

## МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

УДК 549.211

© Д. члены *Е. А. ВАСИЛЬЕВ*, \* *И. В. КЛЕПИКОВ*, \*\* *Л. И. ЛУКЬЯНОВА*\*\*

### СРАВНЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА РАССОЛЬНИНСКОЙ ДЕПРЕССИИ И СОВРЕМЕННЫХ АЛЛЮВИАЛЬНЫХ РОССЫПЕЙ КРАСНОВИШЕРСКОГО РАЙОНА

\* *Санкт-Петербургский Горный университет, 199106, Санкт-Петербург, 21-я линия, 2*  
\*\* *ФГБУ «ВСЕГЕИ», 199106, Санкт-Петербург, Средний пр., 74*

Приводятся результаты исследования 336 кристаллов алмаза из месторождения Рассольнинская депрессия и 144 кристаллов современных аллювиальных россыпей Красновишерского района методами инфракрасной спектроскопии поглощения и люминесцентной спектроскопии. Среди кристаллов аллювиальных россыпей выявлены не описанные ранее кубические кристаллы с долей азота в форме В1 дефектов до 95 %. По морфологическим и структурно-минералогическим особенностям кристаллы из Рассольнинской депрессии, во-первых, отличаются от кристаллов из ближайших современных аллювиальных россыпей и, во-вторых, могут рассматриваться по комплексу характеристик как алмазы из одного коренного месторождения.

*Ключевые слова:* алмаз, Урал, россыпь, Рассольнинская депрессия, ИК-спектроскопия, фотолюминесценция, морфология.

*E. A. VASILEV, \* I. V. KLEPIKOV, \*\* L. I. LUKIANOVA. \*\** COMPARISON OF DIAMONDS  
FROM RASSOLNINSKAYA DEPRESSION AND MODERN ALLYUVIAL PLACERS  
OF KRASNOVSHERSKY DISTRICT

\* *Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia*  
\*\* *FGBU «VSEGEI», Saint Petersburg, Russia*

336 diamonds from deposits of Rassol'ninskaya depression and 144 crystals from recent alluvium placers of Krasnovishersky district were studied by IR absorption and photoluminescence (PL) spectroscopy. It is shown that crystals from Rassol'ninskaya depression have a close to normal distribution of the nitrogen concentration. The average content of nitrogen is 725 ppm and there were not detected any nitrogen-free crystals. The selection from recent alluvium placers contains 25 % crystals with the nitrogen concentration lesser than 150 ppm and 3 % among them are nitrogen-free crystals. Among crystals from Rassol'ninskaya depression, there are 12 % of octahedral-shaped, 80 % rhombododecahedral and only one crystal has relicts of cubic faces. The collection from recent placers contains 3 % of cubic crystals, 10 % of individuals with relicts of cubic faces, 16 % of octahedroids and 66 % of dodecahedrons. Alluvium diamonds are often encountered with crescent-shaped fissures, which have been remarked only on a single crystal from Rassol'ninskaya depression. It has been revealed that among diamonds of alluvium placers up to 95 % crystals contain nitrogen in form of B1 defects. Thus, by morphological and structural-mineralogical features, diamonds from Rassol'ninskaya

depression differ from crystals of the nearest recent alluvium placers, and, secondly, by complex of their characteristics, they may belong to a primary deposits.

*Key words:* diamonds, the Urals, placer, Rassol'ninskaya depression, FTIR, photoluminescence, morphology.

## ВВЕДЕНИЕ

Проведение структурно-минералогических исследований алмаза наиболее актуально на алмазоносных объектах, природа коренных источников для которых остается дискуссионной. Одним из таких объектов является Рассольнинская депрессия (далее РД) в Красновишерском районе, интрузивные пирокластиты которой, соответствующие по составу низкоглиноземистым лампроитам (Лукьянова и др., 2000), многими исследователями рассматриваются как коренные алмазоносные породы (Анфилогов и др., 2007; Лукьянова и др., 2011). Характерная морфологическая особенность алмазов РД и вообще уральских кристаллов — резкое доминирование додекаэдров (Кухаренко, 1955). Такой тип кристаллов многие исследователи объясняли растворением плоскогранных индивидов (Ферсман, 1954, Кухаренко, 1955; Орлов, 1973; Moore, Lang, 1974). Работы последних десятилетий по исследованию анатомии (Бескрованов, 1992; Davies 1999; Thomson и др., 2014) и высокотемпературным экспериментам по растворению алмаза (Khokhryakov, 2000) доказывают, что большинство округлых кристаллов подверглось растворению. Однако особенности анатомии некоторых кристаллов, визуализируемые в катодолуминесценции (Harte et al., 1999; Wright 2003; Gaillou et al., 2012) свидетельствуют о возможности ростовой природы округлых форм на отдельных этапах образования кристаллов, которые очень редко проявляются в их морфологии.

Морфологические исследования долгое время были единственным способом исследования кристаллов из Уральских россыпей (Кухаренко 1955; Орлов 1973; Шеманина, 1993; Шафрановский 2001; Посухова, 2007; Ракин 2013). Морфологическое описание кристаллов РД коллекции АО «Геокарта-Пермь» ранее проводили Г. И. Шафрановский (2001), Н. Н. Зинчук и В. И. Коптиль (2003). Согласно В. И. Коптилю, среди кристаллов РД (изучен 361 кристалл) доля скрытослоистых додекаэдров составляет 70 %, октаэдров и октаэдров — 5 %, округлых с шагренью и полосами пластической деформации — 18 %, гемиморфных — 2 %, кубов — 0.3 %. Типичными для исследованных кристаллов В. И. Коптиль считает леденцовую скульптуру, отмечает единичные случаи серповидных трещин и износа «истирания». В алмазах аллювиальных россыпей (коллекции АО «Геокарта-Пермь») В. И. Коптиль выделил те же частоты морфологических типов, но отметил повышенную (до 20—40 %) долю кристаллов с истиранием и выкрашиванием ребер. Согласно Г. И. Шафрановскому (2001), среди кристаллов РД и аллювиальных россыпей 80 % додекаэдров, 6 % октаэдров, 7 % додекаэдров с реликтами граней куба или октаэдра. Г. И. Шафрановский отметил отсутствие на кристаллах РД следов аллювиальной транспортировки. Детальное гониометрическое исследование кристаллов РД проводил В. И. Ракин, его результаты опубликованы в монографии (Ракин, 2013). Уместно отметить, что В.И. Ракин выявил признаки механического износа на 88 % образцов РД.

Единичны и фрагментарны исследования структурно-минералогических особенностей, в частности люминесценции (Гомон, 1966; Исаенко, 2016), ин-

фрактального (ИК) поглощения (Kaminsky 2001; Khachatryan et al., 2004; Лютоев и др., 2012; Васильев и др., 2013; Федорова и др., 2013). Самое интересное комплексное исследование (Laiginhas, 2008) включает исследование методом ИК спектроскопии алмазов из промышленной добычи «Уралалмаза» и анализ в них включений. В работе (Laiginhas, 2008) возраст алмазов 1.3 Ga определен по Re-Os соотношению в сульфидных включениях и установлена температура алмазообразования по минеральным геотермометрам в диапазоне 1050—1300 °С, этот диапазон получен также по равновесным изотермам трансформации азотных дефектов.

