

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ОБЛАКОПОДОБНЫХ МИКРОВКЛЮЧЕНИЙ В ОКТАЭДРИЧЕСКИХ АЛМАЗАХ ИЗ КИМБЕРЛИТОВОЙ ТРУБКИ ИНТЕРНАЦИОНАЛЬНАЯ (Якутия)

С.Ю. Скузоватов^{1,2}, Д.А. Зедгенизов¹, В.С. Шацкий^{1,2}, А.Л. Рагозин¹, К.Э. Купер³

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

²Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

³Институт ядерной физики СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 11, Россия

Микровключения в алмазах предоставляют уникальную возможность для изучения состава минералообразующей среды. Представлены первые результаты изучения состава микровключений облакоподобных скоплений в центральной части алмазов октаэдрического габитуса из тр. Интернациональная. Показано, что такие зоны имеют форму кубоида и характеризуются волокнистым внутренним строением. Составы микровключений в этих зонах образуют непрерывный тренд от хлоридно-карбонатных к карбонатным. В результате установлено небольшое перекрытие их с составом микровключений в кубоидах из той же трубки только в области, обогащенной карбонатами. Кроме этого, данные по агрегации азота свидетельствуют о том, что кубические зоны ранней генерации, предшествовавшей образованию октаэдров, кристаллизовались при более высокой температуре либо имеют значительно более длительный период пребывания в мантии в сравнении с кристаллами кубического габитуса и волокнистыми оболочками алмазов IV разновидности.

Алмаз, микровключения, среда кристаллизации, катодолуминесценция, азот, изотопный состав углерода.

COMPOSITION OF CLOUPY MICROINCLUSIONS IN OCTAHEDRAL DIAMONDS FROM THE INTERNATSIONAL'NAYA KIMBERLITE PIPE (Yakutia)

S.Yu. Skuzovatov, D.A. Zedgenizov, V.S. Shatsky, A.L. Ragozin, and K.E. Kuper

Diamond microinclusions provide the unique opportunity to study the composition of the mineral-forming medium. The paper presents the first data on the composition of cloudy microinclusions in the cores of octahedral diamonds from the Internatsional'naya pipe. These zones are of cuboid shape and have a fibrous internal structure. Here, the microinclusions form a continuous trend from chloride-carbonate to carbonate composition. Their composition slightly overlaps that of the microinclusions in cuboids from the same pipe, but in a carbonate-enriched zone. Also, data on N aggregation suggest that the cubic zones which formed before octahedra crystallized at higher temperature or spent considerably more time in the mantle than cubic crystals and fibrous coats of type IV diamonds.

Diamond, microinclusions, crystallization medium, cathodoluminescence, nitrogen, isotopic composition of carbon

ВВЕДЕНИЕ

Имеющиеся в литературе данные показывают, что природные алмазы характеризуются разнообразием морфологических и физических свойств [Орлов, 1984; Шацкий и др., 1998]. Данное разнообразие определенно отражает широкие вариации условий образования алмазов в мантии. Помимо таких термодинамических параметров, как P, T, f_{O_2} , важную роль играет состав среды кристаллизации алмаза. Выводы о составе среды кристаллизации алмазов основываются на геохимических исследованиях ксенолитов мантийных пород и включений в алмазах [Erlank et al., 1987; Shimizu, Richardson, 1987; Griffin et al., 1992; Richardson et al., 1984; Taylor, Anand, 2004]. Ввиду своей химической и физической устойчивости алмаз является идеальным «контейнером» для транспортировки образцов минералообразующей среды и минералов пород мантии в виде первичных минеральных и флюидных/расплавных включений. Исследование высокоплотных флюидов (HDF), сохранившихся в виде микровключений в алмазах кубического габитуса и алмазах в оболочке, дает уникальную возможность для реконструкции состава и эволюции глубинных жидкостей, ответственных за мантийный метасоматоз, образование алмаза и частичное плавление пород верхней мантии.

Для парагенезисов, соответствующих минеральным включениям в алмазах, установлены условия образования $P > 50$ кбар и $T = 900\text{—}1300$ °С [Соболев, 1974; Meyer, 1987]. Для алмазов из тр. Интернациональная общие особенности парагенезиса и состава минеральных включений не отличаются от других месторождений Якутии. Ранее авторами уже рассматривались общие закономерности распространения включений и их парагенезисов для алмазов из этой трубки [Ефимова, Соболев, 1977]. В частности, в работе Н.В. Соболева с соавторами [Соболев и др., 2009] приведена сравнительная характеристика состава включений оливина из алмазов тр. Интернациональная и других месторождений Якутии.

Микровключения содержат сложные полифазные ассоциации, представленные дочерними фазами частично раскristализованного расплава/флюида, который и является алмазогенерирующей средой. В частности, спектроскопические исследования показали присутствие в подобных микровключениях аморфного силиката, оливина, карбонатов (доломит, кальцит), рутила, кварца, апатита, графита и воды (в молекулярном виде и в виде ОН-групп) [Chrenko, 1967; Navon et al., 1988; Zedgenizov et al., 2004]. Просвечивающая аналитическая электронная микроскопия позволила установить наличие в микровключениях высокомагнезиального алюмосиликата, флогопита, доломита, Ва-Sr-карбоната, магнетита, пикроильменита, ферропериклаза, апатита, К-Fe-сульфидов, кианита и солевой фазы (KCl), а также флюидных пузырьков с высоким содержанием К, Cl, О и обедненных S, Ва, Si и Ti [Wirth et al., 2007; Логвинова и др., 2007; Logvinova et al., 2008].

Изучение алмазов из разных месторождений мира выявило широкие вариации состава микровключений [Navon et al., 1988; Schrauder, Navon, 1994; Izraeli et al., 2001; Ширяев и др., 2005; Zedgenizov et al., 2006, 2009; Klein-Ben David et al., 2007]. Следует отметить, что микровключения наблюдаются не только в алмазах кубического габитуса, но и в виде облакоподобных скоплений в алмазах октаэдрического габитуса [Izraeli et al., 2001; Zedgenizov et al., 2006; Логвинова и др., 2007]. Основу настоящей работы составляют результаты изучения микровключений в алмазах октаэдрического габитуса из кимберлитовой тр. Интернациональная, расположенной в Малоботуобинском районе Якутской алмазоносной провинции. Нами охарактеризованы особенности состава минералообразующей среды таких алмазов в сравнении с ранее полученными данными для алмазов кубического габитуса из данного месторождения [Zedgenizov et al., 2009].

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования были отобраны кристаллы октаэдрического габитуса размером около 1 мм, имеющие в своей центральной части визуально наблюдаемые скопления микровключений (рис. 1). Методом полировки кристаллов параллельно грани ромбододекаэдра (110) было изготовлено 24 пластинки толщиной 0.3—0.8 мм.

Предварительное исследование морфологии кристаллов проводилось с помощью методов оптической и электронной сканирующей микроскопии. Для этого использовались стереоскопические микроскопы МБС-10, Zeiss Stemi SV-6 и поляризационный микроскоп Zeiss Axiolab, электронный сканирую-

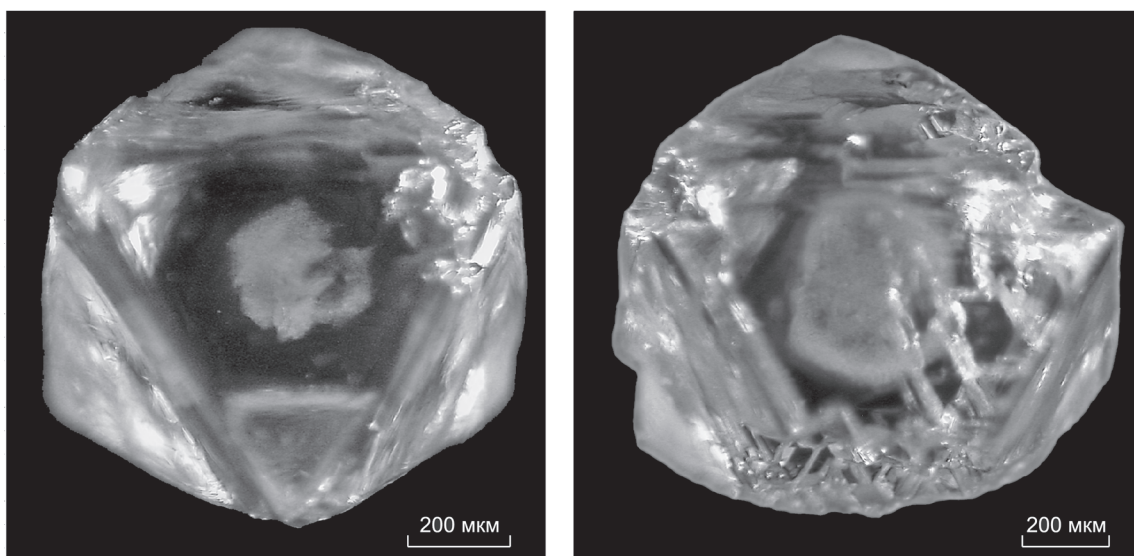


Рис. 1. Микрофотографии кристаллов октаэдрического габитуса с облаковидными микровключениями.

