

Кристаллы алмаза кимберлитовой трубки им. В. Гриба: морфология и структурно-химические особенности

Е. А. Васильев¹, В. Н. Устинов², С. И. Лешуков², Р. Н. Пенделяк², Э. В. Николаева³

¹Горный университет, 199106, г. Санкт-Петербург, 21 линия, 2, e-mail: vasilev_ea@pers.spmi.ru

²АО “АГД ДАЙМОНДС”, 163001, г. Архангельск, Троицкий пр-т, 168,

e-mails: UstinovVN@agddiamonds.ru, SLeshukov@agddiamonds.ru, RPendelyak@agddiamonds.ru

³ООО “Архангельскгеолразведка”, 163001, г. Архангельск, ул. Урицкого, 47,

e-mail: ENikolaeva@Geolrazvedka.ru

Поступила в редакцию 10.05.2023 г., принята к печати 08.08.2023 г.

Объект исследований. В статье приводятся результаты изучения 500 кристаллов алмаза из керна скважин эксплуатационной разведки, вскрывающих кратерную и жерловую фации верхней части кимберлитовой трубки им. В. Гриба. Отдельно проанализированы кристаллы из туфов и туффитов (кратерная часть), ксенотубобрекчии, автолитовой кимберлитовой брекчии и порфиrowого кимберлита (жерловая часть). **Методы.** Основной задачей исследования было морфологическое и спектроскопическое изучение алмазов трубки им. В.П. Гриба. Спектры поглощения ИК-диапазона регистрировались на спектрометре VERTEX-70 с микроскопом Hyperion 1000 при разрешении 2 см^{-1} . По ним определялись общая концентрация и доля азота в форме дефектов $B(N_{BS})$, коэффициенты поглощения полос B' , 3107 см^{-1} . Для выявления неоднородностей и цвета фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались изображения в ФЛ при возбуждении 360 нм на приборе ALROSA VIEW PRO. При комнатной температуре спектры ФЛ регистрировались на спектрометре Horiba FL-3 при возбуждении 350, 450 нм. С возбуждением лазерами 405, 488 и 787 нм спектры ФЛ регистрировались на спектрометре InVia Renishaw при 77 К. **Результаты.** Распределение по концентрации азота и N_{BS} алмаза трубки им. В. Гриба специфическое: около 50% кристаллов располагаются вдоль одной изотермы, высока доля (5%) низкоазотных кристаллов. В спектрах ФЛ 25% кристаллов выявлены линии 883/885 нм элементарного Ni-содержащего дефекта. Большинство кристаллов с этим дефектом имеют менее 400 ppm азота, но по N_{BS} занимают весь диапазон. Эта система встречается в спектрах 76% двойников и сростков; к ним относятся 36% кристаллов с ФЛ на 883/885 нм. Изученные кристаллы трубки им. В. Гриба отличаются от продукции месторождения им. М.В. Ломоносова намного меньшим содержанием индивидов кубического габитуса (2 и 15%), меньшей степенью их растворения (октаэдров 33 и 15% соответственно), низкой долей окрашенных камней, широким диапазоном концентрации азота и N_{BS} . **Выводы.** Выявленные особенности указывают на специфические условия кристаллизации алмаза месторождения им. В. Гриба, отличающиеся от таковых в других кимберлитовых телах Восточно-Европейской, Сибирской платформ и россыпей Урала. Высокая доля низкоазотных кристаллов и индивидов с примесью Ni может быть индикатором наличия в трубке крупных кристаллов типа CLIPPIR.

Ключевые слова: алмаз, трубка им. В. Гриба, ИК-спектроскопия, фотолюминесценция, азот, дефекты кристаллической структуры

Diamonds from V. Grib kimberlite pipe: Morphology and spectroscopic features

Evgenii A. Vasilev¹, Viktor N. Ustinov², Sergei I. Leshukov²,
Roman N. Pendeliak², Evelina V. Nikolaeva³

¹Mining University, 2 21 line, St.Petersburg 199106, Russia, e-mail: vasilev_ea@pers.spmi.ru

²JSC “AGD DIAMONDS”, 168 Troitsky av., Arkhangelsk 163001, Russia,

e-mails: UstinovVN@agddiamonds.ru, SLeshukov@agddiamonds.ru, RPendelyak@agddiamonds.ru

³JSC “Arkhangelskgeolrazvedka”, 47 Uritsky st., Arkhangelsk 163001, Russia,

e-mail: ENikolaeva@Geolrazvedka.ru

Received 10.05.2023, accepted 08.08.2023

Для цитирования: Васильев Е.А., Устинов В.Н., Лешуков С.И., Пенделяк Р.Н., Николаева Э.В. (2023) Кристаллы алмаза кимберлитовой трубки им. В. Гриба: морфология и структурно-химические особенности. *Литосфера*, 23(4), 549–563. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-4-549-563>

For citation: Vasilev E.A., Ustinov V.N., Leshukov S.I., Pendeliak R.N., Nikolaeva E.V. (2023) Diamonds from V. Grib kimberlite pipe: Morphology and spectroscopic features. *Lithosphere (Russia)*, 23(4), 549–563. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-4-549-563>

© Е.А. Васильев, В.Н. Устинов, С.И. Лешуков, Р.Н. Пенделяк, Э.В. Николаева, 2023

Research subject. The article presents the results of studying 500 diamond crystals from the core of exploration boreholes of crater and diatreme facies of the upper part of V. Grib kimberlite pipe. Crystals from tuffs and tuffites (crater), tufobrecchia, autolith kimberlite breccia and porphyry kimberlite (diatreme) were analyzed separately. **Aim.** To carry out a morphological and spectroscopic study of diamonds from V. Grib pipe. **Materials and Methods.** An VERTEX-70 spectrometer with a Hyperion 1000 microscope was used to determine the total nitrogen concentration and the share of nitrogen in the form of B defects (N_{BS}), the absorption coefficients of the “platelet” bands B' , 3107 cm^{-1} . Images of photoluminescence (PL) were recorded at 360 nm excitation by an ALROSA VIEW PRO device, in order to detect inhomogeneities and color of PL. The PL spectra were recorded by a Horiba FL-3 spectrometer with an excitation of 350 and 450 nm at 300 K and by an InVia Renishaw spectrometer with an excitation of 405, 488 and 787 nm at 77 K. **Results.** The distribution of diamonds in terms of nitrogen concentration and N_{BS} is specific; about 50% of the crystals are located along one isotherm, the proportion of low-nitrogen crystals is 5%. The PL spectra of 25% of crystals showed the lines of 883/885 nm of an elementary Ni-containing defect. Most crystals with this defect have less than 400 ppm of nitrogen, but they occupy the entire range according to N_{BS} . This system is found in the spectra of 76% of twins and intergrowth; the latter are of 36% of diamonds with the lines 883/885 nm. The studied diamonds differ from those found in M.V. Lomonosov deposit in terms of a much lower content of crystals of cubic habitus (2 and 15%), a lower degree of dissolution (octahedra, respectively, 33 and 15%), a low proportion of colored stones, as well as a wide range of nitrogen concentration and N_{BS} . **Conclusion.** The revealed features indicate the specific growth conditions of diamonds from V. Grib deposit, which differed from those of diamonds from other kimberlitic bodies of the East European, Siberian platforms and the Urals. The high proportion of low-nitrogen crystals and Ni-containing diamonds is a possible indicator for the presence of large CLIPPIR-type crystals.

Keywords: diamond, V. Grib kimberlite pipe, FTIR, photoluminescence, nitrogen, crystal structure defects

ВВЕДЕНИЕ

На территории Восточно-Европейской платформы (ВЕП) известны два коренных месторождения алмазов – кимберлитовая трубка им. В. Гриба и месторождение им. М.В. Ломоносова (шесть трубок), находящиеся в пределах Зимнебережного алмазоносного района. Кимберлитовые тела прорывают породы архейского кристаллического фундамента, образования рифея, венда и перекрыты среднекаменноугольными и четвертичными отложениями мощностью от 28–50 до 83 м, которые являются коллекторами алмазов (Устинов и др., 2021). В настоящее время на территории ВЕП проводятся поиски преимущественно погребенных месторождений. Важность изучения алмазов при осуществлении геолого-разведочных работ продемонстрирована в работе (Зинчук, Коптиль, 2003). В результате обобщения и анализа обширного материала показано, что содержание примесного азота и форма кристаллов алмазов из терригенных коллекторов позволяют прогнозировать алмазоносные районы и поля, определение особенностей спектров ИК-поглощения и типизация дефектов кристаллической решетки алмаза дают возможность коррелировать их с коренными источниками и прогнозировать существование неоткрытых кимберлитовых трубок (Устинов, 2015). Оценка продуктивности коренных источников, поставлявших алмазы в ореолы рассеяния, может оцениваться с использованием “морфологического критерия”, предложенного В.И. Коптилем (1994). Наряду с высокой поисковой значимостью изучения алмазов из коренных источников и терригенных коллекторов, исследование их типоморфизма необходимо для понимания закономерностей глубинных процессов

формирования кимберлитовых магм. Особенности кристаллов отражают специфику их образования в пределах отдельных кустов трубок или кимберлитовых полей. Высокая стабильность и сохранность алмаза в постростовых процессах делают его незаменимым источником данных при изучении глубинных процессов.

Алмаз имеет стабильную структуру, простой химический состав, вследствие чего в нем не происходит постростовая гомогенизация (Kaminsky et al., 2001). Выявление в кристаллах различных зон или секторов роста возможно за счет их различий в наборе дефектов кристаллической структуры (ДКС). Одной из важнейших причин вариаций дефектно-примесного состава отдельных кристаллов является их термическая история (Taylor et al., 1990). Параметры термической истории – модельные время и температура отжига – оцениваются по соотношению азотных ДКС C , A , B (Zaitsev, 2001). C – дефект является одиночным замещающим атомом азота (N), дефект A – пара атомов (N_2), модель дефекта B включает четыре замещающих атома азота и вакансию (N_4V). Концентрация азота в форме этих дефектов определяется абсорбционной ИК-спектроскопией. При естественном отжиге алмаза основные азотные ДКС трансформируются по схеме $C(N) \rightarrow A(N_2) \rightarrow B(N_4V) + B'(I_n)$, где V – вакансия, I – межузельный атом углерода, N – замещающий атом азота. В ходе естественного отжига образуется широкий ряд азотно-вакансионных дефектов, из которых главные – NV , $H3(N_2V)$, $N3(N_3V)$ и их ионизованные аналоги. Также в ходе естественного отжига происходит формирование азотно-водородного дефекта N_3IH (Goss et al., 2014). Намного шире перечень ДКС, выявляемых по спектрам фотолюминесценции (ФЛ). В люминесценции

активны основные азотно-вакансионные ДКС, дефекты с атомами Ni, Ti, Si. Пластическая деформация и естественное облучение приводят к возникновению новых ДКС из существующих. Таким образом, вариации условий роста и постростовые воздействия изменяют набор ДКС и могут быть выявлены методом ФЛ спектроскопии. Однако до сих пор нет четкого понимания природы и моделей многих ДКС, выявляемых по спектрам ФЛ. Эти аспекты обуславливают третью группу задач, которые решаются комплексным изучением алмазов: выявление природы и взаимосвязи различных ДКС.

