кристаллы смешанного габитуса – с совместным ростом граней  $\{111\}$  и субпараллельных  $\{100\}$  поверхностей. Часто наблюдаются кристаллы, центральная часть которых росла по нормальному механизму, а внешние зоны – по тангенциальному. Различие механизма роста является основой морфологического разнообразия кристаллов и отличий их спектроскопических характеристик. В пирамидах роста  $\langle 100 \rangle$ , сформировавшихся при росте субпараллельных  $\{100\}$  поверхностей, систематически выше  $a_{3017}$  и ниже  $N_{tot}$ , чем в синхронных зонах пирамид  $\langle 111 \rangle$  [22, 23]. Пирамиды  $\langle 100 \rangle$  в кристаллах смешанного габитуса часто содержат субмикронные включения, в которых были диагностированы метан и графит [34].

Базовым параметром, определяющим спектроскопические характеристики кристаллов алмаза, является концентрация примесного азота. От этого параметра, а также термической истории, механизма роста кристалла зависят параметры  $N_{BS}$ ,  $\alpha_{B'}$ ,  $\alpha_{3107}$ . Особенностью изученных выборок является частая встречаемость в спектрах двух систем поглощения, природа которых пока не установлена [4]. Эти системы выявляются в спектрах, если в поглощении нет полосы  $B'$ , нет поглощения  $N3$ . Первая система состоит из узких линий 3050, 3144, 3154, 3188, 3310,5  $\text{см}^{-1}$ , вместе с ними в большинстве случаев регистрируется линия 1363  $\text{см}^{-1}$ . Вторая включает линии 1388, 1407, 1432, 1456, 1465, 1503, 1551, 1563  $\text{см}^{-1}$ . Системы регистрируются в спектрах 14 и 2,5 % кристаллов трубки Архангельская и 14 и 28 % алмазов трубки им. А.П.Карпинского-I. Ранее эти системы были описаны в единичных кристаллах как редкая особенность – самая низкотемпературная форма водородсодержащих дефектов [27]. Вместе с тем, в исследованной коллекции нет кристаллов типа Ib (без дефектов A), или Iab, в которых дефекты C – доминирующая форма азота. В исследованных кристаллах желтого цвета концентрация C-дефектов ниже предела обнаружения методом ИК-спектроскопии. Поглощение дефекта  $N3$  (рис.2, а) выявляется в спектрах 35 % кристаллов трубки им. А.П.Карпинского-I и 47 % трубки Архангельская. Распределение кристаллов по  $a_{N3}$  имеет логнормальный вид (рис.2, б). Полоса  $B'$  присутствует в 78 % спектров кристаллов трубки Архангельская, 62 % трубки им. А.П.Карпинского-I. Она выявляется в спектрах 44 % кристаллов без  $N3$  в поглощении трубки Архангельская и 43 % – трубки им. А.П.Карпинского-I.

Среди изученных кристаллов из трубки им. А.П.Карпинского-I нет безазотных, максимальное значение  $N_{BS}$  – 65 % (рис.3, а). Большинство кристаллов располагаются в диапазоне 600-1400 ppm по  $N_{tot}$ . Расположение кристаллов на диаграмме Тэйлора (параметры  $N_{BS}$ - $N_{tot}$ ) весьма компактно:

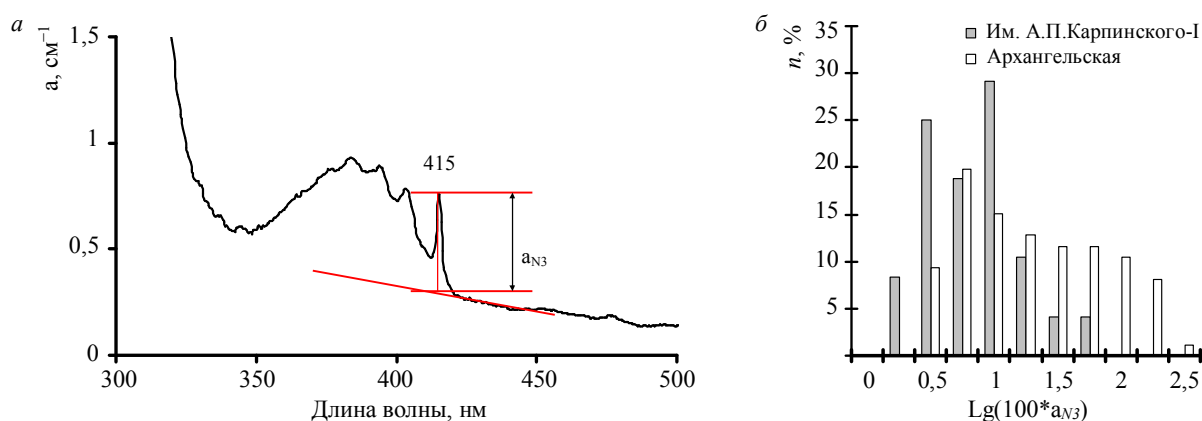


Рис.2. Спектр поглощения кристалла с системой  $N3$  (а) и распределение кристаллов алмаза трубок им. А.П.Карпинского-I и Архангельская (б) по коэффициенту поглощения системы  $N3$  в спектре поглощения