ший микроскоп JEOL JSM-6380LA. Для изучения особенностей внутреннего строения кристаллов в плоскопараллельных пластинках использовались катодолюминесцентная и рентгеновская топографии. Изображения в режиме катодолюминесценции были получены на электронном сканирующем микроскопе LEO 1430VP при силе тока ~ 10 нА и напряжении ~ 20 кВ в Аналитическом центре ИГМ СО РАН (г. Новосибирск). Исследование методом рентгеновской топографии проводилось с использованием синхротронного излучения накопителя ВЭПП-3 на станции микроскопии и томографии в Институте ядерной физики СО РАН (г. Новосибирск). Для повышения пространственного разрешения использовался монохроматор из двух кристаллов кремния с асимметричным срезом и рабочей плоскостью (111) (угол к плоскости (111) 9.15° с точностью $1'$). Брэгговская дифракция от асимметрично срезанного кристалла позволяет получать увеличенное изображение в одном направлении. Использование двух кристаллов с перпендикулярно расположенными дифракционными плоскостями позволило увеличить изображение образца в 10—20 раз, что дало возможность достичь пространственного разрешения 1—2 мкм в восстановленном изображении.

Точечный изотопный анализ углерода выполнен на микроанализаторе CAMECA ims 1270 методом масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS) в Университете Эдинбурга (г. Эдинбург). Точки для анализа выбраны в соответствии с катодолюминесцентными топограммами. Методика подробно описана в работе [Harte et al., 1999].

ИК-спектроскопия применена для характеристики дефектно-примесного состава изученных алмазов и валового фазового состава захваченных в них микровключений. Спектроскопические исследования проводились с помощью ИК-фурье-спектрометра Bruker Vertex 70 с ИК-микроскопом HYPERION 2000. Спектры поглощения регистрировались в разных зонах алмазов с апертурой 100×100 мкм в спектральном интервале $7500\text{—}750$ см^{-1} (спектральное разрешение 4 см^{-1} , накопленный сигнал 30 сканов). Концентрации азотных центров в изученных алмазах были определены путем разложения ИК-спектров на эталонные линии известных поглощающих дефектов [Boyd et al., 1994] с использованием многомерной линейной регрессии. Содержания воды, карбоната и их молярные пропорции оценивались по максимальной интенсивности основных полос 3420 см^{-1} и 1430 (1450) см^{-1} с помощью коэффициентов чистой воды и кальцита [Navon et al., 1988].

Анализ состава главных элементов микровключений проводился на энергодисперсионном спектрометре, установленном на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6380LA. Расположенные близко к поверхности индивидуальные микровключения идентифицировались в режиме обратного рассеяния электронов при большом увеличении, и их анализ проводился с использованием сфокусированного электронного пучка (15 кэВ, 10 нА).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Особенности морфологии и внутреннего строения. В изученных кристаллах установлены разные случаи смены морфологии от кубоида к октаэдру, с различной степенью развития граней $\{111\}$ и комбинационных поверхностей $\{100\}$ и $\{110\}$ (рис. 2). Представлены микрофотографии (см. рис. 2, а, б) кубоида и кубооктаэдра с наибольшим вкладом поверхностей кубоида в общую морфологию кристалла. Грани октаэдра гладкие или ступенчатые с тригональными слоями роста (см. рис. 2, в, з). Комбинационные поверхности ромбододекаэдра имеют параллельную или сноповидную штриховку (см. рис. 2, в, з), что обусловлено выклиниванием тригональных слоев роста грани (111). Некоторые октаэдрические кристаллы проявляют признаки растворения со сглаженными контурами слоев роста на (111) (см. рис. 2, д, е).

В большинстве случаев для изученных кристаллов выявляется сложное внутреннее строение: в параллельных и скрещенных николях, а также на катодолюминесцентных топограммах четко проявляются внешняя октаэдрическая зона и центральная часть в форме кубоида, которая содержит многочисленные микровключения (рис. 3). Сектора роста октаэдрических граней характеризуются прямолинейной зональностью. Центральная область в форме кубоида, часто искаженной формы и смещенная от центра кристалла, демонстрирует криволинейную зональность (рис. 4, а, б, з, д). Между центральной зоной и внешней октаэдрической областью наблюдается резкий переход, обусловленный сменой габитусной формы. Очевидно, что в процессе кристаллизации происходила смена механизма роста от нормального к послыноному [Sunagawa, 1990] и рост многочисленных октаэдрических вершинок, которые по мере разрастания консолидировались в форме октаэдра. На рентгеновских топограммах центральная кубическая часть проявляет дифракционный контраст относительно внешней октаэдрической зоны (см. рис. 4, в, е). Это связано с большим количеством включений и дислокаций в кубическом ядре. Меньшая плотность дислокаций наблюдается во внешней октаэдрической зоне.

Дефектно-примесный и изотопный составы алмазов. В алмазе азот образует около двух десятков различных центров. К основным азотным дефектам относятся С- (характерные пики поглощения

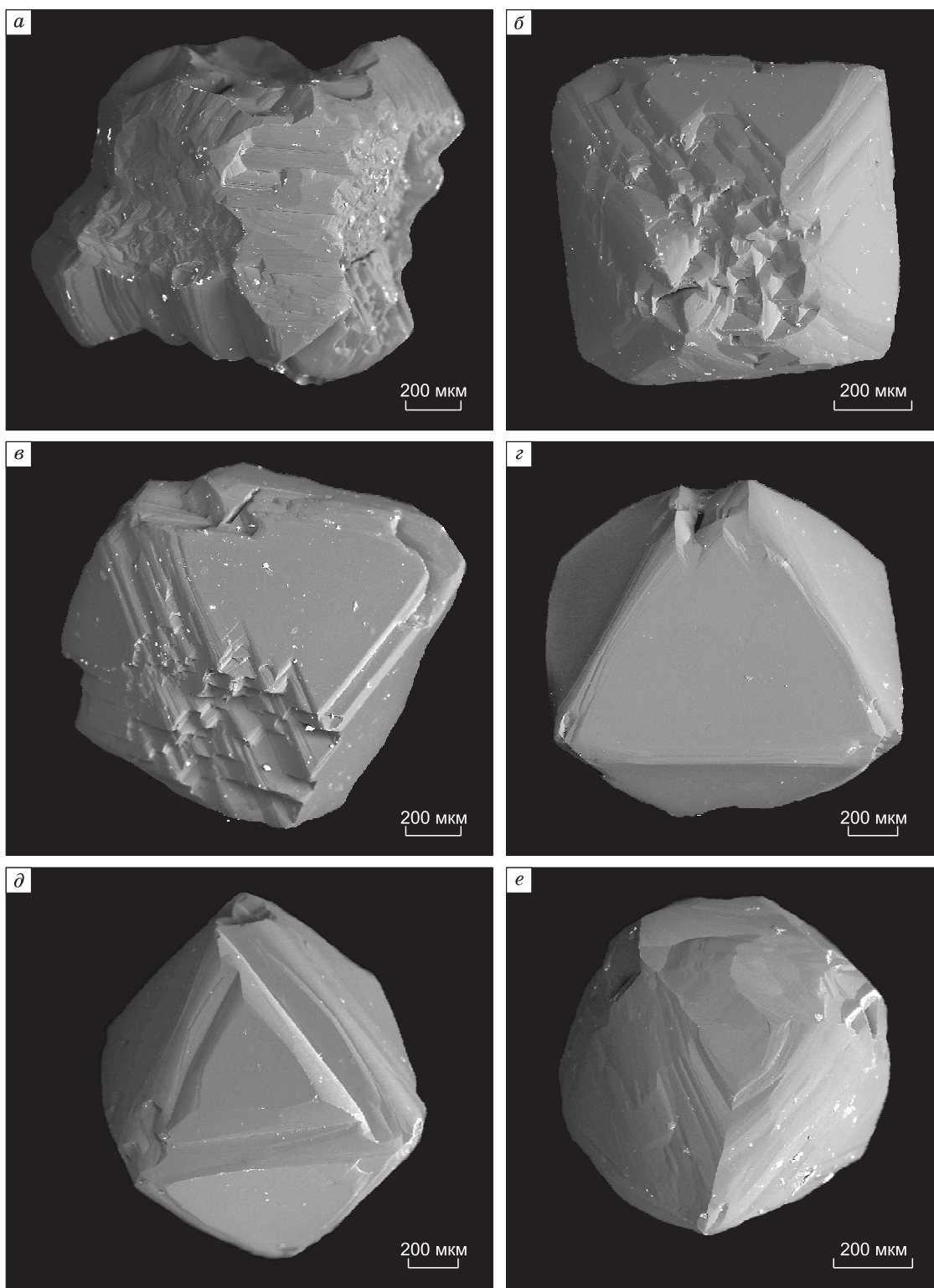


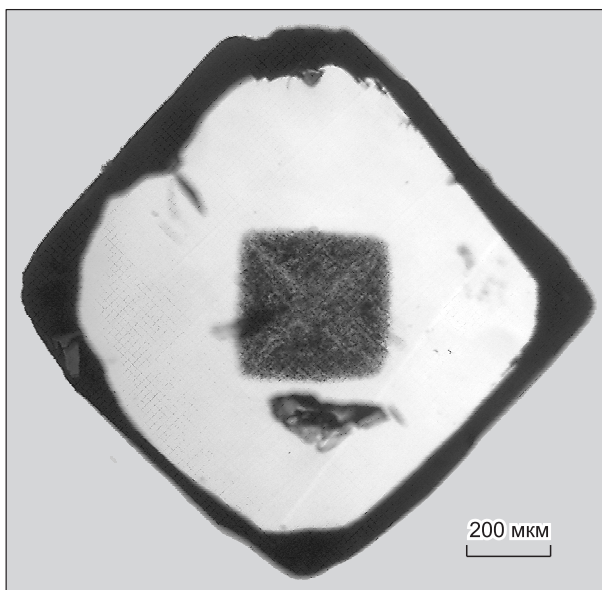
Рис. 2. Морфологические особенности изученных кристаллов.

Описание см. в тексте.

