

## СОСТАВ СРЕДЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗОВ В «ОБОЛОЧКЕ» ИЗ КИМБЕРЛИТОВОЙ ТРУБКИ СЫТЫКАНСКАЯ (Якутия)

С.Ю. Скузоватов<sup>1,2</sup>, Д.А. Зедгенизов<sup>1</sup>, А.Л. Рагозин<sup>1</sup>, В.С. Шацкий<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,  
630090, Новосибирск, просп. Академика Котляго, 3, Россия

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет,  
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

Представлены первые результаты исследования содержания главных и редких элементов микровключений в оболочках алмазов IV разновидности из тр. Сытыканская. Микровключения в оболочках алмазов имеют силикатно-карбонатный состав. Наиболее близки к ним по составу микровключения в алмазах из россыпей северо-востока Сибирской платформы и алмазах кубического габитуса из тр. Интернациональная. По содержанию редких и рассеянных элементов изученные микровключения близки к кимберлитам и карбонатитам, однако обеднены относительно них высокозарядными элементами, магнием и переходными металлами, обогащены калием и крупноионными элементами. Установлено сходство микровключений в оболочках с ранее описанным в литературе типом распределения несовместимых элементов, характерным для водно-силикатных высокоплотных флюидов.

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

## GROWTH MEDIUM COMPOSITION OF COATED DIAMONDS FROM THE SYTYKANSKAYA KIMBERLITE PIPE (Yakutia)

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

We present the first results of studying the major- and trace-element composition of microinclusions in the coats of variety IV diamonds from the Sytykansskaya pipe. These microinclusions are of silicate-carbonate composition. Similar compositions are reported for the microinclusions in diamonds from the placers of the northeastern Siberian craton and cuboids from the Internatsional'naya pipe. The microinclusions studied are close to kimberlites and carbonatites in trace-element composition but depleted in HFSE, Mg, and transition metals and enriched in K and LILE. The distribution of incompatible elements in the microinclusions studied is similar to the "table" pattern, which was observed for high-density hydrous-silicic fluids.

*Diamond, microinclusions, crystallization medium, cathodoluminescence, nitrogen, carbon isotope composition*

## ВВЕДЕНИЕ

Детальное исследование физических свойств и состава включений природных алмазов всех разновидностей [Орлов, 1984] из коренных и россыпных месторождений Сибирской платформы имеет особое значение в связи с освоением арктических территорий [Добрецов, Похиленко, 2010]. Ранее установлено, что формами роста для природных алмазов являются октаэдр и кубоид, для которых предполагаются различные механизмы роста [Sunagawa, 1990]. В то же время в литературе описаны случаи, когда морфология алмаза в процессе роста изменяется от кубической к октаэдрической и в обратном направлении [Орлов, 1984; Boyd et al., 1994; Zedgenizov et al., 2006; Скузоватов и др., 2011]. Кроме того, встречаются алмазы смешанного габитуса с секторами роста граней куба и октаэдра [Lang, 1979]. Среди всех алмазов с признаками изменения габитусной формы в процессе кристаллизации алмазы в оболочке представляют особый интерес, поскольку их типоморфные характеристики наиболее отчетливо отражают полистадийность процессов алмазообразования в глубинных зонах континентальной литосферы. Для подобных алмазов типично наличие ядра (прозрачный, бесцветный октаэдрический алмаз I разновидности [Орлов, 1984]) и непрозрачной оболочки. Распространенность алмазов в оболочке значительно варьирует. В некоторых месторождениях Якутии, Африки, Бразилии и других регионов мира такие алмазы встречаются часто, а иногда количественно преобладают над другими разновидностями кристаллов алмаза. Наряду с этим имеются месторождения, где они отсутствуют (например, россыпные месторождения Урала) [Орлов, 1984].

