

## МІКРОАЛМАЗИ ІЗ КІМБЕРЛІТІВ І РОЗСИПНІ АЛМАЗИ УКРАЇНИ: ЇХ ОСОБЛИВОСТІ ЗА ДАНИМИ ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

*За даними інфрачервоної спектроскопії виконано порівняння мікроалмазів із декількох алмазоносних провінцій світу (Української, Архангельської та Якутської). Показано спільні ознаки та суттєві відмінності між мікроалмазами з трьох архангельських і однієї якутської кімберлітових трубок та розсіпних мікроалмазів з п'яти блоків Українського щита. Виконано аналіз складу та концентрації основних дефектних центрів у вивчених мікроалмазах та алмазах з деяких контрастних між собою родовищ світу (Канада, Південна Африка, Казахстан). Зроблено висновок про можливість існування на кожному блоці Українського щита багатьох генетично різних корінних джерел алмазу. Особливості мікроалмазів у межах кожного з п'яти блоків Українського щита засвідчують, що їх материнські джерела значно відрізнялися за геохімічними параметрами, а кристали мали різну післяростову історію.*

**Вступ.** Особливості макроалмазів (розміром понад 1мм), у тому числі спектроскопічні, з відомих алмазоносних провінцій світу вивчені досить детально. Накопичення великого фактичного матеріалу дало змогу виконати останніми роками порівняльний аналіз складу та концентрації азотних та деяких інших дефектів в алмазах із багатьох родовищ різних континентів і на його основі запропонувати певні оцінки умов їх утворення та змін у післякристалізаційний період [15—17, 26].

Такі дані можуть бути надзвичайно корисними під час пошуків корінних джерел алмазів, виявлених у розсіпищах та інших осадових породах. Саме до таких належить переважна більшість алмазів, знайдених на території Українського щита (УЩ) та його схилах. Кількість знахідок цього мінералу збільшується, але поки що жодного корінного джерела його на території УЩ не виявлено. Більшість українських алмазів є мікрокристалами, розмір яких здебільшого не перевищує 0,3—0,5 мм. На жаль, мікроалмази із кімберлітів вивчені менш досконало, а беззастережно переносити на них результати, одержані для макрокристалів, небажано, тому що їх характеристики не завжди збігаються в межах не лише одного регіону, а навіть однієї кімберлітової трубки [15, 32—34, 36].

Основною домішкою в природному алмазі є азот, який утворює такі основні структурні дефектні центри: А (два атоми азоту), В1 (чотири атоми азоту навколо вакансії вуглещю) та парамагнітні С (один атом азоту у вузлі ґратки алмазу) [7, 22, 24, 39]. Ще один дефектний D-центр, структуру якого точно не встановлено, часто фіксується в алмазі одночасно з агрегованим азотом у формі В1 і теж пов'язується з агрегацією цієї домішки [20]. Поширений дефектний центр В2, або platelets,

виникає, за однією з сучасних моделей, під час агрегації азоту (V1-центри), утворюючи плоскі дефекти (пластинки) з атомів вуглецю, які розміщуються у міжвузлових позиціях структури в площині куба. Розміри пластинок можуть змінюватися від 8 нм до кількох мікрометрів [45]. Перелічені дефектні центри проявляються характеристичними системами смуг поглинання в інфрачервоних (ІЧ) спектрах алмазу.

Форма входження азоту в алмаз, його концентрація та співвідношення азотних й інших дефектних центрів — важливі типоморфні ознаки алмазу, які характеризують як хімічний склад мінералоутворювального середовища, так і температуру та швидкість кристалізації алмазу і подальшу його термічну історію. Зокрема, вважається, що азот входить до структури алмазу в процесі росту кристалу в неагрегованому стані у формі С-центрів. Пізніше протягом значного геологічного часу в результаті термодифузії азот поступово агрегується в пари (центри А) чи ще більші за розміром утворення — центри V1. Саме під час зберігання алмазу в умовах мантиї відбуваються перетворення  $C \leftrightarrow A$  та  $A + A \rightarrow V1 + V2$ , напрямок яких, як встановлено експериментально [21, 30, 31], залежить від *PT*-умов та часу перебування алмазу в мантиї. Центри V1 є найбільш високотемпературною, а через це і більш стабільною формою азотних дефектів в алмазі [2].

Мета роботи — вивчення азотних та інших дефектних центрів у мікроалмазах із кімберлітів засобами ІЧ-спектроскопії та їх порівняння з відповідними даними стосовно розсіпних українських мікроалмазів.

**Фактичний матеріал і методика досліджень.** Нами вивчена колекція мікроалмазів із кімберлітів Архангельської провінції (Росія), яка представлена зразками з кімберлітових трубок (тр.) “Піонерська” (40 кристалів), ім. Ломоносова (50 кристалів) та ім. Карпінського (6 кристалів) розміром близько 0,5 мм. Серед них домінують октаедри та їх двійники за шпінелевим законом. Переважний вміст октаедричних кристалів взагалі є характерним для мікроалмазів із кімберлітів багатьох провінцій світу (Архангельської, Якутської, Австралійської, Південноафриканської) [5, 8, 14, 15, 33].

Для зіставлення використані також дані стосовно ІЧ-спектрів мікроалмазів з якутської кімберлітової тр. “Удачная” (60 зразків), відібраних у різний час у західній (AUZ) та східній (AUV) частинах окремо та на всій її території (UD) [6, 9, 40].

Серед раніше досліджених українських мікроалмазів є зразки із різних за віком теригенних порід майже кожного блока УЩ: Волинський (північна частина щита) — з протерозойських конгломератів і пісковиків білокоровицької світи та неогенових і четвертинних відкладів (12 кристалів); Росинсько-Тикицький (центральна частина щита) — з неогенових (сармат—полтава) відкладів (розсипище Зелений Яр — 50 кристалів); Середньопридніпровський (центральна частина щита) — з неогенових (сармат—полтава) відкладів (розсипище Самоткань — 114 кристалів); Дністровсько-Бузький (південний захід щита) — з неогенових (балт) і четвертинних відкладів (28 кристалів); Приазовський (південний схід щита) — з різновікових, переважно четвертинних, відкладів (6 кристалів). Детально морфологію, особливості ІЧ-спектроскопії та фотолюмінесценції, ізотопний склад та інші властивості українських алмазів обговорено у публікаціях [6, 8—11]. Зауважимо, що серед вивчених українських мікроалмазів багато кубічних кристалів.

ІЧ-спектри в оптичному діапазоні 600—4000  $\text{cm}^{-1}$  одержані на фур’є-спектрометрі Bruker IFS-66, обладнаному мікроскопом, у Технічному університеті м. Берлін та в Центрі геологічних досліджень в м. Потсдам (Німеччина). Роздільна здатність спектрометра 2  $\text{cm}^{-1}$ . При зйомці спектра кожний зразок сканували 200—256 разів. Мікроалмази не піддавали будь-якій механічній чи іншій обробці.

Спектри нормовані до ефективної товщини 1 мм у результаті їх математичної обробки. Для цього було взято значення коефіцієнта поглинання зразка алмазу завтовшки 1 мм для двофоновної смуги поглинання на частоті  $1992 \text{ см}^{-1}$  [37]. За такого нормування коефіцієнт поглинання цієї смуги в спектрі будь-якого зразка алмазу, використаного нами, набуває значення  $\alpha_{1992} = 1,23 \text{ мм}^{-1}$  [37], де  $\alpha = \ln(I_0/I)/t$  ( $I_0$  — інтенсивність ІЧ-променя, що падає на зразок,  $I$  — інтенсивність ІЧ-променя після його проходження через зразок, ефективна товщина зразка  $t = 1 \text{ мм}$ )\*, а інтенсивність смуг поглинання має розмірність  $\text{мм}^{-1}$ . Таке нормування є коректним для зразків алмазу, товщина яких не перевищує 1,5 мм [41, 42]. Товщина досліджених українських зразків була переважно меншою за 0,3 мм, зразків із кімберлітів не перевищувала 0,5 мм, рідко — близько 1 мм. Лінію фону визначено як пряму, дотичну до локальних мінімумів поглинання в діапазонах  $\sim 1700$ — $2700 \text{ см}^{-1}$  за нормування спектрів та  $\sim 800$ — $1500 \text{ см}^{-1}$  для спектральної кривої для розрахунку вмісту азоту.

Для визначення концентрації азоту у формі дефектних центрів А, В1, D та С розроблено методику розкладання спектра з використанням програми Peakfit 4.11 (Jandel Scientific), що дає можливість оцінити вклад кожного з центрів у криву поглинання. Система смуг поглинання для кожного з цих азотних центрів добре відома і взята нами із статей [23, 42]. Кожну з кривих поглинання азотних центрів було проскановано, оцифровано за допомогою програми Graph Digitizer 1.3 і представлено сумою 7—9 гауссіан та лорентціан з набору стандартних функцій програми Peakfit 4.11. У результаті були синтезовані “теоретичні” функції користувача (UDF — User-Defined Function) для подальшого використання програмою. Кожна з UDF-функцій для А-, В1- та D-центрів нормована у такий спосіб, щоб на частоті  $1282 \text{ см}^{-1}$  їх значення дорівнювали 1,0, тоді як С-функція дорівнює 1,0 на частоті  $1134 \text{ см}^{-1}$ . Таке нормування ( $\alpha_{1282} = 1 \text{ мм}^{-1}$ ) А-, В1- та D-функцій відповідає концентрації азоту 150, 650 ppm (parts per million) [37] та 50 ppm [42] відповідно. Для С-центра  $\alpha_{1134} = 1,0 \text{ мм}^{-1}$  відповідає вмісту азоту 250 ppm [35]. ІЧ-спектр поглинання алмазу за допомогою такої програми із застосуванням визначених вище UDF-функцій розкладається на складові криві А, В1, С та D відповідно внеску в загальне поглинання кожного з цих дефектних азотних центрів, що дає змогу розрахувати концентрацію азоту (в ppm) для кожного з них. Для смуг поглинання центра В2 (platelets, або Р-центр) та деяких інших, якщо вони перекриваються зі смугами азотних центрів, при дезінтеграції кривої поглинання використовували функції Гауса. Подробиці методики розрахунку вмісту азоту в формі азотних А-, В1- та D-дефектів та порівняння результатів, отриманих за цією та іншими методиками, наведені у статті [40].

Вміст інших, неазотних, центрів, які можуть бути в алмазах, оцінювали за інтенсивністю ( $\lg(I_0/I)/t, \text{ мм}^{-1}$ ) відповідних смуг поглинання. На жаль, частина спектрів спотворюється накладеною інтерференцією (наприклад, рис. 1, зразок 8ВL). Для таких спектрів, там, де це було можливо, застосовували процедуру згладжування спектра (програма Origin 5.0, опція “smoothing”), яку виконували по 25 точках, усуваючи небажану інтерференцію і при цьому практично не змінюючи форми основних смуг поглинання (рис. 2, криві 2, 2а), за винятком дуже вузьких смуг. У таких спектрах, позначених у табл. 1—4, інтенсивність смуг

\* На жаль, у наших попередніх публікаціях [6, 9, 11, 40] при нормуванні спектрів до товщини 1 мм у цій формулі помилково були використані десяткові логарифми замість натуральних, унаслідок чого товщина зразків і, відповідно, інтенсивність смуг поглинання та концентрація азоту в зразках були завищені на величину коефіцієнта переходу від десяткового до натурального логарифму, тобто в 2,303 рази. Через це відповідні значення інтенсивності смуг поглинання та концентрації азоту, наведені в публікаціях [6, 9, 11, 40], мають бути зменшені в 2,303 рази.

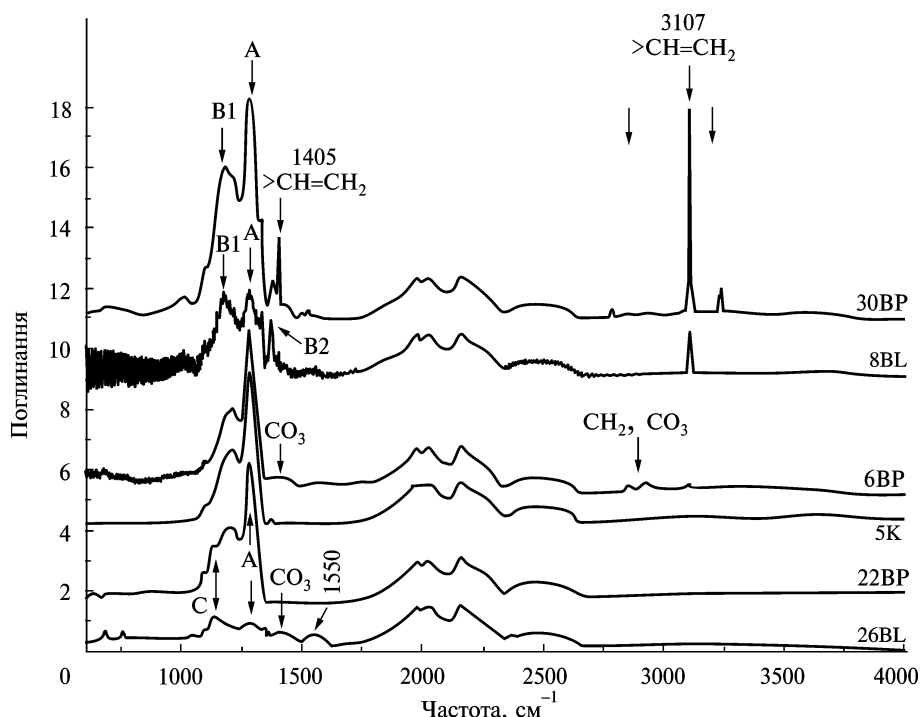


Рис. 1. ІЧ-спектри архангельських мікроалмазів типів IaA (зразки 5K, 6BP), IaAB (зразки 8BL, 30BP) та IaB (зразки 26BL, 22BP)

(смуга  $\sim 1370 \text{ cm}^{-1}$  — центр B2, смуга  $3107 \text{ cm}^{-1}$  — центр, що містить водень у складі зв'язків  $>\text{CH}=\text{CH}_2$ , та ін.) вимірювали до згладжування.