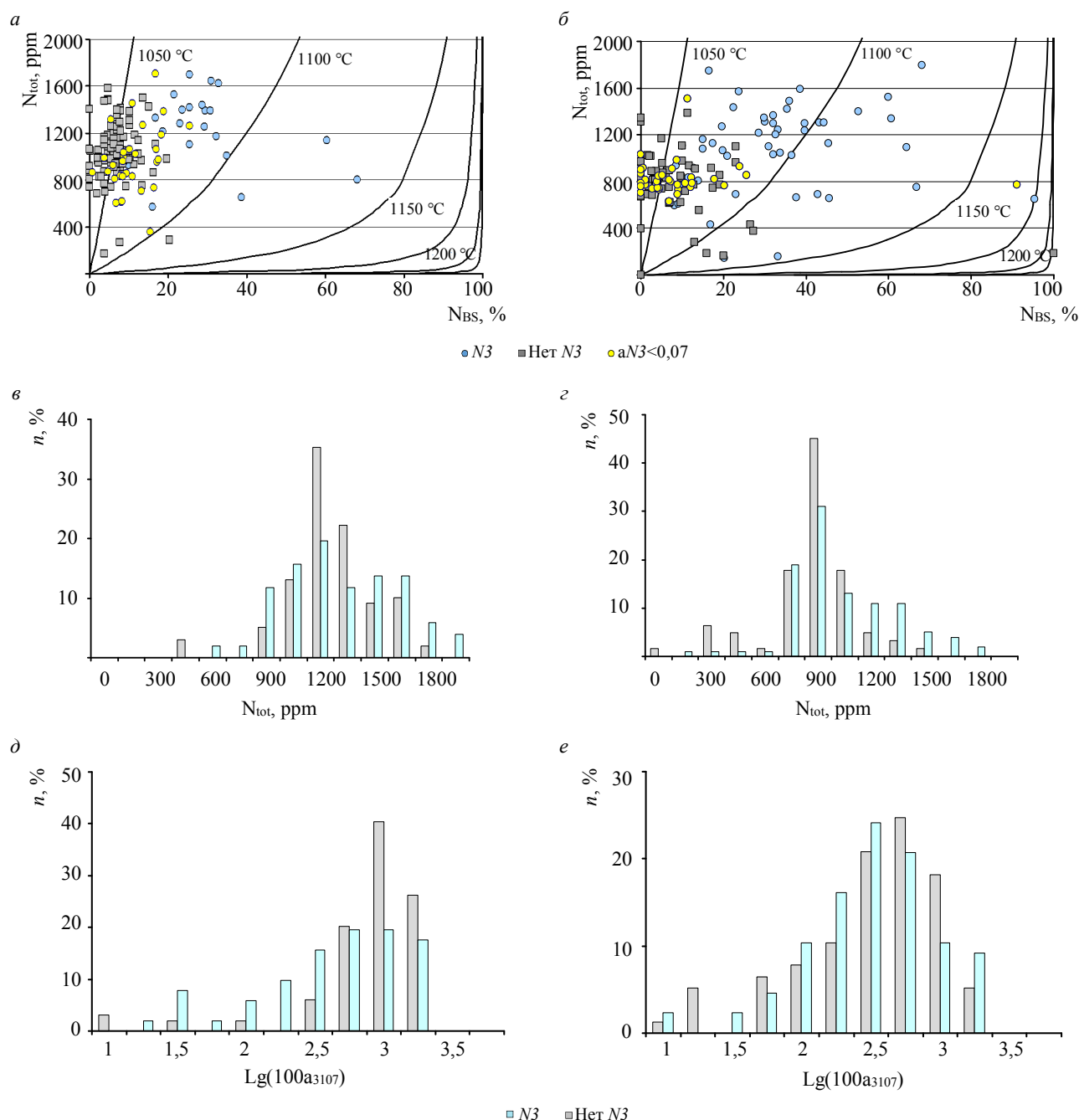


Рис.3. Распределение кристаллов алмаза трубок им. А.П.Карпинского-I (а, в, д) и Архангельская (б, з, е): на диаграмме Тэйлора (а, б), модельное время 3Ga, по общей концентрации азота (в, з), по коэффициенту поглощения полосы  $3107\text{ см}^{-1}$  дефекта  $N_3/IH$  (д, е) с разделением кристаллов по наличию системы  $N3$  в спектре поглощения

более 90 % имеют значение  $N_{BS}$  менее 30 %. Распределение  $N_{tot}$  унимодальное, максимум в диапазоне 1050-1200 ppm.

Среди кристаллов трубки Архангельская один безазотный и один со значением  $N_{BS}$  100 % (рис.3, б). В спектре ФЛ этого кристалла регистрируются линии 536 и 575 нм, характерные для кристаллов типа IaB с признаками пластической деформации. Распределение кристаллов трубки Архангельская по  $N_{tot}$  компактнее (рис.3, в, з), а поле распределения кристаллов на диаграмме Тэйлора шире и по  $N_{BS}$ , и по  $N_{tot}$ , чем трубки им. А.П.Карпинского-I. Распределение  $N_{tot}$  унимодальное, максимум в диапазоне 900-1050 ppm. Кристаллы обеих трубок с системой  $N3$  в спектрах поглощения имеют более высокое значение  $N_{BS}$  и более широкий характер распределения по  $N_{tot}$ . Поля распределения на диаграмме Тэйлора кристаллов с системой  $N3$  и без нее перекрываются,



но выше 20 %  $N_{BS}$  попадают только единичные кристаллы без системы  $N3$ . На частотном распределении по коэффициенту поглощения полосы  $3107\text{ см}^{-1}$  дефекта  $N3/И$  максимум у кристаллов с системой поглощения  $N3$  характеризуется меньшим значением, чем у кристаллов без этого дефекта (рис.3, д, е). Эта закономерность справедлива как для кристаллов трубки Архангельская, так и трубки им. А.П.Карпинского-І. Полученные результаты показывают существенное отличие алмаза этих трубок от алмазоносных объектов Урала [35]. Для алмаза из аллювиальных россыпей западного Приуралья характерно распределение по всей диаграмме Тэйлора, есть и низкоазотные индивиды, много кристаллов с высоким  $N_{BS}$ . Алмаз Рассольнинского месторождения имеет уни-модальное распределение по  $N_{tot}$  около 20-40 %  $N_{BS}$ , в то время как в алмазе исследуемых коллекций основная часть распределения попадает в область 0-20 %.

Все кристаллы октаэдрического габитуса из трубки им. А.П.Карпинского-І имеют систему  $N3$  в спектрах поглощения (рис.4, а). В трубке Архангельская большинство кристаллов октаэдрического габитуса имеют систему  $N3$  в спектрах поглощения, у трех остальных  $N_{tot}$  менее 300 ppm (рис.4, б). Очевидно, концентрация дефектов  $N3$  в этих трех кристаллах ниже предела обнаружения по использованной методике из-за низкого значения  $N_{tot}$ .