Алмазы трубки им. В. Гриба слабо изучены в части определения структурно-минералогических особенностей кристаллов и выделения популяций. В предшествующие годы небольшое количество кристаллов из кимберлитов трубки изучалось с определением особенностей морфологии кристаллов (Палажченко и др., 2006), их дефектно-примесного состава (Минеева и др., 2004; Гаранин и др., 2006; Хачатрян и др., 2006), состава включений (Палажченко и др., 2007; Malkovets et al., 2011; Zedgenizov et al., 2017). Проводилось сравнение с сырьем других промышленно-алмазоносных объектов Архангельской области (Палажченко, 2008). Изученная в этих работах методом ИК-спектроскопии коллекция включала 78 кристаллов. Результаты комплексного исследования приведены в работе (Rubanova et al., 2009), выделены высоко- и низкоазотная популяции, показано, что основная часть кристаллов занимает область модельной температуры 1050–1170°C.

Сопоставление кристаллов из различных типов пород и фаций, комплексное изучение ФЛ алмаза трубки им. В. Гриба ранее не проводились. По сравнению с алмазом трубки им. В. Гриба продукция месторождения им. М.В. Ломоносова изучена лучше (Хачатрян и др., 2008; Гаранин и др., 2018; Кriuлина и др., 2019; Васильев и др., 2022). В месторождении им. М.В. Ломоносова ранее проведенные исследования алмаза выявили три группы кристаллов с обособленными морфологическими и спектроскопическими характеристиками (популяции). В этих месторождениях высока доля желтых кристаллов с низкой степенью агрегации азотных дефектов, их цвет объясняется дефектами C. Условно по морфологии выделенные группы можно разделить на кубоиды, додекаэдрониды и октаэдр. Их различие заключается не только в морфологии, но и в наборе ДКС, выявляемых в том числе по спектрам ФЛ. Комплексный характер различий выявленных групп показывает, что они образовывались в разных условиях, имеют разную термическую историю, разную степень растворения.

Основной задачей исследования является комплексное изучение морфологических и структурно-химических особенностей кристаллов алмаза трубки

им. В. Гриба с разделением по фациям и типам пород в целях выделения отдельных популяций алмаза и определения особенностей их термической истории и постростовых изменений.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДЫ

Изучены минералогические особенности 500 кристаллов из керна скважин эксплуатационной разведки, пробуренных в верхней части трубки им. В. Гриба. Исследованы кристаллы из кратерной (КрФ – 122 образца) и жерловой (ЖФ – 359) фаций. Отдельно проанализированы кристаллы из туфов и туффитов (Т – 107 образцов), ксенотуфобрекции (КТБ – 30), автолитовой кимберлитовой брекчии и порфирирового кимберлита (К – 306). Образование кратерной фации представлены туфами, туффитами, песчаниками, подробное их описание содержится в монографии (Устинов и др., 2021). Породы жерловой фации представлены кимберлитом и КТБ верхних частей диатремы. Количество кристаллов из КТБ в 10 раз меньше, чем из кимберлита, поэтому при анализе результатов разница между образцами ЖФ и К слабая. Спектры поглощения ИК-диапазона регистрировались на спектрометре VERTEX-70 с микроскопом Nuregion 1000 при разрешении 2 см^{-1} . По спектрам поглощения после их нормировки определялись коэффициенты поглощения полос B' ($\alpha_{B'}$), 3107 см^{-1} (α_{3107}), концентрации азота в форме дефектов A и B – по известным коэффициентам пропорциональности (Zaitsev, 2001), рассчитывались общая концентрация азота (N_{tot}), его доля в форме дефектов B (N_{BS}).

Проведено комплексное изучение фотолюминесценции кристаллов коллекции. Для выявления неоднородностей и цвета ФЛ регистрировались изображения в ФЛ при возбуждении 360 нм на приборе ALROSA VIEW PRO. При комнатной температуре спектры ФЛ регистрировались на спектрометре Horiba FL-3 с возбуждением Хе лампой мощностью 450 Вт, при возбуждении (λ_{ex}) 350, 450 нм, при спектральной ширине щелей монохроматора возбуждения 10 нм, монохроматора регистрации 1 нм. С возбуждением лазерами с λ_{ex} 405, 488 и 787 нм спектры регистрировались на спектрометре InVia Renishaw при 77 К в диапазонах 410–750, 490–950, 790–1050 нм соответственно. ФЛ в диапазоне БИК с возбуждением 785 нм редко анализируется при изучении природного алмаза, несмотря на высокую информативность: в диапазоне 800–1050 нм выявляются ДКС радиационной, деформационной природы, обширный перечень систем Ni-содержащих дефектов. Недостатком лазера 785 является возбуждение им системы ФЛ 787 нм, фононное крыло которой при высокой интенсивности затрудняет определение других систем. Регистрация спектров ФЛ проводилась через объектив $\times 5$, который позволял регистрировать спектр с максималь-

ного объема образца, что необходимо для изучения неоднородных кристаллов. Преимуществами ФЛ как аналитической техники исследования алмаза выступают высокая чувствительность, широкий перечень анализируемых параметров, вовлечение мелких кристаллов, осколков и обломков. Методическая сложность ФЛ-спектроскопии связана с качественным характером измерений, зонально-секториальными неоднородностями в большинстве кристаллов, наложением систем, тушением, сенсбилизацией, нелинейными эффектами. Для перехода на полуколичественный уровень анализа спектры ФЛ нормировались на интенсивность линии комбинационного рассеяния (КР). Такая нормировка компенсирует различия размера, формы и рельефа поверхности кристаллов.

Морфологическое описание проводилось со стереомикроскопом Leica M205 по стандартным позициям минералогической классификации В.И. Коптиля (Зинчук, Коптиль, 2003). При описании морфологии выявлялись также признаки доминирующего механизма роста. Кристаллы октаэдрического габитуса, додекаэдровиды с реликтами граней октаэдра, груболаминарные додекаэдровиды росли по тангенциальному механизму. Кристаллы кубического габитуса с волнистым рельефом, квадратными отрицательными скульптурами относились к индивидам с нормальным механизмом роста. Такое разделение необходимо для более полной интерпретации спектроскопических особенностей: кристаллы, выросшие по нормальному и тангенциальному механизму, различаются по морфологии, дефектно-примесному составу, набору включений (Zedgenizov et al., 2006). Как дополнительный параметр при морфологическом описании оценивалась степень растворения кристаллов в соответствии с известным рядом изменения их формы при растворении (Khokhryakov, Pal'yanov, 2007). Цвет в кри-

сталлах малого размера выражен слабо, поэтому как параметр он по выделяемым группам не анализировался.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Морфология. В составе изученной коллекции доминируют кристаллы массой менее 5 мг (рис. 1), доля кристаллов массой менее 10 мг составляет 86% (здесь и далее доля приводится от количества кристаллов). Самый крупный кристалл имеет массу 197 мг. В целом в коллекции около 36% целых и поврежденных кристаллов, 29 – обломанных и расколотых, 35% – обломков и осколков. Сохранность кристаллов анализируемых групп несколько выше в кимберлите (рис. 2).

Коллекция представлена кристаллами различных морфологических типов (см. рис. 2). Большинство алмазов бесцветные, но есть желтые, как октаэдры, так и додекаэдровиды. Один кристалл зеленого цвета поверхностной окраски, один сиреневый. Признаки пластической деформации выявляются на поверхности 3% кристаллов. Двойников по шпинелевому закону 3%. Различного рода сростками или индивидами с элементами поликристаллического строения являются 14% образцов.

Почти треть исследованных кристаллов имеет октаэдрический габитус (рис. 3а). Различия по габитусу кристаллов между выделяемыми группами не превышают 5%. Кристаллы типичного “уральского” типа – скрытоламинарные додекаэдровиды – составляют около 6% целых и поврежденных камней (см. рис. 2). Кубовиды и кристаллы смешанного габитуса составляют около 2% коллекции (без учета обломков/осколков). Обнаруженные кубовиды и кристаллы смешанного габитуса бесцветные либо серые, что отличает их от желтых кубовидов из трубок Архангельская и им. А.П. Карпинского – I (Ва-

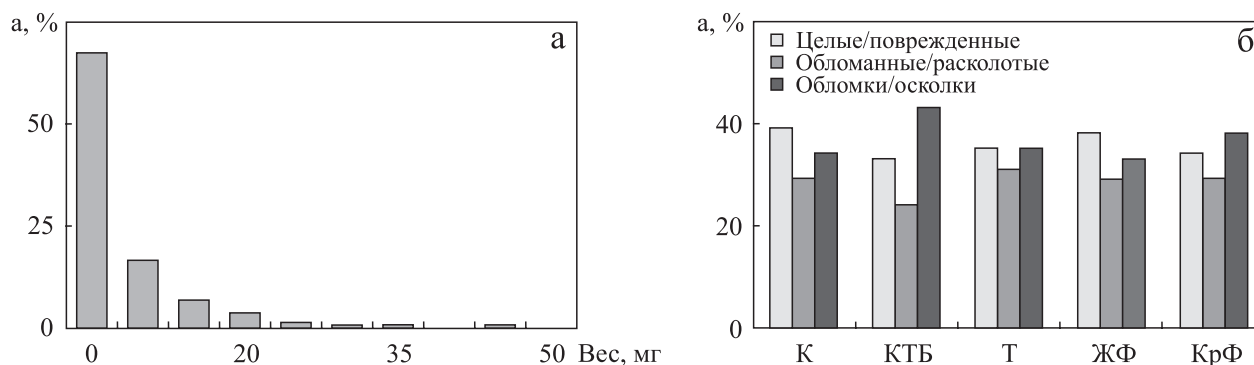


Рис. 1. Распределение кристаллов по гранулометрии (а) и сохранности (б).