Фактор  $r^2$  — показник, що визначає точність розкладення спектра на окремі складові, а саме відповідність синтезованої та експериментальної кривих, для архангельських, якутських та переважної більшості українських зразків має значення в межах 1—0,99, іноді зменшуючись до 0,98—0,97. Серед архангельських зразків лише для зразка 26BL фактор  $r^2$  знизився до 0,95, що пояснюється значним вмістом у ньому С-центрів, UDF-функція для яких була, можливо, найменш точно визначеною [40]. Під час обробки деяких слабких, низької якості спектрів українських зразків, значна частка яких ускладнена багатьма додатковими, не пов'язаними з азотними центрами смугами поглинання, в кількох випадках фактор  $r^2$  знижувався до 0,82—0,78, а одного разу навіть до 0,59. Точність визначення концентрації азоту становила 2—3 % для досконалих кристалів з середнім і високим його вмістом. Для кристалів з недосконалою поверхнею і низьким вмістом азоту точність визначення зменшувалась до 20—25 % [40].

Тому, якщо вміст певного центра був менше 3 %, то такі дані вважали за артефакт. Зважаючи на невизначеність природи і низький вміст D-центрів, які в “чистому вигляді” спектроскопічно ніколи не спостерігалися і наявність яких фіксується лише під час розкладення спектрів на складові A, B1, C та D [20] і які здебільшого взагалі можна вважати за артефакт [40], D-центри ми не розглядаємо. Зразки, в яких вміст азоту, згідно з описаним методом розрахунку, менший за 20 ppm, прийнято відносити до безазотних [27].

**Результати дослідження та їх обговорення.** Результати експериментальних досліджень мікроалмазів наведені в табл. 1—3, їх порівняння — в табл. 4. Кіль-

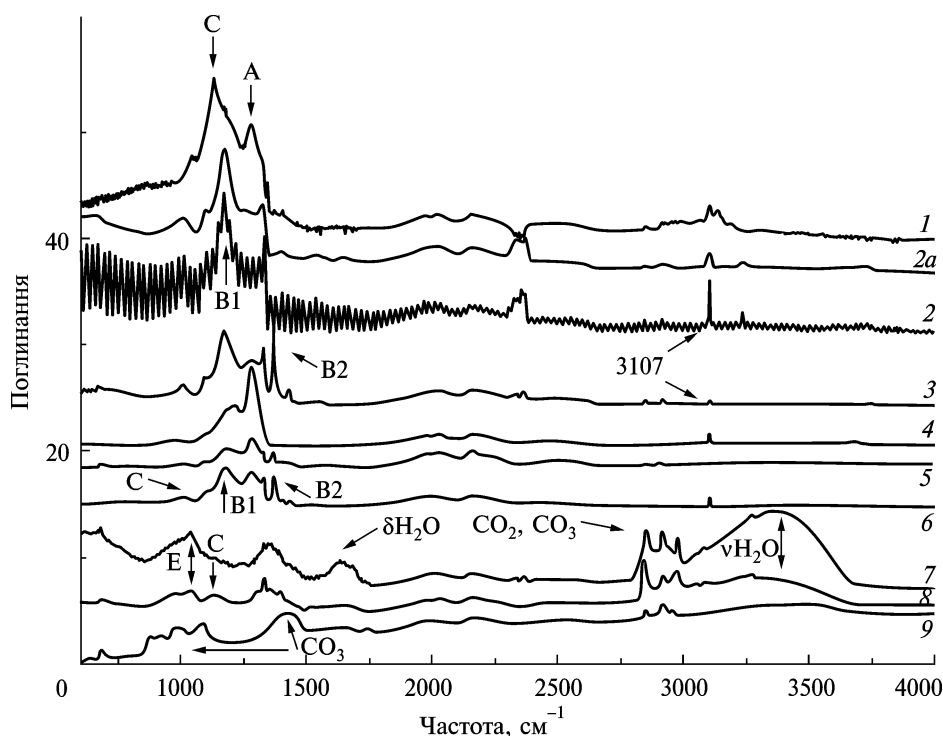


Рис. 2. ІЧ-спектри архангельських, якутських та українських мікроалмазів:

1 — зразок D116-117-12, південний захід УЩ; 2 — зразок S6-200-1, 2a — S6-200-1 після згладжування по 25 точках, розсипище Самоткань, центральна частина УЩ; 3 — зразок 5ZYA, розсипище Зелений Яр, центральна частина УЩ; 4 — зразок 37AUZ, тр. “Удачная”, Якутська провінція; 5 — зразок 8BP, тр. “Піонерська”; 6 — зразок 15BL, тр. ім. Ломоносова, Архангельська провінція; 7 — зразок 13; 8 — зразок 41; 9 — зразок 9-409, розсипище Самоткань, центральна частина УЩ

кість зразків у таблицях менша, ніж загальне число досліджених мікроалмазів, через незадовільну якість певної частини спектрів та наявність у більшості колекцій певної кількості вільних від азоту алмазів.

Розрахунки вмісту азоту та інших центрів за даними вивчення їх ІЧ-спектрів для 34 мікроалмазів з тр. “Піонерська”, 49 — з тр. ім. Ломоносова та 6 — з тр. ім. Карпінського наведено в табл. 1. 85 % архангельських мікроалмазів за фізичною класифікацією належить до типу Ia, причому в більш численних колекціях з тр. “Піонерська” та ім. Ломоносова від 62 до 69 % їх загальної кількості представлені підтипом IaAB, тобто одночасно містять А- та В1-центри (рис. 1–3, табл. 1, 4). Серед досліджених мікроалмазів з тр. ім. Карпінського половина має лише А-центри — підтип IaA (рис. 1, 3; табл. 1). Відповідно, від 17 до 13 % зразків у кожній з колекцій належать до змішаного типу алмазу Iab, тобто містять два (А і С; рис. 1, зразки 22BP, 26 BL; рис. 3) або навіть усі три азотні центри (табл. 1, 4). І якщо в частині мікроалмазів цього типу вміст азоту в формі неагрегованих центрів С ( $N_C$ ) становить лише 2–6 % сумарного його вмісту ( $N_\Sigma$ ), то в зразках 22BP, 21BP та 26BL їх частка в  $N_\Sigma$  дорівнює відповідно 18, 29 і навіть 80 % при  $N_\Sigma = 466, 446$  ppm у зразках з тр. “Піонерська” та лише 93 ppm у зразку з тр. ім. Ломоносова (рис. 1, 2; табл. 1). В останній трубці взагалі більша частка низькоазотних зразків і вужчі межі коливань сумарного вмісту азоту  $N_\Sigma$  (табл. 1, 4; рис. 4, а, б). Чотири зразки з тр. ім. Ломоносова (8 % загальної їх кількості) представлені алмазом типу IIa ( $N_\Sigma$  4–17 ppm; рис. 3). Разом з тим мікроалмази із цієї трубки мають вищий ступінь агрегації азоту та вищий

Таблиця 1. Концентрація азотних та деяких інших дефектних центрів у мікроалмазах із кімберлітових трубок Архангельської провінції (Росія)

Номер зразка	Концентрація азоту, ppm					$\frac{N_{B1}}{N_{\Sigma}} \times$	$\frac{N_C}{N_{\Sigma}} \times$	$B_2,$ $\lg(I_0/I_{3174})/t,$ мм <sup>-1</sup>	$r^2$	$>CH=CH_2,$ $\lg(I_0/I_{3107})/t,$ мм <sup>-1</sup>	$CH_2, CH_3,$ $\lg(I_0/I)/t,$ мм <sup>-1</sup>
	$N_{\Sigma}$	$N_A$	$N_{B1}$	$N_C$	$N_D$	$\times 100, \%$	$\times 100, \%$				
<i>Трубка "Піонерська"</i>											
12BP	116	110	1	5	0	1	4	0,13	0,98	0,56	0,05
14BP	153	112	41	0	0	36	0	0,22	0,99	3,8	0,02
27BP	157	152	5	0	0	3	0	0	1,00	0,22	0,05
2BP	162	124	36	0	2	28	0	0,31	0,97	0,3	0,13
40BP	180	84	93	0	3	51	0	0	0,99	0,54	0,02
23BP	232	187	41	0	4	22	0	0,13	1,0	0,66	0,03
35BP	256	121	128	0	7	50	0	0	0,99	0,35	0,02
11BP	268	220	47	0	0	23	0	0,10	1,00	0,13	0,08
36BP	274	245	26	0	4	10	0	0	0,99	0,04	0,03
29BP	293	259	34	0	0	13	0	0,06	1,00	0,12	0
26BP	297	294	4	0	0	1	0	0	1,00	0,03	0,08
8BP	335	240	89	0	7	7	0	2,5	0,99	0,32	0
6BP	339	339	0	0	0	0	0	0	1,00	0,07	0,01
7BP	347	347	0	0	0	0	0	0	1,00	0,05	0,02
33BP	350	162	178	0	9	51	0	0	0,98	0,34	0,02
34BP	356	356	0	0	0	0	0	0	0,99	0,17	0,02
24BP	386	267	114	0	5	43	0	0,9	0,99	0,01	0,06
17BP	390	325	61	0	4	19	0	0,32	1,00	0,04	0,03
15BP	422	422	0	0	0	0	0	0	1,00	0	0,03
39BP	422	244	168	0	9	40	0	0	0,99	0,07	0,03
41BP	429	187	218	15	9	51	3	0	0,99	1,82	0,01
28BP	443	378	65	0	0	18	0	0,23	1,00	0,20	0,13
21BP	446	313	2	130	0	0,44	29	0	0,98	0,16	0,04
22BP	466	378	1	86	2	0,4	18	0	1,00	0,34	0,26
25BP	473	319	148	0	7	46	0	0,93	0,99	0	0
5BP	475	463	13	0	0	3	0	0	1,00	0,41	0,02
19BP	478	478	0	0	0	0	0	0	1,00	0,15	0,06
1BP	496	476	15	0	4	3	0	0	1,00	0,07	0,03
42BP*	505	484	21	0	0	4	0	0	0,99	0,06	0,01
38BP	512	512	0	0	0	0	0	0	0,99	0,28	0,12
16BP	554	375	179	0	0	48	0	0,73	0,98	0,3	0,04
37BP	635	635	0	0	0	0	0	0	0,99	0,45	0,04
13BP	770	770	0	0	0	0	0	0	1,00	0,22	0
30BP	900	664	228	0	8	34	0	0,43	1,00	0	0,04
$\Sigma_{сер}$	390	332	58	7	2	19	2	0,21		0,36	0,05
<i>Трубка ім. Ломоносова</i>											
52BL	4	4	0	0	0	0	0	0	0,96	0,01	0,02
13BL	15	15	0	0	0	0	0	0	0,98	3,94	0,02
55BL	17	15	2	0	0	10	0	0	0,96	0,01	0,02
51BL	27	27	0	0	0	0	0	0,02	0,98	0,13	0,05
41BL*	37	34	3	0	0	8	0	0,02	0,99	0,07	0,01
34BL*	41	26	15	0	0	36	0	0,05	0,99	0,118	0,01
28BL	51	51	0	0	0	0	0	0	0,99	1,22	0,08
9BL*	71	40	29	0	1	41	2	0,1	0,99	0	0,15
48BL	87	70	16	0	8	18	0	0,27	0,98	0,19	0,05
60BL	88	76	11	0	4	12	0	0,16	0,98	0,08	0,08
26BL	93	19	0	74	0	0	80	0,07	0,95	0,412	0,03
3BL	100	100	0	0	0	0	0	0	1,00	0,04	0
62BL	105	94	9	0	0	9	0	0,10	0,99	0,1	0,05
42BL	109	90	17	0	36	16	0	0,15	0,99	0,17	0,01
16BL	110	110	0	0	0	0	0	0		0,11	0

Закінчення табл. 1

Номер зразка	Концентрація азоту, ppm					$\frac{N_{B1}}{N_{\Sigma}} \times 100, \%$	$\frac{N_C}{N_{\Sigma}} \times 100, \%$	B2, $\lg(I_0/I_{3107})/t$ , мм <sup>-1</sup>	$r^2$	$>CH=CH_2$ , $\lg(I_0/I_{3107})/t$ , мм <sup>-1</sup>	$CH_2, CH_3$ , $\lg(I_0/I)/t$ , мм <sup>-1</sup>
	$N_{\Sigma}$	$N_A$	$N_{B1}$	$N_C$	$N_D$						
33BL	124	89	31	0	11	25	0	0,26	0,98	0,24	0,01
56BL*	128	79	47	0	0	37	0	0,39	0,98	0	0
47BL*	130	108	21	0	22	16	0	0,06	0,99	0,25	0,01
39BL	131	85	44	0	12	33	0	0,32	0,99	0,2	0,01
25BL	131	115	10	0	6	7	0	1,0	1,00	0	0
6BL	141	109	32	0	0	23	0	0	1,00	2,74	0,07
18BL	152	113	36	0	3	23	0	0,05	0,99	0,30	0,1
10BL	154	73	76	0	5	49	0	3,21	0,99	0	0,02
35BL	161	97	59	0	0	37	0	0,45	0,98	0,29	0,01
50BL	163	105	55	0	14	34	0	0,37	1,00	0,23	0,01
23BL	182	139	39	0	3	22	0	0,10	1,00	0,15	0,02
46BL*	190	152	35	0	6	18	0	0,32	0,99	0,03	0,04
53BL	191	100	86	0	32	45	0	0,60	0,98	0,62	0,01
36BL	194	123	68	0	22	35	0	0,41	0,99	0,13	0,01
57BL	228	228	0	0	4	0	0	0,05	0,99	0,13	0,01
49BL	263	110	147	0	21	56	0	0,66	0,99	0,42	0,02
43BL*	279	214	60	0	0	21	0	0,24	0,99	0,55	0,07
8BL	300	113	178	0	10	59	0	3,85	1,00	2,51	0,06
2BL	321	264	43	9	5	13	3	0	0,99	0,10	0,03
61BL	387	226	156	0	3	40	0	0,60	0,99	1,15	0,03
22BL	393	311	73	0	9	19	0	0,1	1,00	0	0,04
40BL	394	394	0	0	0	0	0	0	0,99	0,02	0
11BL	399	370	30	0	0	7	0	0,21	1,00	0	0,03
58BL	432	432	0	0	1	0	0	0	0,99	0,01	0
17BL	451	282	161	0	7	36	0	0,73	0,99	0,10	0
32BL	454	423	23	0	8	5	0	0,17	1,00	0	0
15BL	552	169	367	0	16	67	0	1,32	0,99	0	0,02
54BL	565	375	182	0	19	32	0	0,42	1,00	1,67	0,02
7BL	586	586	0	0	0	0	0	0	0,99	0,11	0,08
24BL	706	595	102	0	9	14	0	0,25	1,00	0,12	0
31BL*	709	422	235	38	14	33	5	0	0,99	0	0,06
44BL	745	631	104	0	17	14	0	0	0,99	1,25	0,01
38BL	913	913	0	0	3	0	0	0	0,99	0,5	0,15
$\Sigma_{\text{сер}}$	245	191	52	2	7	20	2	0,35	—	0,42	0,03
<i>Трубка ім. Карпінського</i>											
4к	326	303	3	0	0	1	0	0	1,00	0	0
5к	341	341	0	0	0	0	0	0	1,00	0	0,01
2к	387	288	93	0	5	24	0	0	0,99	0	0,01
6к	397	349	0	19	7	0	5	0	0,99	0	0
3к	454	405	49	0	0	11	0	0	1,00	0	0,02
1к	522	522	0	0	0	0	0	0	0,99	0,02	0,03
$\Sigma_{\text{сер}}$	405	368	29	3	2	6	0,8	0	—	0	0,01
$\Sigma_{\text{сер по трьох трубках}}$	395	344	58	6	2	15	1,6	0,14	—	0,24	0,03