Спектры ФЛ большинства кристаллов при комнатной температуре и УФ возбуждении содержат систему  $N3$  или широкую бесструктурную полосу с максимумом около 550 нм ( $S3$ ) (рис.5).

Кристаллы имеют синюю или зеленую ФЛ. Кроме этих полос, регистрируются система  $S2$  с бесфоновой линией 489 нм (плохо выявляется на фоне системы  $S3$ ), группа линий 583 + 605 + 627 нм, линия 787 нм. У кристаллов с системой  $N3$  в спектрах поглощения она проявляется в спектрах ФЛ 98 % кристаллов, и в спектрах 70-80 % доминирует. У кристаллов без системы  $N3$  в поглощении она проявляется в спектрах ФЛ 40-55 % (табл.2). Спектры ФЛ изученных кристаллов намного разнообразнее при температуре 77 К и возбуждении 488 нм. Основные наблюдаемые при этих условиях системы были описаны ранее [3, 4].

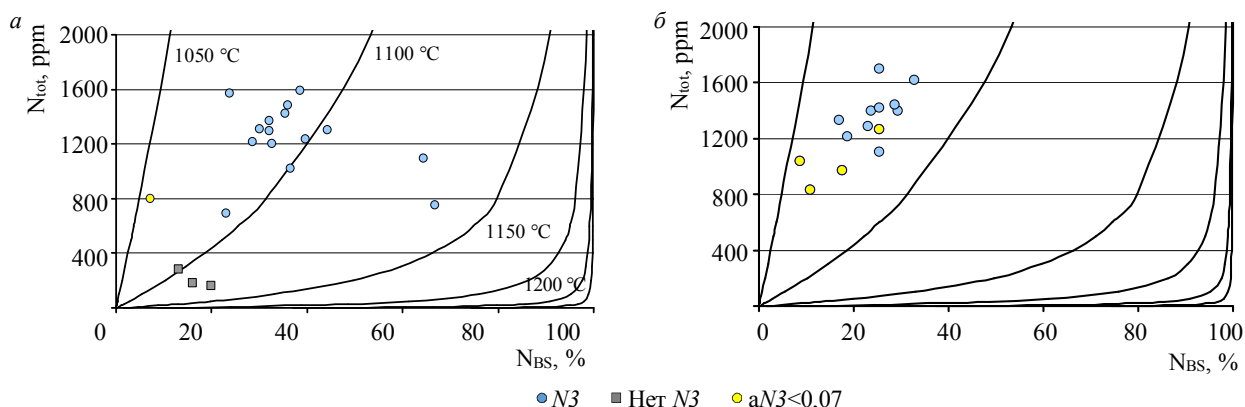


Рис.4. Распределение кристаллов алмаза октаэдрического габитуса трубок и им. А.П.Карпинского-І (а) и Архангельская (б) на диаграмме Тэйлора с разделением кристаллов по наличию системы  $N3$  в спектре поглощения