Исследования алмазов в оболочке из многих месторождений мира выявили значительные различия ядер и внешних оболочек кристаллов по дефектно-примесному и изотопному составу углерода и азота [Boyd et al., 1987, 1992, 1994; Yelissev et al., 2004], что обусловлено существенным различием в условиях кристаллизации (время пребывания в мантии, величина пересыщения по углероду, примесный состав среды, фугитивность кислорода) и дискретностью процесса алмазообразования в описанных случаях. По данным предыдущих исследований [Cartigny et al., 2001], монокристаллы алмаза (в том числе ядра кристаллов алмаза IV разновидности) обнаруживают широкие вариации изотопного состава углерода, в то время как для кубоидов волокнистого строения и оболочек диапазон значений  $\delta^{13}\text{C}$  достаточно узок (в большинстве случаев от  $-5$  до  $-8$  ‰, для оболочки алмаза из тр. Дайвик установлены значения до  $-12.8$  ‰) [Boyd et al., 1992; Cartigny et al., 2001; Klein-BenDavid et al., 2007]. Имеющиеся данные по степени агрегации азота предполагают значительно более молодой возраст оболочек в сравнении с ядрами, а также возможный рост оболочек при снижении температуры и в процессе подъема кимберлитового расплава или непосредственно перед ним [Boyd et al., 1987]. Кроме того, данные изотопии Sr в микровключениях в волокнистых алмазах и карбонатах из вмещающих их кимберлитов [Akagi, Masuda, 1988], а также близкий характер распределения редких и рассеянных элементов для микровключений в алмазах и кимберлитов [Akagi, Masuda, 1988; Schrauder et al., 1996] указывают на возможную генетическую связь между алмазогенерирующей средой и протокимберлитовым расплавом.

Ранее было показано, что непрозрачность оболочек обусловлена присутствием большого количества субмикронных включений [Chrenko et al., 1967; Lang, Walmsley, 1983; Guthrie et al., 1991; Walmsley, Lang, 1992a,b]. Подобные микровключения представляют собой полифазные ассоциации, содержащие оливин, карбонаты (кальцит, доломит, анкерит), рутил, кварц, апатит, графит, флогопит, биотит, магнетит, пикроильменит, ферропериклаз, апатит, K-Fe-сульфиды, кианит, воду, солевую (KCl) и другие фазы [Chrenko et al., 1967; Lang, Walmsley, 1983; Navon et al., 1988; Guthrie et al., 1991; Walmsley, Lang, 1992a,b; Zedgenizov et al., 2004; Logvinova et al., 2008]. Изучение алмазов кубического габитуса, в оболочке и октаэдрического габитуса с облакоподобными микровключениями 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-BenDavid et al., 2007; Зедгенизов и др., 2007, 2011; Логвинова и др., 2007, 2011; Скузоватов и др., 2011]. Несмотря на значительный научный интерес данные по составу главных и редких элементов в оболочках алмазов по результатам применения методики масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) на сегодняшний день приводятся в единичных работах [Wang et al., 2003; Tomlinson et al., 2005, 2006; Weiss et al., 2009; Araujo et al., 2009; Klein-BenDavid et al., 2010].

Среди алмазов кимберлитовой тр. Сытыканская Алакит-Мархинского поля ( $D_2-C_1$ ) [Дэвис и др., 1980] кристаллы алмаза IV разновидности широко распространены, однако целенаправленное их изучение не проводилось. В данной работе приведены результаты исследования морфологии, внутреннего строения, дефектно-примесного состава, изотопного состава углерода, а также химического состава и геохимических особенностей микровключений в оболочках алмазов из данной трубки.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования использованы 9 внешне непрозрачных и полупрозрачных кристаллов комбинационной формы размером около 0.8—1 мм. Путем полировки кристаллов параллельно псевдограницам ромбодекаэдра (110) были изготовлены пластинки толщиной 0.3—0.8 мм.

Предварительное изучение морфологии кристаллов проводилось с помощью методов оптической и электронной сканирующей микроскопии. Для этого использовались стереоскопический микроскоп Zeiss Stemi SV-6 и поляризационный микроскоп Zeiss Axiolab, электронный сканирующий микроскоп JEOL JSM-6380LA. Для изучения особенностей внутреннего строения кристаллов в плоскопараллельных пластинках применялись катодоллюминесцентная и рентгеновская топографии. Изображения в режиме катодоллюминесценции были получены на электронном сканирующем микроскопе LEO 1430VP при силе тока  $\sim 10$  нА и напряжении  $\sim 20$  кВ в Аналитическом центре ИГМ СО РАН (г. Новосибирск).

Локальный изотопный анализ углерода выполнен на микроанализаторе CAMECA IMS 1270 методом масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS) в Университете Эдинбурга (Великобритания). Методика подробно описана в работе [Harte et al., 1999]. Анализы выполнены по профилям, положение точек определялось по катодоллюминесцентным топограммам.