П р и м і т к и. Тут і в табл. 2—4:  $N_{\Sigma}$  — сумарна концентрація азоту;  $N_A$  — концентрація азоту в формі центрів А;  $N_{B1}$  — концентрація азоту в формі центрів B1;  $N_C$  — концентрація азоту в формі центрів С;  $N_{B1} \cdot 100/N_{\Sigma}$  — частка азоту в формі B1 від загальної його концентрації;  $N_C \cdot 100/N_{\Sigma}$  — частка азоту в формі С від загальної його концентрації; наведені концентрації розраховані за методикою [40]. B2,  $>CH=CH_2$  та  $CH_2, CH_3$  — вміст в алмазі цих центрів, пропорційний інтенсивності ІЧ-смуг поглинання з частотами 1359—1380, 3107 см<sup>-1</sup> та найінтенсивнішої смуги в діапазоні 2800—3000 см<sup>-1</sup> відповідно, виражений як  $\lg(I_0/I)/t$ , мм<sup>-1</sup>. Зірочкою позначено номери зразків, для яких дезінтеграцію спектра та розрахунок концентрації азоту в формі А-, B1-, С- і D-центрів виконано після згладжування спектра по 25 точках. Інтенсивність смуг поглинання центра B2 та смуг 3107 см<sup>-1</sup> виміряно в необробленому спектрі.  $\Sigma_{\text{сер}}$  — середнє значення; ppm — parts per million — мільйонна частка відсотка.

Таблиця 2. Концентрація азотних і деяких інших дефектних центрів у мікроалмазах із кімберлітової трубки “Удачная” (Якутія, Росія)

Номер зразка	Концентрація азоту, ppm					$\frac{N_{B1}}{N_{\Sigma}} \times 100, \%$	$\frac{N_C}{N_{\Sigma}} \times 100, \%$	B2, $\lg(I_0/I_{1374})/t, \text{мм}^{-1}$	$r^2$	$>CH=CH_2, \lg(I_0/I_{3107})/t, \text{мм}^{-1}$	$CH_3, CH_3, \lg(I_0/I)/t, \text{мм}^{-1}$
	$N_{\Sigma}$	$N_A$	$N_{B1}$	$N_C$	$N_D$						
42AUV	66	44	20	0	2	31	0	0,41	0,95	0,107	0,020
50AUV	68	53	14	0	1	21	0	0,15	0,98	0,193	0,01
43AUV	96	56	34	3	2	36	2,7	0,44	0,89	0,182	0,066
6Ud	82	59	11	10	2	14	12	0	0,95	0,013	0,059
20AUZ	119	62	53	1	3	45	1	0,52	0,97	0,136	0,016
11UAZ	141	119	20	0	2	14	0	0,50	0,98	0,042	0,058
10AUZ	145	119	24	0	3	16	0	0,27	0,99	0,01	0,056
7Ud	193	153	37	0	3	19	0	0,23	0,99	0,035	0,018
53AUV	222	181	38	0	3	17	0	0,40	0,99	0,017	0,033
9AUZ	245	271	12	0	2	4	0	0	1,00	0,063	0,139
12Ud	257	225	25	4	3	10	2	0,14	1,00	0	0,008
34AUZ	309	288	21	0	0	7	0	0	0,98	0	0
18Ud	317	274	28	6	9	9	2	0	0,97	0,017	0,043
17Ud	334	328	0	4	2	0	1	0	1,00	0,177	0,047
2Ud	359	289	28	41	1	8	11	0	0,98	0,025	0,091
6AUZ	415	233	169	0	13	41	0	0,64	0,98	0,123	0
13Ud	420	344	70	1	5	17	0	0,48	0,99	0,038	0,03
1Ud	432	370	58	0	5	13	0	0,26	1,00	0,04	0,035
20Ud	467	356	96	2	14	21	0	0,78	0,98	0,058	0,039
27AUZ	481	270	197	5	10	41	1	0,68	0,99	1,4	0,074
4Ud	486	479	2	0	5	0	0	0	1,00	0,44	0,012
16Ud	487	410	72	0	6	15	0	0,29	1,00	0,034	0,024
11Ud	513	510	0	0	3	0	0	0	1,00	0,046	0
19Ud	520	373	0	142	6	0	27	0	0,98	0,058	0,033
54AUV	529	518	0	7	4	0	1	0	1,00	0,064	0,071
15Ud	536	315	1	217	3	0	41	0	0,99	0,045	0,082
47AUV	540	522	0	14	4	0	3	0	1,00	0,062	0,033
5Ud	560	456	97	0	7	17	0	0,48	1	0,022	0,021
8AUZ	585	263	293	23	6	50	4	0,83	0,94	0,228	0,643
39AUV	590	513	70	0	7	12	0	0	0,99	0,338	0,104
46AUV	601	590	7	0	4	1	0	0	0,99	0,063	0,033
7AUZ	653	605	0	37	11	0	6	0	0,98	0,169	0,276
37AUV	690	632	50	2	6	7	0	0	1	0,365	0,046
40AUV	755	747	0	0	8	0	0	0	1	0,156	0,0465
10Ud	756	751	0	0	4	0	0	0	1	0,461	0,052
23AUZ	780	421	342	0	17	44	0	1,12	0,98	0,447	0,046
48AUV	795	775	0	14	7	0	2	0	1	0,377	0,087
44AUV	827	803	0	13	10	0	2	0	0,99	0,546	0,061
13AUZ	892	887	0	0	5	0	0	0	1	0,357	0,183
38AUV	966	956	0	3	7	0	0	0	1	0,513	0,057
36AUV	1210	1128	68	0	15	6	0	0,37	1	0,026	0,037
$\Sigma_{\text{ср}}$	474	408	48	13	6	13	3	0,22		0,183	0,068

вміст центрів B2 ( $(N_{B1} \cdot 100 / N_{\Sigma})_{\text{ср}} - 20 \%$  і  $I_{1370 \text{ ср}} - 0,35 \text{ мм}^{-1}$ ), ніж у тр. “Піонерська” та тр. ім. Карпінського ( $16 \%$  та  $0,13 \text{ мм}^{-1}$  і  $7 \%$  та  $0 \text{ мм}^{-1}$  відповідно, табл. 4).

Значення вмісту  $N_{\Sigma}$  у мікроалмазах з трубок “Поморська”, “Архангельська” та ім. Карпінського-1, за даними публікацій [33, 34], варіює у межах 20—1300 ppm ( $N_{\Sigma \text{ ср}} \sim 200 \text{ ppm}$ ). За нашими даними, значення  $N_{\Sigma}$  у вивчених зразках із трубок Архангельської провінції змінюється відповідно в дещо вужчих межах — від 4 до 913 ppm, хоча його середній вміст майже в 1,5—2 рази вищий ( $N_{\Sigma \text{ ср}} - 390$  і



**Мікроалмази із кімберлітів і розсипні алмази України**

**Таблиця 3. Концентрація основних дефектних центрів в мікроалмазах Українського щита, що містять азот**

Номер зразка	Концентрація азоту, ppm					$\frac{N_{B1}}{N_{\Sigma}} \times 100, \%$	$\frac{N_C}{N_{\Sigma}} \times 100, \%$	B2, $\lg(I_0/I_{1374})/t$ , $MM^{-1}$	$r^2$	$>CH=CH_2$ , $\lg(I_0/I_{3107})/t$ , $MM^{-1}$	$CH_2, CH_3$ , $\lg(I_0/I)/t$ , $MM^{-1}$
	$N_{\Sigma}$	$N_A$	$N_{B1}$	$N_C$	$N_D$						
<i>Північна частина щита</i>											
Pb-1	64	34	26	0	3	42	0	0,2	0,99	0,102	—
1ZUB-0	207	18	176	5	7	85	2,5	2,1	0,94	0,730	0,096
2Bk-0	300	296	0	1	3	0	0,4	0	0,99	0,212	0,004
10Bk-0	345	156	182	0	7	53	0	1,0	0,99	0,205	0,064
1Bk-0	360	332	24	0	4	7	0	0	0,99	0,113	0,123
$\Sigma_{ср}$	255	167	82	1	5	37	0,6	0,66		0,273	0,058
<i>Центральна частина щита, розсипище Зелений Яр</i>											
28ZYA	61	45	16	0	0	26	0	0,04	0,94	—	0,292
Z22-1	68	31	26	10	2	38	14	0,06	0,99	0,383	0,142
Z21-3	70	70	0	0	0	0	0	0	0,97	—	0,640
Z35-5	99	99	0	0	0	0	0	0	0,97	—	0,337
UK19*	136	136	0	0	0	0	0	0	0,97	—	?
Z21-4	159	159	0	0	0	0	0	0	0,98	—	0,647
9ZYA	278	231	41	0	5	15	0	0,12	0,97	—	0,547
Z34-3	211	177	0	32	1	0	15	0	0,98	—	0,664
26ZYA	347	347	0	0	0	0	0	0	0,98	0,119	0,45
8ZYA	491	69	405	0	17	83	0	2,54	0,97	0,036	0,106
5ZYA	635	72	540	0	22	85	0	3,18	0,98	0,141	0,198
$\Sigma_{ср}$	232	130	93	4	4	22	2,6	0,54		0,056	0,367
<i>Центральна частина щита, розсипище Самоткань</i>											
C12-3	33	30	0	0	3	0	0	0	0,97	—	0,295
C12-2A	38	38	0	0	0	0	0	0	0,76	0,117	—
C27IR	56	50	0	0	7	0	0	0	0,92	—	0,272
08*	76	24	50	0	2	65	0	0,03	0,96	0,904	0,02
C31-IR*	80	19	0	61	0	0	77	0	0,93	—	0,190
20	93	71	0	22	0	0	23	0	0,97	—	0,307
C24*	99	21	74	0	4	75	0	0	0,94	—	—
24*	101	0	95	0	7	94	0	0	0,94	0,130	0,172
28*	106	99	6	0	0	6	0	0	0,99	0,024	0,087
07*	131	13	119	0	0	90	0	0	0,92	0,781	0,126
12	137	137	0	0	0	0	5	0	0,98	—	—
012	142	139	0	0	2	0	0	0	0,98	—	0,019
C21-IR*	148	91	0	57	0	0	39	0	0,98	—	0,190
50*	153	16	0	130	0	0	85	0	0,98	—	0,935
C22-IR	163	163	0	0	0	0	0	0	0,8	0,936	0,422
48	155	62	0	93	0	0	60	0	0,98	—	0,235
015	178	140	27	0	10	15	0	0	0,78	0,058	0,112
33	238	145	0	92	0	0	39	0	0,98	—	0,138
C12-2B	265	265	0	0	0	0	0	0	0,83	—	—
C12-4	274	243	0	0	31	0	0	0	0,99	0,13	0,195
45*	295	37	0	258	0	0	88	0	0,97	—	0,558
02	350	342	0	0	7	0	0	0	0,98	—	—
013	382	359	0	13	10	0	3	0	0,93	0,102	—
12-409	471	453	4	5	9	1	1	0	0,99	—	0,249
25	490	103	8	373	7	2	76	0	0,96	0,063	0,286
21	588	570	9	0	10	1	0	0	0,99	0,146	0,132
C30-IR	684	585	0	93	6,51	0	14	0	0,99	0,17	0,138
9	696	685	0	0	11	0	0	0	0,99	0,169	—
S6-200-1*	786	58	728	0	0	93	0	0	0,99	0,461	0,135
31	939	594	0	339	7	0	36	0	0,99	1,064	0,046
10	940	905	0	26	9	0	3	0	0,99	0,81	0,226
04	1027	998	0	14	14	0	1	0	1,00	0,536	—
11	1140	716	68	341	15	6	30	0,26	0,99	1,905	0,312
14	1567	936	70	516	25	6	33	0	0,99	1,725	0,286

Закінчення табл. 3

Номер зразка	Концентрація азоту, ppm					$\frac{N_{B1}}{N_{\Sigma}} \times 100, \%$	$\frac{N_C}{N_{\Sigma}} \times 100, \%$	B2, $\lg(I_0/I_{1374})/t, \text{ мм}^{-1}$	$r^2$	$>CH=CH_2, \lg(I_0/I_{3107})/t, \text{ мм}^{-1}$	$CH_2, CH_3, \lg(I_0/I)/t, \text{ мм}^{-1}$
	$N_{\Sigma}$	$N_A$	$N_{B1}$	$N_C$	$N_D$						
43	1288	850	29	397	12	2	31	0	0,99	0,878	0,286
36	1317	1063	53	185	15	4	14	0	1,00	2,092	0,2
15	1335	1279	0	45	11	0	3	0	0,99	0,233	—
3	1438	339	81	982	36	6	68	0	0,99	1,306	0,085
UK-24	1548	1173	313	39	23	20	3	0	0,99	0,945	0,05
5	1568	1568	0	0	0	0	0	0	1,00	—	0,001
30	2000	1284	266	417	33	13	21	0	0,99	3,529	0,001
$\Sigma_{\text{сєр}}$	574	406	49	110	8	12	18	0,02		0,469	0,164
<i>Південний захід щита</i>											
Do-2*	76	59	5	10	2	7	13	0,02	0,99	—	0,316
D3-5	106	99	7	0	0	7	0	0	0,92	—	0,282
D9-2R*	139	69	69	0	0	50	0	0	0,59	0,056	0,226
UK-14	173	98	71	0	4	41	0	0,74	0,97	0,44	0,001
UK-22	538	412	125	0	0	23	0	0	0,92	0,443	0,451
UK-15*	556	221	315	3	17	57	1	2,12	0,98	—	0,001
D6	893	299	0	593	0	0	66	0	0,99	—	0,063
Do-10	1030	269	30	732	0	3	71	0,02	0,97	0,039	0,251
D2-1	1039	992	34	1	13	3	0	0	1,00	0,658	0,031
D10-1	1045	289	43	713	0	4	68	0	0,96	0,109	0,267
D116-117-1	1428	325	48	1055	0	3	73	0,17	0,98	1,129	0,407
D116-117-12	1493	387	0	1106	0	0	74	0	0,97	1,13	0,410
$\Sigma_{\text{сєр}}$	710	293	62	351	3	17	31	0,26		0,334	0,226
<i>Південний схід щита</i>											
UK-13	18	16	3	0	0	14	0	0	0,99	0,025	0,015
UK-11	23	23	0	0	0	0	0	0	0,98	—	0,653
UK-12	61	36	23	0	3	37	0	0,13	0,99	0,32	—
AB-40	552	282	209	46	14	38	8	0,64	0,97	0,636	—
$\Sigma_{\text{сєр}}$	164	89	59	12	4	22	2	0,2	—	0,245	0,167

245 та 405 ppm відповідно для трубок “Піонерська”, ім. Ломоносова та ім. Карпінського; табл. 1, 4; рис. 4, а, б) за вміст у зразках із трубок “Поморська” та “Архангельська” [33, 34]. За нашими даними, значно вищий і вміст  $N_{\Sigma_{\text{сєр}}}$ , розрахований для всіх архангельських зразків, — 395 ppm (табл. 1, 4).