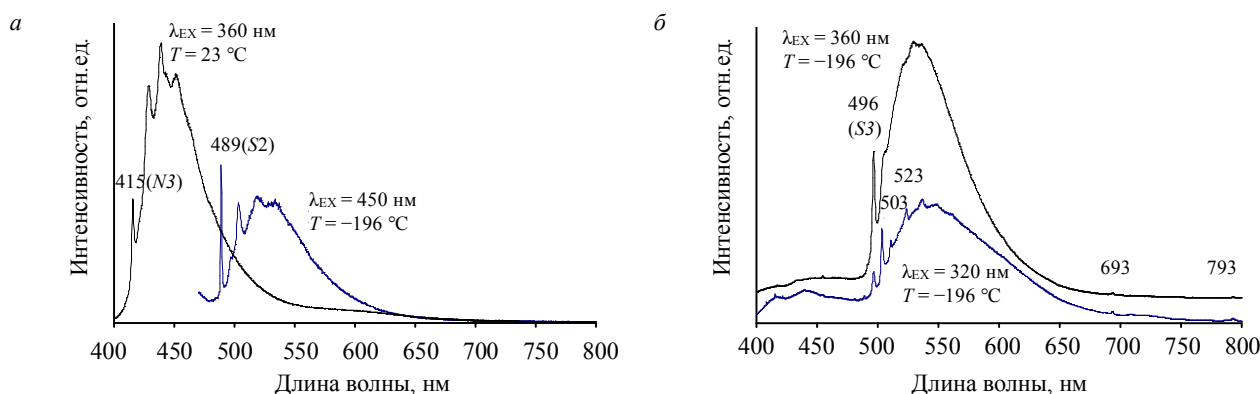


Рис.5. Спектры люминесценции кристаллов с системой  $N3$  и  $S2(489\text{ нм})$  (а),  $S1$  и  $S3$  (б) при 77 К при длине волны возбуждающего света  $\lambda_{EX}$  320, 360, 450 нм



Таблица 2

## Частота встречаемости систем люминесценции в спектрах кристаллов алмаза трубок им. А.П.Карпинского-I и Архангельская

Трубка	Система люминесценции								
	<i>N3</i>	<i>S3</i>	<i>S2</i>	<i>*H3</i>	<i>*693нм</i>	<i>*700/787 нм</i>	<i>*926нм</i>	<i>*933нм</i>	<i>*H2</i>
	Регистрируется / доминирует**, %								
Им. А.П.Карпинского-I									
<i>N3</i> в поглощении	98/67	74/31	64	12	23	58	41	14	2
Нет <i>N3</i> в поглощении	39/5	94/92	45	30	80	93	85	1	3
Архангельская									
<i>N3</i> в поглощении	98/83	51/17	89	15	27	62	35	25	2
Нет <i>N3</i> в поглощении	54/27	76/73	68	34	90	95	62	6	5

\*При 77 К. \*\* При возбуждении 360 нм.

Таким образом, наличие системы *N3* в спектре поглощения статистически связано с другими параметрами: морфологией кристаллов, термической историей, концентрацией азотно-водородного дефекта. Кроме того, дефекты *N3* активны в люминесценции и по спектрам ФЛ могут выявляться в кристаллах без пика 415 нм в спектре поглощения. В спектре ИК-поглощения таких кристаллов может не быть полос поглощения *B* и *B'*, но регистрируется система *N3* в ФЛ. Этот признак является индикатором начала трансформации дефектов стадии *A-B*. В алмазе с высокой концентрацией водорода при начале трансформации азота на стадии *A-B* большая часть дефектов *N3* переходит в дефекты  $N_3/H$ . Вследствие этого в кубоидах и кристаллах смешанного габитуса, содержащих много водорода в микровключениях, *N3* появляются при высокой степени агрегации азота. Этот эффект объясняет доминирование голубой люминесценции октаэдров и производных от них форм растворения. Отсюда следует, что додекаэдровиды с голубой люминесценцией *N3* – это подвергнутые растворению индивиды октаэдрического габитуса.

Проведенное исследование подтверждает связь выявляемых характеристик кристалла алмаза с доминирующим механизмом его роста. Все кристаллы, росшие преимущественно по тангенциальному механизму (октаэдры и октаэдровиды), имеют заметную долю азота в форме дефектов *B*, отличаются наличием системы *N3* в спектре поглощения и люминесценции. Кристаллы, выросшие по нормальному механизму, имеют низкую степень агрегации азота и не содержат дефектов *N3*. Округлые додекаэдровиды как предельная форма растворения [36] могут быть производными как октаэдрических кристаллов, так и кубоидов или индивидов смешанного габитуса. Однако индивиды смешанного габитуса чаще всего при растворении трансформируются в тетрагексаэдровиды с реликтами поверхностей кубоида. В монографии [1] приводятся фотографии кристаллов весом более 50 карат из месторождения им. В.П.Гриба. Как видно на иллюстрации [1, рис.3.15], только два плоскогранных октаэдра имеют желтый цвет, остальные – бесцветные либо слабоокрашенные – кристаллы переходных форм и с признаками сильного растворения. Это наблюдение подтверждает и для крупных кристаллов выявленную закономерность сложной термической истории октаэдрических кристаллов и высокую концентрацию в них дефектов *N3*. Таким образом, даже без детального изучения анатомии кристаллов можно выделить обособленные по комплексу признаков группы (популяции) кристаллов, которые образовывались в различных условиях, отличаются по своей построительной истории как в отношении естественного отжига, так и по степени растворения.