На основании ИК спектроскопии по набору азотных дефектов алмазы разделяются на следующие типы: Ia — безазотные; Ib — с низкотемпературными C дефектами; IaA — с дефектами A; тип IaAB с A и B1 дефектами; тип IaB — с высокотемпературными дефектами B1 (Zaitsev, 2001). Сравнения кристаллов типа IaAB из различных месторождений проводится по анализу распределения доли B1 дефектов и общей концентрации азота (Taylor et al., 1990; Mendelsohn et al., 1994), коэффициенту поглощения полосы  $3107\text{ см}^{-1}$  (Хачатрян, 2009), коэффициенту поглощения и положению максимума полосы B2 (Богущ и др., 2009).

При исследовании алмазов широко применяется фотолюминесцентная (ФЛ) спектроскопия, с помощью которой выявляется большое количество систем различной природы (Zaitsev, 2001; Yelissev et al., Dishler, 2012). Преимуществом люминесцентной спектроскопии является большое количество систем люминесценции, высокая чувствительность в выявлении примесных и собственных дефектов кристаллической структуры, а недостатками — качественный характер исследования, сильное взаимодействие дефектов, неоднородное распределение центров люминесценции по объему кристаллов.

В работе представлены краткие результаты исследования и сопоставления 336 кристаллов алмаза из РД, добытых в 1995—1999 гг., коллекция ООО «Геолкарта-Пермь», и 144 кристаллов из современных аллювиальных россыпей рек Б. Колчим, Б. Щугор (далее AP) Красновишерского района, коллекция ВСЕГЕИ. Нами также исследованы кристаллы современных аллювиальных отложений рек Вижай (14 шт.) и Усьва (15 шт.) Горнозаводского района из коллекции ВСЕГЕИ. Изучение и сравнение спектроскопических характеристик кристаллов алмаза из Рассольнинской депрессии и аллювиальных отложений бассейна рек Б. Колчим и Б. Щугор проведено впервые.

Спектры ИК поглощения регистрировали на спектрометре Vertex 70 с микроскопом Nujol 1000 при разрешении  $2\text{ см}^{-1}$ , усреднении от 32 до 200 сканов в диапазоне от 600 до  $7000\text{ см}^{-1}$ . Спектры оптической плотности нормировали по собственному двухфононному поглощению, концентрацию азота в форме дефектов A ( $N_A$ ) и B1 ( $N_{B1}$ ), общую концентрацию ( $N_{tot}$ ) вычисляли по известным коэффициентам пропорциональности (Boyd et al., 1994, 1995). Помимо концентрации дефектов A и B1 определяли коэффициент поглощения полосы B2 ( $a_{B2}$ ) и положение ее максимума ( $\nu_{B2}$ ), коэффициент поглощения полосы  $3107\text{ см}^{-1}$  ( $a_{3107}$ ), соответствующей дефекту  $V_3NH$  (Goss et al., 2014). Спектры ФЛ регистрировали на спектрометре Renishaw In Via при 77 K при возбуждении лазерами 488 и 785 нм, объектив  $\times 5$ , в диапазоне 490—1050 нм, и на спектрометре Horiba FL3 при комнатной температуре с возбуждением светом ксеноновой лампы мощностью 450 Вт.

## МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

При кратком описании кристаллов мы стремились отметить морфологические особенности, которые коррелируют со структурно-минералогическими характеристиками. Так как комбинация додекаэдроид-тетрагексаэдроид (рис. 1, з) является предельной формой растворения (Хохряков и др., 2002), то по морфологическим особенностям определить облик исходного кристалла часто невозможно. Если сохраняются реликты граней октаэдра с характерными тригональными ямками травления или на поверхности растворения очевидны слои по  $\{111\}$  (рис. 1, з), то можно утверждать, что исходной формой кристалла был октаэдр. Если сохраняются реликты граней куба с характерными