на 1345 , 1135 и 1100 см^{-1}), А- (пара замещающих атомов в соседних позициях [Соболев, Лисойван, 1978], 1282 , 1215 и 1100 см^{-1}), В1- (четыре атома азота вокруг вакансии [Jones et al., 1992], 1332 , 1175 , 1100 и 1010 см^{-1}) и В2-центры (пластинчатые дефекты интерстициальной природы [Woods, 1986], 1358 — 1370 см^{-1}), обладающие типичными спектрами ИК-поглощения. Большинство изученных нами

Рис. 3. Микрофотография кристалла алмаза с центральной частью, насыщенной микровключениями минералообразующей среды.

Тонкий полированный срез в проходящем свете.



кристаллов характеризуются присутствием азота преимущественно в А-форме (табл. 1). Схема ИК-профилирования одного из кристаллов переходной формы от кубоида к октаэдру приведена на рис. 5, *а*. Доля азота в форме В1-центров в центральных частях кристаллов достигает 15—25 % и уменьшается к периферии кристалла (см. рис. 5, *в*). Полученные значения по степени агрегации для центральных кубических частей алмазов октаэдрического габитуса значительно превышают аналогичные для кубоидов, содержащих в основном низкоагрегированные А-центры (степень агрегации в В1-центры не более 5 %). Содержание азота в алмазах может колебаться в значительных пределах с максимумом значений около 1600 ат. ppm. Среднее значение содержания примеси азота для исследованных кристаллов составляет порядка 700 ат. ppm. Для некоторых изученных алмазов содержание азота уменьшается от центральной части кристалла к периферии (а также происходит уменьшение степени его агрегации, например в обр. I-2), в остальных же случаях содержание азота от кубического центра к октаэдрической зоне изменяется незакономерно (см. рис. 5, *б*), и закономерности в корреляции содержания азота и степени его агрегации в В1-центры не наблюдается. Для большинства кубоидов из тр. Интернациональная значения содержания азота более 800 ppm не характерны.

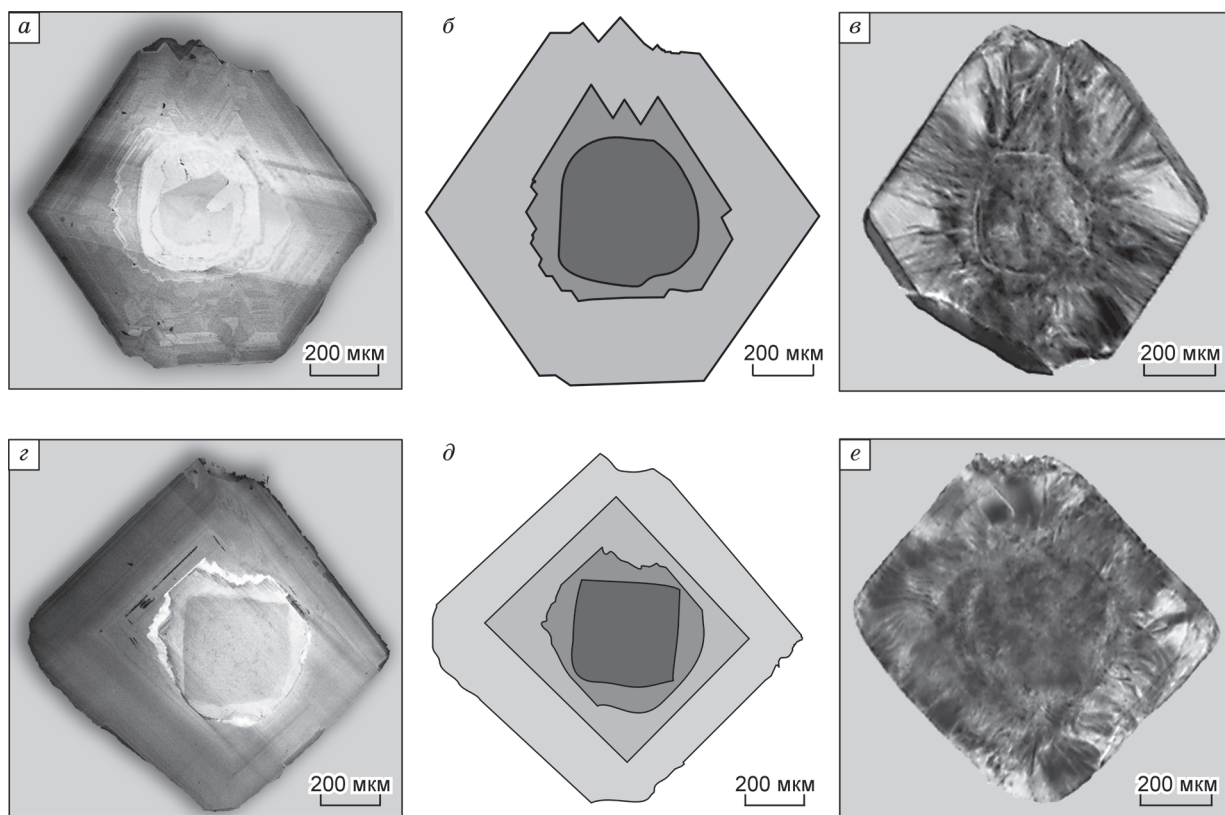


Рис. 4. Внутреннее строение кристаллов переходной формы роста. Катодолюминесцентные топограммы (*а, з*), их схематические изображения (*б, д*), рентгеновские топограммы (*в, е*).

Таблица 1. Вариации дефектно-примесного состава исследованных алмазов

Образец		Содержание азота				Интенсивность пика Н, см ⁻¹
		A, ppm	B1, ppm	N, ppm	%B1	
I-1	центр	750	139	890	16	16.8
	край	876	78	955	8	1.6
I-7	центр	582	157	739	21	10.5
	край	756	77	833	9	1.5
I-8	центр	336	52	388	13	7.8
	край	620	57	678	8	1.8
I-10	центр	671	151	822	18	14.9
	край	644	82	725	11	1.3
I-11	центр	572	101	673	15	14.1
	край	586	60	646	9	1.8
I-16	центр	769	108	877	12	20.9
	край	956	51	1008	5	1.7
I-17	центр	825	211	1036	20	11.3
	край	673	107	779	14	1.7
I-18	центр	741	148	889	17	13.3
	край	627	42	669	6	1.3
I-27	центр	700	104	804	13	8.0
	край	513	63	576	11	1.4
I-28	центр	202	50	252	20	2.1
	край	533	63	596	11	1.3
CC-18	центр	522	52	574	9	5.6
	край	491	36	527	7	4.4
A18	центр	705	375	1080	35	48.6
	край	213	35	248	14	2.0
I-34	центр	593	133	726	18	11.8
	край	720	5	725	1	0.0
I-38-2	центр	643	68	711	10	13.9
	край	491	33	524	6	2.3
I-38	центр	275	147	422	35	4.3
	край	172	24	196	12	1.9
I-39	центр	585	66	651	10	10.3
	край	352	15	367	4	0.0
Inter 2	центр	258	94	352	27	5.5
	край	183	0	183	0	2.8
Inter 5	центр	711	60	771	8	10.9
	край	697	8	705	1	0.0
Inter 7	центр	638	88	726	12	4.6
	край	507	24	531	5	2.1

Примечание. Анализы выполнены методом ИК-спектроскопии в лаборатории процессов минералообразования в условиях высоких давлений ИГМ СО РАН (г. Новосибирск). %B1 = B1·100/(A + B1).

приведены на рис. 7. На спектре отмечаются полосы поглощения карбонатов на 880 и 1450 см⁻¹ и колебаний ОН-группы с максимумом примерно на 3420 см⁻¹.

Алмазы с микровключениями различаются по соотношению основных компонентов: воды, карбонатов, силикатов. Содержание карбонатов отрицательно коррелирует с содержанием воды. Большинство микровключений в изученных алмазах имеют в основном карбонатный состав (низкое отношение вода/карбонат). Отношение Н₂О/(Н₂О + СО₂) в исследованных кристаллах варьирует от 0.01 до 0.30 (отноше-

Часть алмазов с наиболее высокими значениями степени агрегации содержат в центральной кубической области азотные дефекты типа В2. Отмечается постоянное присутствие примеси водорода (линия 3107 см⁻¹). Интенсивность полосы поглощения этого дефекта неоднородно в пределах кристаллов: в центральной части содержание водорода заметно больше, довольно резко падает при переходе от кубоида к октаэдру и затем последовательно уменьшается в октаэдрической внешней зоне к периферии кристалла (см. рис. 5, з).

Вариации изотопного состава, изученные для двух образцов, коррелируют с картиной зональности, полученной катодолуминесцентной топографией. Внутренняя кубическая часть имеет облегченный изотопный состав углерода (вариации δ¹³С составляют от -6 до -5.9 ‰ и от -6.7 до -6 ‰ для образцов I-8 и I-11 соответственно). Полученные значения близки к среднемантийному составу углерода [Соболев и др., 1979; Galimov, 2001; Cartigny et al., 2001]. При переходе от кубоида к октаэдру δ¹³С изменяется в сторону более тяжелого изотопного состава. Разница в значениях между кубическим ядром и октаэдрической внешней зоной составляет 1.5—2 ‰. Подобные вариации для алмазов из нескольких трубок Якутии ранее отмечались в работе [Zedgenizov et al., 2006]. Для обр. I-8 последовательное увеличение δ¹³С от центра к периферии сопровождается увеличением содержания азота от 300 до 700 ppm; для I-11 такой закономерности не наблюдается. Вариации δ¹³С для кубических ядер исследованных кристаллов октаэдрического габитуса (от -5.9 до -6.7 ‰) укладываются в облегченную по составу часть интервала значений для кубоидов из тр. Интернациональная (от -4 до -7 ‰) [Zedgenizov et al., 2009], что говорит об одном источнике углерода для обеих популяций алмазов. Вариации величины δ¹³С для двух исследованных алмазов показаны на рис. 6, а, б.