К – кимберлит; КТБ – ксенотуфобрекчия; Т – туфы, туффиты; ЖФ – жерловая фация; КрФ – кратерная фация.

Fig. 1. Distribution of crystals by weight (a) and preservation (б).

К – kimberlite; КТБ – tufobreccia; Т – tuffs, tuffites; ЖФ – diatreme facies; КрФ – crater facies.

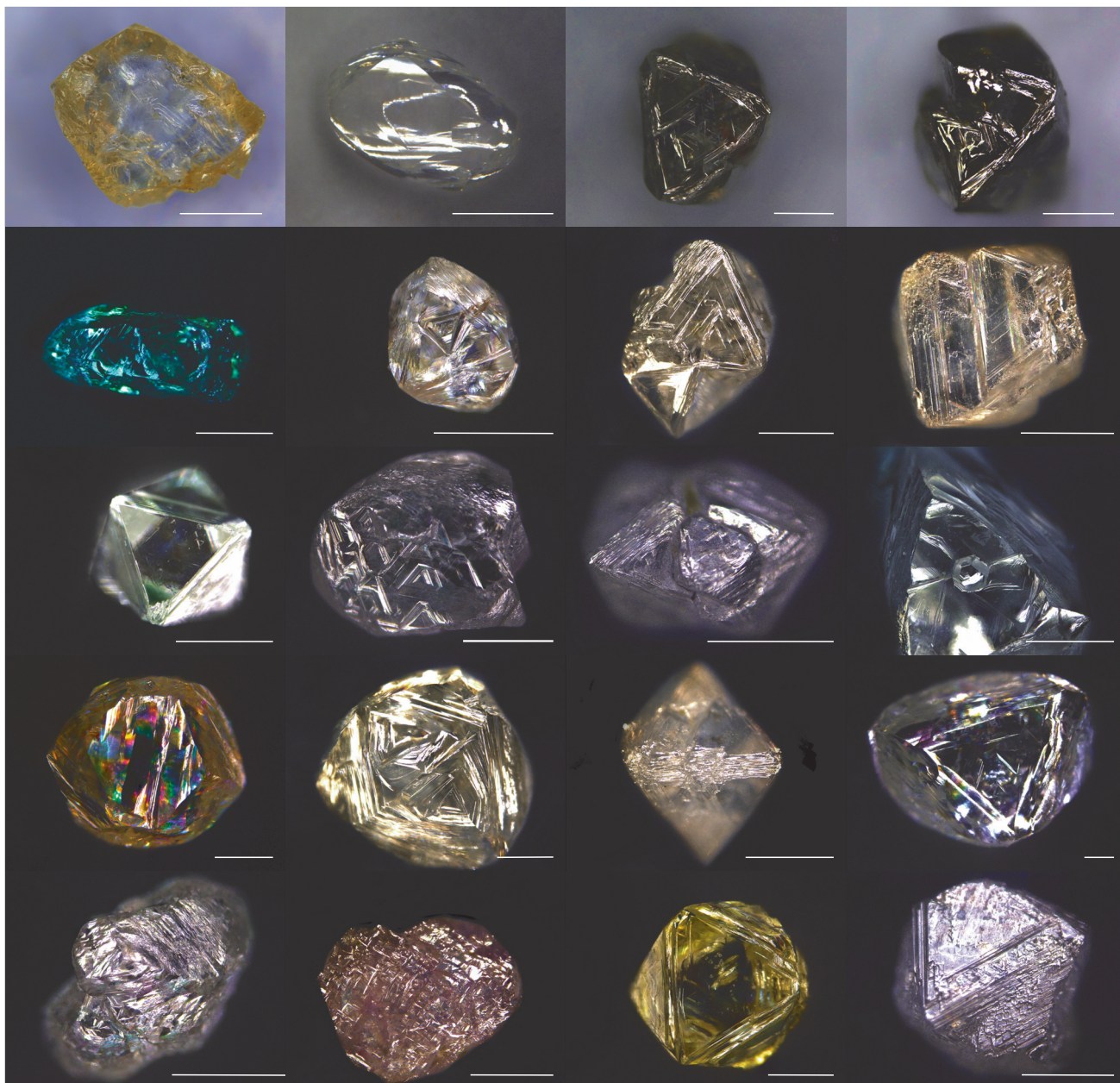


Рис. 2. Кристаллы алмаза разных морфологических типов и окраски из кимберлитовой трубки им. В. Гриба.
Размер масштабной линейки – 1 мм.

Fig. 2. Diamond crystals of different morphological types and colors from V. Grib kimberlite pipe.
The scale size is 1 mm.

сильев и др., 2022). В коллекции 5% (9 шт.) псевдогемиморфных кристаллов с разной степенью растворения. Высокая доля кристаллов октаэдрического габитуса является индикатором низкой степени растворения кристаллов в целом.

ИК-спектроскопия. Концентрация примесного азота является главным параметром, который определяет спектроскопические характеристики кристаллов алмаза, и тесно связан с их морфологией.

Основная часть кристаллов изученной коллекции содержит до 1000 ppm азота при степени агрегации менее 65%. Оптическая плотность 16 (3%) кристаллов превышала предельное для уверенной интерпретации значение, что соответствует данным работы (Zedgenizov et al., 2017) о доле непрозрачных образцов. Распределение по концентрации азота ближе к логнормальному типу, чем к бимодальному (рис. 4а), распределение коэффициента погло-

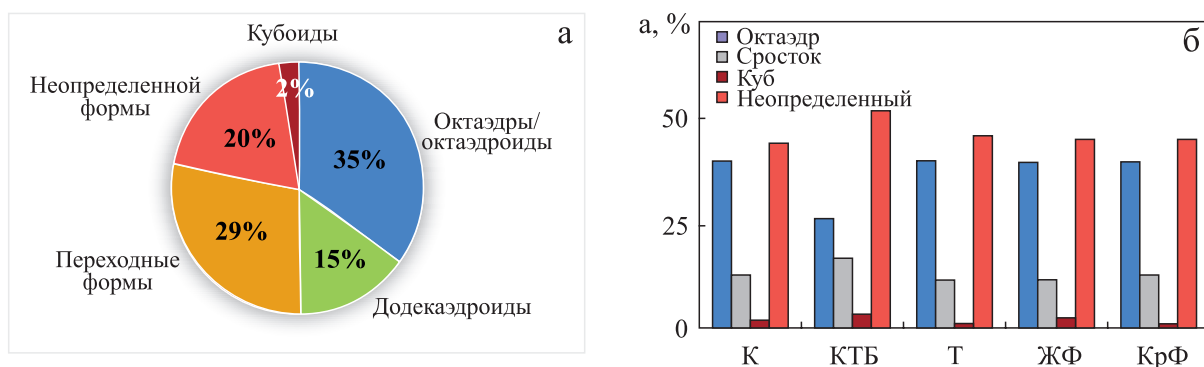


Рис. 3. Распределение коллекции по габитусу кристаллов (а) и доминирующей форме роста с разделением по типам пород (б).

Окт – октаэдры/октаэдровиды; ПФ – переходные формы; Д – додекаэдровиды; К – кубоиды; К – кимберлит; КТБ – ксенотуфобрекчия; Т – туфы, туффиты; ЖФ – жерловая фация; КрФ – кратерная фация.

Fig. 3. Distribution of the collection by crystal habits (а) and dominant growth shape (б).

Окт – octahedra/octahedroids; ПФ – transitional shapes; Д – dodecahedroids; К – cuboids; К – kimberlite; КТБ – tufobreccia; Т – tuffs, tuffites; ЖФ – diatreme facies; КрФ – crater facies.

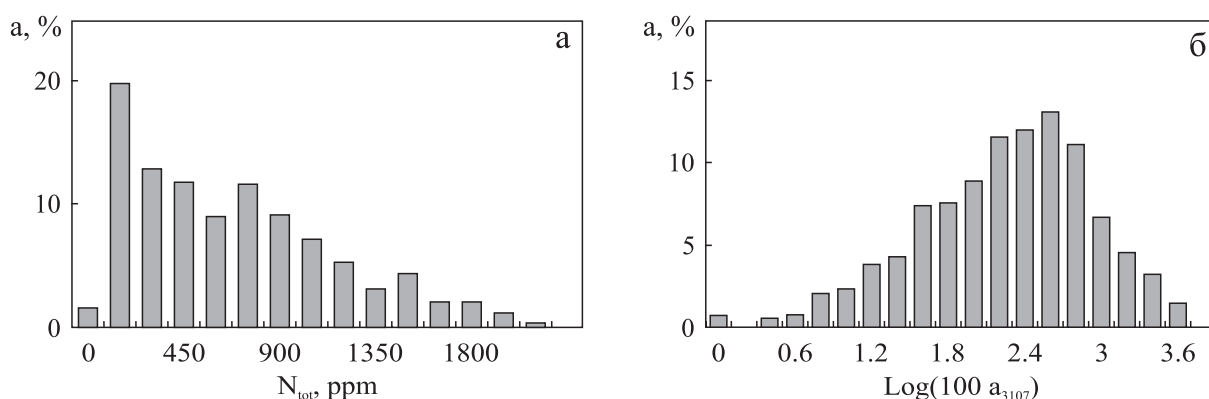


Рис. 4. Распределение кристаллов коллекции по общей концентрации азота N_{tot} (а) и коэффициенту поглощения $a_{3107} \text{ см}^{-1}$ азотно-водородного дефекта $N_3/Н$ (б) в полулогарифмических координатах.

Fig. 4. Distribution of the crystals by the total nitrogen concentration (а) and the absorption coefficient $a_{3107} \text{ cm}^{-1}$ of the nitrogen-hydrogen defect $N_3/Н$ (б) in semi-logarithmic coordinates.

щения $a_{3107} \text{ см}^{-1}$ азотно-водородного дефекта имеет логнормальный характер (рис. 4б). В общем случае концентрация водородного дефекта $N_3/Н$ определяется разными факторами. В кристаллах смешанного габитуса зоны синхронного роста секторов $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ могут различаться по этому параметру в 50 раз. Поэтому интерпретация концентрационного распределения ДКС $N_3/Н$ неоднозначна: она связана как с концентрацией водорода в ростовой среде, так и с доминирующим механизмом роста кристалла.