Вміст азоту в формі А-центрів ( $N_A$ ), за графічними даними [34], для архангельських мікроалмазів у середньому становить близько 120 ppm; за даними [33], для мікроалмазів із трубок ім. Карпінського-1 та “Поморська”  $N_A$  варіює в межах 10—700 ppm із модовим значенням близько 250 ppm. Для вивчених нами зразків середній його вміст теж є вищим —  $N_{A_{\text{сєр}}}$  для всієї колекції дорівнює 294 ppm (від 368 до 191 ppm для окремих трубок, див. табл. 1, 4).

Тим не менше вміст азоту в мікроалмазах трьох вивчених нами архангельських трубок і за нашими даними теж значно нижчий, ніж у макроалмазах із різних кімберлітових трубок цієї провінції. Відзначимо, що Г.К. Хачатрян та Ф.В. Камінський розглядають архангельські мікро- та макроалмази як дві окремі генерації мінералу [34].

У досліджених нами мікроалмазах із якутської кімберлітової тр. “Удачная” (табл. 2, 4) середній вміст  $N_{\Sigma}$  (474 ppm, табл. 2; рис. 4, в, г) та  $N_A$  (408 ppm) і межі його варіабельності (66—1210 ppm та 44—1128 ppm відповідно, табл. 2) виявилися дещо вищими, ніж в архангельських мікроалмазах (рис. 4, а, б). При

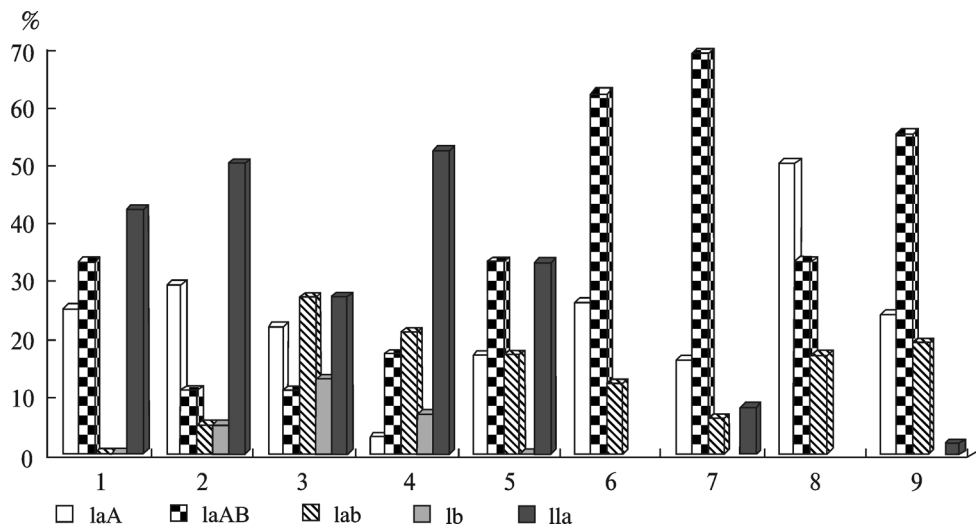


Рис. 3. Розподіл мікроалмазів по типах за фізичною класифікацією.

Україна, УЩ: 1 — північна частина, 2 — центральна частина, розсипище Зелений Яр, 3 — там само, розсипище Самоткань, 4 — південний захід, 5 — південний схід; Росія, Архангельська провінція: 6 — трубка “Піонерська”, 7 — трубка ім. Ломоносова, 8 — трубка ім. Карпінського; Якутська провінція: 9 — трубка “Удачная”

цьому вміст азоту в формі центрів В1 у зразках з тр. “Удачная” (табл. 2) трохи нижчий, ніж у зразках з тр. “Піонерська” та ім. Ломоносова, але має близькі його значення, усереднені по всіх архангельських зразках, близький ступінь агрегації азоту та співвідношення мікроалмазів різних фізичних типів (рис. 3, табл. 4). Серед мікроалмазів з тр. “Удачная” виявлено 19 % зразків типу Iab (рис. 3, табл. 2), але як межі варіацій вмісту неагрегованого азоту, так і його середній вміст у них дещо вищі, ніж в архангельських (табл. 4), хоча максимальний відносний внесок азоту в формі С-центрів у  $N_{\Sigma}$  у них не перевищує 41 %, що значно нижче, ніж у вищезгаданому зразку 26 VL.

Основною відмінністю українських колекцій мікроалмазів є наявність у кожній з них від 27 до 52 % зразків алмазу типу IIa, тобто таких, в ІЧ-спектрах яких відсутнє поглинання, пов’язане з азотними дефектними центрами (рис. 2, криві 7, 9; рис. 3; табл. 4) [6, 40], або вміст азоту менший за 20 ppm, тоді як серед вивчених нами якутських мікроалмазів таких зразків лише 2 %, а серед архангельських безазотні зразки (8 %) виявлені лише в колекції з тр. ім. Ломоносова (рис. 3). Менше 5 % вільних від азоту кристалів знайшли в колекції алмазів із тр. ім. Ломоносова і Г.К. Хачатрян та Ф.В. Камінський [34]. За даними Р.Л. Траутмана зі співавторами [15], кількість безазотних мікроалмазів у досліджених ними колекціях із багатьох якутських кімберлітових трубок становить від 6 до 25 %, тоді як серед макроалмазів їх лише 2 % [29].

П’ять з 12 зразків мікроалмазів (42 %) із відкладів північної частини УЩ не містять азотних центрів, 58 % представлені типом Ia (рис. 3; табл. 3, 4), з яких три зразки належать до типу IaA, чотири — до типу IaAB. Концентрація азоту була визначена лише для п’яти зразків (табл. 3), серед яких лише один — типу IaA.

Сумарний вміст азоту для цих зразків знаходиться в межах 360—64 ppm (рис. 5, а, б; табл. 3),  $N_{\Sigma cp}$  — 255 ppm близький до відповідного значення для зразків з архангельської трубки ім. Ломоносова (див. табл. 4). У зразках типу IaAB вміст агрегованого азоту коливається від 24 до 182 ppm, за середнього його вмісту 82 ppm та ступеня агрегації азоту від 7 до 85 %  $(N_{B1} \cdot 100 / N_{\Sigma})_{cp}$  — 37 %; табл. 3), що

Таблиця 4. Порівняння характеристик розсипних мікроалмазів України та мікроалмазів з Архан

Район знахідок алмазів, кількість зразків <i>n</i>	Типи алмазу, кількість зразків, %	Концентрація азоту в формі центрів А, В1 та С, ppm			
		N <sub>Σ</sub>	N <sub>A</sub>	N <sub>B1</sub>	N <sub>C</sub> <sup>+1</sup>
<b>Україна,</b>					
Північна частина, <i>n</i> = 12	IaA — 25; IaAB — 33; IIa — 42	$\frac{360-64^{*3}}{255}$	$\frac{322-18}{167}$	$\frac{182-2}{82}$	$\frac{5-0}{1}$
Центральна частина, розсипище Зелений Яр, <i>n</i> = 38	IaA — 29; IaAB — 11; Iab — 5; Ib — 5; IIa — 50	$\frac{635-61}{232}$	$\frac{347-31}{130}$	$\frac{540-0}{93}$	$\frac{32-0}{4}$
Розсипище Самоткань, <i>n</i> = 81	IaA — 22; IaAB — 11; Iab — 27; Ib — 13; IIa — 27	$\frac{2000-33}{574}$	$\frac{1284-16}{406}$	$\frac{728-0}{49}$	$\frac{982-0}{110}$
Південний захід, <i>n</i> = 29	IaA — 3; IaAB — 17; Iab — 21; Ib — 7; IIa — 52	$\frac{1493-76}{710}$	$\frac{992-59}{293}$	$\frac{315-0}{62}$	$\frac{1106-0}{351}$
Південний схід, <i>n</i> = 6	IaA — 17; IaAB — 33; Iab — 17; IIa — 33	$\frac{552-18}{164}$	$\frac{282-16}{89}$	$\frac{209-0}{59}$	$\frac{46-0}{12}$
<b>Росія,</b>					
Трубка “Піонерська”, <i>n</i> = 34	IaA — 26; IaAB — 62; Iab — 12	$\frac{900-116}{390}$	$\frac{770-84}{332}$	$\frac{228-0}{58}$	$\frac{130-0}{7}$
Трубка ім. Ломоносова, <i>n</i> = 39	IaA — 16; IaAB — 69; Iab — 6; IIa — 8	$\frac{913-4}{245}$	$\frac{913-0}{191}$	$\frac{367-0}{52}$	$\frac{74-0}{2}$
Трубка ім. Карпінського, <i>n</i> = 6	IaA — 50; IaAB — 33; Iab — 17	$\frac{522-326}{405}$	$\frac{522-88}{368}$	$\frac{93-0}{29}$	$\frac{19-0}{3}$
Дані щодо 3 трубок, <i>n</i> = 79	IaA — 30; IaAB — 55; Iab — 12; IIa — 3	$\frac{913-4}{347}$	$\frac{913-0}{294}$	$\frac{367-0}{46}$	$\frac{130-0}{4}$
<b>Якутська</b>					
Трубка “Удачная”, <i>n</i> = 42	IaA — 24; IaAB — 55; Iab — 19; IIa — 2	$\frac{1210-66}{474}$	$\frac{1128-44}{408}$	$\frac{342-0}{48}$	$\frac{217-0}{13}$

\*1) Значення для українських зразків занижені через те, що для алмазів типу Ib (100 % C-цент

\*2) Частка (в %) від кількості зразків, що містять азот.

\*3) Над ризикою — діапазон значень, під ризикою — середнє арифметичне. Решту позначень див.

в 1,5—2 рази перевищує і середній вміст азоту в формі центрів В1, і середній ступінь агрегації азоту в зразках із кімберлітів (табл. 4). При цьому три з чотирьох зразків цього типу мають центри В2 (табл. 3), в одному з яких його вміст є достатньо високим. Близькі за порядком, але дещо вищі значення інтенсивності смуги поглинання центра В2 спостерігалися в окремих зразках з трубок “Піонерська” та ім. Ломоносова, але середній вміст цих центрів у зразках трубок значно нижчий (табл. 4).

**Мікроалмази із кімберлітів і розсипні алмази України**

гельської та Якутської кімберлітових провінцій Росії, за даними ІЧ-спектроскопії

$N_{B1} \cdot 100 / N_{\Sigma}, \%$	$N_C \cdot 100 / N_{\Sigma}, \%^{*1)}$	$B2, \lg_{10}(I_0/I)/t, \text{мм}^{-1};$ кількість зразків $n, \%$	$>CH=CH_2^{*2)},$ $\lg(I_0/I_{3107})/t, \text{мм}^{-1};$ кількість зразків $n, \%$	$CH_2, CH_3,$ $\lg(I_0/I)/t, \text{мм}^{-1};$ кількість зразків $n, \%$
<i>Український щит</i>				
$\frac{88-0}{37}$	$\frac{2,5-0}{0,6}$	$\frac{2,1-0}{0,66}$ $n = 25$	$\frac{0,73-0,01}{0,181}$ $n = 67$	$\frac{0,708-0,011}{0,179}$ $n = 92$
$\frac{85-0}{22}$	$\frac{15-0}{2,6}$	$\frac{3,18-0}{0,54}$ $n = 13$	$\frac{0,38-0}{0,03}$ $n = 13,5$	$\frac{5,59-0}{0,54}$ $n = 100$
$\frac{93-0}{12}$	$\frac{88-0}{18}$	$\frac{0,26-0}{0,02}$ $n = 4$	$\frac{3,53-0}{0,3}$ $n = 50$	$\frac{1,16-0}{0,22}$ $n = 96$
$\frac{57-0}{17}$	$\frac{74-0}{31}$	$\frac{2,12-0}{0,26}$ $n = 17$	$\frac{1,13-0}{0,26}$ $n = 36$	$\frac{3,3-0}{0,4}$ $n = 93$
$\frac{38-0}{22}$	$\frac{8-0}{2}$	$\frac{0,64-0}{0,2}$ $n = 33$	$\frac{0,636-0,025}{0,245}$ $n = 50$	$\frac{0,635-0}{0,125}$ $n = 50$
<i>Архангельська провінція</i>				
$\frac{51-0}{19}$	$\frac{29-0}{2}$	$\frac{2,5-0}{0,13}$ $n = 52$	$\frac{3,8-0}{0,36}$ $n = 91$	$\frac{0,26-0}{0,05}$ $n = 88$
$\frac{67-0}{20}$	$\frac{80-0}{2}$	$\frac{3,85-0}{0,35}$ $n = 62$	$\frac{3,94-0}{0,42}$ $n = 71$	$\frac{0,15-0}{0,04}$ $n = 74$
$\frac{24-0}{6}$	$\frac{5-0}{0,8}$	0	$\frac{0,01-0}{0}$ $n = 83$	$\frac{0,03-0}{0,01}$ $n = 83$
$\frac{67-0}{15}$	$\frac{80-0}{1,6}$	$\frac{3,85-0}{0,6}$	$\frac{3,94-0}{0,28}$	$\frac{0,26-0}{0,03}$
<i>провінція</i>				
$\frac{50-0}{13}$	$\frac{41-0}{3}$	$\frac{1,12-0}{0,22}$ $n = 45$	$\frac{1,4-0,01}{0,256}$ $n = 96$	$\frac{0,34-0}{0,068}$ $n = 93$

рiв) обчислення не проведено.

