

Спектроскопические особенности коричневых алмазов из россыпей Урала

М. И. Рахманова¹, О. П. Юрьева¹, Д. А. Зедгенизов^{2,3}, Н. В. Губанов^{2,4}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 3, e-mail: rakhmanova_m@mail.ru

²Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, 620110, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, 15

³Уральский государственный горный университет, 620014, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30

⁴Институт геологии и минералогии им. академика В.С. Соболева СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр-т Академика Коптюга, 3

Поступила в редакцию 18.05.2023 г., принята к печати 17.08.2023 г.

Объект исследований. Дефектно-примесный состав выборки коричневых алмазов из россыпей западного склона Среднего/Северного Урала. **Методы.** Анализ характерных спектроскопических особенностей дефектов в алмазах проводился с помощью фотолюминесценции и ИК спектроскопии. **Результаты.** Изученные алмазы представляют собой округлые изометричные кристаллы додекаэдрического (тетрагексаэдрического) габитуса. Согласно результатам люминесценции (ФЛ) и инфракрасной спектроскопии можно выделить три группы кристаллов: (i) средне- и высокоазотные с низкой агрегацией и доминирующими дефектами N3 и 490.7 нм в спектрах ФЛ; (ii) средне- и высокоазотные с высокой агрегацией и преобладанием дефектов N3 в спектрах ФЛ; (iii) низкоазотные с низкой агрегацией и доминирующими дефектами S1 в спектрах ФЛ. Первая группа характеризуется зеленым свечением при возбуждении лазером с длиной волны 405 нм, для второй и третьей группы характерно голубое и желтое свечение, соответственно. Голубое свечение для кристаллов из выборки обусловлено, прежде всего, наличием центра N₃V. Данный дефект появляется как результат агрегационной последовательности примеси азота и соответствует алмазам, подвергшимся наиболее высокотемпературному отжигу (1100–1260°C). Алмазы, содержащие центр S1, характеризуются низким содержанием и агрегацией азота по сравнению с кристаллами других групп. Кристаллы алмаза группы (i), в спектрах ФЛ которых доминируют системы N3 и 490.7 нм, имеют более интенсивную коричневую окраску. **Выводы.** Полученные данные указывают на то, что отжиг при более высоких температурах ответственен за возникновение N₃V центров в высокоагрегированных алмазах. Низкая агрегация %B1 и содержание азота связаны с наличием геттера азота (предположительно титана) в составе S1 центра. Интенсивная коричневая окраска проявляется в группе алмазов с доминирующими системами A, N3 и 490.7 нм, что указывает на возможную взаимосвязь азота и соответствующего оптического поглощения.

Ключевые слова: алмаз, Урал, фотолюминесценция, ИК-спектроскопия, дефекты

Источник финансирования

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-17-00177) (концептуализация, характеристика морфологии и термальной эволюции кристаллов – Д.А. Зедгенизов, Н.В. Губанов) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700313-8) (аналитические работы, характеристика спектров поглощения и фотолюминесценции – М.И. Рахманова, О.П. Юрьева)

Spectroscopic features of brown diamonds from Ural placers

Mariana I. Rakhmanova¹, Olga P. Yuryeva¹, Dmitriy A. Zedgenizov^{2,3}, Nikolay V. Gubanov^{2,4}

¹A.V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS, 3 Lavrentyev av., Novosibirsk 630090, Russia, e-mail: rakhmanova_m@mail.ru

²A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS, 15 Academician Vonsovsky st., Ekaterinburg 620110, Russia

³Ural State Mining University, 30 Kuibyshev st., Ekaterinburg 620014, Russia

⁴V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, SB RAS, 3 Academician Koptug av., Novosibirsk 630090, Russia

Received 18.05.2023, accepted 17.08.2023

Для цитирования: Рахманова М.И., Юрьева О.П., Зедгенизов Д.А., Губанов Н.В. (2023) Спектроскопические особенности коричневых алмазов из россыпей Урала. *Литосфера*, 23(4), 564–578. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-4-564-578>

For citation: Rakhmanova M.I., Yuryeva O.P., Zedgenizov D.A., Gubanov N.V. (2023) Spectroscopic features of brown diamonds from Ural placers. *Lithosphere (Russia)*, 23(4), 564–578. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-4-564-578>

© М.И. Рахманова, О.П. Юрьева, Д.А. Зедгенизов, Н.В. Губанов, 2023

Research subject. Brown diamond crystals from placers of the western slope of the Middle/Northern Urals. **Aim.** Study of the defect-impurity composition of a sample of brown diamonds from the placers of the western slope of the Middle/Northern Urals. **Methods.** In this work, special attention is paid to the analysis of the characteristic spectroscopic features of defects in diamonds from the placers of the western slope of the Middle/Northern Urals using photoluminescence and IR spectroscopy. **Results.** The studied diamonds from placers of the Middle/Northern Urals are round isometric crystals of a dodecahedral (tetrahedral) habitus. According to the results of luminescence (PL) and infrared spectroscopy, three groups of crystals can be distinguished: (i) medium and high nitrogen crystals with low aggregation and dominant defects H3 and 490.7 nm in the PL spectra; (ii) medium and high nitrogen with high aggregation and the predominance of N3 defects in the PL spectra; (iii) low nitrogen with low aggregation and dominant S1 defects in the PL spectra. The first group is characterized by a green glow (excited 405 nm), the second and third groups are characterized by a blue and yellow glow, respectively. The blue glow of the studied crystals is primarily due to the presence of the N₃V center. This defect appears as a result of the aggregation sequence of nitrogen impurities and corresponds to diamonds subjected to the highest temperature annealing (1100–1260°C). Diamonds containing the S1 center are characterized by a low content and aggregation of nitrogen compared to crystals of other groups. Group (i) diamond crystals, whose PL spectra are dominated by the H3 and 490.7 nm systems, have a more intense brown color. **Conclusions.** The data obtained indicate that annealing at higher temperatures is responsible for the formation of N₃V centers in highly aggregated diamonds. The low %B1 aggregation and nitrogen content are associated with the presence of a nitrogen getter (presumably titanium) in the S1 center. An intense brown color appears in the group of diamonds with dominant systems A, H3 and 490.7 nm, which indicates a possible relationship between nitrogen and the corresponding optical absorption.

Keywords: diamond, Ural, photoluminescence, FTIR spectroscopy, defects

Funding information

The work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 22-17-00177) (conceptualization, characterization of the morphology and thermal evolution of crystals – D.A. Zedgenizov, N.V. Gubanov) and the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. 121031700313-8) (analytical works, characteristics of absorption and photoluminescence spectra – M.I. Rakhmanova, O.P. Yurieva)

ВВЕДЕНИЕ

Коричневая окраска характерна для природных алмазов (Fritsch, 1998) и обычно связывается с пластической деформацией (Harris et al., 1979; Laidlaw et al., 2021). Аномальное двулучепреломление, наблюдаемое при использовании поляризационной микроскопии (Van Royen, Pal'yanov, 2002), часто показывает признаки такого нарушения кристаллической решетки (Орлов, 1984). Пластические деформации и сопутствующие дефекты в структуре, приводящие к коричневой окраске алмаза (Harris, 1992; Byrne et al., 2012; Hainschwang et al., 2020), хорошо идентифицируются по спектральным особенностям (Shigley, Fritsch, 1993; Shigley et al., 2001) и задокументированы в (алмазе?) различных месторождениях мира (Phaal, 1964; Yurueva et al., 2020). В настоящий момент преобладает точка зрения о вакансионных кластерах как причине появления характерного поглощения (Jones et al., 2007; Jones, 2009), однако в ряде работ делается предположение о роли примеси азота, формирующего сложные дефекты с участием дислокаций (Shcherbakova et al., 1975). Известно, что азот является самой распространенной примесью в алмазе (Zaitsev, 2001). Он может привноситься вместе с осадками в результате субдукционных процессов или может быть получен напрямую из мантии (Eldridge et al., 1991; Cartigny, 2005). В течение геологического времени азот в природном алмазе имеет тенденцию к отжигу с образованием парных или много-

атомных центров более высокого порядка (Green et al., 2022). Изучение особенностей распределения дефектов и концентраций азота в кристаллах алмаза позволяет оценить общие закономерности формирования сложных дефектов и реконструировать условия пребывания алмазов в мантии.

Данная работа посвящена детальному описанию спектральных характеристик (инфракрасных (ИК) спектров и спектров низкотемпературной фотолуминесценции (ФЛ)) и дефектно-примесного состава коричневых алмазов из россыпей западного склона Среднего/Северного Урала из коллекции ИНХ СО РАН. Актуальность настоящего исследования помимо указанного фундаментального интереса обусловлена тем, что для алмазов из россыпей Среднего/Северного Урала отсутствуют достоверно установленные коренные источники. Результаты, основанные на анализе оптических особенностей, могут способствовать пониманию специфики процессов образования этих алмазов и решению вопроса их происхождения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Проанализировано 29 коричневых алмазов ювелирного качества весом от 21.4 до 177.0 мг из россыпей западного склона Среднего/Северного Урала. Образцы представлены преимущественно I разновидности (октаэдрического и додекаэдрического габитуса) (Орлов, 1984) и относятся к разным категориям коричневых алмазов в зависимости от их

цвета. Часть полупрозрачных, мутных, желтых и желто-зеленоватых кристаллов (8 шт.) относится к IV разновидности. Некоторые образцы демонстрируют зональное распределение окраски (рис. 1а, л). Фотографии кристаллов были получены при помощи стереоскопического микроскопа Zeiss Ste-

mi 508. Спектры ИК-поглощения были записаны с использованием спектрометра Bruker VERTEX 80 оснащенного микроскопом HYPERON 2000 в диапазоне $700\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре и накоплении сигнала в 32 скана с разрешением 0.5 см^{-1} в двух точках кристалла – в центральной и