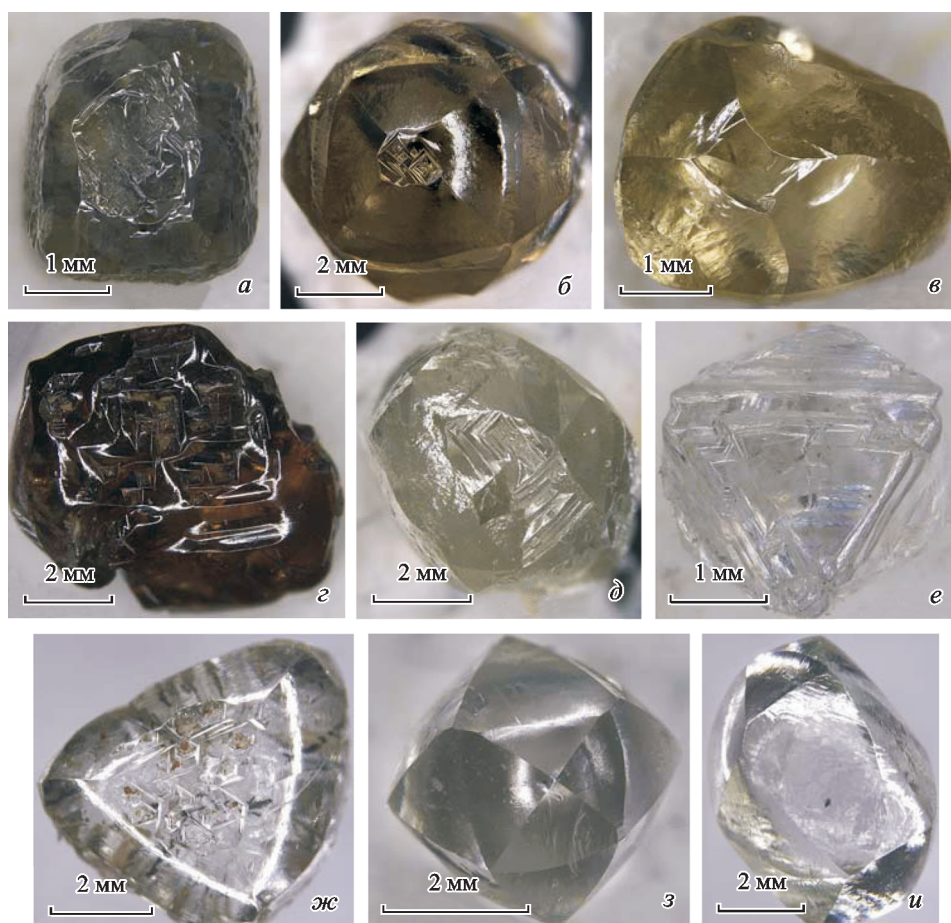


Рис. 1. Фотографии кристаллов из аллювиальных россыпей (а—е) и Рассольнинской депрессии (ж—и). а — кристалл 601-66 кубического габитуса, тип IaA, с поверхностями тетрагексаэдроид и тетрагональными ямками, слабо выраженной леденцовой скульптурой; б — додекаэдроид-тетрагексаэдроид 123-76 с реликтами граней куба, тип IaAB, его окраска вызвана N3 дефектами; в — додекаэдроид 158-76, тип IaA, со слабо выраженной леденцовой скульптурой; г) кристалл 223-76 с реликтами граней куба, тип Ib-IaA, с развитой леденцовой скульптурой; д — додекаэдроид 122-76 с реликтами граней куба, тип IaAB; е) ламинарный октаэдр 16-552; ж — уплощенный по оси L3 октаэдроид; з — додекаэдроид-тетрагексаэдроид, результат растворения изометричного октаэдра; и — типичный додекаэдроид «уральского» типа.

Fig. 1. Photographs of crystals from recent alluvium placers (a—e) and Rassol'ninskaya depression.



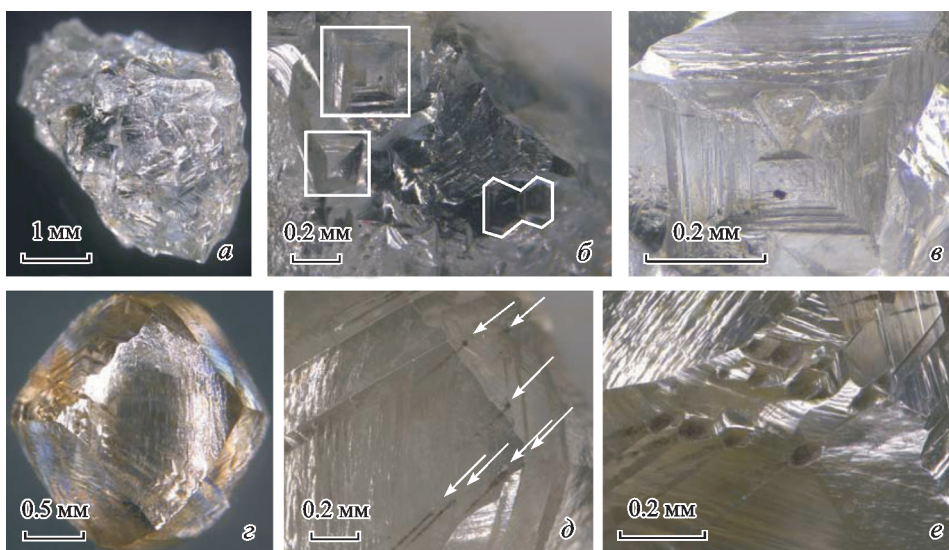


Рис. 2. Фотографии кристаллов из аллювиальных россыпей.

*a* — общий вид безазотного кристалла 614-66; *б* — фрагменты поверхности с тетрагональными, гексагональными, разнонаправленными тригональными ямками (их контуры обведены); *в* — фрагмент поверхности с тригональной фигурой на стенке тетрагональной ямки; *г* — общий вид кристалла 16-658 с развитой деформационной штриховкой; *д* — каналы травления по линиям пересечения плоскостей скольжения (показаны стрелками); *е* — гексагональные ямки на выходе каналов травления.

Fig. 2. Photographs of the crystals from recent alluvium placers: *a* — general view of the nitrogen-free crystal 614-66; *б, в* — fragments of the surface; *г* — general view of epy crystal 16-658; *д* — etching channels; *е* — hexagonal cavities.

терными тетрагональными ямками (рис. 1, *б*), то можно считать куб исходной формой растворенного индивида. Однако зачастую на додекаэдроидах отсутствуют эти признаки, и в этом случае ростовые формы кристалла можно установить, только изучая его анатомию или спектроскопические характеристики. Поэтому мы выделяли кристаллы с октаэдрическими, кубическими гранями (рис. 1, *а*), додекаэдроиды с реликтами граней куба (рис. 1, *б*) или октаэдра и полицентрические, комбинаторные или переходные формы. Некоторые кубические кристаллы имели желтую окраску за счет низкой концентрации С дефектов, два кристалла имели желтую окраску, обусловленную N3 дефектами, часть были бесцветными типа IaAV1 (рис. 1, *г*). На рисунках (рис. 1, *а—г*) демонстрируется эволюция формы растворения кубического кристалла в ряду *кубоид* → додекаэдроид с реликтами граней куба → додекаэдроид. В коллекции AP обнаружены два округлых темно-зеленых кристалла, на поверхностях скола которых видна поликристаллическая оболочка. В ИК диапазоне эти кристаллы непрозрачны и по морфологии соответствуют четвертой разновидности Ю. Л. Орлова. Дополнительно отмечали очевидные признаки износа в виде выкрашивания граней и серповидных трещин, леденцовой скульптуры. На рисунках (рис. 1, *ж—и*) приведены фотографии некоторых типичных кристаллов из РД, которые относятся к «уральскому» типу, доминирующему как в коллекции РД, так и AP.

Отдельным морфологическим типом оказываются безазотные алмазы, для которых характерен полицентрический рост (рис. 2, *а*). При их растворении на поверхности развиваются тетрагональные, разнонаправленные триго-

Таблица 1

**Некоторые морфологические особенности кристаллов алмаза Рассольнинской депрессии и современных аллювиальных россыпей**

**Some morphological peculiarities of diamond crystals from Rasol'ninskaya depression and from recent alluvial placers**

Источник	Октаэдры, октаэдрониды, %	Додекаэдрониды, %			Кубониды, %	Серповидные трещины, %	ППД* (ИК), %
		Реликты граней октаэдра	Без реликтов	Реликты граней куба			
Рассольнинская депрессия	9	4	80	0.3	—	1	7
Аллювиальные россыпи	16	9	57	10	2	20	20

Примечание. \*ППД — полоса пластической деформации в спектрах поглощения коричневых кристаллов.

нальные и гексагональные ямки травления (рис. 2, б, в). Ранее было показано, что при растворении на гранях  $\{111\}$  образуются обратноориентированные тригональные ямки (Хохряков и др., 2002). По-видимому, это справедливо только для октаэдрических кристаллов, а в безазотных индивидах с полицентрическим ростом возможны разнообразные скульптуры растворения, в том числе разнонаправленные тригональные, и как их комбинация — гексагональные ямки. На одном кристалле из AP с очень выраженной деформационной штриховкой отмечены игольчатые каналы травления по линиям пересечения плоскостей двойникования (каналам Розе). Каналы травления имеют глубину от 0.1 до 0.9 мм, маркируются гексагональными ямками при выходе на поверхность (рис. 2, з—е).