Фазовый состав микровключений. Помимо собственного поглощения алмазов и поглощения, отвечающего примесным азотным и водородным центрам, в спектрах центральной зоны, насыщенной микровключениями, отмечаются полосы поглощения воды (3420 и 1650 см⁻¹), карбонатов (1430 и 880 см⁻¹), крайне редко силикатов (900—1200 см⁻¹) [Chrenko et al., 1967]. Экспериментальный и рассчитанный (после вычитания собственного поглощения алмаза и поглощения, связанного с примесными дефектами) спектры алмаза с микровключениями минералообразующей среды преимущественно карбонатного состава

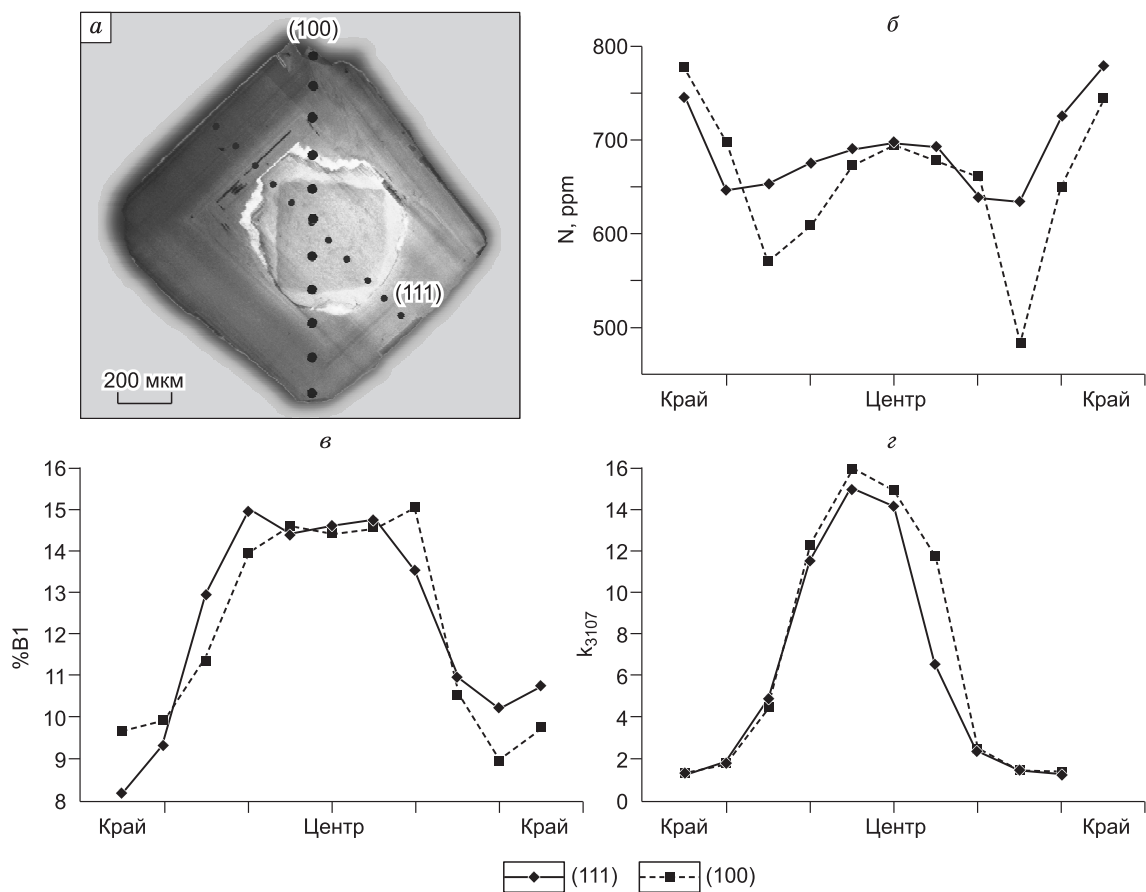


Рис. 5. Катодолуминесцентная топограмма кристалла I-11 переходной формы роста со схемой ИК-профилирования (а); результаты профилирования по общему содержанию азота (б), по степени агрегации азота в V1-центры (в), по интенсивности поглощения водородсодержащего дефекта (з).

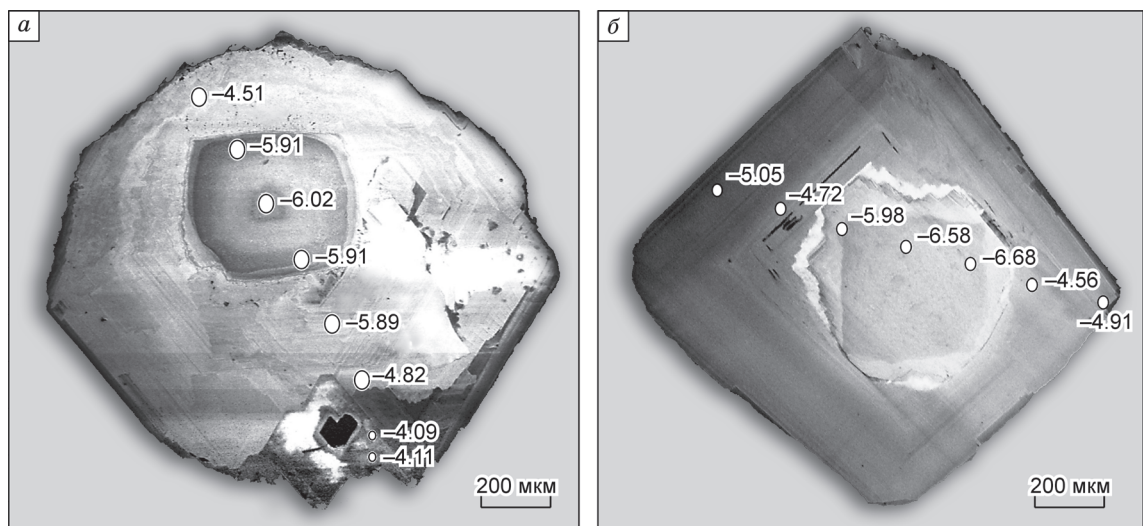


Рис. 6. Вариации изотопного состава углерода в алмазах I-8 (а) и I-11 (б).

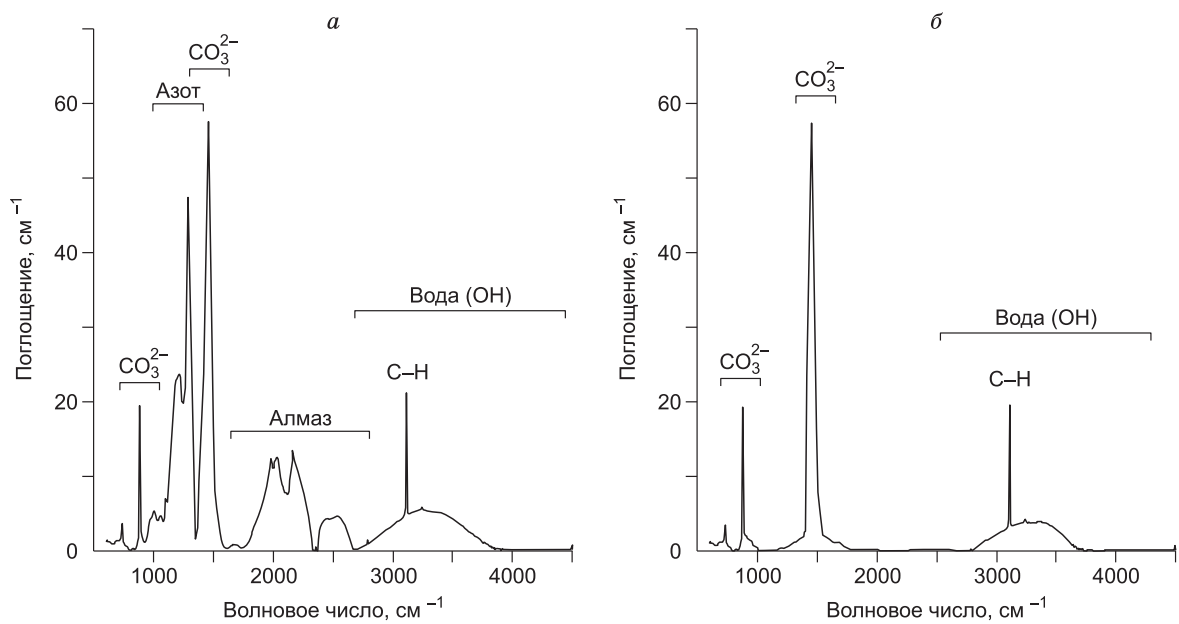


Рис. 7. Экспериментальный (а) и рассчитанный (б) ИК-спектры алмаза с включениями минералообразующей среды с преобладанием карбонатов.