В целом по коллекции около 5% низкоазотных кристаллов ($N_{tot} < 20 \text{ ppm}$), близких к типу Па, еще 5% имеют концентрацию азота менее 50 ppm. К типу IaA (без дефектов В и В') относятся 14% кри-

сталлов. В изученной коллекции отсутствуют кристаллы со степенью агрегации азота N_{BS} более 80%, близкие к типу IaB. Между типами алмазосодержащих пород жерловой и кратерной фаций корреляции в содержании кристаллов по физическим типам не выявлено (рис. 5). Сравнение кристаллов октаэдрического габитуса с остальными показывает (рис. 6а–д), что между ними нет существенных различий по положению на диаграмме В. Тэйлора (Taylor et al., 1990). Следовательно, индивиды со значительным растворением образовывались в тех же условиях, что и октаэдрические кристаллы, и имеют общую с ними термическую историю. Положение на диаграмме целых/поврежденных кристаллов и обломков/осколков не различается. Срав-

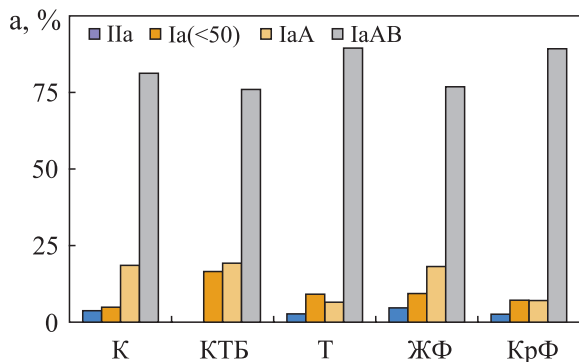


Рис. 5. Распределение кристаллов разного физического типа по фациям и породам.

Fig. 5. Distribution of crystals of different physical properties by facies and rock types.

нение алмаза из разных фаций и пород (см. рис. 6–д) не выявляет между ними существенных различий. Отличием алмаза из туфов и кимберлита может заключаться в доле кристаллов из диапазона более 1000 ppm и менее 40% N_{BS} , это диапазон модельной температуры менее 1100°C. Также в алмазе из туфов почти нет кристаллов типа IaA. Кристаллы типа IaA из кимберлита в основном бесцветные, в них не регистрируются C-дефекты.

Особенностью коллекции является расположение 80% кристаллов между модельными изотермами 1100 и 1150°C. Еще выше плотность распределения данных вдоль модельной изотермы (1130°C), эта область выделена на рис. 6 штриховой линией. Такой вид распределения ранее не наблюдался при изучении алмаза кимберлитовых трубок (Костровицкий и др., 2015). Выявленные отличия от данных работы (Rubanova et al., 2009) могут объясняться большим размером исследованной выборки и более совершенной аналитической техникой. В изученной коллекции отсутствуют кристаллы со степенью агрегации азота N_{BS} выше 80%. Если кристаллы располагаются в области одной модельной температуры, то, скорее всего они имеют общую термическую историю. В представлении a_B-N_B контрастные различия между алмазом из разных типов пород также не выявляются (рис. 7).

В большинстве кристаллов концентрация азота в форме B-дефектов пропорциональна коэффициенту поглощения полосы B'. Такие кристаллы относятся к "регулярному" типу (Woods, 1986), в них не происходило разрушения дефектов B'.

Таким образом, по данным ИК-спектроскопии, основная часть кристаллов разных типов пород располагается в области одной модельной температуры и имеет общую термическую историю.

Люминесцентная спектроскопия. Цвет ФЛ при возбуждении 360 нм у 55% кристаллов синий, 15 – желтый, 14 – зеленый, у 3% – фиолетовый.

Около 7% кристаллов имеют очень слабую ФЛ, 6% – явно неоднородную по объему образца. В большинстве случаев неоднородность заключается в совмещении зон (секторов) с синей и желтой ФЛ.

При регистрации спектров люминесценции выявлено более 50 независимых систем и линий, природа многих не определена. Синяя ФЛ обусловлена доминированием системы N3 азотно-вакансионной природы. Эта система регистрируется в спектре 80% кристаллов на уровне выше сигнала КР (табл. 1). Зеленая люминесценция за счет азотно-вакансионного ДКС H3 в большинстве случаев характерна для кристаллов с существенной пластической деформацией (Zaitsev, 2001). Система H3 при интенсивности выше сигнала КР при $\lambda_{ex} = 405$ нм выявляется в 27% кристаллов, при $\lambda_{ex} = 488$ нм – 76%. В спектрах ФЛ БИК-диапазона кристаллов с признаками пластической деформации регистрируются полосы при 920, 948, 986, 1020 нм (Vasilev et al., 2020). Эти линии выявляются в спектрах 12% образцов. Зеленая ФЛ вызывается также системами S1 (503, 510 нм), S2 (489, 523 нм), S3 (497 нм). Линии на 489 и 523 при регистрации спектров оказались независимыми, а пик 489 нм может принадлежать разным системам. Системы S2 и S3 присутствуют в спектрах синтетического алмаза, выращенного в Fe–Ni-расплаве (Yelissev et al., 2003), что является основанием их сопоставления с Ni-содержащими дефектами, однако точная природа не установлена (Степанов и др., 2017). Система 793 нм, природа которой также дискуссионна, слабо возбуждается лазером 488 нм, для ее выявления необходимо использовать источник УФ-диапазона (Степанов и др., 2017). Часто разные системы имеют линии на одной длине волны, что затрудняет их интерпретацию. Так, в области 503–504 нм находятся линии систем H3, 3H, S1. Для их разделения нужно регистрировать спектры с разными энергиями возбуждения или получать спектры возбуждения, но для массового изучения кристаллов такие исследования избыточны. Пик при 603 нм регистрируется вместе с линиями 700 и 787 нм, по-видимому, это разные энергетические переходы между уровнями одного ДКС. Линия 710 нм совпадает с пиком дефекта, образующегося при выращивании алмаза в Cu-содержащем расплаве (Kupriyanov et al., 2016). Эта линия регистрируется в спектрах кристаллов при наличии пика 612 нм. Возможно, что линия 710 нм может быть индикатором наличия Cu в алмазе. Индикатором сложной термической истории, высокого значения N_{BS} выступает система с максимумами 659 и 670 нм (Vasilev et al., 2019), она выявляется в спектрах синтетических Ni-содержащих кристаллов после отжига при 1900°C (Yelissev et al., 2003).

Среди кристаллов типа IaA (37 шт., 7%) система 926 нм регистрируется в спектрах 65% образцов,

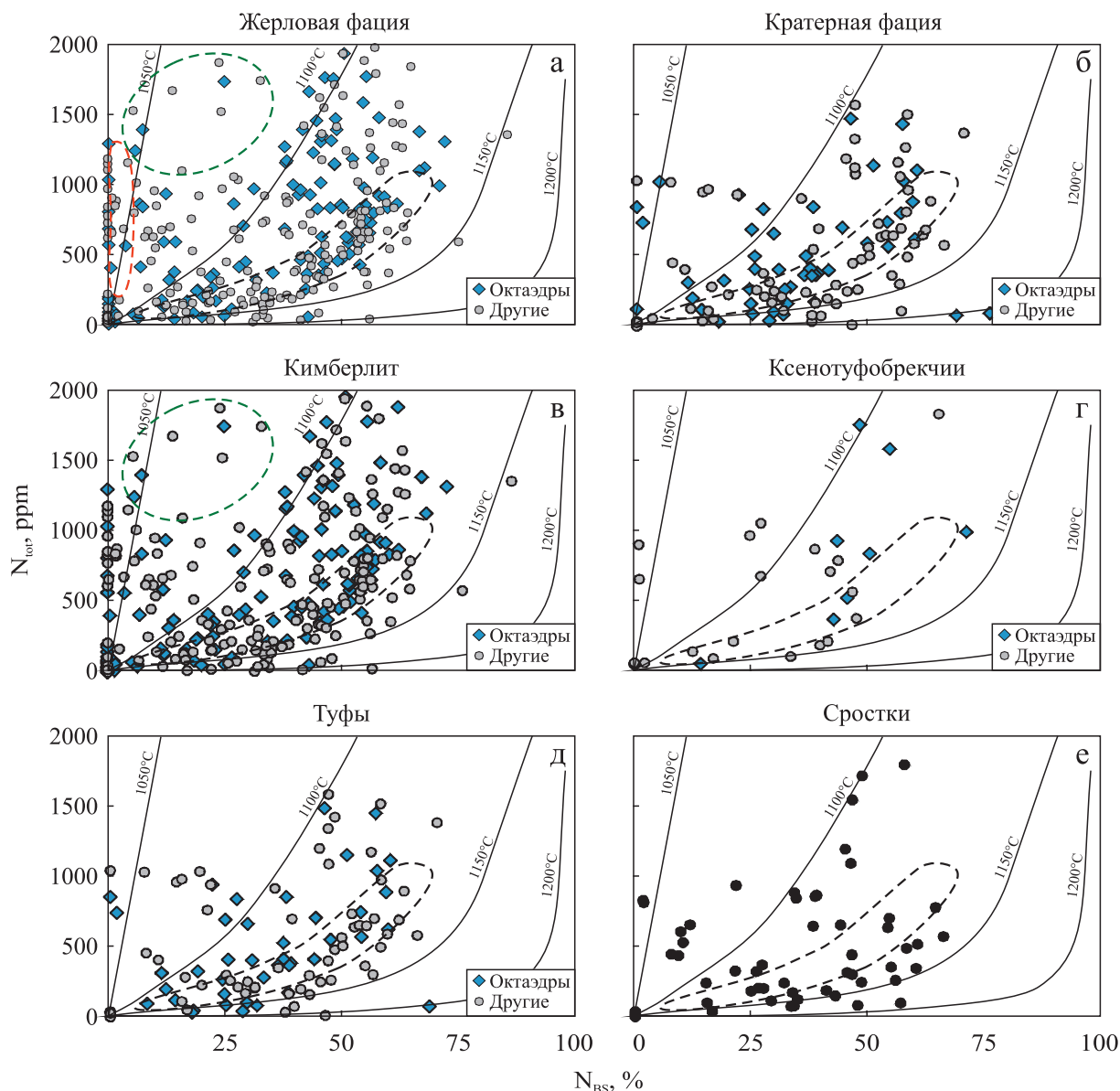


Рис. 6. Распределение по концентрации азота и доле в форме *B*-дефектов кристаллов из жерловой (а) и кратерной (б) фаций, кимберлита (в), ксенотуфобрекчии (г), туфов (д), положение сростков и индивидов с элементарной поликристалличностью (е), с выделением октаэдров и октаэдровидов.

Изотермы рассчитаны для длительности отжига 3Ga; штриховой линией обозначена область вдоль изотермы с максимальной плотностью распределения образцов; красной штриховой линией выделена область кристаллов типа IaA; зеленой – область кристаллов из кимберлита, в которую не попадают кристаллы из туфов.