Результаты краткого морфологического описания сведены в табл. 1. В выборке кристаллов РД доминируют додекаэдрониды, отмечено 5 % октаэдров, обнаружен один кристалл с реликтами граней куба, что соответствует наблюдениям В. И. Коптиля и Г. И. Шафрановского. Выборка AP резко отличается высокой долей кубонидов и кристаллов с реликтами граней куба, их суммарное количество 12 %. Пятая часть кристаллов AP имеет серповидные трещины, что резко контрастирует с единичными кристаллами с этой особенностью из РД. Образцы из Горнозаводского района по морфологическим особенностям близки к кристаллам AP.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

Распределение кристаллов РД и AP по концентрации азота и доле азота в форме дефектов В1 приведено на рис. 3. В выборке РД нет безазотных кристаллов типа Па по физической классификации. Также в выборке этого источника не обнаружены кристаллы с предельно низкой или высокой долей азота в форме дефектов В1 — типов IaA и IaB. Основная часть кристаллов располагается в области 30—60 % по степени агрегации и 400—900 ppm по общей концентрации азота. Выборка AP разительно отличается тем, что кристаллы занимают весь диапазон диаграммы и распределены достаточно равномерно.

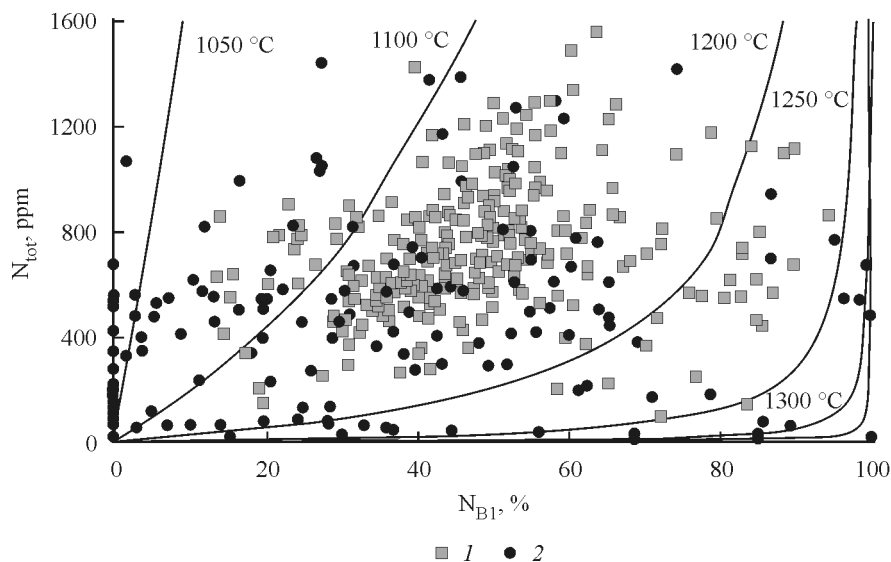


Рис. 3. Распределение кристаллов Рассольнинской депрессии (1) и аллювиальных россыпей (2) по концентрации азота  $N_{\text{tot}}$  и доле азота в форме дефектов B1,  $N_{\text{B1}}$ . На диаграмму вынесены изотермы, соответствующие времени отжига 3 млрд лет (Taylor et al., 1990).

Fig. 3. Distribution of crystals from Rassol'ninskaya depression (1) and recent alluvium placers (2) by the nitrogen concentration ( $N_{\text{tot}}$ ) in the share of B1 defects ( $N_{\text{B1}}$ ).

Из кристаллов AP только половина располагается в той же области диаграммы, где расположено большинство кристаллов РД. В выборке AP 4 кристалла (3 %) безазотных типа IIa, 20 образцов (14 %) типа IaA без дефектов B1 и B2 и 4 кристалла (3 %) типа IaB. Соответственно по модельной температуре эти кристаллы занимают диапазон от 1000 до 1400 °C (рис. 3).

Кристаллы РД имеют близкое к нормальному унимодальное распределение по концентрации азота (рис. 4, а). В выборке AP четверть кристаллов имеют  $N_{\text{tot}}$  менее 150 ppm и около 45 % кристаллов с пониженным относительно РД содержанием азота. Распределение по  $a_{3107}$  имеет логнормальный характер, у кристаллов РД смещено в сторону больших значений (рис. 4, б). У кристаллов РД среднее арифметическое  $a_{3107}$  составляет 2.8  $\text{cm}^{-1}$ , мода 1.1  $\text{cm}^{-1}$ ; у кристаллов AP эти значения 1.1 и 0.44  $\text{cm}^{-1}$  соответственно. Меньшее значение среднего  $a_{3107}$  в выборке AP по сравнению с РД соответствует меньшей концентрации азота. Максимальные значения  $a_{3107}$  в кристаллах РД составили 17, 24, 25, 29  $\text{cm}^{-1}$ , в выборке AP — 10 и 14  $\text{cm}^{-1}$ .

Большая часть кристаллов AP октаэдрического габитуса отличается содержанием азота менее 600 ppm, по доле азота в форме B1 распределение равномерно. Додекаэдроида AP с реликтами граней октаэдра по анализируемым параметрам близки к октаэдрическим кристаллам. Среди додекаэдроеидов с реликтами граней куба есть кристаллы типа IaA, но есть и индивиды с долей азота в форме B1 дефектов более 40 % и один кристалл с  $N_{\text{B1}}$  более 95 %. Всего в выборке AP отмечено 12 % кубоидов и кристаллов с реликтами граней куба, из них половина относится к типу IaAB. Часть этих кристаллов желтые за счет поглощения системы N3. В выборке РД значимых отличий по концентрации азота и степени агрегации между додекаэдроидами, октаэдроидами и октаэдрами не отмечено.

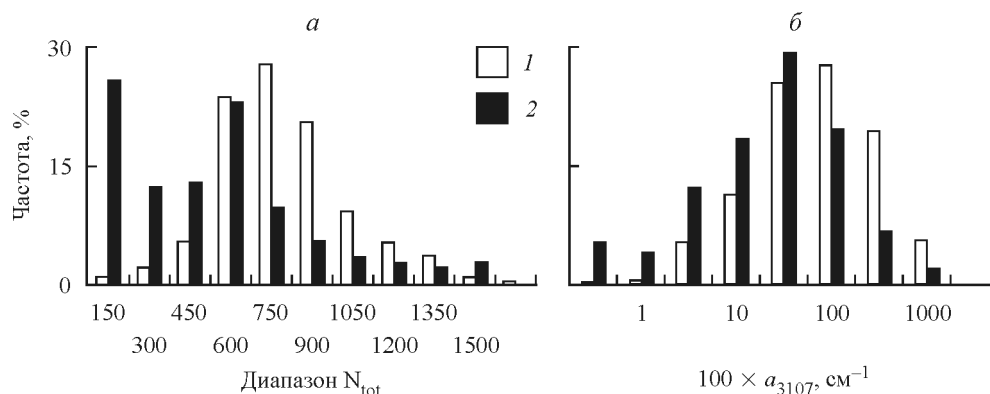


Рис. 4. Распределение кристаллов Рассольнинской депрессии (1) и аллювиальных россыпей (2). *a* — по концентрации азота  $N_{tot}$ ; *b* — по коэффициенту поглощения полосы водородсодержащего дефекта  $a_{3107}$  в полулогарифмических координатах.