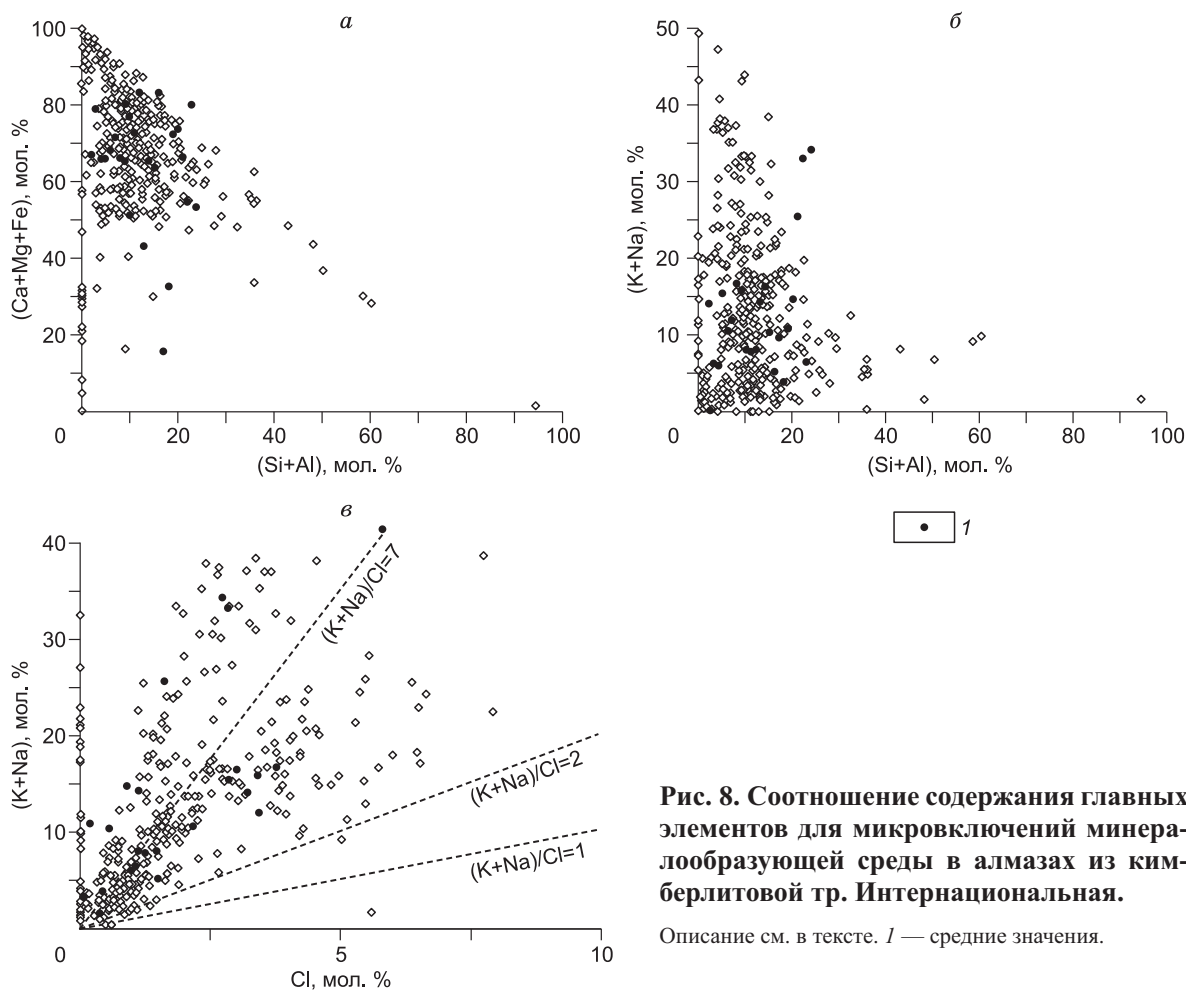


Рис. 8. Соотношение содержания главных элементов для микровключений минералообразующей среды в алмазах из кимберлитовой тр. Интернациональная.

Описание см. в тексте. 1 — средние значения.

Таблица 2.

**Представительные составы минералообразующей среды для алмазов
из кимберлитовой тр. Интернациональная**

Компонент	CC-18	CC-22	I-1	I-6	I-8	I-10	I-11	I-12	I-16	I-17	I-18	I-26
Na ₂ O	8.5	3.8	6.2	3.6	3.4	8.3	4.7	6.5	9.4	8.2	4.2	5.0
MgO	42.5	40.8	40.2	44.4	19.4	40.8	36.6	45.7	40.3	41.1	42.0	20.6
CaO	16.1	13.6	18.3	17.2	25.6	15.7	15.4	19.3	17.0	5.1	19.0	38.0
K ₂ O	4.5	5.0	5.0	1.6	1.4	3.9	3.6	3.1	4.0	4.6	2.4	1.4
Al ₂ O ₃	3.3	2.7	4.3	3.5	2.8	2.2	1.8	3.1	1.6	2.3	1.1	1.8
SiO ₂	12.1	19.2	9.3	11.1	26.1	13.9	16.8	10.2	12.0	13.2	11.7	16.9
FeO	3.7	4.4	5.6	13.1	13.9	5.7	11.3	3.9	5.6	15.1	12.3	8.8
MnO	4.8	5.4	5.3	1.7	1.6	4.2	3.8	3.3	4.3	5.0	2.6	1.5
Cr ₂ O ₃	0.3	0.2	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.0	0.5	0.2	0.1
TiO ₂	0.5	0.8	0.4	1.2	2.4	0.8	2.6	0.6	0.5	0.4	0.9	1.8
P ₂ O ₅	1.2	2.2	1.7	0.7	1.7	1.4	1.0	1.3	2.3	1.1	2.0	2.7
SO ₃	0.8	0.3	1.5	0.9	0.9	1.1	0.9	0.8	0.7	1.2	0.8	0.5
Cl	1.8	1.7	2.0	0.6	0.6	1.7	1.3	2.1	2.3	2.1	0.9	0.8
H ₂ O/(H ₂ O + CO ₂)	0.04	He опр.	0.03	0.03	0.07	0.02	0.03	0.04	0.03	0.06	0.04	0.05
Компонент	I-27	I-28	Inter 2	I-38-2	I-34	I-38	I-7	I-39	Inter 3	Inter 5	Inter 7	A18
Na ₂ O	6.0	6.1	3.0	0.0	2.0	0.0	4.0	3.9	13.1	8.6	0.0	8.8
MgO	49.9	26.6	32.8	37.6	6.6	6.7	43.9	37.0	44.6	39.4	46.6	37.9
CaO	23.7	8.8	17.8	27.4	4.8	0.1	16.1	14.2	14.9	5.6	18.8	6.1
K ₂ O	0.9	6.3	4.8	4.2	7.9	3.0	4.3	7.3	7.0	14.6	4.7	15.1
Al ₂ O ₃	0.9	1.4	3.5	1.0	0.3	0.2	1.7	0.7	0.0	0.0	1.7	0.0
SiO ₂	4.2	3.7	19.4	12.6	18.5	0.4	15.6	11.9	7.7	8.6	12.6	8.1
FeO	8.3	9.4	7.3	10.5	7.3	21.8	7.1	16.0	3.4	3.6	8.5	3.3
MnO	0.9	6.7	5.2	4.5	8.5	3.2	4.6	7.8	7.5	15.6	5.0	16.2
Cr ₂ O ₃	0.5	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
TiO ₂	1.5	0.0	4.0	0.1	0.0	0.0	1.7	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0
P ₂ O ₅	2.1	0.3	1.8	1.2	0.0	0.0	0.9	0.6	0.8	2.5	1.4	2.9
SO ₃	0.5	29.6	0.0	0.0	9.9	64.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Cl	0.7	0.8	0.3	0.9	34.0	0.3	0.1	0.5	1.0	1.6	0.6	1.5
H ₂ O/(H ₂ O + CO ₂)	0.04	0.26	0.16	0.03	0.02	0.30	0.03	0.02	0.07	0.03	0.03	0.06

Примечание. Анализ содержания главных элементов выполнен методом энергодисперсионной спектроскопии в Аналитическом центре ИГМ СО РАН. Содержание главных компонентов приведено в мас.%, отношение H₂O/(H₂O + CO₂) — в численных значениях.

ние рассчитывалось по максимумам пиков поглощения для OH-группы (3420 см⁻¹) и кальцита (~1430 см⁻¹) [Navon et al., 1988], полученные данные по отдельным точкам усреднялись). Соотношение деформационных колебаний НОН (~1650 см⁻¹) и валентных колебаний OH⁻ (~3420 см⁻¹) крайне низкое (порядка 0.01—0.03), т.е. воды в молекулярной форме практически нет, а присутствует она в виде OH-группы в минералах микровключений. Примечательно, что для алмазов кубического габитуса из данного месторождения спектры с характерными линиями поглощения силикатов, а в некоторых случаях и с преобладанием силикатов (наиболее вероятен флогопит [Logvinova et al., 2008]) встречаются гораздо чаще в сравнении с исследованными нами кристаллами октаэдрического габитуса.

Химический состав микровключений. Представительные составы микровключений в изученных нами алмазах из кимберлитовой тр. Интернациональная, полученные методом энергодисперсионной спектроскопии приведены в табл. 2. Валовый химический состав микровключений для каждого кристалла был определен как среднее значение из серии 10—30 анализов индивидуальных микровключений, нормированных на 100 %. Стандартное отклонение средних значений для каждого кристалла не превышало 20 %.