у табл. 1.

Ще нижчий (164 та 89 ppm), ніж у мікроалмазах з північної частини УЩ, середній вміст сумарного азоту (рис. 5, а, б) та азоту в формі центрів А в невеличкій колекції мікроалмазів з південного сходу УЩ (табл. 3, 4). При цьому середній його вміст у формі В1-центрів (59 ppm) близький до відповідних середніх значень для зразків із кімберлітів, особливо з трубок “Піонерська” та ім. Ломоносова (табл. 4). Близький до мікроалмазів із кімберлітів цих трубок і середній ступінь агрегації азоту в зразках південно-східної частини УЩ, а частка зразків

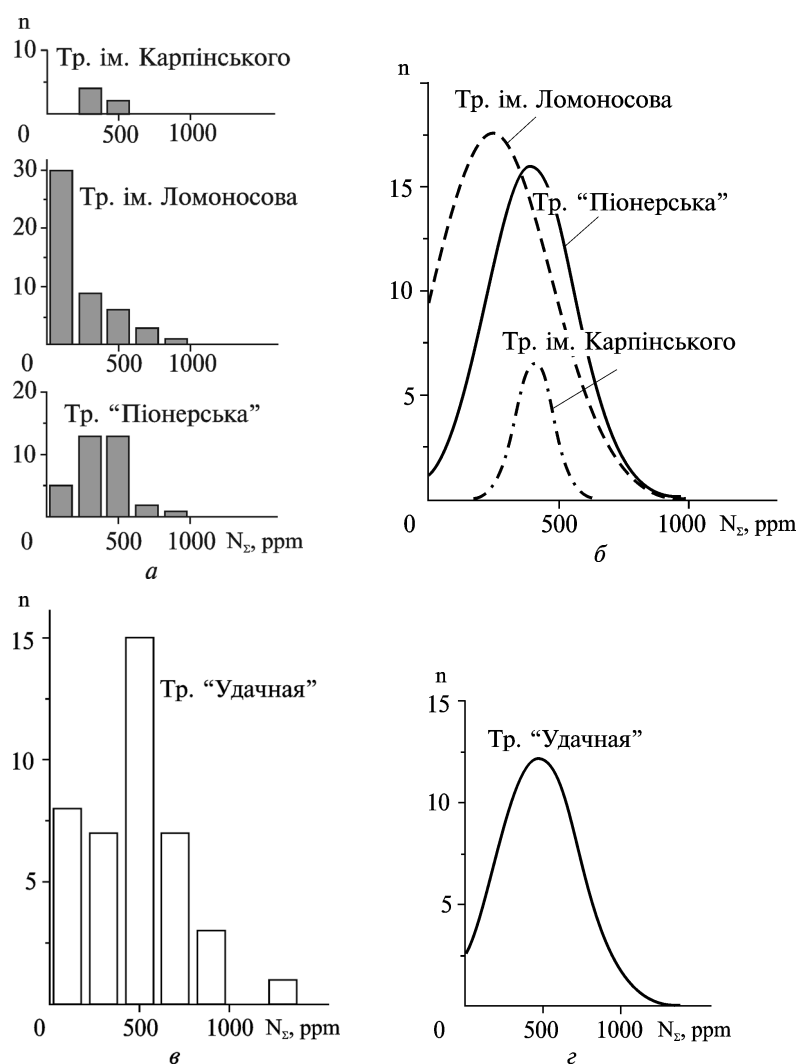
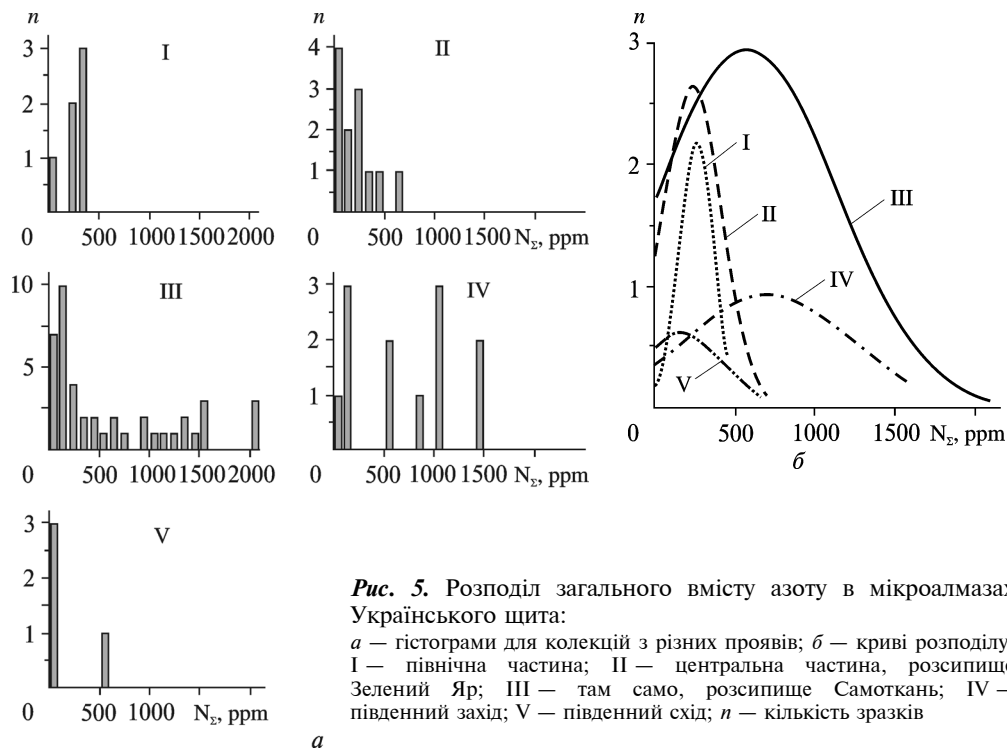


Рис. 4. Розподіл загального вмісту азоту в мікроалмазах із кімберлітів Архангельської (а,б) та Якутської (в,г) провінцій, Росія:

а, в — гістограми; б, г — криві розподілу; n — кількість зразків

змішаного типу Iab така сама (17 %), як у колекції з тр. ім. Карпінського, але вища, ніж у трьох інших колекціях із кімберлітів (табл. 4, рис. 3).

У колекціях мікроалмазів із центральної частини (розсипище Самоткань) та південного заходу УЩ кількість зразків змішаного типу Iab значно більша, порівняно з якутською і особливо з архангельськими колекціями (рис. 3). При цьому вміст у них диспергованого азоту  $N_C$  коливається в дуже широких межах, досягаючи в окремих випадках 982, 1055 та 1106 ppm (рис. 3, зразок 3 — розсипище Самоткань; рис. 2, зразок D116-117-12 — південний захід УЩ;  $N_{Ccp}$  110 та 351 ppm відповідно), що становить від 0 до 88 % сумарного його вмісту (табл. 3). В колекції зразків розсипища Зелений Яр (центральна частина УЩ) алмазів типу Iab менше, ніж в архангельській та якутській колекціях (рис. 3), і значення  $N_{Ccp}$  є нижчим, ніж для якутських та архангельських мікроалмазів (табл. 4). Серед українських мікроалмазів виявлені кристали типу Ib, в ІЧ-спек-



трах яких фіксується поглинання азоту лише у формі С-центрів (рис. 2, крива  $\delta$ ; рис. 3), що не характерно для вивчених мікроалмазів із кімберлітів. Визначити їх концентрацію в таких зразках заважає наявність близьких за частотою і достатньо інтенсивних смуг поглинання інших, неазотних, центрів.

Тип алмазу Ia — найпоширеніший серед макро- та мікрокристалів алмазу із кімберлітів [14, 15, 18, 33]. В архангельських кімберлітових трубках, за нашими даними, алмази типу Ia становлять від 83 до 88 %, в якутській тр. “Удачная” — 79 % загальної кількості вивчених зразків. Натомість лише від 20 до 58 % українських мікроалмазів належать до типу Ia (рис. 3). Алмази з більшості українських колекцій мають невисокий середній ступінь агрегації азоту ( $(N_{B1} \cdot 100 / N_{\Sigma})_{cp}$  11–22 %) і лише для зразків з північної частини УЩ він дорівнює 37 %, але трапляються окремі зразки, в яких він сягає 75–94 % (рис. 2, зразок S6-200-1, криві 2, 2*a*; табл. 3, зразок 1ZUB-0). Лише в мікроалмазах з південного сходу УЩ найвищим є значення 38 % (табл. 3). Мікроалмази із кімберлітів, для яких  $(N_{B1} \cdot 100 / N_{\Sigma})_{cp}$  становить 6–20 %, за цим показником є близькими до більшості українських, але максимальні його значення не перевищують 50 (тр. “Удачная”) — 67 % (тр. ім. Ломоносова). Середній вміст азоту в формі B1 у зразках з українських колекцій не перевищує 49–93 ppm, проте в деяких зразках з розсипищ Зелений Яр і Самоткань він досить високий (540, 728 ppm — табл. 3, зразок 5ZYA, Зелений Яр, зразок S6-200, Самоткань, відповідно). За близьких середніх значень вмісту азоту в формі B1-центрів у зразках з архангельських та якутської кімберлітових трубок (табл. 4, 29–58 та 48 ppm відповідно), максимальний вміст агрегованого азоту в них не перевищує 367 та 342 ppm відповідно. Близькими до мікроалмазів із кімберлітів за максимальним вмістом центрів B1 є окремі зразки з північної частини, південного заходу та південного сходу УЩ (табл. 3), для яких концентрація азоту в цій формі стано-

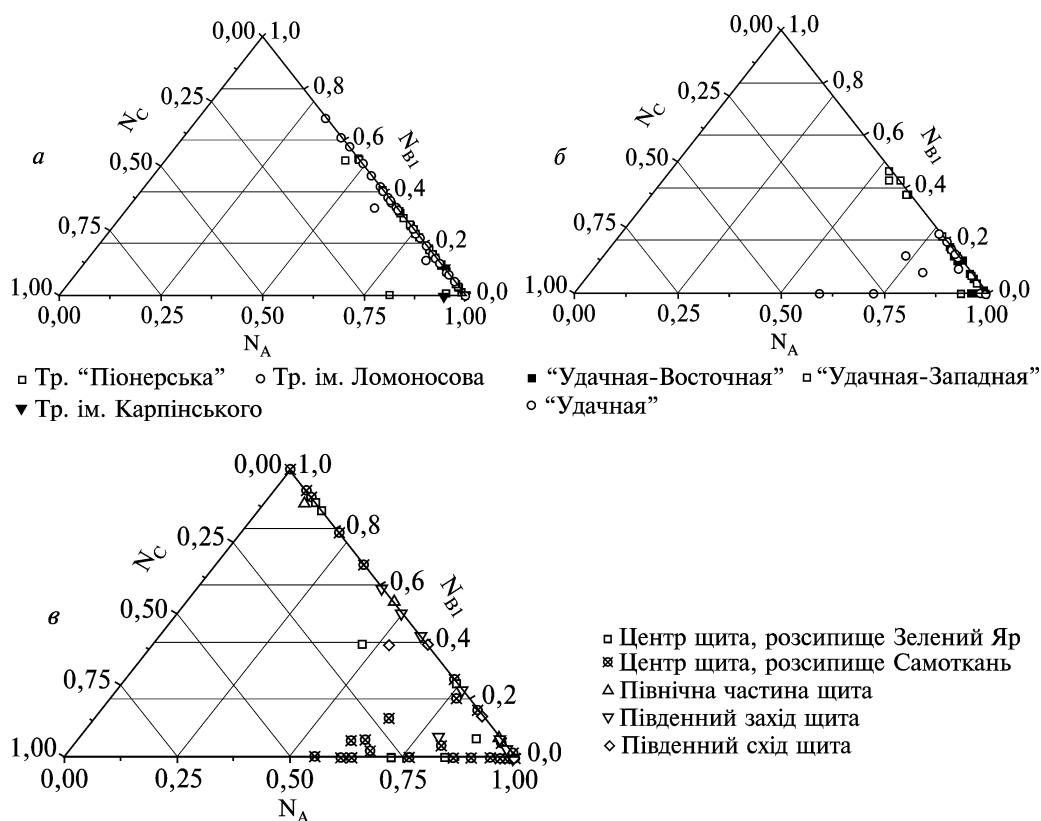


Рис. 6. Співвідношення вмісту азотних центрів А, В1 та С у мікроалмазах із кімберлітових трубок Архангельської (а), Якутської (б) провінцій та Українського шита (в)

виль відповідно 182, 315 та 305 ppm, але при цьому середній його вміст для зразків з північної частини УЩ значно вищий (82 ppm), ніж у мікроалмазах з кімберлітів. У самотканській та зеленоярській колекціях (центральна частина УЩ) серед алмазів типу Ia переважають такі, що містять лише А-центри, що характерно й для найменшої за чисельністю колекції зразків з архангельської тр. ім. Карпінського. У зразках з інших частин УЩ, подібно до решти мікроалмазів із кімберлітів, більшість представлена зразками типу IaAB (табл. 4, рис. 3).