**Выводы.** Кристаллы алмаза трубок Архангельская и им. А.П.Карпинского-I имеют унимодальное распределение по концентрации азота около 800-1100 и 900-1400 ppm соответственно со степенью агрегации азота менее 20 %. Система *N3* азотно-вакансионных дефектов регистрируется в спектрах поглощения 30 % кристаллов трубки им. А.П.Карпинского-I и 52 % – трубки Архангельская, полоса *B'* – в спектрах 62 и 78 % образцов соответственно. Все кристаллы октаэдрического габитуса в этих трубках имеют систему *N3* в спектрах поглощения.





Кристаллы октаэдрического габитуса образовались раньше, чем додекаэдриды и кубоиды, но постростовые процессы меньше изменили их морфологию. Трубка им. А.П.Карпинского-I уникальна высокой долей кристаллов с предельно низкой температурой естественного отжига. Определение диапазона термической устойчивости дефектов в таких алмазах является задачей дальнейших исследований. Отличия в термической истории и степени растворения разных по морфологии кристаллов указывают на многоэтапность образования алмаза из месторождений севера Восточно-Европейской платформы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Устинов В.Н., Неручев С.С., Загайный А.К. и др. Алмазность севера Восточно-Европейской платформы. СПб: Наука, 2021. 410 с.
2. Палажченко О.В. Комплексные исследования алмаза из месторождений Архангельской кимберлитовой провинции: обобщение, генетические и практические следствия // Вестник Московского университета. Серия 4. Геология. 2008. № 2. С. 68-75.
3. Гаранин В.К., Криулина Г.Ю., Гаранин К.В., Самосоров Г.Г. Архангельские алмазы. Новые данные. М.: ИП Скорыходов В.А., 2018. 232 с.
4. Криулина Г.Ю., Васильев Е.А., Гаранин В.К. Структурно-минералогические особенности алмаза месторождения М.В. Ломоносова (Архангельская провинция): новые данные и их интерпретация // Доклады Академии наук. 2019. Т. 486. № 6. С. 695-698. DOI: 10.31857/S0869-56524866695-698
5. Хачатрян Г.К., Палажченко О.В., Гаранин В.К. и др. Генезис «неравновесных» кристаллов алмаза из кимберлитовой трубки им. Карпинского-I по данным катодной люминесценции и ИК-спектроскопии // Вестник Московского университета. Серия 4. Геология. 2008. № 2. С. 38-45.
6. Pashkevich M.A., Alekseenko A.V. Reutilization Prospects of Diamond Clay Tailings at the Lomonosov Mine, Northwestern Russia // Minerals. 2020. Vol. 10. 17 p. DOI: 10.3390/min10060517
7. Alekseev V.I., Alekseev I.V. Zircon as a Mineral Indicating the Stage of Granitoid Magmatism at Northern Chukotka, Russia // Geosciences. 2020. Vol. 10. Iss. 5. P. 1-3. DOI: 10.3390/geosciences10050194
8. Серебряков Е.В., Гладков А.С. Геолого-структурная характеристика массива глубоких горизонтов месторождения Трубка «Удачная» // Записки Горного института. 2021. Т. 250. С. 512-525. DOI: 10.31897/PMI.2021.4.4
9. 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 and Related Materials. 2012. Vol. 21. P. 120-126. DOI: 10.1016/j.diamond.2011.11.002