Fig. 6. Total nitrogen content versus nitrogen share in the *B*-center in diamonds from the diatreme (a) and crater (б) facies, kimberlite (в), tufobreccia (г), tuffs (д), the position of intergrowth and polycrystalline varieties (е), with highlighting of octahedra and octahedroids.

Isotherms are calculated for the 3Ga annealing; dotted line shows the area along the isotherm with the maximum density of the samples distribution; red dotted line – the area of type IaA crystals; green – only crystals from kimberlite.

ИЗ – 50%, 523 нм – 38%, 883/885 нм – 6%, 588 нм – 1%, 933 нм – 1% при возбуждении лазером 488 нм и не выявляется при возбуждении лазером 785 нм.

Перспективным генетическим индикатором выступает дублет 883/885 нм в спектрах ФЛ (рис. 8а).

Интенсивность этой системы в некоторых образцах на порядок превышает амплитуду линии КР ($\lambda_{\text{ex}} = 785$ нм), в режиме исследования она выявляется на уровне 1% линии КР. Это оптический аналог системы ЭПР NIRIM-II (Baker, 2003), моделью

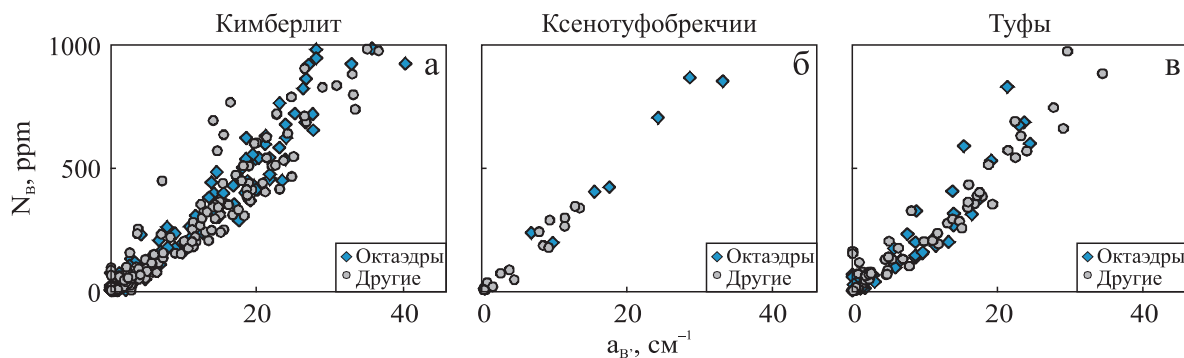


Рис. 7. Распределение по концентрации азота в форме B и содержанию B' -дефектов кристаллов из кимберлита (а), ксенотуфобрексии (б), туфов (в), с выделением октаэдров и октаэдроидов.

Fig. 7. Nitrogen concentration in B form B versus the content of B' -defects of crystals from kimberlite (a), tufobrecia (б), tuffs (в), with highlighting of octahedra and octahedroids.

Таблица 1. Частота встречаемости наиболее интенсивных систем люминесценции в спектрах кристаллов алмаза при разных условиях возбуждения при $T = 77$ К

Table 1. Frequency of occurrence of the most intense luminescence systems in the spectra of diamond crystals under different excitation wavelength at $T = 77$ K

Группа	Система люминесценции при возбуждении 405 нм									
	N3	489	H3	523	575	603	612	700	710	GR1
К	78	35	26	33	8	34	50	38	8	8
КТБ	77	70	50	30	30	33	20	33	17	27
Т	84	50	26	31	7	32	23	33	9	22
Всего	80	41	28	31	12	33	18	36	9	15
Группа	Система люминесценции при возбуждении 488 нм									
	H3	575	589	603	612	670	693	700	GR1	787
К	77	25	7	39	58	5	5	59	16	68
КТБ	90	40	3	30	77	0	7	43	43	57
Т	73	21	5	33	67	8	2	50	28	62
Всего	76	25	6	36	62	5	4	55	22	65
Группа	Система люминесценции при возбуждении 785 нм									
	836	870	883/885	922	926	930	933	948	955	986
К	6	11	23	6	30	8	17	11	8	10
КТБ	3	17	27	10	20	17	13	7	10	13
Т	12	18	32	8	23	11	13	9	12	13
Всего	8	13	25	7	28	10	15	10	9	12

ДКС является атом Ni в положении дивакансии. Он возникает непосредственно после имплантации атомов Ni в алмаз (Orwa et al., 2010). Эта система регистрируется в синтетических кристаллах, выращенных в Fe–Ni-расплаве, и может сохраняться после отжига при 2200°C (Kupriyanov et al., 1999). Предполагается существование большой номенклатуры Ni-содержащих ДКС, которые могут возникать в ходе трансформации этого дефекта (Yeliseyev, Kanda, 2007). В спектрах ФЛ около 25% кристаллов алмаза трубы им. В. Гриба выявляются полосы 883/885 нм элементарного Ni-содержащего

ДКС. Эта особенность указывает на специфические условия кристаллизации алмаза трубы, не реализовавшиеся в других месторождениях Архангельской области (Васильев и др., 2022), Урала (Васильев и др., 2018), центральной Якутии (Вяткин и др., 2021). Большинство кристаллов с этим дефектом имеют значение N_{tot} менее 400 ppm, но по N_{BS} кристаллы соответствуют всей выборке (рис. 86). В спектрах кристаллов с дублетом 883/885 нм часто регистрируются другие системы ФЛ в диапазоне 800–1050 нм, а в видимой области для них характерна широкая полоса с максимумом около 700 нм

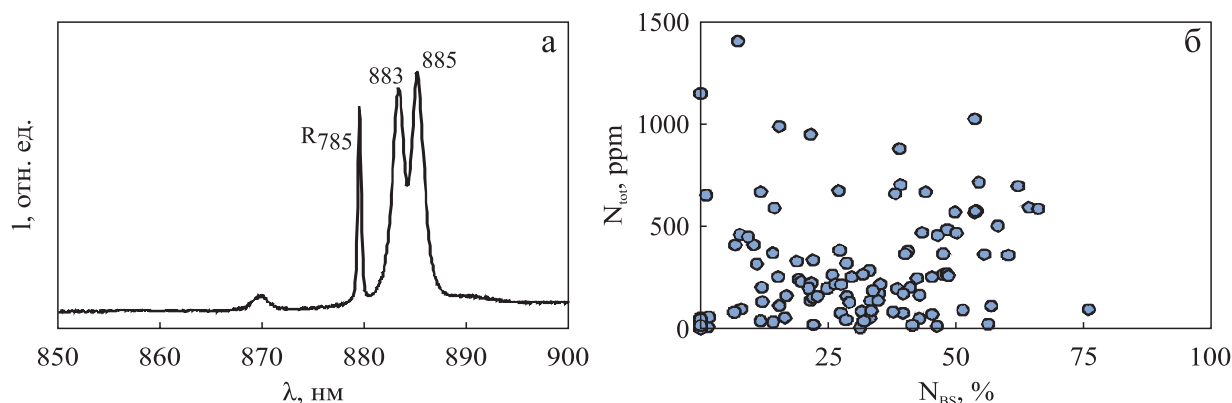


Рис. 8. Фрагмент спектра ФЛ алмаза при 77 К, возбуждение 787 нм (а), R_{785} – линия комбинационного рассеяния; распределение кристаллов с системой ФЛ 883/885 по концентрации азота и доле в форме B (б).

Fig. 8. Fragment of a spectrum of diamond PL at 77 K, excitation 787 nm (a), R_{785} – Raman scattering line; distribution of crystals with the 883/885 nm system by nitrogen concentration and a nitrogen share in the B -center (б).

с осциллирующим профилем (Vasilev et al., 2020). При разных условиях возбуждения профили этого спектра изменяются от набора узких дублетов или триплетов до широкой структурированной полосы с максимумом около 690–720 нм. Наряду с этой широкой полосой в спектрах регистрируется пик при 589 нм, в случае наложения других широких бесструктурных систем ФЛ он может быть индикатором полосы 690–720 нм. Дублет 883/885 нм встречается в спектрах 76% двойников и сростков; к последним относятся 36% кристаллов с этой системой. Детальный анализ спектральных особенностей ФЛ кристаллов изученной коллекции будет приведен в отдельной работе. Встречаемость дублета 883/885 нм не коррелирует с системами $S1$, $S2$, $S3$, 523 нм, 603/700/787 нм, 793 нм, которые также во многих работах приписываются дефектам с атомами Ni. В спектре одного кристалла системы 883/885 нм и 670 нм регистрируются совместно, но они могут соответствовать разным зонам одного кристалла. Таким образом, система 883/885 нм выступает независимым от других факторов структурно-минералогическим индикатором, информационная значимость которого нуждается в дальнейшем изучении.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На трех кристаллах выявлены пятна пигментации в виде отдельных участков, и протяженных темно-зеленых (вплоть до черного) областей вдоль ребер и шрамов (рис. 9). Пятна пигментации имеют высокую насыщенность, в их центре алмаз, по-видимому, аморфизован. Основанием такого предположения является уменьшение сигнала КР в 100 раз в области предполагаемой аморфизации при отсутствии каких-либо поверхностных пленок по

данным электронной микроскопии. Случаи единичных слабых пятен не выявлены. Пятна пигментации отмечены на трех кристаллах (два из туфов, один из КТБ), но признаки естественного облучения (системы GRI , $3H$ или 575 нм) выявляются в спектрах ФЛ 24% кристаллов. Частота встречаемости ФЛ-индикаторов естественного облучения на кристаллах кратерной (20%) и жерловой (25%) фаций различается незначительно. Существенное различие отмечено между алмазами КТБ и К: в первых радиационные системы ФЛ отмечаются на 43% (13 из 30 образцов), а во вторых – лишь на 16%. По-видимому, пятна пигментации связаны с процессами вторичного минералообразования, в то время как ФЛ-индикаторы облучения свидетельствуют скорее о проницаемости пород для радиоактивных соединений во вторичных процессах.