За співвідношенням азотних дефектних центрів А, В1 і С мікроалмази кімберлітових трубок Архангельської провінції (рис. 6, а) та тр. “Удачная” Якутської провінції (рис. 6, б) близькі між собою. Українські мікроалмази, що містять азот (рис. 6, в), відрізняються від них значною варіабельністю внеску кожного з цих центрів. У складі всіх п’яти українських колекцій є мікроалмази, що містять і 100 % азоту в формі А, і від 50 до майже 100 % азоту в формі В1-центрів, і дуже високий відсоток неагрегованого азоту в формі С-центрів (центральна частина УЩ, розсипище Самоткань та південний захід УЩ, табл. 3, 4), і лише С-центри (останні не нанесені на діаграму).

У жодному зі спектрів мікроалмазів з тр. ім. Карпінського відповідну центрів В2 смугу поглинання в діапазоні 1359–1380  $\text{cm}^{-1}$  не зареєстровано. Натомість у спектрах від 52 до 67 % зразків із трубок “Піонерська” та ім. Ломоносова в цьому діапазоні спостерігається смуга поглинання переважно з інтенсивністю 0,06–0,93 та 0,02–0,73  $\text{mm}^{-1}$  відповідно, хоча в окремих з них інтенсивність досягає досить високих значень — 2,5 (зразок 8ВР, рис. 2, крива 4; табл. 1), 3,21 і



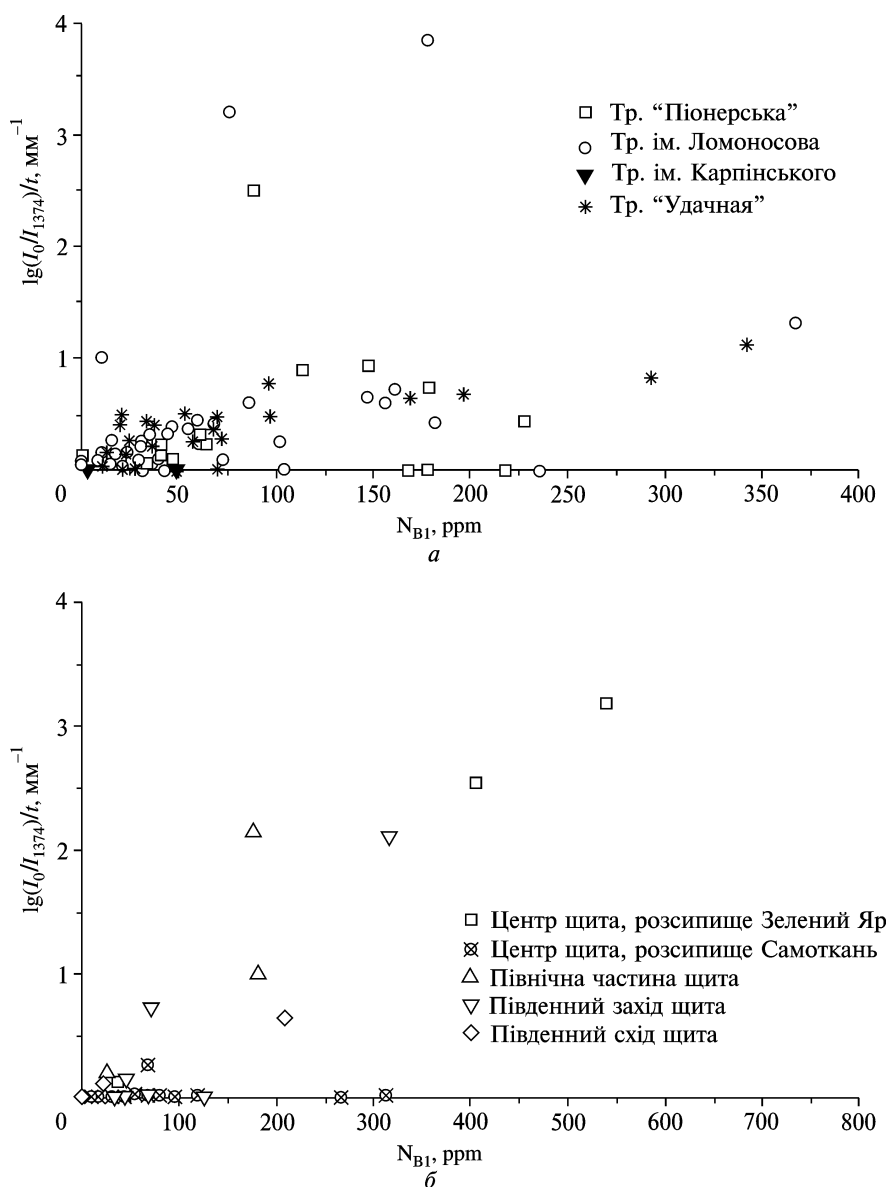


Рис. 7. Співвідношення вмісту азоту у формі центрів В1 і центрів В2 в мікроалмазах із кімберлітових трубок Архангельської та Якутської провінцій (а) і Українського щита (б)

навіть  $3,85 \text{ mm}^{-1}$  (зразки 10 BL та 8BL відповідно, рис. 1 та 7, а; табл. 1). У спектрах 46 % мікроалмазів з тр. "Удачная" теж спостерігається смуга поглинання центра В2, але максимальна її інтенсивність не перевищує  $0,83 \text{ mm}^{-1}$ , середня інтенсивність в 1,2–2,4 раза нижча (рис. 7, а; табл. 2) за відповідну середню інтенсивність зразків із трубок "Піонерська" та ім. Ломоносова. У спектрах зразків з українських колекцій смуга поглинання центра В2 трапляється значно рідше (в 4–33 % зразків, рис. 7, б; табл. 3, 4). Проте в окремих мікроалмазах північної частини УЩ та в зеленоярських зразках (його центральна частина) зазначена смуга, подібно до архангельських, теж дуже інтенсивна ( $I_{1370} - 3,18; 2,54$

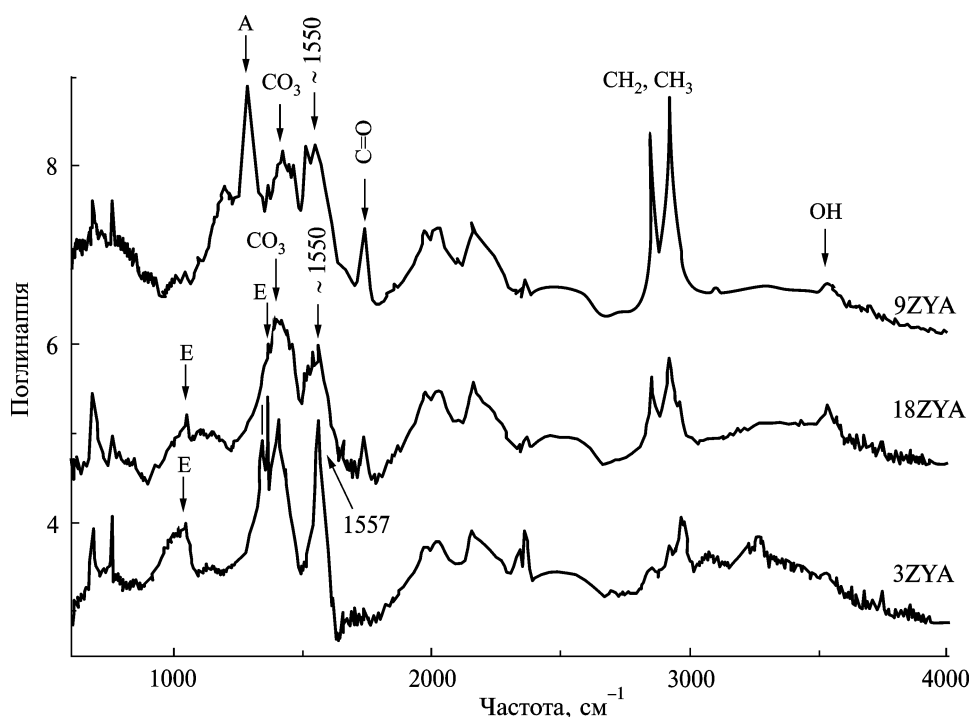


Рис. 8. ІЧ-спектри малоазотних та безазотних мікроалмазів із розсипища Зелений Яр (центральна частина УЩ), що містять дефектні центри, не пов'язані зі структурним азотом

та  $2,1 \text{ мм}^{-1}$ , зразки 8ZYA, 5ZYA та 1ZUB відповідно, табл. 3, рис. 2, крива 3, зразок 5ZYA; рис. 7, б), а середній вміст центра B2 в алмазах з цих колекцій вищий, ніж в архангельських. Між вмістом центрів B2 та такими характеристиками, як ступінь агрегації азоту чи вміст азоту у формі центрів B1 (рис. 7), для алмазів жодної з досліджених колекцій алмазів певних закономірностей не встановлено.

Для багатьох українських зразків, особливо малоазотних, безазотних та деяких зразків синтетичного алмазу, характерними є смуги поглинання центрів, що умовно названі нами E-центрами [6], природу яких поки що не визначено. E-центри проявляються в ІЧ-спектрах смугою поглинання в діапазоні  $1030\text{—}1050 \text{ см}^{-1}$  та дуже вузькою характерною смугою локальної моди алмазу  $1332 \text{ см}^{-1}$ , що входить і до систем поглинання азотних центрів B1 та D (рис. 2, криві 7, 8 — зразки 13, 41, розсипище Самоткань, центральна частина УЩ; рис. 8, зразки 3ZYA, 18ZYA, розсипище Зелений Яр, там само) [6]. Подібні за частотою, але дуже слабкі смуги поглинання на фоні значно сильніших смуг азотних центрів спостерігались нами лише в кількох спектрах мікроалмазів із тр. “Удачная” [6], але не зафіксовані в жодному зі спектрів архангельських зразків.

У спектрах практично всіх вивчених зразків також є смуги поглинання, не пов'язані зі структурними азотними дефектами. У спектрах мікроалмазів з кімберлітових трубок, це насамперед вузька смуга  $3107 \text{ см}^{-1}$  (див. рис. 1, 2), що в окремих випадках у разі високого вмісту відповідного центра супроводжується низкою інших, слабших смуг, які пов'язуються з валентними та деформаційними коливаннями зв'язків  $> \text{CH} = \text{CH}_2$  (рис. 1, зразок 30BP) [29, 25, 46]. Часто цей дефектний центр називають водневим або H-центром [17, 33, 34]. Він характерний для всіх якутських та переважної більшості архангельських мікроалмазів (рис. 1, 2; табл. 1—3). При цьому в зразках з трубок “Удачная” та ім. Карпін-

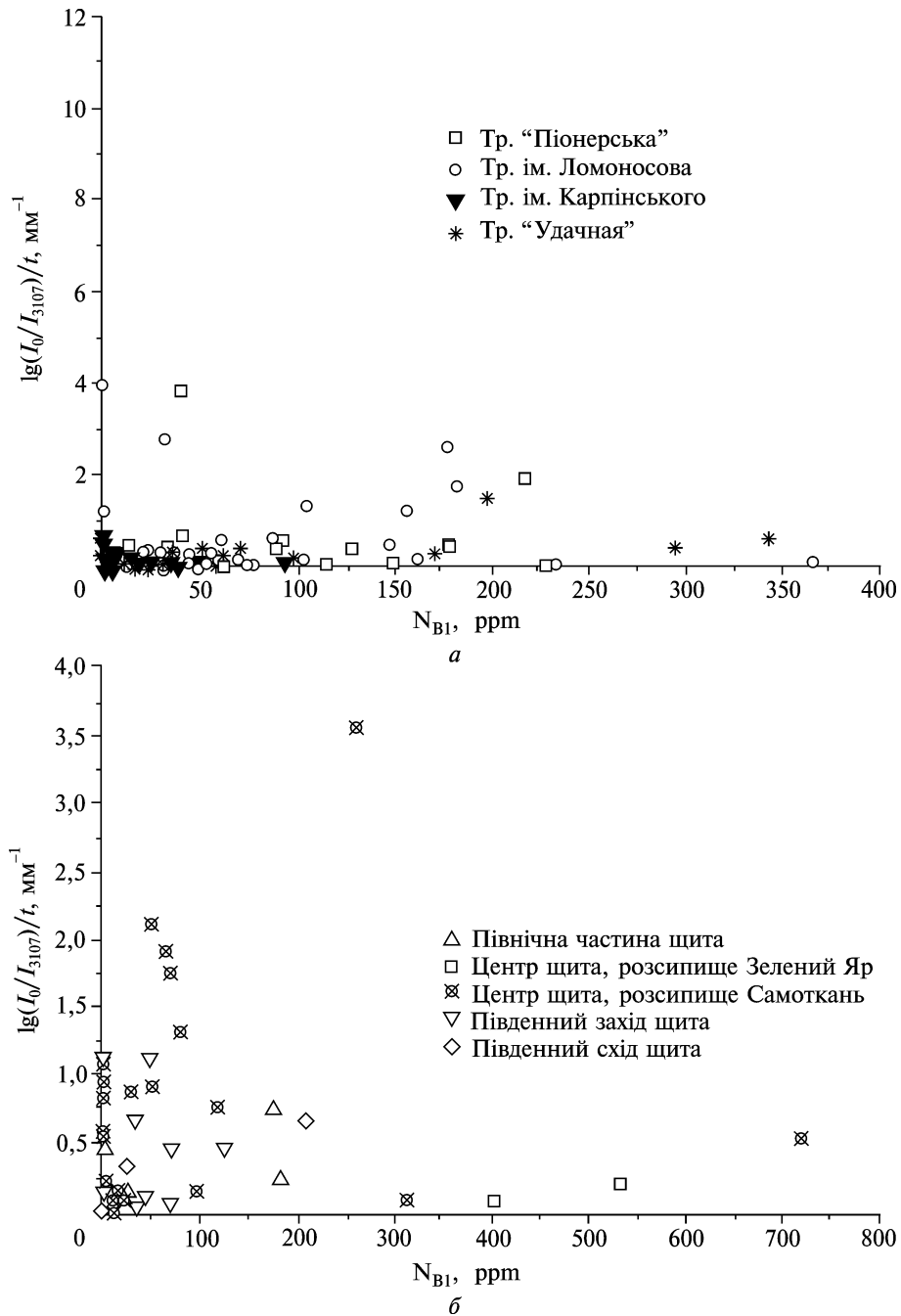


Рис. 9. Співвідношення вмісту азоту у формі В-центрів та концентрації центрів, що містять водень у складі зв'язків > CH = CH<sub>2</sub>, в мікроалмазах Архангельської та Якутської провінцій (а) і Українського щита (б).