Fig. 4. Distribution of crystals of Rassol'ninskaya depression (1) and alluvial placers (2): *a* — on nitrogen concentration  $N_{tot}$ ; *b* — on the absorbance of the hydrogen-related band  $a_{3107}$  in semilogarithmic coordinates.

Среди 14 кристаллов реки Вижай 5 шт. (35 %) относятся к физическому типу IaA, 2 шт. близки к типу IaB1, один образец низкоазотный. У трех образцов величина  $a_{B2}$  более  $27 \text{ см}^{-1}$ , у двух образцов  $a_{3107}$  более  $22 \text{ см}^{-1}$ . Среди 15 кристаллов выборки из реки Усьва три кристалла (20 %) относятся к типу IaA, один относится к типу IaB1. Кристаллы этих типов не обнаружены среди 336 образцов РД.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

При комнатной температуре и возбуждении 360 нм (Xe лампа) зарегистрированы спектры ФЛ 85 кристаллов РД и 140 кристаллов AP. При этих условиях в спектрах ФЛ всех кристаллов РД проявляется и доминирует система N3, в спектрах 75 % образцов регистрируются системы N3 или N4. Широкая бесструктурная полоса люминесценции с максимумом около 545 нм, обусловленная центрами S1, S2 и S3, зарегистрирована в спектрах 10 % кристаллов, такая же доля кристаллов, в спектрах которых регистрируется система с бесфонной линией около 582 нм и фоновными повторениями при 605 и 626 нм. В выборке AP система N3 регистрируется в спектрах 95 % кристаллов, доминирует в спектрах 80 % образцов. Широкая полоса ФЛ центров S1, S2 и S3 регистрируется в спектрах 16 % кристаллов AP, доминирует в спектрах 10 % кристаллов. Из кристаллов AP, в спектрах ФЛ которых регистрируется ФЛ систем S1, S2 и S3, кубоиды или додекаэдриды с реликтами граней куба составляют 40 %, остальные — додекаэдриды. В спектрах ФЛ 85 % кубоидов и додекаэдриды с реликтами граней куба регистрируется система N3. Намного разнообразнее набор систем люминесценции при возбуждении лазером 488 нм и температуре кипения жидкого азота. При этих условиях часто регистрируются широкие полосы люминесценции с максимумами при 720 и набором фоновных повторений при 610, 618.5, 627, 636, 645.5, 655.5 нм (энергия фонона 0.029 эВ) и с максимумом около 900 нм и фоновными повто-



Таблица 2

**Набор систем в спектрах ФЛ (возбуждение 488 нм) кристаллов алмаза  
Рассольнинской депрессии и современных аллювиальных россыпей**  
**Set of systems in PL spectra of diamond crystals from Rasol'ninskaya depression  
and from recent alluvium placers (excitation 488 nm)**

Источник/ Полоса люми- несценции	H4	H3	GR1	575 нм	787 нм	926 нм	933 нм	max 720*	max 900*
	Частота встречаемости, %								
Рассольнинская депрессия	11	63	33	5	64	22	66	23	45
Аллювиальные россыпи	11	86	25	12	23	13	15	23	8

Примечание. \*max 720, max 900 — широкие полосы люминесценции с максимумами при 720 и 900 нм.

рениями при 729, 754, 779, 810, 838, 873 нм (энергия фонона 0.055 эВ). В табл. 2 приведены частоты встречаемости наиболее интенсивных систем люминесценции: H3, H4, GR1 и 575 нм, полос 700.3, 797, 926, 933 нм при возбуждении 488 нм. Подробное описание полученных результатов будет приведено в отдельной работе.

Как видно в табл. 2, частота встречаемости первичного радиационного дефекта — вакансии (GR1) в обоих выборках близки, как и частоты встречаемости азотно-вакансионных дефектов H3, H4. В два раза отличается частота встречаемости дефекта NV (575 нм). Значительные различия наблюдаются по частотам встречаемости полос 787, 933 нм, широкой полосы с максимумом около 900 нм. Разница по частоте встречаемости этих систем в выборках AP и PД даже превышает отличия между ними в 45 % по концентрации азота.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты показывают однородность выборки PД по концентрации азота и доле азота в форме V1 дефектов. По распределению азотных дефектов исследованная коллекция AP в целом соответствует данным работы (Fedorova et al., 2013). В этой работе была исследована часть кристаллов коллекций AP, не проанализированная в представляемом исследовании, и 61 кристалл PД. Некоторые отличия представляемых результатов от данных работы (Fedorova et al., 2013), в особенности по количеству низкоазотных кристаллов, связаны с тем, что в ней не проводилось разделение кристаллов из PД и AP, распределения строились по всем образцам. Полученные нами результаты показывают однородность выборки PД по распределению концентрации азота с максимумом при 725 ppm. Настолько же однородным распределением характеризуются только алмазы из трубок Интернациональная и XXIII съезда КПСС Мирнинского кимберлитового поля (Костровицкий и др., 2015). Для остальных коренных месторождений Якутской алмазоносной провинции, а также Архангельской алмазоносной провинции (Палажченко, 2008; Хачатрян и др., 2008) характерен большой разброс значений как по концентрации азота, так и по доле V1 дефектов. Т. е. по характеру

распределения концентрации азотных дефектов РД аналогична единичным (и уникальным) месторождениям. В полигенном россыпном месторождении с алмазами из нескольких коренных источников сложно ожидать такого компактного распределения характеристик. В выборке АР — до 45 % кристаллов с меньшей, чем в выборке РД, концентрацией азота и существенно большим диапазоном доли дефектов В1 и соответственно значением модельной температуры. Кристаллы из россыпей рек Вижай и Усьва по спектроскопическим характеристикам и морфологическим особенностям близки к алмазам АР, но обладают еще большей дисперсией характеристик как в части особенностей спектров ФЛ, так и по набору азотных дефектов. Значительные различия между кристаллами алмаза АР и РД наблюдаются и по частотам встречаемости полос ФЛ 787, 933 нм, широкой полосы с максимумом около 900 нм. Рассмотрение природы и особенностей разнообразных систем люминесценции не являются целью представляемого исследования, детальный анализ этих весьма объемных результатов будет приведен в отдельной работе.