Алмазы трубки им. В. Гриба имеют широкий диапазон концентрации примесного азота и N_{BS} . Однако около 80% кристаллов коллекции располагаются между модельными изотермами 1100 и 1150°C (модельное время 3Ga). Эти параметры указывают на единую термическую историю большей части кристаллов, несмотря на широкий диапазон их распределения по концентрации азота (Степанов и др., 2007). Ранее проведенными исследованиями установлено, что особенностью алмаза месторождения им. М.В. Ломоносова является частая встречаемость в спектрах ИК-поглощения кристаллов типа IaA двух систем: первая состоит из узких линий 3050, 3144, 3154, 3188, 3310,5 см^{-1} ; вторая включает линии 1388, 1407, 1432, 1456, 1465, 1503, 1551, 1563 см^{-1} . Системы регистрируются в спектрах 14.0 и 2.5% кристаллов трубки Архангельская, 14 и 28% алмаза трубки им. А.П. Карпинского – I соответственно. Эти системы выявлены в спектрах только двух кристаллов из трубки им. А. Гри-

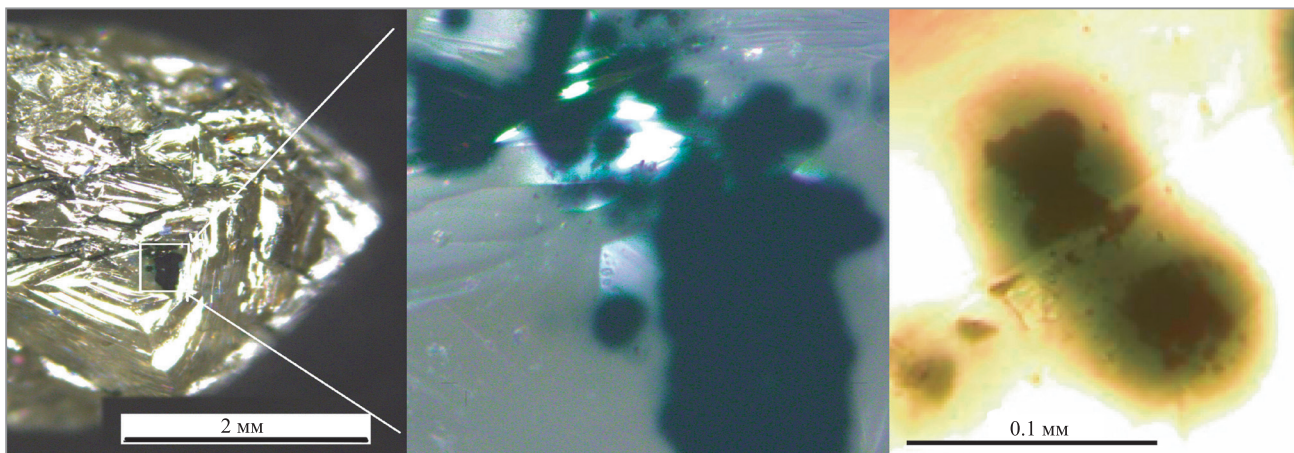


Рис. 9. Кристалл с пятнами пигментации.

а – общий вид; б – изображение окрашенной области; в – увеличенный фрагмент пятна, в центре виден контур аморфизованной области.

Fig. 9. A crystal with pigmentation spots.

а – general view; б – image of the colored area; в – enlarged fragment of the spots, contour of the amorphized area is visible in the spots centers.

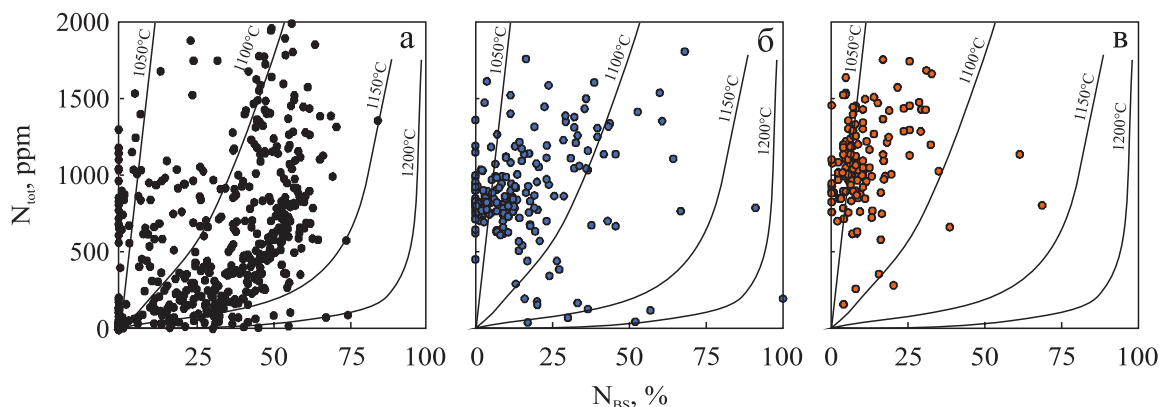


Рис. 10. Распределение кристаллов алмаза трубок им. В. Гриба (а), им. А.П. Карпинского – I (б) и Архангельская (в) на диаграмме Тэйлора при модельном времени 3Ga.

б, в – данные, по (Васильев и др., 2022).

Fig. 10. Total nitrogen content versus nitrogen share in the B-center in diamonds from the kimberlitic pipes after V. Grib (a), A.P. Karpinsky – I (б) and Arkhangelskaia (в) kimberlite pipes for model time 3Ga.

б, в – data from (Vasiliev et al., 2022).

ба, при этом около 7% кристаллов относятся к типу IaA. Полученные результаты показывают существенное отличие кристаллов трубки им. В. Гриба от алмазов трубок им. А.П. Карпинского и Архангельская (рис. 10).

Среди кристаллов из трубок Архангельская и им. А.П. Карпинского – I нет безазотных, максимальное значение N_{BS} – 65% (Васильев и др., 2022). Большинство кристаллов располагаются в диапазоне 600–1400 ppm по N_{tot} . Расположение кристаллов на диаграмме Тэйлора компактно: 90% образцов

находятся в диапазоне 0–30% по N_{BS} . Поле распределения кристаллов из трубки им. В. Гриба на диаграмме Тэйлора шире, чем из трубки им. А.П. Карпинского – I и по N_{BS} , и по N_{tot} . В трубках Архангельская и им. А.П. Карпинского – I минимально содержание кристаллов с концентрацией азота до 600 ppm, к которым относится большинство образцов из трубки им. В. Гриба с элементарным Ni-содержащим дефектом.

Структурно-минералогическими особенностями алмазов трубки им. В. Гриба является большая

доля низкоазотных кристаллов и индивидов с элементарным Ni-содержащим дефектом. Эти особенности дают основание проводить аналогии с кристаллами типа CLIPPIR – Cullinan-like, Large, Inclusion-Poor, relatively Pure, Irregularly shaped, Resorbed (Smith et al., 2016). Крупные безазотные кристаллы такого типа добываются (Moore, 2014) в трубках Премьер (ЮАР), Летсенг (Лесото), Карове (Ботсвана), Колье-4 (Бразилия; Bulanova et al., 2010), что обеспечивает рентабельность некоторых рудников. Поэтому выявление возможности их нахождения в кимберлитовой трубке является важной научной и практической задачей. Уникальные крупные кристаллы вследствие их редкости не находятся в пробах эксплуатационной разведки и обнаруживаются только в ходе промышленной добычи. Минералогические или геохимические индикаторы наличия таких кристаллов в кимберлите не разработаны. Потенциальным индикатором наличия в кимберлитовой трубке алмазов типа CLIPPIR могут быть другие кристаллы с особыми свойствами (Korolev et al., 2018; Moore, Helmstaedt, 2023). Так как для алмазов CLIPPIR характерны Fe–Ni-включения (Smith et al., 2016), логично предположить, что присутствие Ni в алмазах более поздних генераций может выступать индикатором процессов, связанных с ростом кристаллов типа CLIPPIR. Также высокая доля низкоазотных кристаллов может быть связана с более ранними относительно основной части кристаллов процессами формирования безазотных кристаллов этого типа. Однако в случае сверхглубинного генезиса кристаллы с примесью азота должны иметь высокое значение N_{BS} , что не характерно для исследованных камней. Обратным примером могут служить кимберлитовые трубки центральной Якутии, в которых уникально крупные кристаллы относятся к обычным азотсодержащим типа Ia, а доля безазотных камней в общем объеме очень низкая. Кроме того, в месторождениях центральной Якутии не встречаются кристаллы типа Ib с примесью бора, обнаруживаемые в месторождениях с алмазом типа CLIPPIR. Поэтому дальнейшим направлением изучения алмаза трубки им. В. Гриба должно стать исследование включений в низкоазотных и Ni-содержащих кристаллах. Так же важно проследить изменение характеристик алмазов более глубоких горизонтов жерловой фации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Алмазы кимберлитовой трубки им. В. Гриба отличаются от кристаллов месторождения им. М.В. Ломоносова низким содержанием кристаллов кубического габитуса, высокой долей индивидов октаэдрического габитуса, более широким диапазоном концентрации примесного азота и степени его трансформации. Особенностью алма-

зов трубки по данным ИК-спектроскопии является преимущественное распределение в пределах изотермической области 1100–1150°C (модельное время 3Ga). Около 25% кристаллов трубки, в том числе 76% двойников и сростков, содержат примесь Ni в положении дивакансии. Эти особенности указывают на специфические условия кристаллизации изученных алмазов, отличающиеся от других кимберлитовых тел Восточно-Европейской, Сибирской платформ и Урала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Васильев Е.А., Клепиков И.В., Лукьянова Л.И. (2018) Сравнение кристаллов алмаза Рассольнинской депрессии и современных аллювиальных россыпей Красновишерского района (Приуралье). *Зап. РМО*, **147**(1), 55–68.
- Васильев Е.А., Криулина Г.Ю., Гаранин В.К. (2022) Термическая история алмаза кимберлитовых трубок Архангельская и имени А.П. Карпинского – I. *Зап. Горн. ин-та*, **255**, 327–336. <https://doi.org/10.31897/PMI.2022.57>
- Вяткин С.В., Криулина Г.Ю., Гаранин В.К., Коногорова Д.В., Васильев Е.А., Самосоров Г.Г. (2021) Морфология и дефектно-примесный состав алмазов трубки “Заполярная”. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4: Геология*, (1), 99–109.
- Гаранин В.К., Гаранин К.В., Кудрявцева Г.П., Палащенко О.В. (2006) Морфологические и спектроскопические особенности алмаза из месторождения им. В. Гриба Архангельской алмазоносной провинции. Ст. 2. Спектроскопические характеристики и их взаимосвязь с морфологией кристаллов. *Изв. вузов. Геология и разведка*, (3) 20–25.
- Гаранин В.К., Криулина Г.Ю., Гаранин К.В., Самосоров Г.Г. (2018) Архангельские алмазы. Новые данные. М.: ИП Скорыходов, 232 с.
- Зинчук Н.Н., Коптиль В.И. (2003) Типоморфизм алмазов Сибирской платформы. М.: Недра-Бизнес-центр, 603 с.
- Коптиль В.И. Типоморфизм алмазов из россыпей северо-востока Сибирской платформы в связи с проблемой прогнозирования и поисков алмазных месторождений. Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Новосибирск: ИМиП СО РАН, 1994. 34 с.
- Костровицкий С.И., Специус З.В., Яковлев Д.В., Фондер-Флаасс Г.С., Суворова Л.Ф., Богуш И.Н. (2015) Атлас коренных месторождений алмаза Якутской алмазоносной провинции. Мирный: МГТ, 480 с.
- Криулина Г.Ю., Искрина А.В., Зедгенизов Д.А., Бобров А.В., Гаранин В.К. (2019) Особенности состава микровключений в кристаллах алмаза месторождения им. М.В. Ломоносова (Архангельская провинция). *Геохимия*, **64**(9), 958–966.
- Минева Р.М., Сперанский А.В., Титков С.В., Жиличева О.М., Бершов Л.В., Богатиков О.А., Кудрявцева Г.П. (2004) Спектроскопические и морфологические характеристики алмазов из кимберлитовой трубки им. В.П. Гриба. *Докл. АН*, **394**(3), 384–388.
- Палащенко О.В. (2008) Комплексные исследования алмаза из месторождений Архангельской кимберлитовой