Для характеристики дефектно-примесного состава изученных алмазов и валового фазового состава захваченных в них микровключений применялась ИК-Фурье спектроскопия. Спектроскопические исследования проводились на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70 с ИК-микроскопом HYPERION 2000. Спектры поглощения регистрировались в разных зонах алмазов с апертурой  $100 \times 100$  мкм в спектральном интервале  $7500\text{—}750$   $\text{см}^{-1}$  (спектральное разрешение  $4$   $\text{см}^{-1}$ , 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 помощью многомерной линейной регрессии. Содержание воды, карбоната и их молярные пропорции оценивались по максимальной интенсивности основных полос  $3420\text{ см}^{-1}$  и  $1430\text{ (1450)}\text{ см}^{-1}$  с использованием коэффициентов чистой воды и кальцита [Navon et al., 1988].

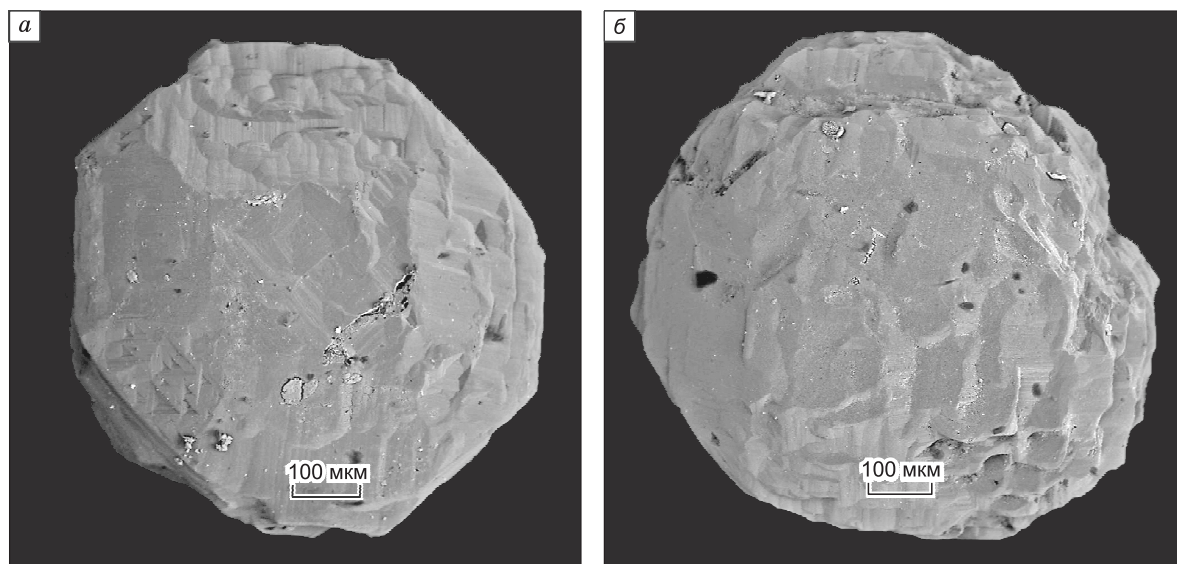
Анализ состава главных элементов микровключений проводился с помощью энергодисперсионного спектрометра, установленного на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6380LA. Расположенные близко к поверхности индивидуальные микровключения идентифицировались в режиме обратного рассеяния электронов при большом увеличении, и их анализ проводился с использованием сфокусированного электронного пучка ( $15\text{ кэВ}$ ,  $10\text{ нА}$ ).

Содержания редких и рассеянных элементов определялись методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерным пробоотбором (LA-ICP-MS). Применяемая для реализации этого метода установка состоит из квадрупольного масс-спектрометра XSERIES 2 компании Thermo Scientific, объединенного с устройством лазерного пробоотбора с длиной волны  $213\text{ нм}$  (производитель New Wave Research, Nd:YAG-твердотельный лазер). Пределы обнаружения составляют от  $0.001$  до  $1\text{ ppm}$ . В качестве внешнего стандарта использовались сертифицированные многоэлементные стандартные образцы Государственного института стандартов и технологии (США) — стекла NIST 612, NIST 610, NIST 614. Размер лазерного пучка —  $100\text{ мкм}$ , частота  $20\text{ Гц}$ . Каждый аналитический эксперимент состоял из  $5\text{—}10$  измерений, из которых первое и последнее проводилось на стандартных образцах. Сигнал определялся одновременно в импульсном (подсчета количества попавших на детектор ионов) и аналоговом режимах. Данные накапливались в режиме временного разрешения в виде временных срезов с целью определения изменения концентрации микроэлементов во времени. Анализируемый элемент определялся одновременно по массе и по времени достижения плато во временном срезе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