ського його концентрація незначна або центр взагалі не спостерігається, але у зразках з трубок "Піонерська" та ім. Ломоносова вона на 1–2 порядки вища, а в зразку 14BP із тр. "Піонерська" та чотирьох зразках із тр. ім. Ломоносова дуже висока (3,78 та 1,22–3,94 мм<sup>-1</sup> відповідно, рис. 1, 9, а; табл. 1, 4). Вищий за середній

вміст водневих дефектів в архангельських алмазах відзначають також Ф.В. Камінський та Г.К. Хачатрян [33, 34].

У спектрах українських зразків смуга  $3107\text{ см}^{-1}$  спостерігається значно рідше (табл. 3, 4) і не лише через те, що значна частина їх є безазотними. У спектрах багатьох зеленоярських зразків ця смуга відсутня, незважаючи на високий вміст азоту. Середні значення її інтенсивності, а відповідно, і концентрації цього центра близькі до таких значень якутських та архангельських зразків. Серед зразків із розсипища Самоткань є і такі, у спектрах яких, аналогічно спектрам згаданих вище окремих архангельських зразків, інтенсивність смуги  $3107\text{ см}^{-1}$  є досить високою ( $1,06\text{--}2,1\text{ мм}^{-1}$ ), а максимальне її значення досягає  $3,53\text{ мм}^{-1}$  (рис. 9, б; табл. 3) [6].

У більшості досліджених спектрів спостерігаються дві-три, а іноді й більше смуг поглинання в діапазоні  $2840\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  (див. рис. 1, 2), що пов'язують з валентними коливаннями груп  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  у складі аліфатичних вуглеводнів [1, 3, 13], тобто цей центр також можна розглядати як такий, що містить водень. У спектрах мікроалмазів із кімберлітів ці смуги низькоінтенсивні, а у спектрах багатьох українських зразків виявляються чи не найсильнішими смугами поглинання. Середня інтенсивність цих смуг у спектрах українських зразків у кілька разів, а то і на кілька порядків вища, ніж у спектрах якутських чи архангельських мікроалмазів (табл. 4). До того ж, з аналізу частоти та співвідношення інтенсивності окремих смуг поглинання в цьому діапазоні спектра можна дійти висновку, що в частині українських зразків вуглеводні відрізняються від таких у мікроалмазах із кімберлітів не лише за концентрацією, а й за хімічним складом (див. рис. 2, криві 7–9; рис. 8) [6]. Жодної закономірності між вмістом обох дефектів, що містять водень, та концентрацією азоту, чи ступенем його агрегації в досліджених мікроалмазах різного походження не встановлено.

Для багатьох спектрів українських зразків характерні розширені, іноді дуже інтенсивні смуги в діапазоні  $1400\text{--}1450\text{ см}^{-1}$  (рис. 2, крива 9; рис. 8), які часом супроводжуються дещо слабшими смугами в діапазонах  $680\text{--}710$  та  $850\text{--}890\text{ см}^{-1}$ , що, ймовірно, пов'язані відповідно з валентними та деформаційними коливаннями іону  $\text{CO}_3^{2-}$ , який може належати карбонатним включенням чи кірочкам на поверхні мікрокристалів. В окремих нечисленних випадках відсутності смуги деформаційних коливань така інтерпретація викликає деякі сумніви. В разі значного вмісту аліфатичних вуглеводнів, характерного для багатьох українських зразків, широкі карбонатні смуги можуть перекриватися з дуже вузькими смугами деформаційних коливань аліфатичних  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , або  $\text{N-H}$  груп. Одночасно з карбонатними або окремо від них часто спостерігаються також розширені смуги нез'ясованої природи в діапазоні  $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$  (рис. 8). Аналогічні, але значно слабші смуги поглинання в діапазонах  $1400\text{--}1450$  та  $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$  зафіксовані й у спектрах окремих зразків з тр. “Удачная”, із архангельських трубок та деяких інших родовищ [4, 6, 12, 25, 46]. За значного збільшення масштабу в спектрах частини якутських зразків можуть бути виявлені й деякі інші, хоча і дуже слабкі смуги поглинання, характерні для українських мікроалмазів [6, рис. 7].

Дуже важливою ознакою багатьох українських мікроалмазів, за винятком зразків із північної частини УЩ [6], є наявність у спектрі широких смуг поглинання в діапазоні  $3300\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ , що переважно супроводжуються більш слабкими смугами  $1640\text{--}1660\text{ см}^{-1}$  (див. рис. 2, криві 7, 8), які можуть бути інтерпретовані як валентні та деформаційні коливання молекул води [6]. У спектрах часто спостерігаються також інші смуги поглинання, що, можливо, пов'язані з коливаннями зв'язків  $\text{O-H}$ ,  $\text{N-H}$ ,  $\text{C-N}$  та  $\text{C=O}$ ,  $\text{NO}_2$  (рис. 8). Поміж українських мікроалмазів були виявлені зразки, в об'ємі яких центри, що містять азот і водень, та вода розподілені нерівномірно [6]. Зокрема, зони, що містять азот-

ні центри виявилися збагаченими водневими дефектами, пов'язаними зі смугою поглинання  $3107\text{ см}^{-1}$ , а спектри безазотних зон мають смуги поглинання карбонату, аліфатичних вуглеводнів, ОН-груп та води [6].

Отже, мікроалмази з архангельських кімберлітових трубок “Піонерська” та ім. Ломоносова загалом близькі за розподілом по фізичних типах алмазу до зразків з якутської кімберлітової трубки “Удачная”, хоча загальний вміст азоту та концентрація його у формі А-центрів дещо нижчі, особливо в зразках першої з них. У більшості зразків типу Ia з нечисленної колекції з тр. ім. Карпінського переважають центри А, тоді як для решти архангельських та якутських алмазів цього типу характерні насамперед зразки підтипу IaAB з відносно невисоким вмістом азоту в формі B1 та ступенем його агрегації. Найнижчими ці показники є в зразках із тр. ім. Карпінського. Середній вміст азоту (347 ppm) у досліджених архангельських мікроалмазах дещо нижчий, ніж у мікрористалах з якутської тр. “Удачная” (474 ppm), але обидві цифри в 1,5–2 рази вищі за середній вміст азоту (~200 ppm) для макроалмазів із кімберлітів різних родовищ світу, наведений у статті [18].

Найсуттєвішою відмінністю між мікроалмазами з п'яти українських колекцій і мікроалмазами із кімберлітів є належність від 27 до 52 % українських зразків до безазотних і значно менша кількість вільних від азоту зразків чи взагалі їх відсутність серед зразків із кімберлітів. Надзвичайна різноманітність спектрів українських мікроалмазів із центральної та південно-західної частин УЩ контрастує з відносно одноманітними спектрами зразків із кімберлітів. З одного боку, значна частка безазотних зразків, з іншого — дуже високий вміст азоту в окремих мікроалмазах, а також одночасна наявність у кожній з колекцій зразків із надзвичайно високим ступенем агрегації азоту (близько 100 % центрів B1), зразків, що містять лише азотні пари (А-центри), і зразків із дуже високим вмістом неагрегованого азоту в формі С-центрів, який в окремих випадках досягає 80–100 % загального його вмісту, дають змогу припускати існування в кожному з трьох розглянутих проявів алмазу (центральна частина УЩ, розсіпища Зелений Яр і Самоткань та південно-західна частина УЩ) кількох різних материнських джерел, що суттєво відрізнялися між собою за хімічним складом і *PT*-умовами кристалізації, швидкістю росту алмазів та їх подальшою термічною історією. Істотно вищий, ніж у мікроалмазах із кімберлітів, вміст води, ОН-груп, вуглеводнів (групи  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  та  $>\text{CH} = \text{CH}_2$ ), груп  $\text{C} = \text{O}$ ,  $\text{N}-\text{H}$ ,  $\text{CO}_3$ ,  $\text{NO}_3$  та ін., виявлений у значній частині українських зразків, засвідчує збагачення мінералоутворювального середовища легкими компонентами та водою. Серед вивчених зразків трапляються індивіди, близькі за складом і концентрацією основних азотних центрів і центрів, що містять водень, до мікроалмазів із кімберлітів, а також індивіди, які принципово відрізняються від мікроалмазів із кімберлітів за цими та іншими ознаками, серед яких найбільш значущими є дуже контрастний вміст азоту (від 0 до 2000 ppm), наявність значної кількості різноманітних неазотних дефектів, чи таких дефектів як Е-центри, смуги  $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$  та ін., природа яких не встановлена [15, 33, 34].

Якщо не брати до уваги наявність значної кількості вільних від азоту зразків, більш подібними за співвідношенням азотних центрів до алмазів із кімберлітів є зразки з північної частини та південного сходу УЩ. Можливо, це пов'язано з недостатньою кількістю зразків, якими представлені дві останні колекції. Не можна не зазначити також, що зразок 1ZUB-0 з північної частини УЩ має не властивий для мікроалмазів з архангельських та якутської трубок високий ступінь агрегації азоту ( $N_{\text{B1}} \cdot 100 / N_{\Sigma} = 85\%$ ) і значний вміст центрів B2 за відносно невисокого (207 ppm; табл. 3) сумарного вмісту азоту.

За даними ІЧ-спектроскопії, українські мікроалмази багато в чому подібні до мікроалмазів із некімберлітових порід Канади [18, 27, 38]. Так, мікроалмази

з високою концентрацією азоту (580—4480 ppm) переважно в формі А- і С-центрів (тип Iab) встановлені у дайці мінетти Аклуїлак [18]. У статті [18] опубліковані ІЧ-спектри двох мікроалмазів з цієї дайки — рідкісного мікрокристала, що містить воду у вигляді мікрровключень і N—H-зв'язки (смуга  $2835\text{ см}^{-1}$ ) і має відносно низьку концентрацію азоту ( $\sim 150\text{ ppm}$ ), та мікрокристала найпоширенішого типу, що, навпаки, має дуже високий вміст азоту у формі А- та С-центрів (тип Iab) з дуже інтенсивними смугами  $3107$  та  $1405\text{ см}^{-1}$  (зв'язки  $> \text{CN} = \text{CH}_2$ ). Такі спектри подібні до спектрів окремих різновидів українських мікроалмазів. У згаданому родовищі переважають мікрокристали перехідних типів Ib — Ia. Проте на відміну від українських, 60 досліджених мікроалмазів з дайки Аклуїлак мають значно вищу концентрацію азоту з максимальним її значенням  $9300\text{ ppm}$  ( $N_{\text{ср}} \sim 3750\text{ ppm}$ ), порівняно з максимальною його концентрацією в подібних українських кристалах —  $2000\text{ ppm}$  (зразок 30,  $21\% N_{\text{C}}$  та  $13\% N_{\text{B1}}$  — розсипище Самоткань) та  $1493$ — $1428\text{ ppm}$  (зразки D116-117-12,  $74\% N_{\text{C}}$  та D116-117-1,  $73\% N_{\text{C}}$ ,  $3\% N_{\text{B1}}$  — південний захід УЩ). Ізотопний склад вуглецю в канадських алмазах варіює в межах від  $-12,2$  до  $-3,6\%$   $\delta^{13}\text{C}$  (середнє значення  $\sim -7,5\%$ ). В інших метавулканічних породах Канади (брекчії та дайки вапнисто-лузних лампрофірів області Вава) встановлені мікроалмази типів від IaA до IaB із загальним вмістом азоту не більше  $600\text{ ppm}$  [38]. На родовищі “Генезис” домінують куби з ізотопним складом вуглецю в межах від  $-3,37$  до  $-5,15\%$   $\delta^{13}\text{C}$  типу IaA ( $95\%$ ) з вмістом азоту від  $10$  до  $600\text{ ppm}$ , з низьким ступенем агрегації в решті мікроалмазів ( $0$ — $11\% B1$ ). Алмазів типу II близько  $4\%$ . У деяких кубах ІЧ-спектри показують включення води ( $3420\text{ см}^{-1}$ ) і карбонату ( $1430$  і  $876\text{ см}^{-1}$ ). Мікроалмази родовища “Кристал” представлені октаедрами та додекаедроїдами переважно типу IaAB (IaA —  $16\%$ , IaAB —  $59$ , IaB —  $5$ , IIa —  $19\%$ ) з вмістом азоту від  $10$  до  $170\text{ ppm}$  (лише один індивід має вміст азоту  $560\text{ ppm}$ ), з високим ступенем агрегації азоту (в алмазах типу IaB вміст  $N_{\text{B1}}$  до  $90\%$ ), ізотопним складом вуглецю від  $-1,20$  до  $-5,50\%$   $\delta^{13}\text{C}$ , з набором мінеральних включень гарцбургітового парагенезису. Деякий вміст азоту ( $747$ — $2370\text{ ppm}$ ) виявлений у мікроалмазах перехідного типу Ib—IaA із гранатових піроксенітів Кокчетавського масиву (Казахстан) також з низьким ступенем агрегації азоту [26]. За цими даними, частка азоту в формі А-центрів у них становить від  $48$  до  $72\%$ , у формі С — відповідно від  $52$  до  $28\%$ . Центри B1 не встановлені в жодному із зразків, натомість значна їх частина містить, подібно до алмазів в об'ямівці (coated diamonds) із кімберлітів, включення води та карбонатів.

Слід зазначити, що частина українських зразків змішаного типу Iab містить від  $3$  до  $20\%$  азоту у формі центрів B1, що не характерно для вищеописаних алмазів. При цьому якщо вміст азоту в формі B1 у зразках із південного заходу УЩ не перевищує  $7\%$ , що можна було б вважати артефактом, то  $13$ — $20\%$  азоту в формі B1 у самотканських зразках (зразки 30 та UK24, табл. 3) знехтувати не можна. Крім того, серед алмазів із лампрофірів безазотні алмази не виявлені [18, 19, 27].