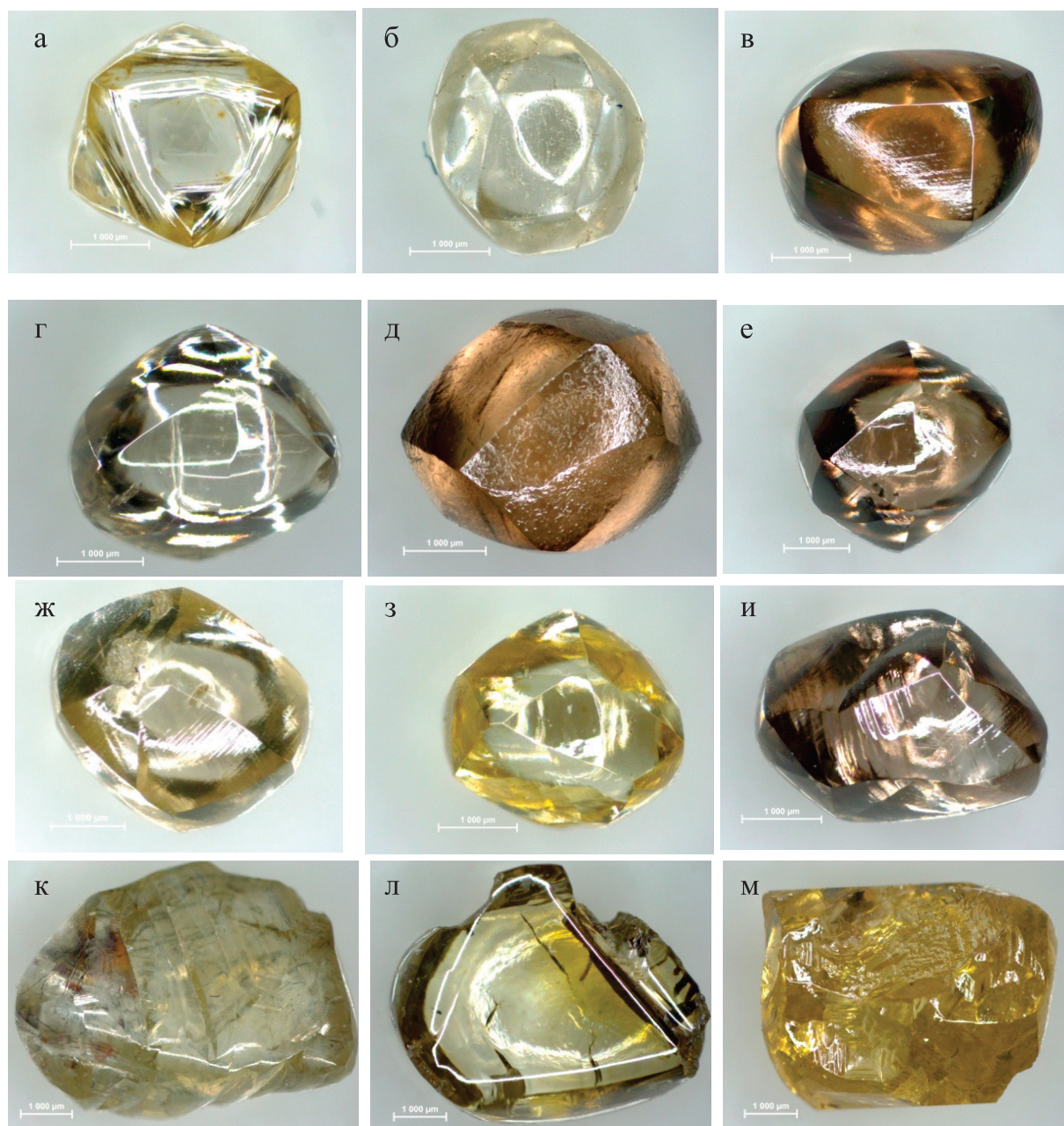


Рис. 1. Алмазы Урала из изученной выборки.

а – АС639, б – АС387, в – АС420, г – АС405, д – АС-481, е – АС483, ж – АС486, з – АС424, и – АС433, к – АС633, л – АС631, м – АС635.

Fig. 1. Diamonds from the Ural.

а – АС639, б – АС387, в – АС420, г – АС405, д – АС-481, е – АС483, ж – АС486, з – АС424, и – АС433, к – АС633, л – АС631, м – АС635.

периферийной зонах. Концентрации азотных центров рассчитаны путем деконволюции спектров с использованием процедуры множественной линейной регрессии. Экспериментальный спектр представлен в виде суперпозиции эталонных спектров алмазов типа IaA и IaB с линейной коррекцией базовой линии. Каждый спектр был нормирован на эталонное внутреннее поглощение алмаза (12.3 см^{-1} для пика 1995 см^{-1} в двухфононной области ИК-спектра). Спектры ФЛ были записаны при температуре 80 К с использованием спектрометра ДФС-24. В качестве источников возбуждения были использованы DPSS (diode-pumped solid-state) лазеры с длинами волн 405 и 532 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Морфология. В подавляющем большинстве алмазы представляют собой округлые изометричные кристаллы додекаэдрического (тетрагексаэдрического) габитуса с наличием гранного шва (см. рис. 1). Такая форма маркирует высокую степень растворения исходных кристаллов (Fedortchouk, 2019). Микрорельефные особенности ростовых поверхностей алмазов проявлены слабо. Для некоторых образцов характерны приповерхностные углубления (см. рис. 1б, д) и тонкая параллельная штриховка (см. рис. 1в, ж, и) на гранях кристаллов. Гладкие зеркальные грани ряда алмазов формируют характерную “леденцовую” скульптуру (см. рис. 1г, е, з, л, к). Среди изученной коллекции встречаются также кристаллы октаэдрического и кубического (см. рис. 1а, м) габитуса с признаками растворения в виде скругленных ребер.

Фотолюминесценция. Картины ФЛ образцов, полученные при возбуждении лазером с длиной волны 405 нм (рис. 2), демонстрируют яркое или умеренное свечение, неравномерное в объеме кристалла. Для части кристаллов наблюдается зональное строение (AC420, AC486). При этом образцы показывают доминирующее голубое, зеленое или желтое свечение различных оттенков и интенсивности. Согласно полученным картинам и спектрам ФЛ, кристаллы можно разделить на три основные группы: голубые с преобладанием дефектов N3, зеленые с основными центрами НЗ (503.2 нм) и 490.7 нм (в некоторых кристаллах также обнаружен центр Н4 (495.9 нм)), и желтые с дефектами S1 (503.4 нм). Основной вклад в синюю спектральную составляющую всех образцов вносит центр N3 (табл. 1, рис. 3). Это один из наиболее изученных алмазных центров с установленной структурой в виде трех атомов азота в первой координационной сфере вакансии, N_3V (Zaitsev, 2001). В исследованных кристаллах этот центр обычно представлен бесфононной линией (БФЛ) 415.2 нм и довольно интенсивной фононной полосой. Некоторый вклад в бесструктурную составляющую спектра может

быть связан с синей полосой А, связанной с дислокациями (Iakoubovskii, Adriaenssens, 1999).

Центры Н4 (N_4V_2), образованные захватом вакансии дефектом В1, зарегистрированы лишь в части кристаллов, возможно, из-за их (низкой?) термостабильности: в результате отжига при температурах более 1500°C они разрушаются, образуя центры НЗ и NV (Collins et al., 2005). В исследованных образцах дефект НЗ (БФЛ 503.2 нм) со структурой N-V-N отмечен в большинстве кристаллов (см. табл. 1). Центр 491 нм (БФЛ 490.7 нм) также характерен для данных кристаллов (см. табл. 1). Этот центр обычно наиболее интенсивен в природных пластически деформированных кристаллах алмаза типа IaA, отожженных при температурах 1700–1800°C (Nadolinny et al., 2009a). Предполагается, что этот дефект может быть связан с азотом (Zaitsev, 2001). В нескольких образцах с желтой окраской наблюдается центр S1 (503.4 нм). Гипотеза, что этот дефект имеет в своей структуре вакансию-кислород-азот (Newton, Baker, 1989), не была подтверждена исследованием теории функционала плотности этого дефекта (Etmimi et al., 2010). Исходя из данных ЭПР (электронного парамагнитного резонанса) и люминесценции предложена модель центра OK1/S1 в виде титан-вакансионной структуры с атомом азота (Nadolinny et al., 2012). Азотно-никелевые центры S2 ($477.8 + 489.0 \text{ нм}$) и S3 (496.7 нм), являющиеся типичными для алмазов ультраосновного парагенезиса, практически не проявляются в пределах изученной коллекции (Nadolinny, Yeliseyev, 1994).

Большинство образцов при возбуждении 532 нм показали оранжевое или оранжево-красное свечение разной интенсивности. Можно выделить несколько основных систем, сопровождаемых многочисленными слабо проявленными центрами.

Центр 613 нм (612.5 или 612.4 в некоторых публикациях; Gaillou et al., 2012; Yuryeva et al., 2015) наблюдается в подавляющем количестве изученных образцов. Природа этого центра до сих пор не установлена. Предполагается, что в его структуру входят атомы азота и вакансии. Как установлено в работе О.П. Юрьевой с коллегами (Yuryeva et al., 2015), БФЛ 612.4 нм сопровождается фононами с энергией 17, 43 мэВ (длинноволновые акустические моды) и 77 мэВ (собственные колебания алмазной решетки). О наличии центра 613 нм в необработанных коричневых и розовых алмазах из различных месторождений сообщается в ряде работ (Smith et al., 2000; Hainschwang, 2003; Hainschwang et al., 2005; Titkov et al., 2008; Gaillou et al., 2010; Yang et al., 2012; Третьякова, Люхин, 2016). В статье С.Ю. Скузоватова с соавторами (Skuzovaton et al., 2015) центр 613 нм был зарегистрирован в кристаллах из месторождения “Мир”, при этом в кубиктаэдрической периферийной зоне кристал-