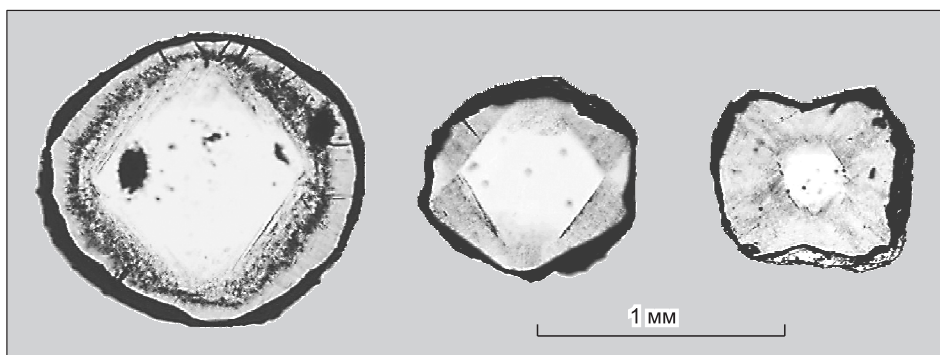
### Морфология и внутреннее строение кристаллов

Изученные нами кристаллы серого и серо-желтого цвета имеют кубический или кубооктаэдрический габитус со скульптурированными гранями октаэдра, поверхностями ромбододекаэдра и кубоида. Некоторые кристаллы имеют округлый облик, обусловленный равным развитием ограничивающих поверхностей и/или частичным растворением, которое выражено в многочисленных фигурах травления (рис. 1, *а*, *б*). Согласно экспериментальным данным, такой рельеф поверхности может быть связан с травлением в местах выхода дислокаций, микротрещин и микровключений [Khokhryakov, Palyanov, 2006]. Процесс частичного растворения и разрушения оболочек при выносе алмазов кимберлитовым расплавом фиксируется также по неравномерной сохранности оболочек на поверхности ядер индивидуальных кристаллов. Толщина оболочек значительно варьирует между кристаллами от нескольких десятков до  $400\text{—}500\text{ мкм}$  (рис. 2).



**Рис. 1. Морфологические особенности изученных алмазов в оболочке.**

Приведены электронно-растровые микрофотографии изученных алмазов образцов Syt-9 (*а*) и Syt-09-15 (*б*).



**Рис. 2. Микрофотографии полированных срезов изученных алмазов в оболочке различной морфологии.**

На катодоллюминесцентных топограммах четко проявляется сложное внутреннее строение кристаллов: контрастно выделяются октаэдрическое ядро с прямолинейной зональностью и внешняя волокнистая оболочка. Очевидно, что в момент времени, соответствующий границе ядро—оболочка, происходила смена механизма роста от послойного к нормальному, что, согласно И. Сунагава [Sunagawa, 1990], является следствием повышения величины пересыщения по углероду во флюиде/расплаве и увеличению скорости роста. Волокнистый рост способствовал захвату минералообразующей среды в виде микровключений [Lang, 1974]. Кроме того, ядра некоторых кристаллов имеют более сложное строение, вероятно, отражающее их образование в несколько стадий роста и растворения (образцы Syt-09-15, Syt-09-14).