Разительные отличия кристаллов РД от алмаза близкорасположенных современных россыпей бассейна рек Б. Шугор и Б. Колчим не могут объясняться случайными вариациями, так как размер выборок достаточно большой. Анализируя возможную природу таких отличий, конечно следует предположить и возможность существования субъективных причин — влияния человеческого фактора при формировании коллекций. Единственной стадией формирования коллекции, на которой возможно разделение по физическим особенностям, является обогащение. Кристаллы РД были извлечены в 1995—1999 г. на современных сепараторах, и достаточно сложно предполагать недоизвлечение 50 % кристаллов исключительно с отклоняющимися от средних по выборке характеристиками. Кристаллы из АР и рек Вижай и Усьва были извлечены в разные годы, начиная от 1960-х, но широкий диапазон их морфологических и спектроскопических особенностей является индикатором высокого качества обогащения.

Отличия в спектроскопических характеристиках кристаллов РД и АР сопровождаются существенно иным набором морфологических типов: в выборке АР 12 % кристаллов с фрагментами граней куба. Часть этих кристаллов типа IaA, второй разновидности по классификации Орлова, их окраска обусловлена одиночными атомами азота, которые редко фиксируются в ИК спектрах из-за низкой концентрации. Ко второй разновидности Орлова можно отнести часть желтых додекаэдров типа IaA с характерной люминесценцией систем S1, S2, S3. Часть кристаллов с реликтами граней куба бесцветные, в их спектрах ИК поглощения регистрируются системы В1, В2, в спектрах поглощения видимого диапазона двух кристаллов регистрируется система N3. То есть морфология этих кристаллов соответствует второй разновидности Орлова, а по физическим параметрам они относятся к первой разновидности. Особенности кристаллов этой группы требуют их пристального дальнейшего изучения с изготовлением пластин, анализом включений, изотопными исследованиями.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кристаллы алмаза современных аллювиальных отложений рек Б. Щугор и Б. Колчим представлены октаэдрами, ромбодекадрами и кубами, по классификации Орлова — кристаллами первой, второй и четвертой разновидности. Округлых кристаллов «уральского (бразильского)» типа в этих источниках около 65 %. В коллекции РД доля округлых кристаллов «уральского (бразильского)» типа достигает 84 %, содержание октаэдров и октаэдроидов около 9 %.

По морфологии, распределению азотных дефектов и особенностям ФЛ кристаллы алмаза РД и АР имеют следующие различия:

1. На алмазах АР встречаются следы механического износа в форме: а) выкрашивания ребер, б) серповидных трещин, в) матировки. На алмазах РД выкрашивание ребер и матировка не обнаружены, отдельные серповидные трещины отмечены на двух кристаллах. Леденцовая скульптура на алмазах РД встречается реже и выражена слабее.

2. В алмазах аллювиальных россыпей Красновишерского и Горнозаводского районов есть как безазотные кристаллы физического типа Па, так и алмазы типов IaA и IaB1, представляющие крайние случаи по условной шкале модельной температуры. В алмазах РД кристаллы физического типа Па, IaA и IaB1 не обнаружены.

3. В спектрах ФЛ кристаллов АР частоты встречаемости полос 787, 933 нм составляют 23 и 15 %, а в спектрах кристаллов РД соответственно 66 и 66 %.

4. В алмазах АР отмечено 12 % кристаллов с фрагментами граней куба и производных от куба форм растворения. В алмазах РД обнаружен только один кристалл с фрагментами граней куба. Некоторые кристаллы кубического габитуса относятся к типу IaB1 по физической классификации, имеют спектры ФЛ с набором разнообразных систем: N3, N3, N4, S1, S2, S3. Кристаллы такого типа не встречались нам в других источниках, необходимо их дальнейшее детальное исследование.

Таким образом, по морфологическим и структурно-минералогическим особенностям кристаллы Рассольнинской депрессии, во-первых, отличаются от кристаллов из ближайших современных аллювиальных россыпей. Во-вторых, вследствие очень редких по своей однородности характеристик образцы исследованной коллекции Рассольнинской депрессии могут рассматриваться как алмазы из одного коренного месторождения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 18-05-00648.

## Список литературы

*Анфилов В. Н., Крайнев Ю. Д., Кораблев Г. Г.* Геологическое строение и природа алмазности Колчимского поднятия (северный Урал) // Литосфера. **2007**. № 5. С. 151—163.

*Бескрованов В. В.* Онтогенез алмаза. М.: Наука, **1992**. 165 с.

*Богуш И. Н., Митюхин С. И., Васильев Е. А.* Новые данные по инфракрасной спектроскопии алмазов из промышленных месторождений Якутии // Записки горного института. **2009**. Т. 183. С. 1—6.

*Васильев Е. А., Козлов А. В., Нефедов Ю. В., Петровский В. А.* Сравнительный анализ алмазов Анабара, Бразилии и Урала методом инфракрасной спектроскопии // Записки Горного института. **2013**. Т. 200. С. 167—171.

- Гомон Г. О. Результаты изучения некоторых физических свойств алмаза // Материалы ВСЕГЕИ. Новая серия. **1960**. Вып. 40. С. 147—161.
- Зинчук Н. Н., Коптиль В. И. Типоморфизм алмазов Сибирской платформы. М.: Недра, **2003**. 603 с.
- Исаенко С. И. Спектроскопические характеристики алмазов россыпи Ичетью (Средний Тиман). Сыктывкар: Геопринт, **2016**. 102 с.
- Коротченко О. В., Чайковский И. И. Морфологическая характеристика алмазов из туффзитов месторождения «Ефимовское» Вишерского Урала // Известия Коми научного центра УрО РАН. Сыктывкар, **2012**. № 1(9). С. 64—67.
- Костровицкий, С. И., Спеццус З. В., Яковлев Д. В., Фон-дер-Флаас Г. С., Суворова Л. Ф., Бозуш И. Н. Атлас коренных месторождений алмаза Якутской алмазоносной провинции. Мирный. ООО «МГТ», **2015**. 480 с.
- Кухаренко А. А. Алмазы Урала. М.: Госгеолтехиздат, **1955**. 510 с.
- Лютюев В. П., Васильев Е. А., Силаев В. И., Лукьянова Л. И., Чайковский И. И. Сравнительное ИК-спектроскопическое исследование алмазов из Туффзитов и россыпей Урала // Тр. конф. «Модели образования алмаза и его коренных источников». Киев, **2012**. С. 123—125.
- Лукьянова Л. И., Жуков В. В., Кириллов В. А. и др. Субвулканические эксплозивные породы Урала — возможные коренные источники алмазных россыпей // Региональная геология и металлогения. **2000**. № 12. С. 134—157.
- Лукьянова Л. И., Остроумов В. Р., Рыбальченко А. Я. и др. Алмазоносные флюидно-эксплозивные образования Пермского Приуралья. М.; СПб.: ГЕОС, **2011**. 240 с.
- Орлов Ю. Л. Минералогия алмаза. М.: Наука, **1973**. 221 с.
- Палажченко О. В. Комплексные исследования алмаза из месторождений Архангельской кимберлитовой провинции: обобщение, генетические и практические следствия // Вестн. МГУ. Сер. 4. Геология. **2008**. № 2. С. 68—75.
- Посухова Т. В. Морфология алмазов и сопутствующих минералов алмазоносных месторождений Урала и Тимана // Вестн. МГУ. Сер. 4. Геология. **2007**. № 3. С. 72—81.
- Ракин В. И. Морфология алмазов уральского типа. Екатеринбург: Рио УрО РАН, **2013**. 396 с.
- Хачатрян Г. К., Зинчук Н. Н., Коптиль В. И., Гуркина Г. А., Харрасов М. К. Исследование оптически-активных центров в алмазах из россыпей Урала в связи с проблемой выявления их коренных источников // Геология и геофизика. **2004**. № 2. С. 244—252.
- Хачатрян Г. К., Палажченко О. В., Гаранин В. К. и др. Генезис «неравновесных» кристаллов алмаза из кимберлитовой трубки им. Карпинского-1 по данным катодной люминесценции и ИК-спектроскопии // Вестн. МГУ. Сер. 4. Геология. **2008**. № 2. С. 38—45.
- Хачатрян Г. К. Азотные и водородные центры в алмазе, их генетическая информативность и значение для решения прогнозно-поисковых задач // Руды и металлы. **2009**. № 4. С. 73—80.
- Хохряков А. Ф., Пальянов Ю. Н., Соболев Н. В. Кристалломорфология как индикатор окислительно-восстановительных условий растворения природного алмаза при мантийных РТ-параметрах // Докл. РАН. **2002**. Т. 384. № 5. С. 1—4.
- Шафрановский Г. И. Новые данные по морфологии алмазов из Красновишерского района // Алмазы и алмазоносность Тимано-Уральского региона. Материалы Всероссийского совещания. Сыктывкар: Геопринт, **2001**. С. 148—149.
- Шеманина Е. И. Первоисточники россыпных алмазов Урала. Алмазоносность Европейского севера России // Тр. XI геол. конф. Коми АССР. Сыктывкар, **1993**. С. 113—118.
- Ферсман А. Е. Кристаллография алмаза. Л.: Изд-во АН СССР, **1955**. с. 566.