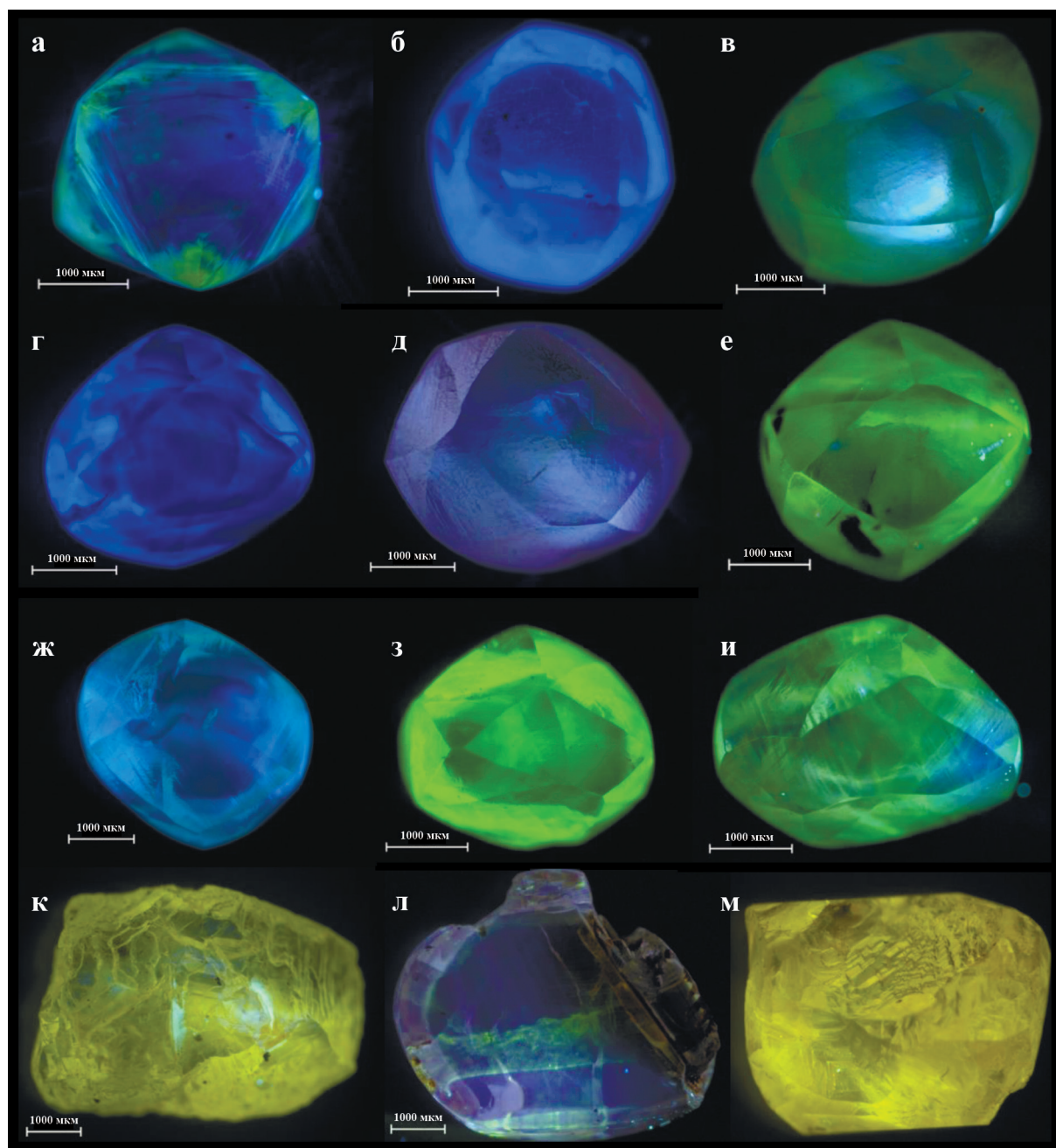


Рис. 2. Картины фотолуминесценции (возбуждение лазером с длиной волны $\lambda = 405$ нм) алмазов Урала из изученной выборки.

а – АС639, б – АС387, в – АС420, г – АС405, д – АС-481, е – АС483, ж – АС486, з – АС424, и – АС433, к – АС633, л – АС631, м – АС635.

Fig. 2. Photoluminescence at 405 nm.

а – АС639, б – АС387, в – АС420, г – АС405, д – АС-481, е – АС483, ж – АС486, з – АС424, и – АС433, к – АС633, л – АС631, м – АС635.

лов. Отмечается появление этого центра в бесцветных прозрачных алмазах октаэдрического габитуса (трубка “Мир”) с высокой степенью агрегации азота в присутствии азотно-никелевых центров (Yuryeva et al., 2017). В работе М.И. Рахмановой с

коллегами (Rakhmanova et al., 2022) обнаружено, что система 613 нм появляется в результате облучения электронами алмазов вне зависимости от их типа. В изученной коллекции также не наблюдается явной связи между центром 613 нм и содержанием

Таблица 1. ИК и фотолуминесцентные характеристики алмазов Урала
Table 1. IR and photoluminescent characteristics of Ural diamonds

№ п.п.	Образец; вес, мг	Цвет ФЛ	ИК						“Amber” центры	ФЛ	
			A, ppm	B, ppm	N _{общ} , ppm	B1, %	H ₃₁₀₇ , см ⁻¹	B2, см ⁻¹	ν (B2), см ⁻¹	Возбуждение $\lambda = 532$ нм	Возбуждение $\lambda = 405$ нм
1	АС381 24.9	Гол.	C 97	74	171	43	0.2	3.0	1361	576	N3, 490.7, H3
			R 91	80	171	47	0.2	2.7	1361	–	
2	АС387 22.1	Гол.	C 129	637	766	83	1.7	26.0	1366	562, NV ⁰ , 588, 604, 613, NV ⁻ , 700.5	N3
			R 134	596	730	82	1.7	26.2	1366	–	
3	АС405 28.3	Гол.	C 63	210	273	77	0.2	10.5	1361	563.5, 596, 576, 596, 609.5, 613, GRI	N3, 490.7
			R 64	207	271	76	0.4	10.8	1361	–	
4	АС410 26.9	Гол.	C 28	28	56	50	0.2	1.7	1360	567, 570, 576, 613, NV ⁻ , GRI	N3, 490.7, H4, H3, 576
			R 29	42	71	59	0.2	1.5	1360	–	
5	A 412 31.8	Гол.	C 340	301	641	47	2.2	14.9	1368	575, 588, 604, 613, NV ⁻ , 700.5, GRI	N3, 604, 700.5
			R 368	444	812	55	2.1	16.8	1368	–	
6	АС413 21.4	Зел.	C 794	623	1417	44	3.1	–	–	575+576, 588, 604, 613, NV ⁻ , 700.5, GRI	489, S3, 523.8, 537.5, 690, 694.5
			R 433	412	845	49	4.5	–	–	–	
7	АС418 31.3	Гол.-зел.	C 573	226	799	28	0.2	9.6	1365	NV ⁰ , 588, 608.5, 613, NV ⁻ , 680.5	N3, H4, H3, 680
			R 565	214	779	28	0.2	9.4	1365	–	
8	АС420 26.5	Гол.-зел.	C 46	106	152	70	0.5	3.7	1361	576, 613, NV ⁻	N3, 423, 490.7, H4, H3, 576
			R 49	81	130	62	0.6	2.9	1361	–	
9	АС422 31.9	Гол.	C 1691	498	2189	23	0.3	15.2	1375	–	N3, H3
			R 1395	588	1983	30	0.3	13.7	1375	–	
10	АС423 24.7	Гол.-зел.	C 13	11	24	46	0.1	0.3	1360	NV ⁰ , 576, 578.2, 579, 613, NV ⁻ , GRI	N3, 423, 490.7, H4, H3, 536, 576
			R			–	–	–	–	–	
11	АС424 22.8	Зел.	C 486	24	510	5	1.0	–	–	NV ⁰ , 578.8, 588, 590.5, 604, 608.5, 613, NV ⁻ , 680.3, 694.3, 700.5	N3, 470.5, S3, H3, 694.5
			R			–	–	–	–	–	
12	АС433 28.7	Гол.-зел.	C 270	5	275	2	–	0.8	1365	569.6, 576, 579, 604, 613, 617, NV ⁻	N3, 489.0, 490.7, H4, H3
			R 274	14	288	5	–	1.0	1365	–	
13	АС441 30.3	Гол.	C 567	149	716	21	–	8.0	1365	569.6, 576, 579, 586, 592.5, 610.6, 613 618, 627.5, NV ⁻	N3, 423, 490.7, H4, H3, 576
			R 453	98	551	18	–	5.1	1365	–	
14	АС444 шл	Гол.	C 622	54	676	8	0.2	1.1	1373	NV ⁰ , NV ⁻ , GRI	–
			R 612	70	682	10	0.1	0.8	1373	–	
15	АС462 шл	Гол.	C 526	153	679	22	–	7.1	1365	576, 579, 588, 609.5, 613, NV ⁻	–
			R 478	131	609	22	–	6.3	1365	–	
16	АС467 34.9	Зел.	C 48	12	60	19	0.2	0.7	1360	558.5, 576, 579.5, 595, 601.5, 609.5, 613, GRI	N3, 420.6, 423, 490.7, H3, 576
			R 47	15	62	24	0.2	0.6	1360	–	

Таблица 1. Окончание
Table 1. Ending

№ п.п.	Образец; вес, мг	Цвет ФЛ	ИК						ФЛ			
			A, ppm	B, ppm	N _{общ} , ppm	В1, %	H ₃₁₀₇ , см ⁻¹	B2, см ⁻¹	ν (B2), см ⁻¹	“Amber” центры	Возбуждение λ = 532 нм	Возбуждение λ = 405 нм
17	АС481 36.2	Гол.	C 244 R 251	259 204	503 455	52 45	0.7 0.5	12.4 15.0	1364 1364	+	576	N3, 490.7, H3, 576
18	АС483 37.4	Зел.	C 433 R 370	17 13	450 383	4 3	0.5 0.4	0.5 0.5	1361 1361	+	569.6, 576, 579, 604, 613, NV ⁻ , 700.5	N3, 490.7, H4, H3
19	АС484 42.6	Гол.- зел.	C 391 R 391			5	–	3.4	1365	–	569.6, 576, 579, 604, 613, NV ⁻	N3, 490.7, H4, H3, 576
20	АС486 42.0	Гол.	C 45 R 43	135 96	180 139	75 69	1.4 1.1	5.1 4.6	1361 1361	–	544, 551.3, 568, 576, 583, 590.5, 613	N3, 490.7, H4, H3, 576, 700.5
21	АС491 53.1	Гол.	C 210 R 175	703 586	913 761	77 77	1.1 0.8	37.4 36.9	1371 1371	–	563, 576, 588, 613, 700.5, GRI	N3
22	АС631 108.3	Гол.	C 764 R 541	592 600	1356 1141	44 53	0.3 0.4	19.9 19.5	1370 1370	–	NV ⁰ , 588, NV ⁻ , 700.5, GRI	N3, H4, H3, 536, 576, 604, 700.5
23	АС632 98.1	Желт.	C 301 R 267	39 33	340 300	11 11	0.6 0.2	1.9 1.2	1366 1366	–	540.5, 546, 547.5, 548.5, 500.5, 551.3, 554.3, 559.2, 566, 568.8, 574.2, 576.8, 578.8, 587, 590.4, 595.7, 603.8, 604.2, 611.7, 612.5, 616.5, 618.3, 622.5, 628.3, 635.7, 637.3, 638.8, 640.5, 680.5, 681.8, 770.3, 779.5, 800.5	N3, 485, S3, S1, 524.7
24	АС633 120.8	Желт.	C 31 R 22	7 13	38 35	20 37	0.5 0.5	0.3 0.4	1360 1360	–	566, 568.8, NV ⁰ , 581.5, 587, 596	N3, S3, S1
25	АС635 126.7	Желт.	C 14 R 17	9 6	23 23	39 26	0.2 0.2	0.4 0.4	1360 1360	–	551.5, 558.5, 560.5, 566, 568.7, NV ⁰ , 576.9, 580, 580.5, 581.5, 585.2, 588, 589, 590.5, 591.8, 592, 595.3, 595.6, 590.5, 603.8, 604.2, 605.8, 609, 611.6, 612.4, 616.8, 622.5, 625.5, 628.2, 629.5, 632.5, 635.8, NV ⁻ , 638.8, 639.5, 641.5, 642.5, 681.8, 683.8, 700.5, 711.5, 713.5, 726.5, GRI	N3, S1
26	АС638 177.0	Гол.	C 447 R 444	136 161	583 605	27 27	0.1 0.1	7.7 6.9	1365 1365	+	576, 579.2, 588, 595, 602, 609.6, 613, NV ⁻	N3, 423, 490.7, H4, H3, 576
27	АС639 130.0	Зел.	C 39 R 53	3 7	42 60	8 12	– 0.3	0.1 0.1	1370 1370	+	555, 559.5, 566, 569, NV ⁰ , 581.5, 587, 593, 596, 613, 629.5, 632.5, NV ⁻	N3, S3, S1
28	АС643 158.2	Желт.	C 24 R 33	4 12	28 55	13 27	0.3 0.7	– –	– –	–	555, 566, 568.8, NV ⁰ , 577, 578.3, 581.4, 590.5, 592, 595.8, 600 c, 601.5, 604.5, 609.5+610.5	N3, 434, 439.5, 444.5, 451, 455, 459, 460.5, S1
29	АС645 65.2	Желт.	C 38 R 81	16 21	54 102	30 21	– –	0.4 0.2	1361 1361	–	558.5, 566, NV ⁰ , 590.5, 593.0, 612.0 + 617.0, NV ⁻	N3, S1, NV ⁰