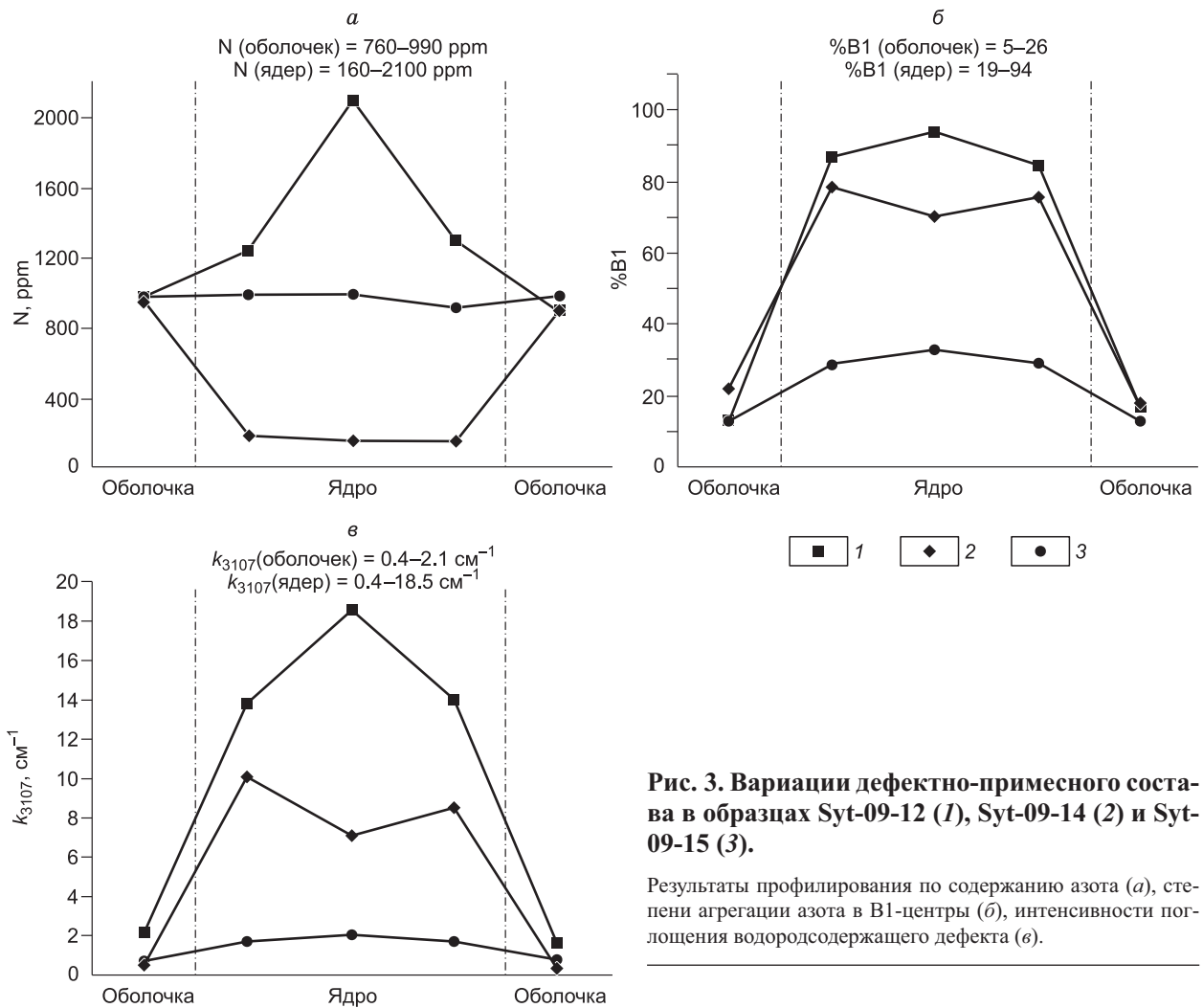
### Дефектно-примесный состав

Помимо визуально наблюдаемых различий ядра и оболочки существенно различаются по дефектно-примесному составу и изотопному составу углерода. В пределах индивидуальных алмазов неоднородность содержания примеси азота обнаруживает несколько закономерностей: содержание азота либо заметно больше в оболочке по сравнению с ядром (образцы Syt-09-14, Syt-09-29, Syt-102, Syt-5), либо заметно больше в ядре (Syt-09-12, Syt-9, Syt-25), либо значения сопоставимы (Syt-09-15) (таблица). Данное разнообразие является следствием широкого диапазона значений концентрации азота, характерного для ядер (160—2100 ат. ppm), и сравнительно небольших вариаций среди оболочек разных кристаллов