Полученные результаты выявили широкий диапазон составов микровключений в пределах выборки. Отчетливая зависимость содержания двухвалентных катионов (Ca + Mg + Fe) от количества карбонатного материала (оценивалось по молярному отношению H₂O/(H₂O + CO₂) из данных по интенсивности пиков поглощения CO₃²⁻-аниона и воды в виде OH-группы) позволяет предполагать преимуще-

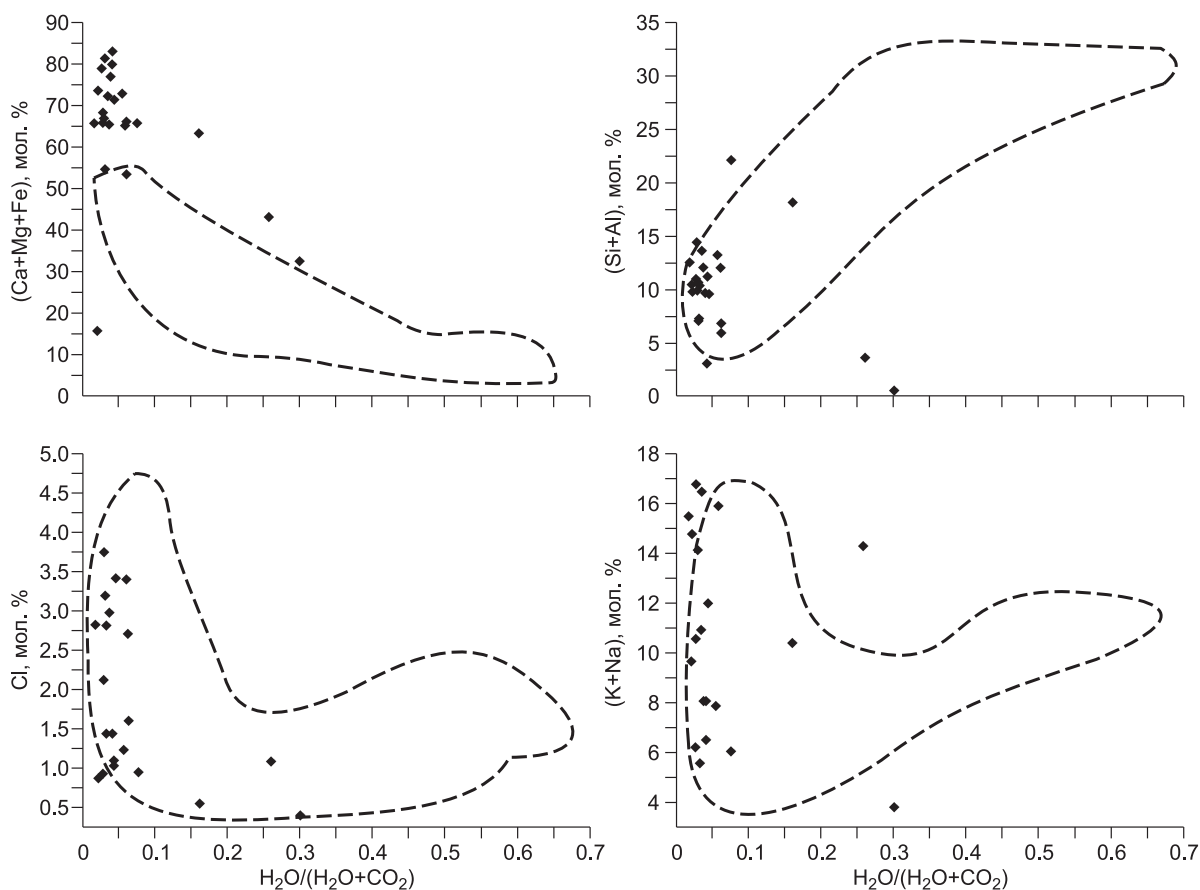


Рис. 9. Зависимости содержания главных элементов от молярного соотношения вода/карбонат ($H_2O/(H_2O + CO_2)$) для микровключений минералообразующей среды в октаэдрических алмазах из кимберлитовой тр. Интернациональная.

Полею отмечены данные по кубоидам из тр. Интернациональная.

твенное вхождение этих катионов в карбонатную фазу, а не в силикатную. На рис. 8, *a* наблюдается отрицательная корреляция содержания ($Ca + Mg + Fe$) от ($Si + Al$) для небольшой выборки включений (коэффициент корреляции $r = -0.25$).

Зависимость содержания щелочей ($K + Na$) от суммы ($Si + Al$) для части микровключений (см. рис. 8, *b*) практически отсутствует. Большая часть щелочных катионов, вероятно, входит в состав хлоридных фаз (хлориды калия и натрия), о чем свидетельствует слабая положительная корреляция ($r \approx 0.2$) суммы щелочей с содержанием Cl для всех изученных алмазов (см. рис. 8, *в*). Для двухвалентных катионов такой зависимости не наблюдается. Исходя из отношения $(K + Na)/Cl = 3.5\text{—}7$, довольно высокая доля щелочных катионов входит в состав фаз, стехиометрически отличных от хлоридов щелочных металлов. Ранее было показано, что высокое содержание калия также может быть обусловлено присутствием среди фаз в микровключениях стекла, обогащенного K , и флюидного пузыря, частично или главным образом состоящего из KOH [Logvinova et al., 2008]. Содержание KOH во флюидных пузырях микровключений могло бы объяснить и наличие в спектрах воды в виде OH -групп. Небольшая часть калия, возможно, входит в состав более сложных фаз, содержащих как K , так и S и Cl , — джерфишери-та, бартонита и т.п. K - Fe -сульфидов [Evans, Clark, 1981; Шарьгин и др., 2003]. Судя по тому, что в спектрах в редких случаях наблюдается поглощение на $1000\text{—}1200\text{ см}^{-1}$, часть микровключений может содержать силикатную фазу.

Отношения вода (в данном случае практически полностью представленная гидроксил-анионами)/карбонат в микровключениях, рассчитанные по данным ИК-спектроскопии, находятся в узком диапазоне в сравнении с данными, полученными по кубоидам из тр. Интернациональная (от 0.01 до 0.30 для изученных нами октаэдрических кристаллов и до 0.70 — для кубоидов) [Zedgenizov et al., 2009]. Таким образом, для всех изученных алмазов отмечен в основном карбонатный состав микровключений. В связи с этим закономерности в корреляции отношения вода/карбонат с главными элементами ($Ca + Mg + Fe$,

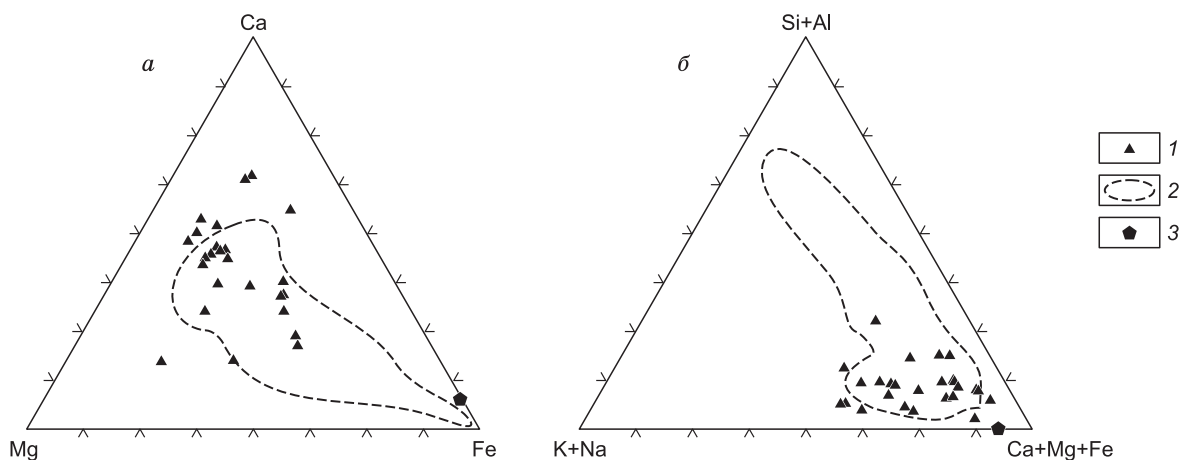


Рис. 10. Вариации состава среды кристаллизации в октаэдрических алмазах из тр. Интернациональная по содержанию Ca, Mg и Fe (а) и главных элементов (б).

1 — октаэдры, 2 — кубоиды, 3 — обр. I-38 с преимущественно сульфидным составом.

Si + Al, K + Na, Cl) для них не проявляются (рис. 9, показаны средние значения для кристаллов). Стоит отметить, что помимо алмазов с преимущественно карбонатным составом микровключений найдены два алмаза с высоким содержанием хлоридов и сульфидов соответственно. Содержание хлоридов в обр. I-34 при расчете на компоненты [Klein-Ben David et al., 2007] составило около 56 %, а микровключения в алмазе I-38 содержат по средней оценке около 45 % сульфидов, представленных твердым раствором на основе пирротина. Однако в данных случаях сложно судить о том, являются ли эти фазы дочерними для микровключений.

На рис. 9, 10 приведены усредненные составы микровключений для исследованных октаэдрических кристаллов и литературные данные по ранее изученным кубоидам из тр. Интернациональная [Zedgenizov et al., 2009]. По сравнению с кубоидами из данного месторождения центральные кубические зоны в октаэдрических алмазах показывают обогащение двухвалентными катионами, обеднение кремнием и алюминием, тогда как содержание хлора и щелочей варьирует и в целом соответствует тренду для микровключений в кубоидах из того же месторождения. Отмечено, что облаковидные микровключения в октаэдрах имеют значительные вариации по соотношению Mg/(Mg + Fe) при небольших колебаниях Ca/(Ca + Mg), за исключением нескольких кристаллов. Подобные вариации ранее отмечены для кубоидов из тр. Интернациональная [Zedgenizov et al., 2009]. Стоит отметить, что в редких случаях для микровключений характерны составы, более обогащенные кальцием или магнием. При этом вариации составов в пределах одного кристалла незначительны. Эти данные указывают на гетерогенность среды кристаллизации алмазов.

На треугольной диаграмме Si + Al—Ca + Mg + Fe—K + Na (рис. 11) составы микровключений в алмазах октаэдрического габитуса образуют тренд от хлоридно-карбонатных к карбонатным. Таким образом, исследованные микровключения по составу принадлежат к начальной части непрерывного перехода между составами карбонатных и водно-солевых алмазогенерирующих сред. И в то же время для большинства алмазов кубического габитуса из данного месторождения составы микровключений отвечают переходу между карбонатными и водно-силикатными.