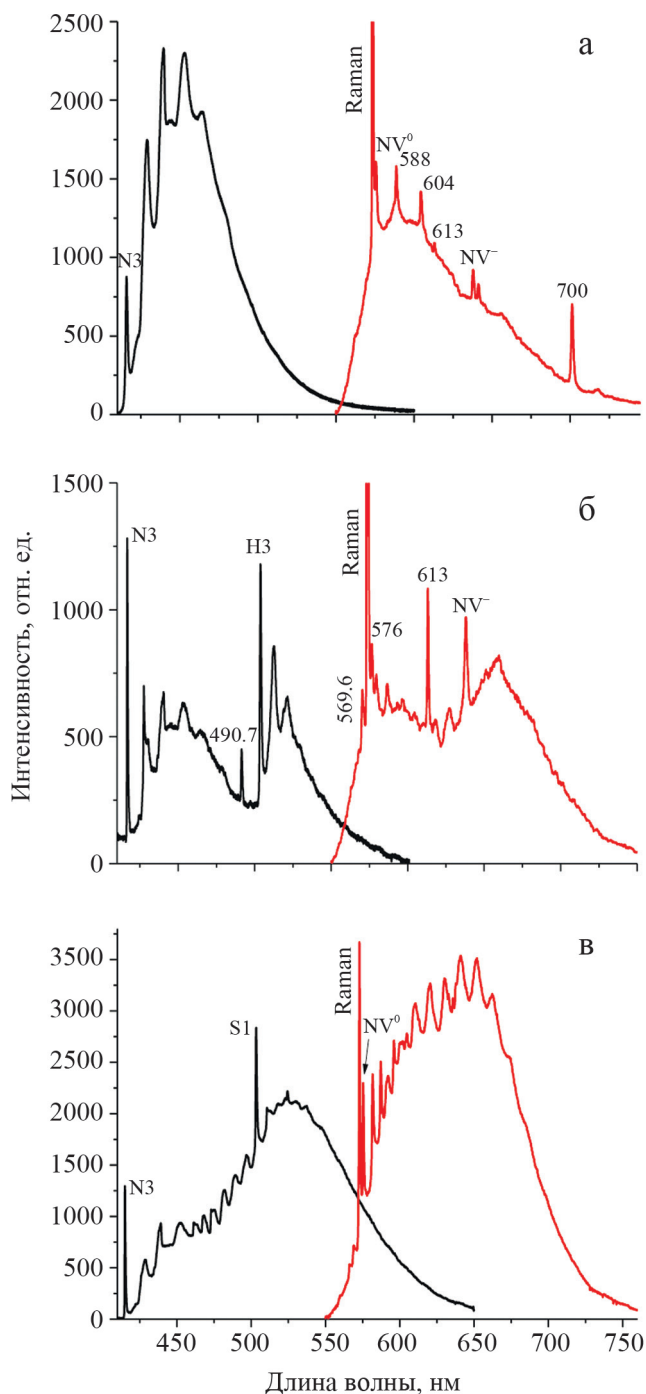


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции кристаллов алмаза при температуре 80 К и возбуждении лазером с длиной волны 405 (показаны черным) и 532 нм (показаны красным).

а – AC387 (напряжение на ФЭУ – 1100 В), б – AC433 (напряжение на ФЭУ – 1200 В), в – AC633 (напряжение на ФЭУ – 900 В).

Fig. 3. PL spectrum of diamonds with the 405 (black) and 532 (red) nm laser, $T = 80$ K.

а – AC387 (PMT – 1100 V), б – AC433 (PMT – 1200 V), в – AC633 (PMT – 900 V).

азота или его степени агрегации. Связь между интенсивностью центра 613 нм, центрами 576, 536, 637 нм и дефектом B1, о которой указывается в работе Л.И. Третьяковой, А.М. Люхина (2016), также не была обнаружена. Установлено, что дефекты, ответственные за люминесценцию 613 нм отжигаются при 1700°C (Rakhmanova et al., 2021).

Широко распространенный в облученных образцах азот-вакансионный центр NV^0 (575 нм) и его аналог в отрицательно-заряженном состоянии NV^- (637 нм) с различной интенсивностью наблюдаются в большинстве кристаллов. Одним из центров, характерных для пластически деформированных алмазов, является центр 576 нм. Его интенсивность сильно варьировалась от кристалла к кристаллу. Считается, что центр 576 нм является характерной особенностью необработанных алмазов (Deljanin et al., 2013). Предполагается, что центр может быть образован азотно-вакансионным дефектом со структурой $NV(NV)VN$ в плоскости (110) (Yuryeva et al., 2015, Nadolinny et al., 2020). Также стоит отметить вибронную систему с бесфононной линией 700.5 нм (дефект 700 нм). Пик с максимумом на длине волны 700 нм был задокументирован в кристаллах алмаза из разных месторождений (Iakoubovskii, Adriaenssens, 2001; Gaillou et al., 2010), он сопровождается фонами с энергиями 38 и 63 мЭВ. Этот центр отжигается при температуре 2000°C (Hainschwang et al., 2005). Точная структура дефекта не установлена. Некоторые авторы предполагают, что в его образовании участвует никель (Yelissev et al., 2002; Tretiakova, 2009), другие считают, что в структуру дефекта входит водород (Emerson, 2009). Центр 604 нм сопровождается 700.5 нм в исследованных нами кристаллах. Эти два дефекта были отнесены к центрам, связанным с Ni, на основе корреляции их интенсивности с интенсивностью никелевых центров S2 и S3 (Боккий и др., 1986). В настоящей работе мы не обнаружили данную закономерность. Исходя из полученных спектроскопических данных, видна зависимость наличия центров 604 и 700.5 нм от содержания водорода в алмазе (см. табл. 1, рис. 3, 4).

Характерным для данной выборки также является центр 588 нм. Центр задокументирован в розовых кристаллах алмаза (Wang et al., 2005), а также в высокоазотых алмазах, подвергнутых облучению с последующим отжигом при температурах до 1000°C. Наличие центра в спектрах ФЛ алмазов можно считать свидетельством многостадийного роста кристаллов (Dobrinets et al., 2013).

Инфракрасная спектроскопия. Методом инфракрасной (ИК) спектроскопии в изученных алмазах был обнаружен азот в форме A (N_2) и B1 (N_4V) центров (Green et al., 2022) и структурная примесь водорода в виде сложных комбинированных N_3HV центров (Goss et al., 2014). Содержание азота в пределах коллекции варьирует в широком

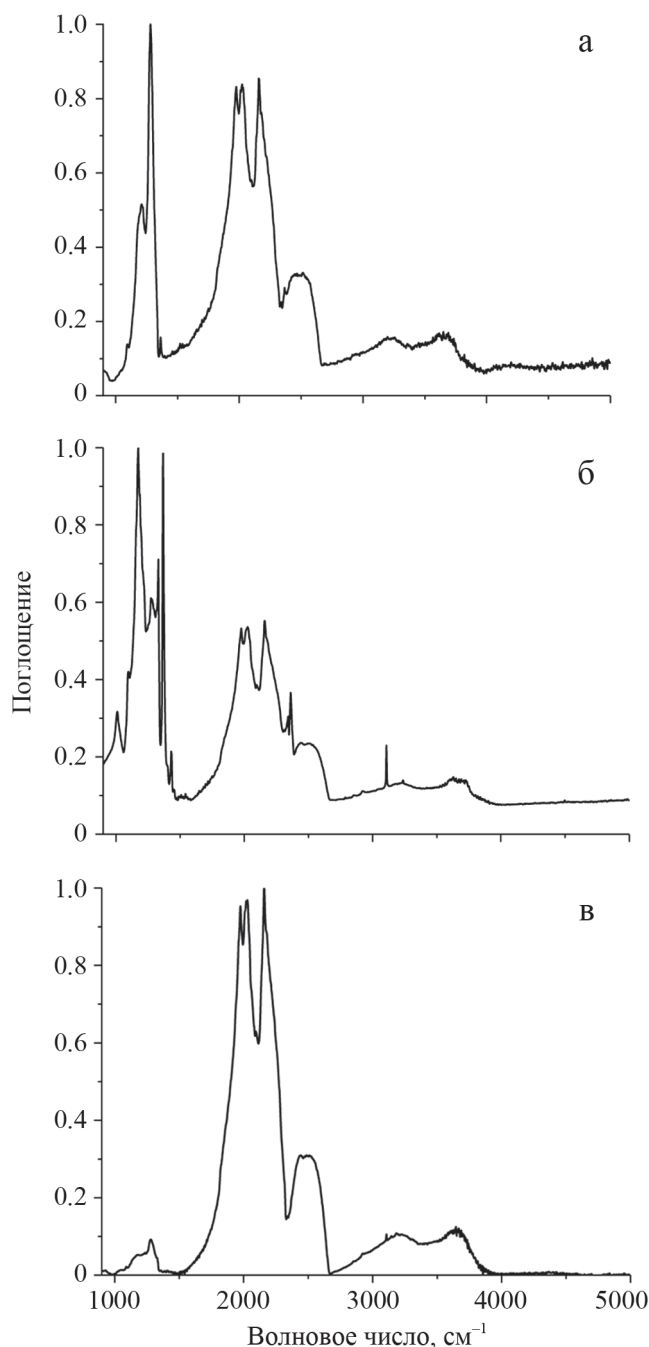


Рис. 4. ИК-спектры различных типов алмазов по содержанию и форме вхождения структурной примеси азота.