**Дефектно-примесный состав и изотопный состав углерода алмазов в оболочке из тр. Сытыканская**

Образец		N, ppm	%B1	B2, см <sup>-1</sup>	H, см <sup>-1</sup>	δ <sup>13</sup> C, ‰
Syt-5	Ядро	695—830	19—30	3.2—4.2	3—10	-6.3...-7.1
	Оболочка	900—920	10—12	0—0.2	0.5	-6.6...-6.7
Syt-9	»	1260—1820	82—87	41—53	2.7—8.0	-16.9...-17.2
	»	870—915	9—13	0.6—0.9	0.5	-6.8...-7.1
Syt-25	»	340—1540	29—85	3—48	3.3	-12.5...-19.7
	»	940	10	0.3—0.4	0.6	-6.5...-6.9
Syt-09-12	»	1240—2090	86—94	36—64	13.8—18.5	-10.2...-16.7
	»	890—980	13—17	0.1—0.9	1.6—2.1	-5.9...-6.1
Syt-102	»	630—790	25—26	3.4—4.0	0.4—1.2	-7.3...12.7
	»	760—780	5	0—1.2	0.4	-6.9...7.0
Syt-09-15	»	910—990	29—33	7.2—9.5	1.7—2.0	-5.6...-6.7
	»	980	11—13	1.0—1.2	0.7—0.8	-5.9
Syt-09-14	»	150—190	69—79	1.9—3.0	7.1—10.0	-17.6...-19.5
	»	900—950	18—22	0.8—0.9	0.4	7.0
Syt-09-29	»	250—320	37—57	2—6	1.7—8.8	-7.3...-17.6
	»	920	25—26	0.6—0.7	0.4	-6.7...-7.2
Syt-A	»	260—560	16—44	6.2—8.0	2.7—10.0	-4.8...-5.8
	»	1090—1370	0—1	0	0.8—1.0	-5.8...-6.2

Примечание. %B1=B1·100%/(A + B1). B2 — интенсивность поглощения B2-дефекта, H — интенсивность поглощения водородсодержащего дефекта.



**Рис. 3.** Вариации дефектно-примесного состава в образцах Syt-09-12 (1), Syt-09-14 (2) и Syt-09-15 (3).

Результаты профилирования по содержанию азота (а), степени агрегации азота в V1-центры (б), интенсивности поглощения водородсодержащего дефекта (в).

(760—990 ат. ppm). Подобные различия наблюдаются и для величин степени агрегации азота в V1-центры (четыре атома азота вокруг вакансии [Jones et al., 1992],  $\%B1=B1 \cdot 100\% / (A + B1)$ ) для ядер (от 19 % B1 в обр. Syt-5 до 94 % B1 в обр. Syt-09-12) и оболочек (от 5 до 26 % B1 в обр. Syt-09-29). При этом полученные значения в пределах кристаллов коррелируют с особенностями внутреннего строения: высокоагрегированные ядра, практически во всех случаях содержащие дефекты типа B2 (пластинчатые дефекты интерстициальной природы [Woods, 1986]), контрастны в сравнении с низкоагрегированными оболочками со спектрами практически чистого A-типа (пара замещающих атомов в соседних позициях [Соболев, Лисойван, 1978]). Полоса, соответствующая C-H колебаниям (3107  $\text{cm}^{-1}$ ), отмечается во всех спектрах, а ее интенсивность также неоднородна в пределах кристаллов. Содержание водородсодержащего дефекта всегда больше в ядре кристалла и резко уменьшается в оболочке: наиболее контрастно интенсивность поглощения этого дефекта меняется в образцах Syt-09-12, Syt-09-29 и Syt-5. Кроме того, в пределах ядер отдельных кристаллов содержание этого дефекта коррелирует со степенью агрегации азота в V1-центры. Примеры профилей, построенных по данным исследования дефектно-примесного состава, для образцов Syt-09-12, Syt-09-14 и Syt-09-15 приведены на рис. 3.

### Изотопный состав углерода

По результатам исследования локальных вариаций изотопного состава углерода установлено, что в ядрах кристаллов наблюдается широкий диапазон значений  $\delta^{13}\text{C}$  (–3.8...–19.7 ‰), тогда как значения  $\delta^{13}\text{C}$  в оболочках кристаллов близки и варьируют от –5.9 до –7.1 ‰. Схемы профилирования наиболее контрастных по составу кристаллов приведены на рис. 4, данные по изотопному и дефектно-примесному составу ядер и оболочек кристаллов см. в таблице. В пределах ядер изотопный состав углерода либо меняется в сторону более тяжелого (образцы Syt-102, Syt-09-12, Syt-09-29, Syt-9, Syt-25, Syt-09-14), либо варьирует незначительно (Syt-A, Syt-09-15, Syt-5) (рис. 5), при этом корреляция между изотопным со-