- вой провинции: обобщение, генетические и практические следствия. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4: Геология*, (2), 68-75.
- Палажченко О.В., Веричев Е.М., Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П. (2006) Морфологические и спектроскопические особенности алмаза из месторождения им. В. Гриба Архангельской алмазоносной провинции. Ст. 1. Морфология кристаллов алмаза. *Изв. вузов. Геология и разведка*, (2) 14-22.
- Палажченко О.В., Гаранин В.К., Веричев Е.М., Головин Н.Н. (2007) Первые данные о составе включений в алмазе из месторождения им. В. Гриба Архангельской алмазоносной провинции. *Изв. вузов. Геология и разведка*, (3), 27-30.
- Степанов А.С., Шацкий В.С., Зедгенизов Д.А., Соболев Н.В. (2007) Причины разнообразия морфологии и примесного состава алмазов из эклогита трубки Удачная. *Геология и геофизика*, **48**(9), 974-988.
- Степанов Ф.А., Емельянова А.С., Ракевич А.Л., Миرون В.П., Зедгенизов Д.А., Шацкий В.С., Мартынович Е.Ф. (2017) Локализация дефектов 523 и 794 нм в алмазе. *Изв. РАН. Сер. физ.*, **81**(9), 1220-1226. <https://doi.org/10.7868/S0367676517090113>
- Устинов В.Н. (2015) Терригенные коллекторы алмазов Сибирской, Восточно-Европейской и Африканской платформ. СПб.: Наука, 531 с.
- Устинов В.Н., Неручев С.С., Загайный А.К., Антащук М.Г. и др. (2021) Алмазоносность севера Восточно-Европейской платформы. СПб.: Наука, 410 с.
- Хачатрян Г.К., Веричев Е.М., Гаранин В.К., Гаранин К.В., Кудрявцева Г.П., Палажченко О.В. (2006) Распределение структурных дефектов в алмазах из трубки им. В.П. Гриба (Архангельская алмазоносная провинция). *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4: Геология*, (6), 29-37.
- Хачатрян Г.К., Палажченко О.В., Гаранин В.К., Иванников П.В., Веричев Е.М. (2008) Генезис “неравно-весных” кристаллов алмаза из кимберлитовой трубки им. Карпинского – I по данным катодной люминесценции и ИК-спектроскопии. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4: Геология*, (2), 38-45.
- Baker J.M. (2003) Do isolated interstitial nickel atoms occur in diamond? A re-examination of the electron paramagnetic resonance defects NIRIM-1 and NIRIM-2. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **15**(39), S2929.
- Bulanova G.P., Walter M.J., Smith C.B., Kohn S.C., Armstrong L.S., Blundy J., Gobbo L. (2010) Mineral Inclusions in Sublithospheric Diamonds from Collier 4 Kimberlite Pipe, Juina, Brazil: Subducted Protoliths, Carbonated Melts and Primary. *Geophys. Res. Abstracts*, **12**, EGU2010-5268-2012.
- Goss J.P., Briddon P.R., Hill V., Jones R., Rayson M.J. (2014) Identification of the structure of the 3107 cm⁻¹ H-related defect in diamond. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **26**, 1-6.
- Kaminsky F.V., Zakharchenko O., Davies R. (2001) Super-deep diamonds from the Juina area, Mato Grosso. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **140**, 734-753.
- Khokhryakov A.F., Pal'yanov Yu.N. (2007) The evolution of diamond morphology in the process of dissolution: Experimental data. *Amer. Miner.*, **92**, 909-917.
- Korolev N., Kopylova M., Gurney J.J., Moore A.E., Davidson J. (2018) The origin of Type II diamonds as inferred from Cullinan mineral inclusions. *Mineral. Petrol.*, **112**(1), 275-289.
- Kupriyanov I.N., Gusev V.A., Borzdov Yu.M., Kalinin A.A., Pal'yanov Yu.N. (1999) Photoluminescence study of annealed nickel- and nitrogen-containing synthetic diamond. *Diam. Relat. Mater.*, (8) 1301-1309.
- Kupriyanov I.N., Khokhryakov A.F., Borzdov Yu.M., Palyanov Yu.N. (2016) HPHT growth and characterization of diamond from a copper-carbon system. *Diam. Relat. Mater.*, **69**, 198-206.
- Malkovets V.G., Zedgenizov D.A., Sobolev N.V., Kuzmin D.V., Gibsher A.A., Shchukina E.V., Golovin N.N., Verichev E.M., Pokhilenko N.P. (2011) Contents of trace elements in olivines from diamonds and peridotite xenoliths of the V. Grib Kimberlite Pipe (Arkhangel'sk Diamondiferous Province, Russia). *Dokl. Earth Sci.*, **436**(2), 219-223.
- Moore A. (2014) The origin of large irregular gem-quality type II diamonds and the rarity of blue type IIb varieties. *South African J. Geol.*, **117**(2), 219-236.
- Moore A., Helmstaedt H. (2023) Origin of framesite revisited: Possible implications for the formation of CLIP-PIR diamonds. *Earth Sci. Rev.*, **241**, 104434. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2023.104434>
- Orwa J.O., Aharonovich I., Jelezko F., Balasubramanian G., Balog P., Markham M., Twitchen D.J., Greentree A.D., Prawer S. (2010) Nickel related optical centres in diamond created by ion implantation. *J. Appl. Phys.*, **107**, 093512. <https://doi.org/10.1063/1.3357374>
- Rubanova E.V., Palazhchenko O.V., Garanin V.K. (2009). Diamonds from the V. Grib pipe, Arkhangelsk kimberlite province, Russia. *Lithos*, **112**, 880-885.
- Smith E.M., Shirey S.B., Nestola F., Bullock E.S., Wang J., Richardson S.H., Wang W. (2016) Large gem diamonds from metallic liquid in Earth's deep mantle. *Science*, **354**(6318), 1403-1405.
- Taylor W.R., Jaques A.L., Ridd M. (1990) Nitrogen-defect aggregation characteristics of some Australasian diamonds: Time-temperature constraints on the source regions of pipe and alluvial diamonds. *Amer. Miner.*, **75**, 1290-1310.
- Vasilev E., Kriulina G., Klepikov I. (2020) Luminescence of natural diamond in the NIR range. *Phys. Chem. Miner.*, **47**, 31.
- Vasilev E., Petrovsky V., Kozlov A., Antonov A., Kudryavtsev A., Orekhova K. (2019) The story of one diamond: the heterogeneous distribution of the optical centres within a diamond crystal from the Ichetju placer, northern Urals. *Min. Mag.*, **83**(4), 515-522. <https://doi.org/10.1180/mgm.2019.32>.
- Woods G.S. (1986) Platelets and the infrared absorption of type Ia diamonds. *Proc. Roy. Soc. L.*, **407**, 219-238.
- Yelisseyev A., Kanda H. (2007) Optical centers related to 3d transition metals in diamond. *New Diam. Frontier Carbon Technol.*, **17**(3), 127-178.
- Yelisseyev A.P., Lawson S.C., Sildos I., Osvet A., Nado-linny V.A., Feigelson B.N., Baker J.M., Newton M.E., Yuryeva O.P. (2003) Effect of HPHT annealing on the photoluminescence of synthetic diamonds grown in the Fe-Ni-C system. *Diam. Relat. Mater.*, **12**, 2147-2168.
- Zaitsev A.M. (2001) Optical Properties of Diamond: A Data Handbook. Berlin, Springer Verlag, 502 p.
- Zedgenizov D.A., Malkovets V.G., Griffin W.L. (2017)

Composition of diamond-forming media in cuboid diamonds from the V. Grib kimberlite pipe (Arkhangelsk province, Russia). *Geochem. J.*, **51**, 205-213.