10. Howell D., Griffin W.L., Piazzo S. et al. A spectroscopic and carbon-isotope study of mixed-habit diamonds: Impurity characteristics and growth environment // American Mineralogist. 2013. Vol. 98. № 1. P. 66-77. DOI: 10.2138/am.2013.4179
11. Hainschwang T., Notari F., Fritsch E., Massi L. Natural, untreated diamonds showing the A, B and C infrared absorptions («ABC diamonds»), and the H2 absorption // Diamond and Related Materials. 2006. Vol. 15. Iss. 10. P. 1555-1564. DOI: 10.1016/j.diamond.2005.12.029
12. Gaillou E., Post J.E., Bassim N.D. et al. Spectroscopic and microscopic characterizations of color lamellae in natural pink diamonds // Diamond and Related Materials. 2010. Vol. 19. Iss. 10. P. 1207-1220. DOI: 10.1016/j.diamond.2010.06.015
13. Skublov S.G., Rumyantseva N.A., Li Qiuli et al. Zircon Xenocrysts from the Shaka Ridge Record Ancient Continental Crust: New U-Pb Geochronological and Oxygen Isotopic Data // Journal of Earth Science. 2022. Vol. 33. № 1. P. 5-16. DOI: 10.1007/s12583-021-1422-2
14. Melnik A.E., Skublov S.G., Rubatto D. et al. Garnet and zircon geochronology of the Paleoproterozoic Kuru-Vaara eclogites, northern Belomorian Province, Fennoscandian Shield // Precambrian Research. 2021. Vol. 353. № 106014. P. 1-16. DOI: 10.1016/j.precamres.2020.106014
15. Machevariani M.M., Alekseenko A.V., Bech J. Complex Characteristic of Zircon from Granitoids of the Verkhneurmitsky Massif (Amur Region) // Minerals. 2021. Vol. 11. 29 p. DOI: 10.3390/min11010086
16. Shchukina E.V., Agashev A.M., Soloshenko N.G. et al. Origin of V. Grib pipe eclogites (Arkhangelsk region, NW Russia): geochemistry, Sm-Nd and Rb-Sr isotopes and relation to regional Precambrian tectonics // Mineralogy and Petrology. 2019. Vol. 113. Iss. 5. P. 593-612. DOI: 10.1007/s00710-019-00679-7
17. Levashova E.V., Skublov S.G., Popov V.A. Distribution of Trace Elements Controlled by Sector and Growth Zonings in Zircon from Feldspathic Pegmatites (Ilmen Mountains, the Southern Urals // Geosciences. 2021. Vol. 11. № 7. P. 1-21. DOI: 10.3390/geosciences11010007
18. Shchukina E.V., Agashev A.M., Pokhilenko N.P. Metasomatic origin of garnet xenocrysts from the V.Grib kimberlite pipe, Arkhangelsk region, NW Russia // Geoscience Frontiers. 2016. Vol. 8. Iss. 4. P. 641-651. DOI: 10.1016/J.GSF.2016.08.005
19. Pharoe B.K., Evdokimov A.N., Gembitskaya I.M., Bushuyev Ya. Yu. Mineralogy, geochemistry and genesis of the post-Gondwana supergene manganese deposit of the Carletonville-Ventersdorp area, North West Province, South Africa // Ore Geology Reviews. 2020. Vol. 120. № 103372. P. 1-16. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2020.103372
20. Гульбин Ю.Л., Михальский Е.В. Моделирование минеральных парагенезисов и термобарометрия метавулканических пород серии Рукер, Южные горы Принс-Чарльз, Восточная Антарктида // Записки Российского минералогического общества. 2019. Т. 148. № 5. С. 24-44.
21. Abdel Gawad A.E., Ene A., Skublov S.G. et al. Trace Element Geochemistry and Genesis of Beryl from Wadi Nugrus, South Eastern Desert, Egypt // Minerals. 2022. Vol. 12. 22 p. DOI: 10.3390/min12020206