а – AC433 (IaA), б – AC 387 (IaB), в – AC635 (IIa).

Fig. 4. IR spectra of various types of diamonds according to the content and form of occurrence of a structural nitrogen impurity.

а – AC433 (IaA), б – AC 387 (IaB), в – AC635 (IIa).

интервале от 23 до 2189 ppm. Средняя величина общей концентрации примесного азота оценивается в 430 ppm. Из 29 изученных кристаллов только че-

тыре можно отнести к малоазотным (общее содержание азота менее 50 ppm). Анализ соотношения концентрации азота во внутренних и периферийных частях кристаллов показывает, что содержание азота в большинстве алмазов варьирует незначительно (например, AC441, AC462) или остается без изменений (например, AC381, AC405). В некоторых кристаллах отмечено повышение концентрации азота от центра к краю (например, AC412, AC645). Изученные алмазы характеризуются относительно однородным распределением степени агрегации азотных дефектов. Преобладают кристаллы смешанного спектрального IaAB типа с различной концентрацией азота в А- и В- формах (Green et al., 2022). Отмечены также кристаллы типа IaA (AC433), IaB (AC387) и IIa (AC633 и AC635) (см. рис. 4). Степень агрегации варьирует от 2 до 83 в пределах всей коллекции (см. табл. 1). В некоторых кристаллах отмечается как падение (например, AC635, AC420), так и возрастание (например, AC410, AC633) степени агрегации от центра к периферии, но преобладает вторая тенденция, которая не согласуется с представлениями о кинетике азотных центров при мантийном отжиге алмазов (Бескрованов, 2000).

Особенностью ИК-спектров изученных кристаллов является значительное содержание дефектов плейтелетс (B2) (от 0.5 до 36.9 см⁻¹), которые наблюдаются практически во всех образцах. Полоса поглощения, соответствующая плейтелетс, проявляется в области 1360–1370 см⁻¹ (Kiflawi et al., 1998; Speich et al., 2018). Поведение плейтелетс зависит от температуры и времени пребывания в мантийных условиях, отражая сложную историю роста природных алмазов. В работе Л. Спейча с коллегами (Speich et al., 2018) авторы различают регулярные, субрегулярные и нерегулярные алмазы в соответствии с тремя типами поведения плейтелетс относительно центров B1. В большей части алмазов проявляется практически прямая корреляция коэффициента поглощения плейтелетс с общим содержанием структурного азота в форме B1-дефектов (рис. 5а). Согласно Г.С. Вудса (Woods, 1986), такая популяция алмазов относится к регулярному типу кристаллов, в которых образование B1-центров сопровождается формированием планарных плейтелетс дефектов за счет высвобождающегося междоузельного углерода.

Коэффициент поглощения пика 3107 см⁻¹, соответствующего водородсодержащим центрам N₃HV, в изученных алмазах колеблется в пределах 0.1–4.5 см⁻¹. Связь между коэффициентом поглощения водородсодержащих центров и общим содержанием азота в изученной коллекции не обнаружена (см. табл. 1, рис. 5б). Полученный результат может указывать на разные степени обогащения азотом и водородом родительских алмазообразующих сред. В части кристаллов наблюдается серия полос по-

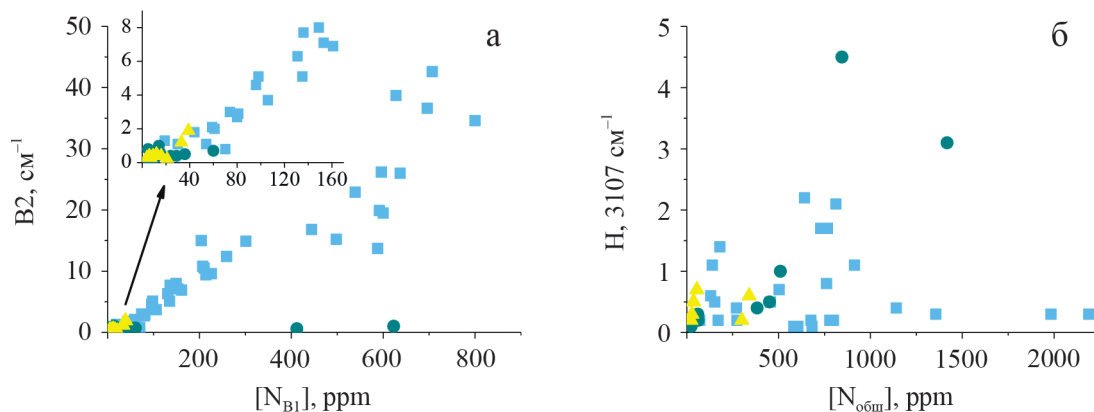


Рис. 5. Характеристики дефектно-примесного состава образцов.

а – соотношение общего содержания азота в форме B1 и коэффициента поглощения B2-центров; б – зависимость коэффициента поглощения водородных дефектов (3107 см^{-1}) от общего содержания азота (A + B1). Показаны данные из разных зон каждого образца. Синий, зеленый и желтый цвета отражают разделение алмазов на группы в соответствии с преобладанием дефектов N3, N3+490.7 и S1 в спектрах люминесценции, соответственно. Каждая точка соответствует измеренному ИК-спектру.

Fig. 5. Characteristics of the defect-impurity composition of the samples.

а – the ratio of the total nitrogen content in the B1 form and the absorption coefficient of B2 centers; б – dependence of the absorption coefficient of hydrogen defects (3107 cm^{-1}) on the total nitrogen content (A + B1). Shown are data from different zones of each sample. Blue, green, and yellow colors reflect the division of diamonds into groups in accordance with the predominance of N3, N3+490.7, and S1 defects in the luminescence spectra, respectively. Each point corresponds to the measured IR spectrum.

глощения с максимумами в области $4000\text{--}4200\text{ см}^{-1}$ (Massi et al., 2005). Эти дефекты были впервые обнаружены в желто-коричневых алмазах с “янтарным” оттенком, и поэтому были названы “янтарными” (amber) дефектами. Было показано И.Е. Рейницом с соавторами (Reinitz et al., 2000), что “янтарные” дефекты разрушаются при высокотемпературном отжиге в условиях, когда основные азотные центры остаются неизменными.

В исследованных нами алмазах установлен широкий диапазон значений суммарной концентрации азота в A- и B-дефектах и степени его агрегации (% B1), что отчетливо проявляется на соответствующей диаграмме (рис. 6). Такая диаграмма обычно используются для оценки времени и температуры пребывания алмазов в мантийных условиях. Нами использован вариант диаграммы У. Тейлора (Taylor et al., 1996) с изотермами, соответствующими пребыванию алмазов в мантии 1 и 3 млрд лет. Полученные данные показывают обособленность кристаллов с различным свечением люминесценции.

Алмазы из россыпей Среднего/Северного Урала можно разделить на три группы: (i) средне и высокоазотные с низкой агрегацией, испытавшие отжиг при модельных температурах $1050\text{--}1225^\circ\text{C}$ (основная масса алмазов $1050\text{--}1125^\circ\text{C}$), с доминирующими дефектами N3 и 490.7 нм в спектрах ФЛ; (ii) средне и высокоазотные с высокой агрегацией и температурами пребывания в мантии $1100\text{--}1260^\circ\text{C}$ с доминирующими дефектами N3 в спектрах ФЛ;

(iii) низкоазотные с низкой агрегацией, претерпевшие отжиг при температурах $1155\text{--}1220^\circ\text{C}$, с доминирующими дефектами S1 в спектрах ФЛ. Две последних группы характеризуются одинаковым интервалом времени и температур пребывания в мантии и отличаются только по спектральным характеристикам. Большая часть алмазов первой группы, вероятно, испытывала отжиг при меньших температурах или образовалась позже алмазов из двух других групп.

Полученные результаты согласуются с общепринятыми представлениями об особенностях дефектообразования в алмазе. Голубое свечение для кристаллов из выборки обусловлено, прежде всего, наличием центра N_3V . Данный дефект появляется как результат агрегационной последовательности примеси азота (по некоторым данным, вследствие разложения B1-центра на N_3V и C (Nadolinny et al., 2009a)) и в нашем случае соответствует алмазам, подвергшимся наиболее высокотемпературному отжигу. С другой стороны, изученные кристаллы (iii) группы, содержащие центр S1, характеризуются низким содержанием и агрегацией азота по сравнению с кристаллами других групп. Этот результат подтверждает гипотезу о вхождении титана, а не кислорода (Nadolinny et al., 2023), в структуру соответствующего дефекта. Известно, что титан является геттером азота (Nadolinny et al., 2009b), при этом низкая агрегация в группе (iii) по сравнению с кристаллами других групп может быть обуслов-

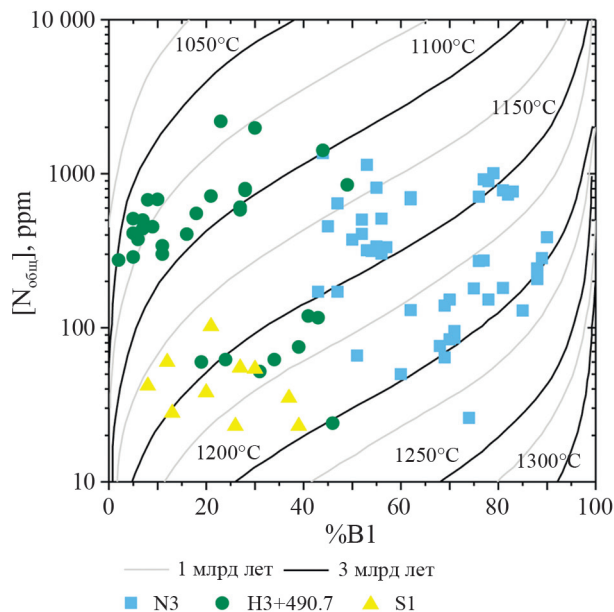


Рис. 6. Результаты определения содержания азота и степени агрегации азотных дефектов для выборки уральских алмазов на диаграмме В. Тейлора (Taylor et al., 1996).