## References

- Anfilogov V. N., Krainev U. D., Korablev G. G. Geology and nature of diamondiferous of Kolchima anticline (North Urals). *Litosphere*. **2007**. N 5. P. 151—163 (in Russian).
- Beskrovanov V. V. Ontogeniya almaza. Novosibirsk: Nauka, **2000**. 165 p. (in Russian).
- Bogush I. N., Mitukhin S. I., Vasilev E. A. New FTIR data on diamond from primary deposits of Yakutia. *Proc. of mining university*. **2009**. Vol. 183. P. 1—6 (in Russian).
- Boyd S. R., Kiflavi I., Woods G. S. The relationship between infrared absorption and the A defect concentration in diamond. *Phil. Mag. B*. **1994**. Vol. 69. P. 1149—1153.
- Boyd S. R., Kiflavi I., Woods G. S. Infrared absorption by the B nitro-gen aggregate in diamond. *Phil. Mag. B*. **1995**. Vol. 72. P. 351—361.

- Davies R. M., O'Reilly S. Y., Griffin W. L. Diamonds from Wellington, NSW: insights into the origin of eastern Australian diamonds. *Miner. Mag.* **1999**. Vol. 63(4). P. 447—471.
- Dishler B. Handbook of spectral lines in diamond. Springer, **2012**. 467 p.
- Fedorova E. N., Logvinova A. M., Luk'yanova L. I., Sobolev N. V. Typomorphic characteristics of the Ural diamonds (from FTIR spectroscopy data). *Russian Geol. and Geophys.* **2013**. Vol. 54. P. 1458—1470.
- Fersman A. E. The diamond crystallography. USSR Academy of Sciences. **1955**. 566 p. (in Russian).
- Gaillou E., Post J. E., Rose T., Butler J. E. Cathodoluminescence of Natural, Plastically Deformed Pink Diamonds. *Microsc. Microanal.* **2012**. Vol. 18. P. 1292—1302.
- Gomon G. O. Results of studying of some physical properties of diamond. *VSEGEI materials*. **1960**. Vol. 40. P. 147—161.
- Goss J. P., Briddon P. R., Hill V., Jones R., Rayson M. J. Identification of the structure of the 3107 cm<sup>-1</sup> H-related defect in diamond. *J. Phys.: Condens. Matter*. **2014**. Vol. 26. P. 1—6.
- Harte B., Fitzsimons I. C. W., Harris J. W., Otter M. L. Carbon Isotope Ratios and Nitrogen Abundances in Relation to Cathodoluminescence Characteristics for some Diamonds from the Kaapvaal Province, S. Africa. *Miner. Mag.* **1999**. Vol. 63. P. 829—856.
- Isaenko S. I. Spectroscopic features of diamonds from Ichetju deposit (Middle Timan). Syktyvkar: Geoprint. **2016**. 102 p. (in Russian).
- Kaminsky F. V., Khachatryan G. K. Characteristics of nitrogen and other impurities in diamond, as revealed by infrared absorption date. *Canad. Miner.* **2001**. Vol. 39. P. 1733—1745.
- Khachatryan G. K., Zinchuk N. N., Koptil V. I., Gurkina G. A., Kharrasov M. K. Study of optically active centers in diamonds from Uralian placers; an attempt to locate their primary deposits. *Russian Geol. and Geophys.* **2004**. Vol. 45. N 2. P. 226—234.
- Khachatryan G. K. Nitrogen and hydrogen centers in diamond, their genetic informativity and importance for solving forecasting and searching problems. *Ore and Metals*. **2009**. N 4. P. 73—80 (in Russian).
- Khachatryan G. K., Palazhchenko V. O., Garanin V. K., Ivannikov P. V., Verichev E. M. Origin of disequilibrium diamond crystals from Karpinsky-1 kimberlite pipe using data from cathode luminescence and infra red spectroscopy. *Moscow university geol. bull.* **2008**. Vol. 63. N 2. P. 38—45.
- Khokhryakov A. F. Experimental study of the formation of rounded diamond crystals *Experiment in Geosciences*. **2000**. Vol. 9. N 1/3. P. 134—135.
- Khokhryakov A. F., Pal'yanov Yu. N., Sobolev N. V. Crystal morphology as an indicator of redox conditions of natural diamond dissolution at the mantle PT parameters. *Doklady Earth Sci.* **2002**. Vol. 385. P. 534—553.
- Korotchenkova O. V., Tchaikovskiy I. I. Morphology of diamonds from tuffisites of Vishera Ural «Efimovskoe» deposit. *Proc. Komi SC Ural branch RAS*. **2012**. N 1(9). P. 64—67 (in Russian).
- Kostrovitsky S. I., Spetsius Z. V., Yakovlev D. A., Fon-Der-Flaas G. S., Suvorova L. F., Bogush I. N. Atlas of primary diamond deposits of Yakutian kimberlite province. Mirny: NIGP, ALROSA(PJSC). **2015**. 480 p. (in Russian).
- Kukhareenko A. A. The Ural diamonds. Moscow: Gosgeoltekhizdat, **1955**. 516 p. (in Russian).
- Laiginhas F. Diamonds from the Ural Mountains: their characteristics and the mineralogy and geochemistry of their Inclusions. *Unpublished PhD Thesis*. Glasgow Univ. **2008**. 225 p.
- Lukianova L. I., Zhukov V. V., Kirillov V. A. et al. Subvolcanic explosive rocks of the Urals — possible sources of diamond placers. *Regional geology and metallogeny*. **2000**. Vol. 12. P. 134—157 (in Russian).
- Lukianova L. I., Ostroumov V. R., Rybalchenko A. Ya. et al. Diamantiferous fluid-explosion rocks of Perm Priuralye. Moscow, Saint Petersburg: GEOKART, GEOS, VSEGEI. **2011**. 240 p. (in Russian).
- Lutoev V. P., Vasilyev E. A., Silaev V. I., Lukianova L. I., Tchaikovskiy I. I. Comparative FTIR investigation of diamonds from Urals placers tuffisites. *Proc. Conf. «Genesys models of diamond and its ore bodies»*. Kiev, **2012**. P. 123—125 (in Russian).
- Mendellsohn M. J., Milledge H. J. Geologically significant information from routine analysis of mid-IR spectrums of diamonds. *Int. Geol. Rev.* **1995**. Vol. 37. P. 95—110.
- Moore M., Lang A. R. On the origin of the rounded dodecahedral habit of natural diamond. *Journal of Crystal Growth*. **1974**. Vol. 26. N 1. P. 133—139.
- Orlov Y. L. The mineralogy of diamond. New York: Wiley and Sons, **1977**. 235 p.
- Palazhchenko O. V. Complex investigation of diamonds from Arkhangelsk diamondiferous province. *Moscow university geol. bull.* **2008**. N 5. P. 68—75 (in Russian).
- Posukhova T. V. Morphology of diamonds and accompanying minerals of the Ural and Timan diamond deposits. *Moscow university geol. bull.* **2007**. N 3. P. 72—81 (in Russian).