22. Зедгенизов Д.А., Калинин А.А., Калинина В.В. и др. Особенности трансформации примесных центров в природных алмазах разного габитуса при высоких  $P$ - $T$ -параметрах // Доклады Академии наук. 2016. Т. 466. № 1. С. 68-73. DOI: 10.7868/S0869565216010230
23. Zedgenizov D.A., Kalinin A.A., Kalinina V.V. et al. Nitrogen and hydrogen aggregation in natural octahedral and cuboid diamonds // Geochemical journal. 2017. Vol. 51. Iss. 2. P. 181-192. DOI: 10.2343/geochemj.2.0452
24. Taylor W.R., Jaques A.L., Ridd M. Nitrogen-defect aggregation characteristics of some Australasian diamonds: Time-temperature constraints on the source regions of pipe and alluvial diamonds // American Mineralogist. 1990. Vol. 75. P. 1290-1310.
25. Zaitsev A.M. Optical Properties of Diamond: A Data Handbook. Berlin: Springer Verlag, 2001. 502 p. DOI: 10.1007/978-3-662-04548-0
26. Dishler B. Handbook of Spectral Lines in Diamond Volume 1: Tables and Interpretations. Springer Heidelberg Dordrecht London-New York, 2012. 470 p. DOI: 10.1007/978-3-642-22215-3
27. Fritsch E., Hainschwang T., Massi L., Rondeau B. Hydrogen-Related Optical Centers in Natural Diamond // New Diamond and Frontier Carbon Technology. 2007. Vol. 17. № 2. P. 63-89.
28. Goss J.P., Briddon P.R., Hill V. et al. Identification of the structure of the  $3107\text{ cm}^{-1}$  H-related defect in diamond // Journal of Physics: Condensed Matter. 2014. Vol. 26. № 145801. P. 1-6. DOI: 10.1088/0953-8984/26/14/145801
29. Криулина Г.Ю., Гаранин В.К., Васильев Е.А. и др. Новые данные о строении алмаза кубического габитуса из месторождения им. М.В.Ломоносова // Вестник Московского университета. Серия 4. Геология. 2012. № 5. С. 12-18. DOI: 10.3103/S0145875212050055
30. Зинчук Н.Н., Коптиль В.И. Типоморфизм алмазов Сибирской платформы. М.: Недра, 2003. 603 с.
31. Hainschwang T., Fritsch E., Notari F. et al. The origin of color in natural C center bearing diamonds // Diamond and Related Materials. 2013. Vol. 39. P. 27-40. DOI: 10.1016/j.diamond.2013.07.007
32. Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. М.: Наука, 1984. 170 с.
33. Popova A.N., Sukhomlinov V.S., Mustafaev A.S. Accounting for Interelement Interferences in Atomic Emission Spectroscopy: A Nonlinear Theory // Applied Sciences. 2021. № 11. P. 1-17. DOI: 10.3390/app112311237
34. Smit K.V., Shirey S.B., Stern R.A. et al. Diamond growth from C-H-N-O recycled fluids in the Zimbabwe lithosphere: evidence from CH<sub>4</sub> micro-inclusions and  $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{15}\text{N}$ -N content in Marange mixed-habit diamonds // Lithos. 2016. Vol. 265. P. 68-81.
35. Васильев Е.А., Клепиков И.В., Лукьянова Л.И. Сравнение кристаллов алмаза Рассольнинской депрессии и современных аллювиальных россыпей Красновишерского района (Приуралье) // Записки Российского минералогического общества. 2018. № 147. С. 55-68. DOI: 10.1134/S1075701519070134
36. Khokhryakov A.F., Pal'yanov Yu.N. The evolution of diamond morphology in the process of dissolution: Experimental data // American Mineralogist. 2007. Vol. 92. № 5-6. P. 909-917. DOI: 10.2138/am.2007.2342

**Авторы:** Е.А.Васильев, д-р геол.-минерал. наук, ведущий инженер, [vasilev\\_ea@pers.spmi.ru](mailto:vasilev_ea@pers.spmi.ru), <https://orcid.org/0000-0003-2216-0956> (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия), Г.Ю.Криулина, канд. геол.-минерал. наук, заведующий лабораторией, <https://orcid.org/0000-0002-3456-7890> (Московский государственный университет, Москва, Россия), В.К.Гаранин, д-р геол.-минерал. наук, научный руководитель, <https://orcid.org/0000-0001-2345-6789> (Минералогический музей имени А.Е.Ферсмана РАН, Москва, Россия).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.