Zedgenizov D.A., Harte B., Shatsky V.S., Politov A.A., Ryllov G.M., Sobolev N.V. (2006) Directional chemical variations in diamonds showing octahedral following cuboid growth. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **151**(1), 45-57. <https://doi.org/10.1007/s00410-005-0044-5>

REFERENCES

- Baker J.M. (2003) Do isolated interstitial nickel atoms occur in diamond? A re-examination of the electron paramagnetic resonance defects NIRIM-1 and NIRIM-2. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **15**(39), S2929.
- Bulanova G.P., Walter M.J., Smith C.B., Kohn S.C., Armstrong L.S., Blundy J., Gobbo L. (2010) Mineral Inclusions in Sublithospheric Diamonds from Collier 4 Kimberlite Pipe, Juina, Brazil: Subducted Protoliths, Carbonated Melts and Primary. *Geophys. Res. Abstracts*, **12**, EGU2010-5268-2012.
- Garanin V.K., Garanin K.V., Kudriavtseva G.P., Palazhchenko O.V. (2006) Morphological and spectroscopic features of diamonds from deposit after V. Grib of the Arkhangelsk Diamondiferous Province: Paper 2. Spectroscopic features and connection to morphology of crystals. *Izv. vuzov. Geologiya i razvedka*, (3), 20-25. (In Russ.)
- Garanin V.K., Kriulina G.Yu., Garanin V.K., Samosorov G.G. (2018) Diamonds of Arkhangelsk. New data. Moscow, IP Skorokhodov Publ., 232 p. (In Russ.)
- Goss J.P., Briddon P.R., Hill V., Jones R., Rayson M.J. (2014) Identification of the structure of the 3107 cm⁻¹ H-related defect in diamond. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **26**, 1-6.
- Kaminsky F.V., Zakharchenko O., Davies R. (2001) Super-deep diamonds from the Juina area, Mato Grosso. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **140**, 734-753.
- Khachatryan G.K., Verichev E.M., Garanin V.K., Garanin K.V., Kudriavtseva G.P., Palazhchenko O.V. (2006) Distribution of structure defects in diamonds from kimberlite pipe after V.P. Grib (Arkhangelsk Diamondiferous Province). *Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 4: Geologiya*, (6), 29-37. (In Russ.)
- Khachatryan G.K., Palazhchenko O.V., Garanin V.K., Ivanikov P.V., Verichev E.M. (2008) Origin of disequilibrium diamond crystals from Karpinsky-1 kimberlite pipe using data from cathode luminescence and infrared spectroscopy. *Moscow Univ. Geol. Bull.*, **63**(2), 86-94 (translated from *Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 4: Geologiya*, (2), 38-45).
- Khokhryakov A.F., Pal'yanov Yu.N. (2007) The evolution of diamond morphology in the process of dissolution: Experimental data. *Amer. Miner.*, **92**, 909-917.
- Koptil V.I. (1994) Typomorphism of diamonds from placers of Siberian platform in connection with exploration problems. Cand. geol. and min. sci. diss. Abstract. Novosibirsk, IMIP SBr RAS, 34 p. (In Russ.)
- Korolev N., Kopylova M., Gurney J.J., Moore A.E., Davidson J. (2018) The origin of Type II diamonds as inferred from Cullinan mineral inclusions. *Mineral. Petrol.*, **112**(1), 275-289.
- Kostrovitsky S.I., Spetsius Z.V., Iakovlev D.V., Fon-der-Flaas G.S., Suvorova L.F., Bogush I.N. (2015) Atlas of primary diamond deposits of Yakutian kimberlite province. Mirny, MCT Publ., 480 p. (In Russ.)
- Kriulina G.Yu., Iskrina A.V., Zedgenizov D.A., Bobrov A.V., Garanin V.K. (2019) The compositional peculiarities of microinclusions in diamonds from the Lomonosov deposit (Arkhangelsk province). *Geochem. Int.*, **57**, 973-980 (translated from *Geokhimiya*, **64**(9), 958-966).
- Kupriyanov I.N., Khokhryakov A.F., Borzdov Yu.M., Palyanov Yu.N. (2016) HPHT growth and characterization of diamond from a copper-carbon system. *Diam. Relat. Mater.*, **69**, 198-206.
- Kupriyanov I.N., Gusev V.A., Borzdov Yu.M., Kalinin A.A., Pal'yanov Yu.N. (1999) Photoluminescence study of annealed nickel- and nitrogen-containing synthetic diamond. *Diam. Relat. Mater.*, (8) 1301-1309.
- Malkovets V.G., Zedgenizov D.A., Sobolev N.V., Kuzmin D.V., Gibsher A.A., Shchukina E.V., Golovin N.N., Verichev E.M., Pokhilenko N.P. (2011) Contents of trace elements in olivines from diamonds and peridotite xenoliths of the V. Grib Kimberlite Pipe (Arkhangelsk Diamondiferous Province, Russia). *Dokl. Earth Sci.*, **436**(2), 219-223.
- Mineeva R.M., Speranskiĭ A.V., Titkov S.V., Zhilicheva O.M., Bershov L.V., Bogatnikov O.A., Kudriavtseva G.P. (2004) Spectroscopic and morphological characteristics of diamonds from the Grib kimberlite pipe. *Dokl. AN*, **394**(3), 384-388. (In Russ.)
- Moore A.E. (2014) The origin of large irregular gem-quality type II diamonds and the rarity of blue type IIb varieties. *South African J. Geol.*, **117**(2), 219-236.
- Moore A., Helmstaedt H. (2023) Origin of framesite revisited: Possible implications for the formation of CLIP-PIR diamonds. *Earth Sci. Rev.*, **241**, 104434. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2023.104434>
- Orwa J.O., Aharonovich I., Jelezko F., Balasubramanian G., Balog P., Markham M., Twitchen D.J., Greentree A.D., Praver S. (2010) Nickel related optical centres in diamond created by ion implantation. *J. Appl. Phys.*, **107**, 093512. <https://doi.org/10.1063/1.3357374>
- Palazhchenko O.V. (2008) Integrated investigations of diamonds from deposits of the Arkhangelsk Diamondiferous Province: Generalization and genetic and applied consequences. *Moscow Univ. Geol. Bull.*, **63**(2), 119-127 (translated from *Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 4: Geologiya*, (2), 68-75). <https://doi.org/10.3103/S0145875208020087>
- Palazhchenko O.V., Garanin V.K., Verichev E.M., Golovin N.N. (2007) The first data on composition of inclusions in diamond from deposit after V. Grib of the Arkhangelsk Diamondiferous Province. *Izv. vuzov. Geologiya i razvedka*, (3), 27-30. (In Russ.)
- Palazhchenko O.V., Verichev E.M., Garanin V.K., Kudriavtseva G.P. (2006) Morphological and spectroscopic features of diamonds from deposit after V. Grib of the Arkhangelsk Diamondiferous Province: Paper 1. Morphology of diamond crystals. *Izv. vuzov. Geologiya i razvedka*, (2) 14-22. (In Russ.)
- Rubanov E.V., Palazhchenko O.V., Garanin V.K. (2009). Diamonds from the V. Grib pipe, Arkhangelsk kimberlite province, Russia. *Lithos*, **112**, 880-885.
- Smith E.M., Shirey S.B., Nestola F., Bullock E.S., Wang J., Richardson S.H., Wang W. (2016) Large gem diamonds from metallic liquid in Earth's deep mantle. *Science*, **354**(6318), 1403-1405.

- Stepanov A.S., Shatsky V.S., Zedgenizov D.A., Sobolev N.V. (2007) Causes of variations in morphology and impurities of diamonds from the Udachnaya pipe eclogite. *Russ. Geol. Geophys.*, **48**(9), 758-769 (translated from *Geologiya i Geofizika*, **48**(9), 974-988). <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2007.01.003>
- Stepanov F.A., Emelyanova A.S., Rakevich A.L., Mironov V.P., Zedgenizov D.A., Shatskiy V.S., Martynovich E.F. (2017) Localization of 523 and 794 defects in diamond. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.*, **81**, 1099-1104 (translated from *Izv. RAN. Ser. fiz.*, **81**(9), 1220-1226). <https://doi.org/10.3103/S1062873817090246>
- Taylor W.R., Jaques A.L., Ridd M. (1990) Nitrogen-defect aggregation characteristics of some Australasian diamonds: Time-temperature constraints on the source regions of pipe and alluvial diamonds. *Amer. Miner.*, **75**, 1290-1310.
- Ustinov V.N. (2015) Terrigenous diamond-bearing rocks of the Siberian, East-European and African platforms. St.Petersburg, Nauka Publ., 531 p. (In Russ.)
- Ustinov V.N., Neruchev S.S., Zagainy A.K., Antashuk M.G. et al. (2021) Diamonds in the North of the East-European platform. St.Peterburg, Nauka Publ., 410 p. (In Russ.)
- Vasilev E., Kriulina G., Klepikov I. (2020) Luminescence of natural diamond in the NIR range. *Phys. Chem. Miner.*, **47**, 31.
- Vasilev E.A., Klepikov I.V., Lukianova L.I. (2019) Comparison of Diamonds from the Rassolninskaya Depression and Modern Alluvial Placers of the Krasnovishersky District (Ural Region). *Geol. Ore Depos.*, **61**(7), 598-605 (translated from *Zap. RMO*, **147**(1), 55-68). <https://doi.org/10.1134/S1075701519070134>
- Vasilev E.A., Kriulina G.Yu., Garanin V.K. (2022) Thermal history of diamonds from kimberlitic pipes Arkhangel'skaia and after A.P. Karpinsky-I. *Proc. Mining University*, **255**, 327-336 (translated from *Zap. Gorn. in-ta*, **255**, 327-336). <https://doi.org/10.31897/PMI.2022.57>
- Vasilev E., Petrovsky V., Kozlov A., Antonov A., Kudryavtsev A., Orekhova K. (2019) The story of one diamond: the heterogeneous distribution of the optical centres within a diamond crystal from the Ichetju placer, northern Urals. *Min. Mag.*, **83**(4), 515-522. <https://doi.org/10.1180/mgm.2019.32>
- Viatkin S.V., Kriulina G.Yu., Garanin V.K., Konogorova D.V., Vasilev E.A., Samosorov G.G. (2021) Morphology and defect-impurity composition of the Zapolyarnaya pipe diamonds. *Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 4: Geologiya*, (1), 99-109. (In Russ.)
- Woods G.S. (1986) Platelets and the infrared absorption of type Ia diamonds. *Proc. Roy. Soc. L.*, **407**, 219-238.
- Yelisseyev A., Kanda H. (2007) Optical centers related to 3d transition metals in diamond. *New Diam. Frontier Carbon Technol.*, **17**(3), 127-178.
- Yelisseyev A.P., Lawson S.C., Sildos I., Osvet A., Nado-linny V.A., Feigelson B.N., Baker J.M., Newton M.E., Yuryeva O.P. (2003) Effect of HPHT annealing on the photoluminescence of synthetic diamonds grown in the Fe-Ni-C system. *Diam. Relat. Mater.*, **12**, 2147-2168.
- Zaitsev A.M. (2001) Optical Properties of Diamond: A Data Handbook. Berlin, Springer Verlag, 502 p.
- Zedgenizov D.A., Malkovets V.G., Griffin W.L. (2017) Composition of diamond-forming media in cuboid diamonds from the V. Grib kimberlite pipe (Arkhangelsk province, Russia). *Geochem. J.*, **51**, 205-213.
- Zedgenizov D.A., Harte B., Shatsky V.S., Politov A.A., Rylov G.M., Sobolev N.V. (2006) Directional chemical variations in diamonds showing octahedral following cuboid growth. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **151**(1), 45-57. <https://doi.org/10.1007/s00410-005-0044-5>
- Zinchouk N.N., Koptil V.I. (2003) Typomorphism of the Siberian platform diamonds. Moscow, Nedra Publ., 603 p. (In Russ.)