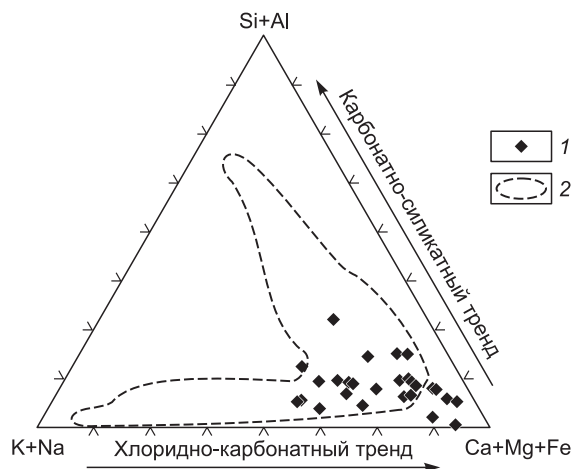


Рис. 11. Особенности состава микровключений минералообразующей среды в октаэдрических алмазах из тр. Интернациональная (1) и алмазах из разных месторождений мира (кубоиды тр. Интернациональная, трубки Удачная (Якутия), Джаваненг (Ботсвана), Кофффонтейн (ЮАР), Дайвик (Канада), Бразилия) (2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наряду с кристаллами кубического габитуса и алмазами в оболочке (III и IV минералогические разновидности алмазов, согласно классификации Ю.Л. Орлова [1984]) [Chrenko et al., 1967; Schrauder, Navon, 1994; Zedgenizov et al., 2004, 2009; Klein-Ben David et al., 2009], микровключения содержатся также в центральных частях октаэдрических кристаллов, демонстрирующих смену морфологии от кубоида к октаэдру. Подобные алмазы также были описаны в тр. Коффифонтейн (Южная Африка) [Izraeli et al., 2001, 2004] и в нескольких кимберлитовых месторождениях Якутии, в том числе тр. Интернациональная [Zedgenizov et al., 2006; Логвинова и др., 2007]. Смена морфологии как следствие смены механизма роста алмазов в данном случае может свидетельствовать о вариациях величины пересыщения по углероду в среде кристаллизации [Sunagawa, 1990]. Для исследованных октаэдрических кристаллов имела место смена нормального механизма роста послойным при снижении величины пересыщения по углероду во флюиде/расплаве. Общее содержание азота от центральной части кристалла к периферии уменьшается либо меняется незакономерно, что может быть связано с изменением концентрации азота в среде кристаллизации в процессе роста. Октаэдрическая зона всегда на 1—2 ‰ обогащена $\delta^{13}\text{C}$ в сравнении с кубическим ядром, что может быть обусловлено либо кинетическим эффектом, либо релеевским фракционированием при росте алмаза в закрытой системе [Zedgenizov et al., 2006]. Сходство значений $\delta^{13}\text{C}$ для кристаллов кубического и октаэдрического габитуса и, соответственно, о едином источнике углерода для двух этих морфологических групп ранее были установлены для тр. Удачная [Реутский, Зедгенизов, 2007].

В настоящее время для алмазов из разных месторождений мира отмечено, что валовый состав микровключений варьирует непрерывно между водно-солевым и карбонатным, а также между карбонатным и водно-силикатным крайними членами [Navon et al., 1988; Schrauder, Navon, 1994; Izraeli et al., 2001; Ширяев и др., 2005; Klein-Ben David et al., 2007; Zedgenizov et al., 2009]. Непрерывные переходы между карбонатными и хлоридными конечными членами определенно указывают на полную смесимость таких жидкостей при условиях, характерных для алмазообразования. В водно-солевых и водно-силикатных жидкостях нет сплошных переходов, что свидетельствует об отсутствии полной смесимости в мантийных условиях. Разрыв смесимости сокращается с увеличением карбонатной составляющей [Safonov et al., 2007]. Наиболее вероятным механизмом образования водно-солевых и карбонатно-силикатных жидкостей является ликвация [Perchuk et al., 2002].

Разнообразие составов микровключений в алмазах, вероятно, обусловлено эволюцией глубинного расплава/флюида и в настоящее время объясняется несколькими возможными механизмами последней: 1) метасоматическое взаимодействие водно-солевых и карбонатных флюидов с мантийными породами [Weiss et al., 2009; Klein-BenDavid et al., 2009], 2) частичное плавление карбонатизированных перидотитов [Wallace, Green, 1988; Dalton, Presnall, 1998a,b] и эклогитов [Yaxley, Green, 1994; Yaxley, 1999; Hamouda, 2003], 3) фракционная кристаллизация [Schrauder, Navon, 1994], 4) несмесимость водно-солевых и водно-силикатных жидкостей, 5) смешение жидкостей разного состава [Schrauder, Navon, 1994; Izraeli et al., 2001; Klein-Ben David et al., 2004; Zedgenizov et al., 2009].

Ранее для кубоидов тр. Интернациональная установлен преимущественно карбонатно-силикатный состав, а для кубоидов из тр. Удачная хлоридно-карбонатный состав микровключений [Zedgenizov et al., 2009]. Составы, отвечающие карбонатно-водно-силикатному тренду, также преобладают для алмазов из тр. Джваненг (Ботсвана) [Schrauder, Navon, 1994]. Для облакоподобных включений в алмазах тр. Коффифонтейн характерны все три типа включений — водно-солевые, карбонатные и водно-силикатные [Izraeli et al., 2001]. Для облаковидных зон в октаэдрических кристаллах из трубок Интернациональная и Юбилейная отмечены сложные полифазные ассоциации микровключений с преимущественным содержанием карбонатной фазы и повышенной концентрацией К и Сl. Из проведенных исследований выявлено, что каждое из включений в облакоподобном скоплении состоит из нескольких фаз: кристаллических (карбонаты, силикаты, оксиды, сульфиды, галогениды), флюидной и аморфного нераскристаллизованного вещества [Логвинова и др., 2007; Logvinova et al., 2008]. Валовые химические составы изученных нами микровключений в алмазах октаэдрического габитуса отвечают хлоридно-карбонатному тренду эволюции глубинных флюидов. Сравнение полученных нами результатов с данными для алмазов кубического габитуса из той же трубки и других месторождений мира выявило перекрытие в области составов, обогащенных карбонатами. Это подтверждает, что именно карбонатные расплавы являются наиболее эффективной средой образования таких алмазов. Новые данные по составу минеральных включений флогопита и доломита в наиболее типичных крупных (>0.25 кар.) алмазах Малоботуобинского района [Соболев и др., 2009] свидетельствуют о важной роли летучих компонентов в алмазообразующей среде [Pal'yanov et al., 2007]. Подтверждением этого являются находки в алмазах трубок Интернациональная и Спутник включений титанатов серии LIMA, содержащих Ba и Sr [Sobolev et al., 1997].

Значения $(K + Na)/Cl = 3.5—7$ близки к мантийным [Jambon et al., 1995], что говорит о слабом обогащении расплава/флюида солевой составляющей. Относительно высокий процент нахождения примеси азота в исследованных нами алмазах в виде V1-центров (до 15—25 % IaB в центральных частях, насыщенных микровключениями) определенно свидетельствуют о длительном пребывании алмазов в мантии или при более высокой температуре в сравнении с кристаллами кубического габитуса. Данный факт говорит о том, что образование алмазов с облакоподобными включениями по времени непосредственно не связано с кимберлитовым вулканизмом. По наблюдаемым характеристикам химического состава можно предположить, что захваченные на этапе нормального роста микровключения в алмазах октаэдрического габитуса являются лишь подмножеством аналогичных микровключений в алмазах кубического габитуса (в частности, по трендам зависимости содержания главных элементов от отношения летучих компонентов (см. рис. 9)). Однако полученные нами данные по внутреннему строению и степени агрегации азотных центров в кубоидах и центральных кубических частях октаэдрических кристаллов из тр. Интернациональная позволяют утверждать, что последние представляют собой другую популяцию алмазов, для которых характерна более длительная эволюция с изменением формы роста кристаллов. Состав среды кристаллизации при этом меняется от преимущественно карбонатного (волокнистые алмазы ранней генерации) до карбонатно-силикатного (кубоиды поздней генерации и волокнистые оболочки алмазов IV разновидности).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 09-05-00985) и СО РАН (интеграционный проект № 51).

ЛИТЕРАТУРА

Ефимова Э.С., Соболев Н.В. Распространенность кристаллических включений в алмазах Якутии // Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 6, с. 1475—1478.

Логвинова А.М., Вирт Р., Федорова Е.Н., Соболев Н.В. «Облакоподобные» наноразмерные включения в алмазах Якутии: особенности состава и парагенезиса // Зап. РМО, 2007, с. 173—177.

Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. М., Наука, 1984, 254 с.

Реутский В.Н., Зедгенизов Д.А. Некоторые особенности генезиса микроалмазов октаэдрического и кубического габитуса из кимберлитовой трубки Удачная (Якутия) по данным изотопии углерода и основных примесных дефектов // Геология и геофизика, 2007, т. 48 (3), с. 382—387.

Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск, Наука, 1974, 246 с.

Соболев Е.В., Лисойван В.И. Азотные центры и рост кристаллов природного алмаза // Проблемы петрологии земной коры и верхней мантии. Новосибирск, Наука, 1978, с. 245—255.

Соболев Н.В., Галимов Э.М., Ивановская И.Н., Ефимова Е.С. Изотопный состав углерода алмазов, содержащих кристаллические включения // Докл. АН СССР, 1979, т. 249, № 5, с. 1217—1220.