Синий, зеленый и желтый цвета отражают разделение алмазов на группы в соответствии с преобладанием дефектов N3, N3+490.7 и S1 в спектрах люминесценции, соответственно. Каждая точка соответствует измеренному ИК-спектру.

Fig. 6. The results of determining the nitrogen content and the degree of aggregation of nitrogen defects for a sample of Ural diamonds on the W. Taylor diagram (Taylor et al., 1996).

Blue, green, and yellow colors reflect the division of diamonds into groups in accordance with the predominance of N3, N3+490.7, and S1 defects in the luminescence spectra, respectively. Each point corresponds to the measured IR spectrum.

лена более высокой скоростью твердотельной реакции титана и азота. Наконец, следует отметить, что кристаллы алмаза группы (i), в спектрах ФЛ которых доминируют системы N3 и 490.7 нм, имеют более интенсивную коричневую окраску. Система 490.7 нм является характерной для пластически деформированных алмазов и относится, предположительно, к дефектам, связанным с оборванными углеродными связями в ядрах дислокаций (Nadolinny et al., 2009a). Центры N3, по-видимому, образуются в результате присоединения вакансий, порожденных в процессе пластической деформации, к А-центрам. Наблюдаемая взаимосвязь оптической плотности и содержания азота в форме А-центров является интригующей, для ее изучения требуются дальнейшие детальные исследования с привлечением спектроскопии оптического поглощения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами ФЛ и ИК-спектроскопии проведено исследование дефектно-примесного состава выборки коричневых алмазов из россыпей западного склона Среднего/Северного Урала. Установлено, что хотя общее содержание азота варьируется в широком интервале концентраций от 23 до 2189 ppm, а его агрегация (% B1) изменяется от 2 до 83%, на диаграмме Тейлора все образцы можно разделить на три группы. К группе (i) с зеленой ФЛ, обусловленной дефектами N3 и 490.7 нм, относятся средне- и высокоазотные алмазы с низкой агрегацией, испытавшие отжиг при модельных температурах 1050–1225°C; к группе (ii) с голубой ФЛ и доминирующей системой N3 принадлежат средне- и высокоазотные кристаллы с высокой агрегацией и температурами пребывания в мантии 1100–1260°C; в группу (iii) с желтой ФЛ входят низкоазотные образцы с низкой агрегацией, претерпевшие отжиг при температурах 1155–1220°C, содержащие дефекты S1. Обнаруженная взаимосвязь интенсивности коричневой окраски с наличием центров А, N3 и 490.7 нм дает основание для обсуждения роли азота и возможных форм дефектов, ответственных за соответствующее оптическое поглощение. Таким образом, полученные данные позволяют классифицировать коричневые алмазы из россыпей западного склона Среднего/Северного Урала, образовавшихся при разных температурных условиях по характерным центрам люминесценции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бескрованов В.В. (2000) Онтогенез алмаза. Новосибирск: Наука, 264 с.
- Боккий Г.Б., Безруков Г.Н., Ключев Ю.А. (1986) Природные и синтетические алмазы. М.: Наука, 224 с.
- Орлов Ю.Л. (1984) Минералогия алмаза. Изд. 2-е. М.: Наука, 170 с.
- Третьякова Л.И., Люхин А.М. (2016) Импактно-космогенно-метасоматическое происхождение микроалмазов месторождения Кумды-Коль, Северный Казахстан. *Отчет. геология*, (2), 69-77.
- Byrne K.S., Anstie J.D., Chapman J.G., Luiten A.N. (2012) Optically reversible photochromism in natural pink diamond. *Diam. Relat. Mater.*, **30**, 31-36. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2012.09.005>
- Cartigny P. (2005) Stable isotopes and the Origin of Diamond. *Elements*, **1**(2), 79-84. <https://doi.org/10.2113/gselements.1.2.79>
- Collins A.T., Connor A., Ly C.H., Shareef A., Spear P.M. (2005) High-temperature annealing of optical centers in type-I diamond. *J. Appl. Phys.*, **97**, 083517. <https://doi.org/10.1063/1.1866501>
- Deljanin B., Herzog F., Bieri W., Alessandri M., Günther D., Frick D.A., Cleveland E., Zaitsev A.M., Peretti A. (2013) New generation of synthetic diamonds reaches the market Part B: identification of treated CVD-grown pink dia-

- monds from Orion (PDC). *Contrib. Gemol.*, **14**, 21-40.
- Dobrinets I., Vins V., Zaitsev A. (2013) HPHT-treated diamonds: diamonds forever. *Springer series in materials science*, **181**, 257 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-37490-6>
- Eldridge C., Compston W., Williams I. (1991) Isotope evidence for the involvement of recycled sediments in diamond formation. *Nature*, **353**, 649-653. <https://doi.org/10.1038/353649a0>
- Emerson E. (2009) Diamond: With hydrogen cloud and etch channels. *Gems & Gemology*, **45**, 209-210.
- Etmimi K.M., Goss J.P., Briddon P.R., Gsiea A.M. (2010) A density functional theory study of models for the N3 and OK1 EPR centres in diamond. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **22**(38), 385502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/38/385502>
- Fedortchouk Ya. (2019) A new approach to understanding diamond surface features based on a review of experimental and natural diamond studies. *Earth-Sci. Rev.*, **193**, 45-65. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.02.013>
- Fritsch E. (1998) The nature of color in diamonds. The Nature of Diamonds. Cambridge: Cambridge University Press, 23-47.
- Gaillou E., Post J., Bassim N., Zaitsev A.M., Rose T., Fries M., Stroud R.M., Steele A., Butler J.E. (2010) Spectroscopic and microscopic characterization of color lamellae in natural pink diamonds. *Diam. Relat. Mater.*, **19**, 1207-1220. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2010.06.015>
- Gaillou E., Post J.E., Rose T., Butler J.E. (2012) Cathodoluminescence of Natural, Plastically Deformed Pink Diamonds. *Microsc. Microanal.*, **18**, 1292-1302. <https://doi.org/10.1017/S1431927612013542>
- Green B.L., Collins A.T., Breeding C.M. (2022) Diamond Spectroscopy, Defect Centers, Color, and Treatments. *Rev. Miner. Geochem.*, **88**(1), 637-688. <https://doi.org/10.2138/rmg.2022.88.12>
- 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**(14), 145801. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/14/145801>
- Hainschwang T. (2003) Classification and Color Origin of Brown Diamonds. *Bachelor's Thesis*. Nantes, Université de Nantes, 91 p.
- Hainschwang T., Simic D., Fritsch E., Deljanin B., Woödring S., DelRe N. (2005) A Gemological Study of a Collection of Chameleon Diamonds. *Gems & Gemology*, **41**(1), 20-34. <https://doi.org/10.5741/gems.41.1.20>
- Hainschwang T., Notari F., Pamies G. (2020) A Defect Study and Classification of Brown Diamonds with Deformation-Related Color. *Minerals*, **10**(10), 903. <https://doi.org/10.3390/min10100903>
- Harris J.W., Hawthorne J.B., Oosterveld M.M. (1979) Regional and local variations in the characteristics of diamonds from some southern African kimberlites. *Proc. Second Int. Kimberlite Conf.*, **1**, 27-41. <https://doi.org/10.29173/ikc967>
- Harris J.W. (1992) Diamond geology. The properties of natural and synthetic diamond. London: Academic Press, 345-393.
- Iakoubovskii K., Adriaenssens G.J. (1999) Photoluminescence in CVD Diamond Films. *J. Phys. Stat. Sol. (a)*, **172**(1), 123-129. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-396X\(199903\)172:13.3.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-396X(199903)172:13.3.CO;2-5)
- Iakoubovskii K., Adriaenssens G.J. (2001) Trapping of vacancies by defects in diamond. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **13**, 6015-6018. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/26/316>
- Jones R. (2009) Dislocations, vacancies and the brown colour of CVD and natural diamond. *Diam. Relat. Mater.*, **18**, 820-826. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.11.027>
- Jones R., Hounsom L.S., Fujita N., Öberg S., Briddon P.R. (2007) Electrical and optical properties of multivacancy centres in diamond. *Phys. Stat. Sol.*, **204**(9), 3059-3064. <https://doi.org/10.1002/pssa.200776311>
- Kiflawi I., Bruley J., Luiten W., van Tendeloo G. (1998) 'Natural' and 'man-made' platelets in type-Ia diamonds. *Phil. Mag.*, **B, 78**, 299-314. <https://doi.org/10.1080/13642819808205733>
- Laidlaw F.H.J., Diggle P.L., Breeze B.G., Dale M.W., Fisher D., Beanland R. (2021) Spatial distribution of defects in a plastically deformed natural brown diamond. *Diam. Relat. Mater.*, **117**, 108465. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108465>
- Massi L., Fritsch E., Collins A.T., Hainschwang T., Notari F. (2005) The "amber centers" find their relation to the brown colour in diamond. *Diam. Relat. Mater.*, **14**, 1623-1629. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.05.003>
- Nadolinny V.A., Yelissev A.P. (1994) New Paramagnetic Centres Containing Nickel Ions in Diamond. *Diam. Relat. Mater.*, **3**, 17-21. [https://doi.org/10.1016/0925-9635\(94\)90024-8](https://doi.org/10.1016/0925-9635(94)90024-8)
- Nadolinny V.A., Yurjeva O.P., Pokhilenko N.P. (2009a) EPR and luminescence data on the nitrogen aggregation in diamonds from Snap Lake dyke system. *Lithos*, **112**(2), 865-869. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2009.05.045>
- Nadolinny V.A., Yuryeva O.P., Chepurov A.I., Shatsky V.S. (2009b) Titanium Ions in the Diamond. Structure: Model and Experimental Evidence. *Appl. Magn. Res.*, **36**, 109. <https://doi.org/10.1007/s00723-009-0013-7>
- Nadolinny V., Yuryeva O.P., Rakhmanova M.I., Shatsky V.S., Kupriyanov I.N., Zedgenizov D.A. (2012) Distribution of OK1, N3 and NU1 defects in diamond crystals of different habits. *Europ. J. Mineral.*, **24**(4), 645-650. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2012/0024-2173>
- Nadolinny V.A., Shatsky V.S., Yuryeva O.P., Rakhmanova M.I., Komarovskikh A.Yu., Kalinin A.A., Palyanov Yu.N. (2020) Formation features of N3V centers in diamonds from the Kholomolokh placer in the Northeast Siberian Craton. *Phys. Chem. Minerals*, **47**, 4. <https://doi.org/10.1007/s00269-019-01070-w>
- Nadolinny V.A., Yurjeva O.P., Rakhmanova M.I., Komarovskikh A.Yu., Shatsky V.S. (2023) Features of the defect-impurity composition of diamonds from the northern Istok and Mayat placers (Yakutia) according to EPR, IR, and luminescence data. *Phys. Chem. Minerals*, **50**(1), 3. <https://doi.org/10.1007/s00269-022-01227-0>
- Newton M.E., Baker J.M. (1989) ¹⁴N ENDOR of the OK1 centre in natural type Ib diamond. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **1**, 10549-10560. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/51/024>
- Phaal C. (1964) Plastic deformation of diamond. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, **10**(107), 887-891. <https://doi.org/10.1080/14786436408225392>
- Rakhmanova M.I., Komarovskikh A.Yu., Palyanov Y.N., Kalinin A.A., Yuryeva O.P., Nadolinny V.A. (2021) Diamonds from the Mir Pipe (Yakutia): Spectroscopic Fea-

