

## ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДЕФЕКТНО-ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ЖЁЛТЫХ ЗОНАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА ИЗ РОССЫПЕЙ КРАСНОВИШЕРСКОГО РАЙОНА УРАЛА

Лепеха С.В.<sup>1</sup>, Васильев Е.В.<sup>2</sup>, Зедгенизов Д.А.<sup>1</sup>, Сушанек Л.Я.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия,  
Lepekha@igg.uran.ru

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

Набор и распределение дефектов кристаллической структуры в объёме природных кристаллов алмаза несёт в себе информацию об условиях роста и вторичных процессах, является важным типоморфным признаком их месторождения и причиной фантазийной окраски драгоценных камней. Самой распространённой и наиболее изученной структурной примесью в природных и синтетических кристаллах является азот, атомы которого формируют различные дефекты в ходе природного или искусственного отжига. На основе экспериментальных данных о трансформации азотных центров для алмаза строятся модели температурного режима в мантии.

Помимо вхождения лёгких элементов таких как азот, бор, водород в кристаллическую решётку алмаза, достоверно установлено присутствие структурных примесей переходных металлов – никеля и титана [Nadolinny et al., 2017]. В работах по синтезу и отжигу кристаллов с помощью ЭПР спектроскопии выявлены структурные модели Ni-содержащих дефектов и их трансформация с повышением температуры [Yelisseyev et al., 2002; Yelisseyev and Kanda, 2007]. Показано изменение энергии активации перехода С-центров (один атом азота) в А-центры (два соседних атома азота) из-за присутствия примеси никеля и других элементов [Yelisseyev and Kanda, 2007]. Однако, поведение центров в природных Ni-содержащих кристаллах алмаза при отжиге несколько сложнее, чем в синтетических, и для понимания генезиса отдельных групп кристаллов требуются разносторонние исследования.

Особенности уникальных жёлтых зональных кристаллов алмаза кубического габитуса из россыпей Красновишерского района Урала обсуждались в работах [Клепиков и др., 2019; Vasilev et al., 2020]. Подробно представлено описание морфологии кристаллов, результаты инфракрасной Фурье спектроскопии и фотолюминесценции. Тем не менее, нет однозначной модели, объясняющей условия роста и послеростовой термической истории этих кристаллов.

**Целью** нашей работы является продолжение изучения дефектно-примесного состава никельсодержащих кристаллов алмаза из Уральских россыпей.

**Образцы и методы анализа.** В данной работе исследовались зональные кристаллы алмаза с жёлтой центральной частью и светло-жёлтой периферией из россыпей Красновишерского района Урала. Кристаллы были вырезаны и отполированы в пластинки параллельно плоскости {100}.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) записаны на спектрометре Horiba LabRAM HR 800 Evolution при температуре 77 К и с лазерным возбуждением  $\lambda_{ex}=633$  нм и  $\lambda_{ex}=488$  нм. Использовался 50× объектив и дифракционная решётка 600 шт/мм. Спектры записаны с центральной зоны пластин образцов.

**Результаты.** В предыдущих работах [Клепиков и др., 2019; Vasilev et al., 2020] при описании оптических центров кристаллов алмаза не применяли фотолюминесцентную спектроскопию при  $\lambda_{ex}=633$  нм. Поэтому актуально привести спектры (рис. 1) и значения положения линий ФЛ для  $\lambda_{ex}=633$  нм в текущем исследовании (таблица 1).

Помимо центра фотолюминесценции S2 (477.8; 489.1; 523.3 нм) и дублета 1.4 эВ (883/885 нм), представленных в работе [Vasilev et al., 2020], на присутствие Ni-содержащих дефектов указывают несколько дополнительных линий [Dobrinets et al., 2013]. Присутствие Ti в центральной части пластин следует из наличия центра S1 (503.2; 510.9 нм) в спектрах фотолюминесценции [Nadolinny et al., 2009].

В представлении Ni-содержащих дефектов кристаллической структуры как индикаторов искусственного отжига кристаллов алмаза центры S2 и 794 нм являются признаками температурного воздействия выше 1700 °С. Эти дефекты очень стабильны и выдерживают обработку до 2500 °С [Dobrinets et al., 2013; Yelisseyev et al., 2002]. С другой стороны, в наших образцах наблюдаются переходные центры 694 нм, 759 нм и 753 нм, появляющиеся при искусственном отжиге от 1700 °С и исчезающие при 1900 °С [Dobrinets et al., 2013; Yelisseyev et al., 2002]. Центр 1.4 эВ (883/885 нм) представлен как низкотемпературный ростовой дефект [Dobrinets et al., 2013; Yelisseyev et al., 2002], исчезающий на спектрах фотолюминесценции при искусственном отжиге более 1700 °С. Однако, по