Ще С. Толанський [44] відзначав велику кількість кристалів типу IIa серед мікроалмазів із південноафриканських родовищ. Від  $40$  до  $7\%$  кристалів типу IIa виявлено серед зразків макроалмазу еклогітового і перидотитового парагенезису із кімберлітів тр. Ягерсфонтейн (Південна Африка) [28]. При цьому сумарний вміст азоту та ступінь його агрегації в решті кристалів коливається в межах  $11$ — $1314\text{ ppm}$  та  $5,9$ — $100\%$  відповідно. Всі алмази з високим ступенем агрегації азоту ( $N_{\text{B1}} \cdot 100 / N_{\Sigma} > 95\%$ ) мають вміст азоту нижчий за  $200\text{ ppm}$ . Частина алмазів цього родовища, переважно еклогітового парагенезису, що містять включення високобаричного гранату мейджориту, для яких характерний дуже

легкий ізотопний склад вуглецю (від  $-17$  до  $-24$  ‰  $\delta^{13}\text{C}$ ), на думку дослідників, утворилась в астеносфері [28, 43]. Такі алмази представлені переважно типом II або типом I з дуже низьким вмістом азоту (65 ppm), 97,7 % якого знаходиться у формі V1. В алмазах із включеннями мейджориту з інших світових проявів ізотопний склад вуглецю варіює від 0 до  $-14$  ‰  $\delta^{13}\text{C}$  [43]. За даними [43], алмази із тр. Ягерсфонтейн безазотні (46 %) або малоазотні типу IaAB ( $< 60$  ppm) з дуже високим ступенем агрегації ( $\sim 100$  %  $N_{\text{B1}}$ ). Лише чотири з них мають нижчий ступінь агрегації (75—25 %). Вміст азоту у літосферних алмазах з цього родовища вищий:  $\sim 500$  ppm — максимальний вміст у перидотитових та в межах від  $< 10$  до  $\sim 700$  ppm — в еклогітових алмазах за ступеня його агрегації 0—88 % та  $< 50$  % V1 відповідно [43].

У колекціях мікроалмазів північної і центральної частин УЩ крім значної частки безазотних трапляються окремі малоазотні зразки зі ступенем агрегації азоту від 26—38 % (центральна частина УЩ, розсипище Зелений Яр), 42—85 % (північна частина УЩ) до 90—94 % (центральна частина УЩ, розсипище Самоткань), але вміст азоту в двох останніх дещо вищий, ніж характерний для надглибинних алмазів із кімберлітів тр. Ягерсфонтейн, а відносна кількість малоазотних зразків значно менша, ніж наведена у публікаціях [28, 43]. Ізотопний склад вуглецю алмазів із розсипища Самоткань варіює в дуже широких межах як в зразках, що відрізняються за кольором та морфологією (від  $+3,27$  до  $-24,48$  ‰  $\delta^{13}\text{C}$ ), так навіть і в різних частинах одного кристала (від  $+3,27$  до  $-2,55$  ‰  $\delta^{13}\text{C}$ ) [9].

**Висновки.** 1. За спектроскопічними та іншими особливостями українські мікроалмази дуже різноманітні: одні з них мають ознаки подібності до алмазів із кімберлітів і лампроїтів, інші суттєво від них відрізняються. Це дає змогу говорити про різні геохімічні умови їх утворення і післякристалізаційних змін.

2. Для більшості проявів алмазу на УЩ можна передбачати їх попадання у теригенні відклади з багатьох корінних джерел.

3. За спектроскопічними даними, алмази кожного блока УЩ мають свої особливості, за якими можна прогнозувати їх місцеві корінні джерела.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. — М.: Изд-во иностр. лит., 1963. — 590 с.
2. Белименко Л.Д., Клюев Ю.А., Лаптев В.А. Влияние отжига монокристаллов алмаза в условиях их термодинамической стабильности на образование и превращение структурных дефектов // Докл. АН СССР. — 1981. — **259**, № 6. — С. 1360—1363.
3. Бокій Г.Б., Безруков Г.Н., Клюев Ю.А. и др. Природные и синтетические алмазы. — М.: Наука, 1986. — 222 с.
4. Галимов Э.М., Клюев Ю.А., Ивановская И.Н. и др. Корреляция изотопного состава углерода, морфологии и структурных особенностей монокристаллических алмазов из некоторых россыпей Якутии // Докл. АН СССР. — 1979. — **249**, № 4. — С. 958—962.
5. Захарченко О.Д., Каминский Ф.В., Милледж Х.Дж. Внутреннее строение алмазов Архангельской провинции // Докл. РАН. — 1994. — **338**, № 1. — С. 69—73.
6. Льченко К.О., Квасниця В.М., Таран М.М. та ін. Дефектні центри дрібних алмазів України (за даними інфрачервоної спектроскопії) // Мінерал. журн. — 2003. — **25**, № 5/6. — С. 108—120.
7. Каплянський А.А., Кольшикин В.И., Медведев В.Н. Линейный эффект Штарка и точечная симметрия N3 центров в алмазе // ФТТ. — 1970. — **12**. — С. 1521—1524.
8. Квасниця В.Н., Зинчук Н.Н., Коптиль В.И. Типоморфизм микрокристаллов алмаза. — М.: ООО “Недра-Бизнесцентр”, 1999. — 224 с.
9. Квасниця В.М., Таран М.М., Вірт З. та ін. Нові дані про українські алмази // Мінерал. журн. — 2005. — **28**, № 4. — С. 47—58.
10. Лунашко Т.Н., Таращан А.Н., Квасниця В.Н., Кутузова Т.Я. О некоторых особенностях фотолуминесценции кристаллов алмаза из россыпей Украины // Там же. — 1999. — **21**, № 2/3. — С. 13—21.

11. *Луцашко Т.Н., Таращан А.Н., Ильченко К.О. та ін.* Зіставлення даних фотолюмінесценції та ІЧ-поглинання дрібних алмазів України // Там же. — 2003. — **25**, № 5/6. — С. 121—129.
12. *Мейер Х.О.А., Милледж Х.Дж., Сазерленд Ф.Л., Кеннебел П.* Необычные алмазы и уникальные включения из Нового Южного Уэльса, Австралия // Геология и геофизика. — 1977. — **38**, № 2. — С. 289—314. — (Спец. вып. “Тр. 6-й Междунар. кимберлитовой конф.”).
13. *Полиморфные модификации углерода и нитрида бора:* Справ. — М: Металлургия, 1994. — 320 с.
14. *Рагозин А.Л., Шацкий В.С.* Минералогия и вопросы генезиса округлых алмазов из россыпей северо-востока Сибирской платформы // Проблемы прогнозирования, поисков и изучения месторождений полезных ископаемых на пороге XXI века. — Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 2003. — 742 с. — С. 245—249.
15. *Траутман Р.Л., Гриффин Б.Дж., Тэйлор В.Р и др.* Сравнение микроалмазов из кимберлитов и лампроитов Якутии и Австралии // Геология и геофизика. — 1977. — **38**, № 2. — С. 323—336 — (Спец. вып. “Тр. 6-й Междунар. кимберлитовой конф.”).
16. *Хачатрян Г.К.* Усовершенствованная методика оценки концентрации азота в алмазе и ее практическое применение // Геологические аспекты минерально-сырьевой базы акционерной компании “АЛРОСА”: современное состояние, перспективы, решения / Отв. ред. Н.Н. Зинчук. — Мирный, 2003. — С. 319—322.
17. *Хачатрян Г.К.* Типоморфизм алмазов Якутии по данным ИК-спектроскопии // Там же. — С. 322—326.
18. *Cartigny P., Chinn I., Viljoen K.S.F., Robinson D.* Early Proterozoic ultrahigh pressure metamorphism: evidence from microdiamonds // Science. — 2004. — **304**. — P. 853—855.
19. *Chinn I., Kyser K., Viljoen F.* Macrodiamonds from the Thirsty Lake (Akluilâk) Dyke, Northwest Territories, Canada // J. Conf. Abstr. — 2000. — **5**, № 2. — P. 307.
20. *Clark C.D., Davey S.T.* One-phonon infrared absorption in diamond // J. Phys. — 1984. — **17** C, № 6. — P. 1127—1140.
21. *Chrenko R.M., Mc Donald R.S., Darrow R.A.* Infra-red spectra of diamond coat // Nature. — 1967. — **213**. — P. 474.
22. *Davies G.* The A nitrogen aggregate in diamond — its symmetry and possible structure // J. Phys. — 1976. — **9**. — L537—L542.
23. *Davies G.* Decomposing the IR-absorption spectra of diamonds // Nature. — 1981. — **290**. — P. 40—41.
24. *Davies G., Welbourn C.M., Loubser J.H.W.* Optical and electron paramagnetic effect in yellow type Ia diamond // Diamond Res. (Ascot. DeBeers Industrial Diamond Division). — 1978. — P. 23—30.
25. *Davies G., Collins A. T., Spear P.* Sharp infrared absorption lines in diamond // Solid State Commun. — 1984. — **49**, N 5. — P. 159—178.
26. *De Corte K., Cartigny P., Shatsky V.S et al.* Evidence of fluid inclusions in metamorphic diamonds from the Kokchetave massif, Northern Kazakhstan // Geochim. Cosmochim. Acta. — 1998. — **62**, N 23/24. — P. 3765—3773.
27. *De Stefano A., Lefebvre N., Kopylova M.* Enigmatic diamonds in Archean calc-alcalyne lamprophyres of Wawa, southern Ontario, Canada // Contr. Mineral. Petrol. — 2006. — DOI 10. 1007 / s 00410 — 005 — 0052 — 5.
28. *Deines P., Harris J.W., Gurney J.J.* The carbon isotopic composition and nitrogen content of lithospheric and asthenospheric diamonds from the Jagersfontein and Koffiefontein kimberlite, South Africa // Geochim. Cosmochim. Acta. — 1991. — **55**. — P. 2615—2655.
29. *Dyer H.B., Raal F.A., du Preez L., Loubser J.H.N.* Optical absorption features associated with paramagnetic nitrogen in diamond // Phil. Mag. — 1965. — **11**. — P. 763—774.
30. *Evans T.* Changes produced in the distribution of nitrogen in diamond by high temperature — high pressure treatments // Diamond Res. — 1978. — Suppl. Industr. Diamond Rev. — P. 17—22.
31. *Evans T., Qi Z., Maguire J.* The stages of nitrogen aggregation in diamond // J. Phys. — 1981. — **14**, N 12. — P. L379—384.
32. *Jaques A.L., Hall A.E., Sheraton J. et al.* Peridotitic planar octahedral diamonds from the Ellendale lamproite pipes, Western Australia // Diamonds: Characterization, Genesis and Exploration, V. 2. — CPRM: Special publication 1B, 1994. — P. 69—77.
33. *Kaminsky F.V., Khachatryan G.K.* Characteristics of nitrogen and other impurities in diamond, as revealed by infrared absorption data // Canad. Miner. — 2001. — **39**. — P. 1733—1745.
34. *Khachatryan G.K., Kaminsky F.V.* “Equilibrium” and “non-equilibrium” diamond crystals from deposits in the East-European platform, as revealed by infrared absorption data // Ibid. — 2003. — **41**. — P. 171—184.
35. *Kiflawi I., Mayer A.E., Spear P.M. et al.* Infrared absorption by single nitrogen and A defect centres in diamond // Phyl. Mag. — 1984. — **B69**. — P. 1141—1147.



36. *McCandless T.E., Waldman V.A., Gurney J.J.* Macrodiamonds and microdiamonds from Murfreesboro lamproites, Arkansas: morphology, inclusions and carbon isotope geochemistry // *Diamonds: Characterization, Genesis and Exploration*, V. 2. — CPRM: Special publication 1B, 1994. — P. 78—97.
37. *Mendelson M.J., Milledge H.G.* Geologically significant information from routine analysis of the mid-infrared spectra of diamonds // *Int. Geol. Rev.* — 1995. — **37**. — P. 95—100.
38. *Stachel T., Banas A., Muehlenbachs K. et al.* Archean diamonds from Wawa (Canada) : samples from deep cratonic roots predating cratonization of the Superior Province // *Contrib. Mineral. Petrol.* — 2006. — **151**. — P. 737—750.
39. *Sutherland G.B.B.M., Blackwell E.D., Simeral W.G.* The problem of the two types of diamond // *Nature*. — 1954. — **174**. — P. 901—904.
40. *Taran M.N., Kvasnytsa V.M., Langer K., Ilchenko K.O.* Infrared spectroscopy study of nitrogen centers in microdiamonds from Ukrainian Neogene placers // *Eur. J. Mineral.* — 2006. — **18**. — P. 71—81.
41. *Taylor W.R., Canil D., Milledge H.* Experimental determination of the kinetics of Ib — IaA nitrogen aggregation with application to natural Ib — IaA diamonds // 6<sup>th</sup> *Int. Kimberlite Conf. Novosibirsk*, extended abstr. — 1995. — P. 611—613.
42. *Taylor W.R., Jaques A.L., Ridd M.* Nitrogen defects aggregation characteristics of some Australian diamonds: time — temperature constrains on the source regions of pipe and alluvial diamonds // *Amer. Miner.* — 1990. — **75**. — P. 1290—1310.
43. *Tappert R., Stachel T., Harris J.W. et al.* Diamonds from Jagersfontein (South Africa): messengers from sublithospheric mantle // *Contrib. Mineral. Petrol.* — 2005. — **150**. — P. 505—522.
44. *Tolansky S.* Distribution of type I and type II in South African diamonds // *Diamond Res. (Ascot. DeBeers Industrial Diamond Division)*. — 1973. — P. 28—31.
45. *Woods G.S.* Platelets and the infrared absorption of type Ia diamonds // *Proc. Roy. Soc., London*, 1986. — A 407. — P. 219—238.
46. *Woods G.S., Collins A.T.* Infrared absorption of hydrogen complexes in type I diamonds // *J. Phys. and Chem. Solids*. — 1983. — **44**, N 5. — P. 471—475.

Infrared data on microdiamonds of several diamondiferous provinces of the world (Ukrainian, Arkhangelsk and Yakutian) were compared. The common features and prominent distinctions of microdiamonds from three Arkhangelsk and one Yakutian kimberlite pipes and placer microdiamonds from five blocks of the Ukrainian Shield were found. The data on the main nitrogen defects composition and concentration in microdiamonds studied and those from some contrasting world deposits (Canada, South Africa and Kazakhstan) were analyzed. It was concluded that in each block of the Ukrainian shield there might be many genetically different native diamond sources. Spectroscopic peculiarities of diamonds within each block evidence for significant differences in their maternal sources, geochemical parameters and post-crystallization history.

Надійшла 29.05.07