- tures and Annealing Studies. *Crystals*, **11**, 366. <https://doi.org/10.3390/cryst11040366>
- Rakhmanova M.I., Komarovskikh A.Yu., Ragozin A.L., Yuryeva O.P., Nadolinny V.A. (2022) Spectroscopic features of electron irradiated diamond crystals from Mir kimberlite pipe, Yakutia. *Diam. Relat. Mater.*, **126**, 109057. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109057>
- Reinitz I.E., Buerki P.R., Shigley J.E., McClure S.F., Moses T.M. (2000) Identification of heat-treated yellow to green diamond. *Gems & Gemology*, **36**, 128-137. <https://doi.org/10.5741/GEMS.36.2.128>
- Shcherbakova M.Ya., Sobolev E.V., Nadolinny V.A., Ak-senov V.K. (1975) Defects in plastically-deformed diamonds, as indicated by optical and EPR spectra. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **225**, 566-568.
- Shigley J.E., Chapman J., Ellison R.K. (2001) Discovery and mining of the Argyle diamond deposit, Australia. *Gems & Gemology*, **37**(1), 26-41. <https://doi.org/10.5741/GEMS.37.1.26>
- Shigley J.E., Fritsch E. (1993) A notable red-brown diamond. *J. Gemm.*, **23**, 259-266.
- Skuzovatov S.Yu., Zedgenizov D.A., Rakevich A.L., Shatsky V.S., Martynovich E.F. (2015) Multiple growth events in diamonds with cloudy microinclusions from the Mir kimberlite pipe: evidence from the systematics of optically active defects. *Russ. Geol. Geophys.*, **56**(1-2), 330-343. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2015.01.024>
- Smith C.P., Bosshart G., Ponahlo J., Hammer V.M.F., Klap-per H., Schmetzer K. (2000) GE POL diamonds: before and after. *Gems & Gemology*, **36**(3), 192-215. <https://doi.org/10.5741/GEMS.36.3.192>
- Speich L., Kohn S.C., Bulanov G.P., Smith C.B. (2018) The behaviour of platelets in natural diamonds and the development of a new mantle thermometer. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **173**(5), 39. <https://doi.org/10.1007/s00410-018-1463-4>
- Taylor W.R., Canil D., Milledge J. (1996) Kinetics of Ib to IaA Nitrogen Aggregation in Diamond. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 4725-4733. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00302-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00302-X)
- Titkov S.V., Shigley J.E., Breeding C.M., Mineeva R.M., Zudin N.G., Sergeev A.M. (2008) Natural color purple diamonds from Siberia. *Gems & Gemology*, **44**(1), 56-64. <https://doi.org/10.5741/GEMS.44.1.56>
- Tretiakova L. (2009) Spectroscopic Methods for the Identification of Natural Yellow Gem-Quality Diamonds. *Europ. J. Mineral.*, **21**, 43-50. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2009/0021-1885>
- Van Royen J., Pal'yanov Yu.N. (2002) High-pressure-high-temperature treatment of natural diamonds. *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 44. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/44/408>
- Wang W., Smith C.P., Hall M.S., Breeding C.M., Moses T.M. (2005) Treated-Color Pink-To-Red Diamonds from Lucent Diamonds Inc. *Gems & Gemology*, **41**, 1. <https://doi.org/10.5741/GEMS.41.1.6>
- Woods G.S. (1986) Platelets and the infrared absorption of type Ia diamonds. *Proc. R. Soc. A*, **407**(1832), 219-238. <https://doi.org/10.1098/rspa.1986.0094>
- Yang Z., Liang R., Zeng X., Peng M. (2012) A microscopy and FTIR and PL spectra study of polycrystalline diamonds from Mengyin kimberlite pipes, ISRN Spectrosc. <https://doi.org/10.5402/2012/871824>
- Yelissev A., Babich Y., Nadolinny V., Fisher D., Feigel-son B. (2002) Spectroscopic study of HPHT synthetic diamonds as grown at 1500°C. *Diam. Relat. Mater.*, **11**, 22. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(01\)00526-X](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(01)00526-X)
- Yuryeva O.P., Rakhmanova M.I., Nadolinny V.A., Zedgenizov D.A., Shatsky V.S., Kagi H., Komarovskikh A.Y. (2015) The characteristic photoluminescence and EPR features of superdeep diamonds (São-Luis, Brazil). *Phys. Chem. Minerals*, **42**(9), 707-722. <https://doi.org/10.1007/s00269-015-0756-7>
- Yuryeva O.P., Rakhmanova M.I., Zedgenizov D.A. (2017) Nature of type IaB diamonds from the Mir kimberlite pipe (Yakutia): evidence from spectroscopic observation. *Phys. Chem. Minerals*, **44**(9), 655-667. <https://doi.org/10.1007/s00269-017-0890-5>
- Yuryeva O.P., Rakhmanova M.I., Zedgenizov D.A., Kalina V.V. (2020) Spectroscopic evidence of the origin of brown and pink diamonds family from Internatsionalnaya kimberlite pipe (Siberian craton). *Phys. Chem. Minerals*, **47**(4), 20. <https://doi.org/10.1007/s00269-020-01088-5>
- Zaitsev A.M. (2001) Optical properties of diamond: a data handbook. Berlin, Springer, 502 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04548-0>

REFERENCES

- Bescrovanov V.V. (2000) Diamond ontogeny. Novosibirsk, Nauka Publ., 264 p. (In Russ.)
- Bokiy G. B. (1986) Natural and synthetic diamonds (Eds G.B. Bokiy, G.N. Bezrukov, Yu.A. Klyuyev et al.). Moscow, Nauka Publ., 221 p. (In Russ.)
- Byrne K.S., Anstie J.D., Chapman J.G., Luiten A.N. (2012) Optically reversible photochromism in natural pink diamond. *Diam. Relat. Mater.*, **30**, 31-36. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2012.09.005>
- Cartigny P. (2005) Stable isotopes and the Origin of Diamond. *Elements*, **1**(2), 79-84. <https://doi.org/10.2113/gselements.1.2.79>
- Collins A.T., Connor A., Ly C.H., Shareef A., Spear P.M. (2005) High-temperature annealing of optical centers in type-I diamond. *J. Appl. Phys.*, **97**, 083517. <https://doi.org/10.1063/1.1866501>
- Deljanin B., Herzog F., Bieri W., Alessandri M., Günther D., Frick D.A., Cleveland E., Zaitsev A.M., Peretti A. (2013) New generation of synthetic diamonds reaches the market Part B: identification of treated CVD-grown pink diamonds from Orion (PDC). *Contrib. Gemol.*, **14**, 21-40.
- Dobrinets I., Vins V., Zaitsev A. (2013) HPHT-treated diamonds: diamonds forever. *Springer series in materials science*, **181**, 257 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-37490-6>
- Eldridge C., Compston W., Williams I. (1991) Isotope evidence for the involvement of recycled sediments in diamond formation. *Nature*, **353**, 649-653. <https://doi.org/10.1038/353649a0>
- Emerson E. (2009) Diamond: With hydrogen cloud and etch channels. *Gems & Gemology*, **45**, 209-210.
- Etmimi K.M., Goss J.P., Briddon P.R., Gsiea A.M. (2010) A density functional theory study of models for the N3 and OK1 EPR centres in diamond. *J. Phys.: Condens. Matter*, **22**(38), 385502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/38/385502>
- Fedortchouk Ya. (2019) A new approach to understanding