Таблица 1. Положения линий фотолюминесценции при  $\lambda_{\text{ex}} = 633\text{nm}$

| Образец | Положения линий ФЛ (нм) при $\lambda_{\text{ex}} = 633\text{nm}$ |       |              |                    |              |                    |       |              |              |       |                    |       |
|---------|------------------------------------------------------------------|-------|--------------|--------------------|--------------|--------------------|-------|--------------|--------------|-------|--------------------|-------|
| 126-76  | 637.1                                                            | 653.1 | 665.3        | 668.1              | <b>676.8</b> | 685.1              | 687.3 | <b>694.6</b> | 698.1        | 699.3 | 718.1              | 730.9 |
|         |                                                                  | 749.6 | <b>753.4</b> | <b>758.7/759.4</b> |              | 783.2              | 791.1 | <b>793.8</b> | 799.7        | 819.1 | <b>883.1/884.8</b> |       |
| 600-66  | 637.1                                                            | 673.2 | 677.7        | 718                | 749.6        | <b>758.7/759.4</b> | 783.2 | 791.1        | <b>793.8</b> | 799.7 | 819.1              |       |
|         |                                                                  |       |              |                    | 838.3        | <b>883.1/884.8</b> |       |              |              |       |                    |       |
| 610-66  | 637.1                                                            | 653.1 | 654.1        | 669                | 672.9/673.4  |                    | 683.6 | 689.1        | <b>758.9</b> |       | <b>793.5</b>       |       |

\*Жирным шрифтом выделены линии, отнесённые к Ni-содержащим центрам.

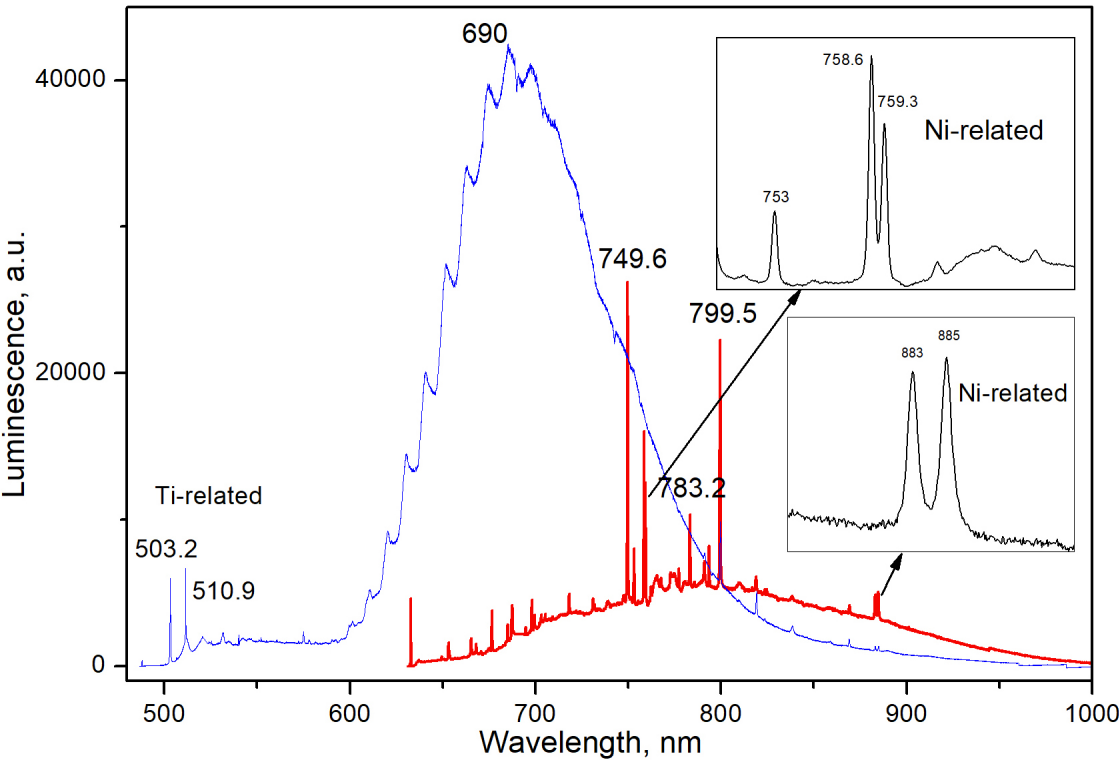


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции с центральной зоны пластинки 126-76. Синим обозначен спектр при  $\lambda_{\text{ex}} = 488\text{ nm}$ , красным при  $\lambda_{\text{ex}} = 633\text{ nm}$

другим наблюдениям [Kupriyanov et al., 1999], центр 1.4 эВ выдерживает температурное воздействие до 2500 °C и проявляет высокую стабильность. Приведенные литературные данные о температурных диапазонах стабильности центров показывают, что набор никельсодержащих дефектов в природных кристаллах алмаза в перспективе может стать дополнительным индикатором температурного режима мантии.