Соболев Н.В., Логвинова А.М., Ефимова Э.С. Сингенетические включения флогопита в алмазах кимберлитов: свидетельство роли летучих в образовании алмазов // Геология и геофизика, 2009, т. 50 (12), с. 1588—1606.

Шарьгин В.В., Головин А.В., Похиленко Н.П., Соболев Н.В. Джерфишерит в неизмененных кимберлитах трубки Удачная-Восточная, Якутия // Докл. РАН, 2003, т. 390, № 2, с. 242—246.

Шацкий В.С., Рылов Г.М., Ефимова Э.С., К. де Корте, Соболев Н.В. Морфология и реальная структура микроалмазов из метаморфических пород Кокчетавского массива, кимберлитов и аллювиальных россыпей // Геология и геофизика, 1998, т. 39 (7), с. 942—955.

Ширяев А.А., Израэли Е.С., Хаури Э.Г., Захарченко О.Д., Навон О. Химические, оптические и изотопные особенности волокнистых алмазов из Бразилии // Геология и геофизика, 2005, т. 46 (12), с. 1207—1222.

Boyd S.R., Pineau F., Javoy M. Modeling the growth of natural diamonds // Chem. Geol., 1994, v. 116, p. 29—42.

Cartigny P., Harris J.W., Javoy M. Diamond genesis, mantle fractionation and mantle nitrogen content: a study of $^{13}C—N$ concentrations in diamonds // Earth Planet. Sci. Lett., 2001, v. 185, p. 85—98.

Chrenko R.M., McDonald R.S., Darrow K.A. Infra-red spectrum of diamond coat // Nature, 1967, v. 213, p. 474—476.

Dalton J.A., Presnall D.C. Carbonatitic melts along the solidus of model lherzolite in the system $CaO—MgO—Al_2O_3—SiO_2—CO_2$ from 3 to 7 GPa // Contr. Miner. Petrol., 1998a, v. 131, № 2—3, p. 123—135.

Dalton J.A., Presnall D.C. The continuum of primary carbonatitic-kimberlitic melt compositions in equilibrium with lherzolite: data from the system $CaO—MgO—Al_2O_3—SiO_2—CO_2$ at 6 GPa // J. Petrol., 1998b, v. 39, p. 1953—1964.

Erlank A.J., Allsopp H.L., Haggerty S.E., Hawkeswarth C.J., Menzies M.A., Rickard R.S. Evidence for mantle metasomatism in peridotite nodules from the Bultfontain floors, Kimberley, South Africa // *Mantle metasomatism* / Eds. C.J. Hawkeswarth, M.A. Menzies. London, Academic Press, 1987, p. 221—311.

Evans H.T., Clark J.R. The crystal structure of bartonite, a potassium iron sulfide, and its relationship to pentlandite and djferfisherite // *Amer. Miner.*, 1981, v. 66, p. 376—384.

Galimov E.M. Isotope fractionation related to kimberlite magmatism and diamond formation // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2001, v. 55, p. 1697—1708.

Griffin W.L., Gurney J.J., Ryan C.G. Variations in trapping temperatures and trace elements in peridotite-suite inclusions from African diamonds: evidence for two inclusion suites, and application to lithosphere stratigraphy // *Contr. Miner. Petrol.*, 1992, v. 110, p. 1—15.

Hammouda T. High-pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2003, v. 214, p. 283—297.

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 Kaapval Province, S. Africa // *Miner. Mag.*, 1999, v. 63, № 6, p. 829—856.

Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O. Brine inclusions in diamonds: a new upper mantle fluid // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2001, v. 187, p. 323—332.

Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O. Fluid and mineral inclusions in cloudy diamonds from Kofffontein, South African // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2004, v. 68, p. 2561—2575.

Jambon A., Déruelle B., Dreibus G., Pineau F. Chlorine and bromine abundance in MORB: the contrasting behavior of Mid Atlantic Ridge and East Pacific Rise and implications for chlorine geodynamic cycle // *Chem. Geol.*, 1995, v. 126, p. 101—117.

Jones R., Briddon P.R., Oeberg S. First-principles theory of nitrogen aggregates in diamond // *Phil. Mag. Lett.*, 1992, v. 66, p. 67—74.

Klein-Ben David O., Izraeli E.S., Hauri E., Navon O. Mantle fluid evolution — a tale of one diamond // *Lithos*, 2004, v. 77, p. 243—253.

Klein-Ben David O., Izraeli E.S., Hauri E., Navon O. Fluid inclusions in diamonds from the Diavik mine, Canada and evolution of diamond-forming fluids // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, v. 71, p. 723—744.

Klein-BenDavid O., Logvinova A.M., Schrauder M., Spetius Z.V., Weiss Y., Hauri E.H., Kaminsky F.V., Sobolev N.V., Navon O. High-Mg carbonatitic microinclusions in some Yakutian diamonds — a new type of diamond-forming fluid // *Lithos*, 2009, v. 112S, p. 648—659.

Logvinova A., Wirth R., Fedorova E., Sobolev N. Nanometre-sized mineral and fluid inclusions in cloudy Siberian diamonds: new insights on diamond formation // *Eur. J. Miner.*, 2008, v. 20, p. 317—331.

Meyer H.O.A. Inclusions in diamond // *Mantle xenoliths* / Ed. P.N. Nixon. New York, Wiley, 1987, p. 501—522.

Navon O., Hutcheon I.D., Rossman G.R., Wasserburg G.J. Mantle-derived fluids in diamond microinclusions // *Nature*, 1988, v. 335, p. 784—789.

Pal'yanov Yu.N., Shatsky V.S., Sokol A.G., Sobolev N.V. The role of mantle ultrapotassic fluids in diamond formation // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2007, v. 104, № 22, p. 9122—9127.

Perchuk L.L., Safonov O.G., Yasparkurt V.O., Barton J.M. Crystal-melt equilibria involving potassium-bearing clinopyroxene as indicator of mantle-derived ultrahigh-potassic liquids: an analytical review // *Lithos*, 2002, v. 60, p. 89—111.

Richardson S.R., Gurney J.J., Erlank A.J., Harris J.W. Origin of diamonds in old enriched mantle // *Nature*, 1984, v. 310, p. 198—202.

Safonov O.G., Perchuk L.L., Litvin Yu.A. Melting relations in the chloride-carbonate-silicate systems at high pressure and the model for formation of alkalic diamond-forming liquids in the upper mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, v. 253, p. 112—128.

Schrauder M., Navon O. Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, v. 52, p. 761—771.

Shimizu N., Richardson S.H. Trace element abundance patterns of garnet inclusions in p-suite diamonds // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1987, v. 51, p. 755—758.

Sobolev N.V., Kaminsky F.V., Griffin W.L., Yefimova E.S., Win T.T., Ryan C.G., Botkunov A.I. Mineral inclusions in diamonds from the Sputnik kimberlite pipe, Yakutia // *Lithos*, 1997, v. 39, p. 135—157.

Sunagawa I. Growth and morphology of diamond crystals under stable and metastable conditions // *J. Cryst. Growth*, 1990, v. 99, p. 1156—1161.

- Taylor L.A., Anand M.** Diamonds: time capsules from the Siberian Mantle // *Chemie der Erde*, 2004, v. 64, p. 1—74.
- Wallace M.E., Green D.H.** An experimental determination of primary carbonatite magma composition // *Nature*, 1988, v. 335, p. 343—346.
- Weiss Y., Kessel R., Griffin W.L., Kiflawi I., Klein-BenDavid O., Bell D.R., Harris J.W., Navon O.** A new model for the evolution of diamond-forming fluids: evidence from microinclusion-bearing diamonds from Kankan, Guinea // *Lithos*, 2009, v. 112S, p. 660—674.
- Wirth R., Vollmer C., Brenker F., Matsyuk F., Kaminsky F.** Inclusions of nanocrystalline hydrous aluminum silicate «Phase Egg» in superdeep diamonds from Juina (Mato Grosso State, Brazil) // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, v. 259, p. 384—399.
- Woods G.S.** Platelets and the infrared absorption of type Ia diamonds // *Proc. Royal Soc. London*, 1986, A407, p. 219—238.
- Wyllie P.J.** Metasomatism and fluid generation in mantle xenoliths // *Mantle xenoliths* / Ed. P.H. Nixon. New York, Wiley, 1987, p. 609—623.
- Yaxley G.M., Green D.H.** Experimental demonstration of refractory carbonate-bearing eclogite and siliceous melt in the subduction regime // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1994, v. 128, p. 313—323.
- Yaxley G.M.** Phase relations in carbonated eclogite under upper mantle *PT* conditions — implications for carbonatite petrogenesis // *Proceedings 7th IKC* / Eds. J. Gurney, J. Gurney, M. Pascoe, S. Richardson. Cape Town, Red Roof Designs, 1999, p. 933—947.
- Zedgenizov D.A., Kagi H.K., Shatsky V.S., Sobolev N.V.** Carbonatitic melts in cuboid diamonds from Udachnaya kimberlite pipe (Yakutia): evidence from vibrational spectroscopy // *Miner. Mag.*, 2004, v. 68, p. 61—73.
- Zedgenizov D.A., Harte B., Shatsky V.S., Politov A.A., Rylov G.M., Sobolev N.V.** Directional chemical variations in diamonds showing octahedral following cuboid growth // *Contr. Miner. Petrol.*, 2006, v. 151, p. 45—57.
- Zedgenizov D.A., Ragozin A.L., Shatsky V.S., Araujo D., Griffin W.L., Kagi H.** Mg and Fe-rich carbonate—silicate high-density fluids in cuboid diamonds from the Internationalnaya kimberlite pipe (Yakutia) // *Lithos*, 2009, v. 112S, p. 638—647.

*Поступила в редакцию 2 февраля 2010 г.,
после доработки — 31 мая 2010 г.*