- diamond surface features based on a review of experimental and natural diamond studies. *Earth-Sci. Rev.*, **193**, 45-65. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.02.013>
- Fritsch E. (1998) The nature of color in diamonds. The Nature of Diamonds. Cambridge: Cambridge University Press, 23-47.
- Gaillou E., Post J., Bassim N., Zaitsev A.M., Rose T., Fries M., Stroud R.M., Steele A., Butler J.E. (2010) Spectroscopic and microscopic characterization of color lamellae in natural pink diamonds. *Diam. Relat. Mater.*, **19**, 1207-1220. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2010.06.015>
- Gaillou E., Post J.E., Rose T., Butler J.E. (2012) Cathodoluminescence of Natural, Plastically Deformed Pink Diamonds. *Microsc. Microanal.*, **18**, 1292-1302. <https://doi.org/10.1017/S1431927612013542>
- Green B.L., Collins A.T., Breeding C.M. (2022) Diamond Spectroscopy, Defect Centers, Color, and Treatments. *Rev. Mineral. Geochem.*, **88**(1), 637-688. <https://doi.org/10.2138/rmg.2022.88.12>
- 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**(14), 145801. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/14/145801>
- Hainschwang T. (2003) Classification and Color Origin of Brown Diamonds. *Bachelor's Thesis*. Nantes, Université de Nantes, 91 p.
- Hainschwang T., Notari F., Pamies G. (2020) A Defect Study and Classification of Brown Diamonds with Deformation-Related Color. *Minerals*, **10**(10), 903. <https://doi.org/10.3390/min10100903>
- Hainschwang T., Simic D., Fritsch E., Deljanin B., Woodring S., DelRe N. (2005) A Gemological Study of a Collection of Chameleon Diamonds. *Gems & Gemology*, **41**(1), 20-34. <https://doi.org/10.5741/gems.41.1.20>
- Harris J.W. (1992) Diamond geology. The properties of natural and synthetic diamond. London: Academic Press, 345-393.
- Harris J.W., Hawthorne J.B., Oosterveld M.M. (1979) Regional and local variations in the characteristics of diamonds from some southern African kimberlites. *Proc. Second Int. Kimberlite Conf.*, **1**, 27-41. <https://doi.org/10.29173/ikc967>
- Iakoubovskii K., Adriaenssens G.J. (1999) Photoluminescence in CVD Diamond Films. *J. Phys. Stat. Sol. (a)*, **172**(1), 123-129. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-396X\(199903\)172:13.3.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-396X(199903)172:13.3.CO;2-5)
- Iakoubovskii K., Adriaenssens G.J. (2001) Trapping of vacancies by defects in diamond. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **13**, 6015-6018. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/26/316>
- Jones R. (2009) Dislocations, vacancies and the brown colour of CVD and natural diamond. *Diam. Relat. Mater.*, **18**, 820-826. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.11.027>
- Jones R., Hounsborne L.S., Fujita N., Öberg S., Briddon P.R. (2007) Electrical and optical properties of multivacancy centres in diamond. *Phys. Stat. Sol.*, **204**(9), 3059-3064. <https://doi.org/10.1002/pssa.200776311>
- Kiflawi I., Bruley J., Luiten W., van Tendeloo G. (1998) 'Natural' and 'man-made' platelets in type-Ia diamonds. *Phil. Mag.*, **B, 78**, 299-314. <https://doi.org/10.1080/13642819808205733>
- Laidlaw F.H.J., Diggle P.L., Breeze B.G., Dale M.W., Fisher D., Beanland R. (2021) Spatial distribution of defects in a plastically deformed natural brown diamond. *Diam. Relat. Mater.*, **117**, 108465. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108465>
- Massi L., Fritsch E., Collins A.T., Hainschwang T., Notari F. (2005) The "amber centers" find their relation to the brown colour in diamond. *Diam. Relat. Mater.*, **14**, 1623-1629. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.05.003>
- Nadolinny V.A., Yelisseyev A.P. (1994) New Paramagnetic Centres Containing Nickel Ions in Diamond. *Diam. Relat. Mater.*, **3**, 17-21. [https://doi.org/10.1016/0925-9635\(94\)90024-8](https://doi.org/10.1016/0925-9635(94)90024-8)
- Nadolinny V.A., Yurjeva O.P., Pokhilenko N.P. (2009a) EPR and luminescence data on the nitrogen aggregation in diamonds from Snap Lake dyke system. *Lithos*, **112**(2), 865-869. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2009.05.045>
- Nadolinny V.A., Yuryeva O.P., Chepurov A.I., Shatsky V.S. (2009b) Titanium Ions in the Diamond. Structure: Model and Experimental Evidence. *Appl. Magn. Res.*, **36**, 109. <https://doi.org/10.1007/s00723-009-0013-7>
- Nadolinny V., Yuryeva O.P., Rakhmanova M.I., Shatsky V.S., Kupriyanov I.N., Zedgenizov D.A. (2012) Distribution of OK1, N3 and NU1 defects in diamond crystals of different habits. *Europ. J. Mineral.*, **24**(4), 645-650. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2012/0024-2173>
- Nadolinny V.A., Shatsky V.S., Yuryeva O.P., Rakhmanova M.I., Komarovskikh A.Yu., Kalinin A.A., Palyanov Yu.N. (2020) Formation features of N3V centers in diamonds from the Kholomolokh placer in the Northeast Siberian Craton. *Phys. Chem. Minerals*, **47**, 4. <https://doi.org/10.1007/s00269-019-01070-w>
- Nadolinny V.A., Yurjeva O.P., Rakhmanova M.I., Komarovskikh A.Yu., Shatsky V.S. (2023) Features of the defect-impurity composition of diamonds from the northern Istok and Mayat placers (Yakutia) according to EPR, IR, and luminescence data. *Phys. Chem. Minerals*, **50**(1), 3. <https://doi.org/10.1007/s00269-022-01227-0>
- Newton M.E., Baker J.M. (1989) ¹⁴N ENDOR of the OK1 centre in natural type Ib diamond. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **1**, 10549-10560. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/51/024>
- Orlov Yu.L. (1984) The ontogeny of diamond. Moscow, Nauka Publ., 170 p. (In Russ.)
- Phaal C. (1964) Plastic deformation of diamond. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, **10**(107), 887-891. <https://doi.org/10.1080/14786436408225392>
- Rakhmanova M.I., Komarovskikh A.Yu., Palyanov Y.N., Kalinin A.A., Yuryeva O.P., Nadolinny V.A. (2021) Diamonds from the Mir Pipe (Yakutia): Spectroscopic Features and Annealing Studies. *Crystals*, **11**, 366. <https://doi.org/10.3390/cryst11040366>
- Rakhmanova M.I., Komarovskikh A.Yu., Ragozin A.L., Yuryeva O.P., Nadolinny V.A. (2022) Spectroscopic features of electron irradiated diamond crystals from Mir kimberlite pipe, Yakutia. *Diam. Relat. Mater.*, **126**, 109057. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109057>
- Reinitz I.E., Buerki P.R., Shigley J.E., McClure S.F., Moses T.M. (2000) Identification of heat-treated yellow to green diamond. *Gems & Gemology*, **36**, 128-137. <https://doi.org/10.5741/GEMS.36.2.128>
- Shcherbakova M.Ya., Sobolev E.V., Nadolinny V.A., Ak-senov V.K. (1975) Defects in plastically-deformed diamonds, as indicated by optical and EPR spectra. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **225**, 566-568.

- Shigley J.E., Chapman J., Ellison R.K. (2001) Discovery and mining of the Argyle diamond deposit, Australia. *Gems & Gemology*, **37**(1), 26-41. <https://doi.org/10.5741/GEMS.37.1.26>
- Shigley J.E., Fritsch E. (1993) A notable red-brown diamond. *J. Gemm.*, **23**, 259-266.
- Skuzovatov S.Y., Zedgenizov D.A., Rakevich A.L., Shatsky V.S., Martynovich E.F. (2015) Multiple growth events in diamonds with cloudy microinclusions from the Mir kimberlite pipe: evidence from the systematics of optically active defects. *Russ. Geol. Geophys.*, **56**(1-2), 330-343. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2015.01.024>
- Smith C.P., Bosshart G., Ponahlo J., Hammer V.M.F., Klapper H., Schmetzer K. (2000) GE POL diamonds: before and after. *Gems & Gemology*, **36**(3), 192-215. <https://doi.org/10.5741/GEMS.36.3.192>
- Speich L., Kohn S.C., Bulanova G.P., Smith C.B. (2018) The behaviour of platelets in natural diamonds and the development of a new mantle thermometer. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **173**(5), 39. <https://doi.org/10.1007/s00410-018-1463-4>
- Taylor W.R., Canil D., Milledge J. (1996) Kinetics of Ib to IaA Nitrogen Aggregation in Diamond. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 4725-4733. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00302-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00302-X)
- Titkov S.V., Shigley J.E., Breeding C.M., Mineeva R.M., Zudin N.G., Sergeev A.M. (2008) Natural color purple diamonds from Siberia. *Gems & Gemology*, **44**(1), 56-64. <https://doi.org/10.5741/GEMS.44.1.56>
- Tretiakova L. (2009) Spectroscopic Methods for the Identification of Natural Yellow Gem-Quality Diamonds. *Europ. J. Mineral.*, **21**, 43-50. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2009/0021-1885>
- Tretiakova L.I., Lyukhin A.M. (2016) Impact-cosmogenic-metasomatic generation of microdiamonds from Kumdy-Kol' deposit (Northern Kazakhstan). *Native Geol.*, (2), 69-77. (In Russ.)
- Van Royen J., Pal'yanov Yu.N. (2002) High-pressure-high-temperature treatment of natural diamonds. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **14**, 44. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/44/408>
- Wang W., Smith C.P., Hall M.S., Breeding C.M., Moses T.M. (2005) Treated-Color Pink-To-Red Diamonds from Lucent Diamonds Inc. *Gems & Gemology*, **41**, 1. <https://doi.org/10.5741/GEMS.41.1.6>
- Woods G.S. (1986) Platelets and the infrared absorption of type Ia diamonds. *Proc. R. Soc. A*, **407**(1832), 219-238. <https://doi.org/10.1098/rspa.1986.0094>
- Yang Z., Liang R., Zeng X., Peng M. (2012) A microscopy and FTIR and PL spectra study of polycrystalline diamonds from Mengyin kimberlite pipes, ISRN Spectrosc. <https://doi.org/10.5402/2012/871824>
- Yelisseyev A., Babich Y., Nadolinny V., Fisher D., Feigelson B. (2002) Spectroscopic study of HPHT synthetic diamonds as grown at 1500°C. *Diam. Relat. Mater.*, **11**, 22. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(01\)00526-X](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(01)00526-X)
- Yuryeva O.P., Rakhmanova M.I., Nadolinny V.A., Zedgenizov D.A., Shatsky V.S., Kagi H., Komarovskikh A.Y. (2015) The characteristic photoluminescence and EPR features of superdeep diamonds (São-Luis, Brazil). *Phys. Chem. Minerals*, **42**(9), 707-722. <https://doi.org/10.1007/s00269-015-0756-7>
- Yuryeva O.P., Rakhmanova M.I., Zedgenizov D.A. (2017) Nature of type IaB diamonds from the Mir kimberlite pipe (Yakutia): evidence from spectroscopic observation. *Phys. Chem. Minerals*, **44**(9), 655-667. <https://doi.org/10.1007/s00269-017-0890-5>
- Yuryeva O.P., Rakhmanova M.I., Zedgenizov D.A., Kalinina V.V. (2020) Spectroscopic evidence of the origin of brown and pink diamonds family from Internatsionalnaya kimberlite pipe (Siberian craton). *Phys. Chem. Minerals*, **47**(4), 20. <https://doi.org/10.1007/s00269-020-01088-5>
- Zaitsev A.M. (2001) Optical properties of diamond: a data handbook. Berlin, Springer, 502 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04548-0>