Не менее важным вопросом является определение причины неоднородной жёлтой окраски кристаллов. Из опубликованной работы геммологического общества [Breeding et al., 2020] основными дефектами, придающими жёлтый цвет, являются С-центры (одиночный замещающий атом азота), НЗ-центры (два соседних замещающих атома азота и вакансии), NЗ-центры (три соседних замещающих атома азота и вакансии), а также оптический центр 480 нм. Все

три дефекта выявляются в наших образцах [Vasilev et al., 2020], но НЗ- и NЗ-центры не коррелируют с интенсивностью цвета кристаллов. Причиной жёлтой окраски представляется центр 480 нм, проявляющийся в спектрах поглощения, а в спектрах ФЛ (рис. 1) он всегда сопутствует широкой полосой с максимумом 680–700 нм [Dobrinets et al., 2013; Breeding et al., 2020]. Природа соответствующего дефекта является предметом дискуссий. Но в кристаллах с центром 480 нм, как и в нашем случае, отмечается присутствие никельсодержащих центров [Titkov et al., 2015; Breeding et al., 2020]. Таким образом, выявляемый по спектрам ФЛ набор никельсодержащих дефектов является перспективным температурным индикатором ростовой истории алмаза.

*Работа выполнена в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» в рамках темы № 123011800012-9 государ-*

ственного задания ИГГ УрО РАН. Дооснащение и комплексное развитие ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ, соглашение № 075-15-2021-680.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Клепиков И.В., Васильев Е.А., Антонов А.В. Особенности дефектно-примесного состава кристаллов алмаза с пирамидами роста  $\langle 100 \rangle$  из россыпей Красновишерского района, Урал // Записки Российского минералогического общества. 2019. Т. 5. С. 59–73.
2. Breeding C.M., Eaton-Magana S., Shigley J.E. Naturally Colored Yellow and Orange Gem Diamonds: The Nitrogen Factor // *Gems & Gemology*. 2020. V. 56. P. 194–219.
3. Dobrinets I.A., Vins V.G., Zaitsev A.M. HPHT-Treated Diamonds: Diamonds Forever. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. 181 p.
4. Kupriyanov I.N., Gusev V.A., Borzdov Yu.M., Kalinin A.A., Pal'yanov Yu.N. Photoluminescence study of annealed nickel- and nitrogen-containing synthetic diamond // *Diamond and Related Materials*. 1999. V. 8(7). P. 1301–1309.
5. Nadolinny V., Komarovskikh A., Palyanov Y. Incorporation of Large Impurity Atoms into the Diamond Crystal Lattice: EPR of Split-Vacancy Defects in Diamond // *Crystals*. 2017. V. 7. P. 237–252.
6. Nadolinny V.A., Yuryeva O.P., Shatsky V.S., Stepanov A.S., Golushko V.V., Rakhmanova M.I., Kupriyanov I.N., Kalinin A.A., Palyanov Y.N., Zedgenizov D.A. New Data on the Nature of the EPR OK1 and N3 Centers in Diamond // *Applied Magnetic Resonance*. 2009. V. 36. P. 97–108.
7. Titkov S.V., Mineeva R.M., Zudina N.N., Sergeev A.M., Ryabchikov I.D., Shiryaev A.A., Speransky A.V., Zhikhareva V.P. The luminescent nature of orange coloration in natural diamonds: optical and EPR study // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2015. V. 42. P. 131–141.
8. Vasilev E.A., Zedgenizov D.A., Klepikov I.V. The enigma of cuboid diamonds: the causes of inverse distribution of optical centers within the growth zones // *Journal of Geosciences*. 2020. V. 65. P. 59–70.
9. Yelisseyev A., Kanda H. Optical Centers Related to 3d Transition Metals in Diamond // *New Diamond and Frontier Carbon Technology*. 2007. V. 17. P. 127–178.
10. Yelisseyev A., Nadolinny V., Feigelson B., Babich Yu. Spectroscopic features due to Ni-related defects in HPHT synthetic diamonds // *International Journal of Modern Physics B*. 2002. V. 16. P. 900–905.