Rakin V. I. Morphology of ural-type diamonds. Ekaterinbourg: UB RAS. **2013**. 396 p. (in Russian).

Shafranovsky G. I. New data on morphology of diamonds from Krasnovishersky district. Diamonds and diamond content of the Timan-Ural region. Conference Proceedings. Syktyvkar: Geoprint. **2001**. P. 148—149 (in Russian).

Shemanina E. I. The primary sources of alluvial diamonds of the Urals. The diamond bearing of the European North of Russia. XI geol. Conf. Proceedings. Komi ASSR. Syktyvkar, **1993**. P. 113—118 (in Russian).

Taylor W. R., Jaques A. L., Ridd M. Nitrogen-defect aggregation characteristics of some Australasian diamonds: Time-temperature constraints on the source regions of pipe and alluvial diamonds. *Amer. Miner.* **1990**. Vol 75. P. 1290—1310.

Thomson A. R., Kohn S. C., Bulanova G. P., Smith C. B., Araujo D., Walter M. J. Origin of sub-lithospheric diamonds from the Juina-5 kimberlite (Brazil): constraints from carbon isotopes and inclusion compositions. *Contrib Miner. Petrol.* **2014**. Vol. 168. P. 1081—1110.

Vasilev E. A., Kozlov A. V., Nefedov Yu. V., Petrovsky V. A. Comparative analysis of diamonds from Anabar, Brazil and the Urals by FTIR. *Proc. of mining university.* **2013**. Vol. 200. P. 167—171 (in Russian).

Wright A. Subduction the hard way. *Nature.* **2003**. Vol. 423. P. 68—70.

Yelisseyev A., Kanda H. Optical centers related to 3d transition metals in diamond. *New Diamond and Frontier Carbon Technology.* **2007**. Vol. 17. N 3. P. 127—78.

Zaitsev A. M. Optical Properties of Diamond: Data Handbook. Berlin: Springer, **2001**. 502 p.

Zintchouk N. N., Koptil V. I. Typomorphism of the Siberian platform diamonds. Moscow: Nedra, **2003**. 603 p. (in Russian).

Поступила в редакцию  
11 сентября 2017 г.

УДК 548.736.4 + 549.352 (470.54)

ЗРМО, № 1, 2018  
Zapiski RMO, N 1, 2018

© J. PLÁŠIL, \* A. V. KASATKIN, \*\* R. ŠKODA, \*\*\* S. Yu. STEPANOV\*\*\*\*

## PARAPIERROTITE FROM THE VORONTSOVSKOE GOLD DEPOSIT, NORTHERN URALS, RUSSIA: CRYSTAL STRUCTURE AND CHEMICAL COMPOSITION

\* Institute of Physics, Czech Academy of Sciences,  
v.v.i., Na Slovance 2, CZ-182 21 Prague 8, Czech Republic

\*\* Fersman Mineralogical Museum, Russian Academy of Sciences,  
Leninsky Prospekt 18-2, 119071 Moscow, Russia  
e-mail: anatoly.kasatkin@gmail.com

\*\*\* Department of Geological Sciences, Faculty of Science, Masaryk University,  
Kotlářská 2, 611 37, Brno, Czech Republic

\*\*\*\* Saint Petersburg Mining University, line 21, 2; 199106 Saint Petersburg, Russia

We report data on the chemical composition and crystal structure of parapierrrotite,  $\text{TlSb}_5\text{S}_8$ , recently found at the Vorontsovskoe gold deposit (Sverdlovskaya Oblast', Northern Urals, Russia). It forms there short prismatic crystals up to 1 mm across embedded in a calcite-quartz matrix in association with orpiment, prehnite and baryte. Electron microprobe analysis yields the empirical formula (calculated on the basis of sum of 14 atoms)  $\text{Tl}_{1.01}(\text{Sb}_{4.75}\text{As}_{0.28})_{\Sigma 5.03}\text{S}_{7.95}$ . Crystal structure of parapierrrotite was solved at the first time. It is determined from single-crystal X-ray diffraction data and refined to  $R = 0.0536$  for 4643 observed reflections with  $I > 3(\sigma)$ . Parapierrrotite is monoclinic, space group  $Pn$ , with unit-cell parameters  $a = 8.0832(5)$ ,  $b = 19.4057(11)$ ,  $c = 9.0465(5)$  Å,  $\beta = 91.908(6)^\circ$ ,  $V = 1418.25(1)$  Å<sup>3</sup> and  $Z = 4$ . The structure of parapierrrotite is identical to previously reported structure of synthetic  $\text{TlSb}_5\text{S}_8$ .

*Key words:* parapierrrotite, sartortite series, synthetic  $\text{TlSb}_5\text{S}_8$ , As admixture, Vorontsovskoe gold ore deposit, the Urals.