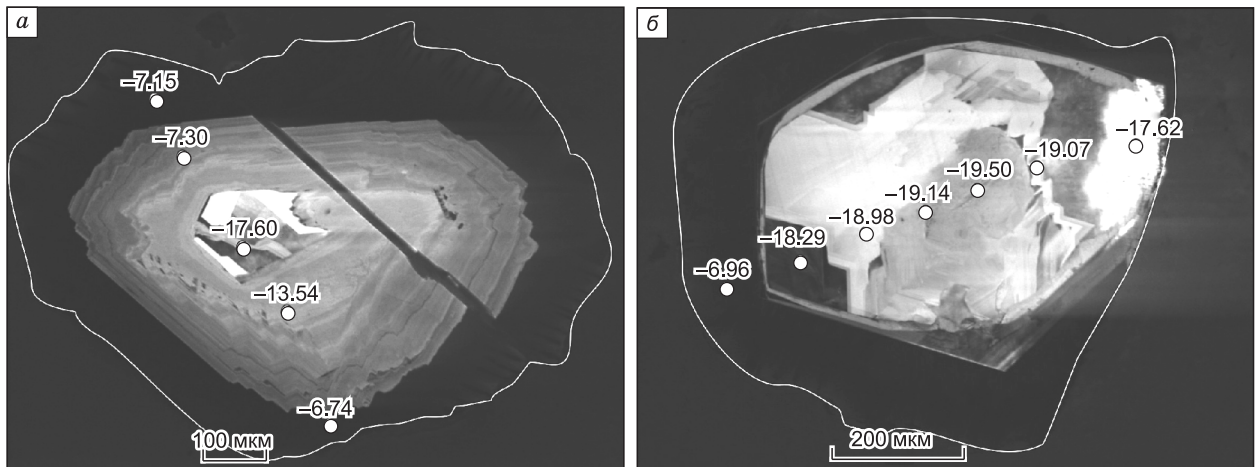


Рис. 4. Катодолюминесцентные топограммы образцов Syt-09-29 (а) и Syt-09-14 (б) со схемами профилирования и полученными значениями  $\delta^{13}\text{C}$  (‰).

ставом и содержанием азота отсутствует. Вариации величины  $\delta^{13}\text{C}$  в пределах ядер кристаллов соответствуют внутреннему строению: ядра, имеющие четко различимые в катодолюминесцентных топограммах области, зональны и по своему изотопному составу углерода.

#### Фазовый состав микровключений

Типичные ИК-спектры, полученные для центральной и периферийной частей ядра, а также оболочки одного из кристаллов приведены на рис. 6. В спектрах волокнистой оболочки кристаллов помимо полос, приуроченных к собственному решеточному поглощению и основным дефектам, присутствуют полосы поглощения, соответствующие воде ( $1650$  и  $3400\text{ см}^{-1}$ ), карбонатам (доломиту,  $880\text{ см}^{-1}$  и кальциту,  $1430\text{ см}^{-1}$ ) и силикатам ( $1000$ — $1200\text{ см}^{-1}$ ), обусловленные присутствием субмикронных включений. При этом в сравнении с ранее приводимыми спектрами для алмазов кубического габитуса и алмазов с облакоподобными микровключениями [Зедгенизов и др., 2007; Zedgenizov et al., 2009; Скузатов и др., 2011] интенсивность поглощения этих фаз значительно меньше ввиду меньшей концентрации самих микровключений в оболочках изученных нами алмазов. В спектрах оболочки отмечается присутствие воды как в виде валентных колебаний ОН-групп минералов микровключений, так и в виде деформационных колебаний НОН, соответствующих молекулярной воде. Отношение вода/карбонат ( $\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2)$ ), оцененное по максимальной интенсивности полос  $3420\text{ см}^{-1}$  и  $1430$  ( $1450$ )  $\text{см}^{-1}$ , в микровключениях составляет  $0.13$ — $0.29$ . При этом относительное содержание воды коррелирует с интенсивностью полос поглощения силикатов (область  $1000$ — $1200\text{ см}^{-1}$ ). Для микровключений, наиболее обогащенных водой и силикатами, также фиксируется присутствие кварца. Полосы поглощения, характерные для кварца, сдвинуты от своего положения при  $1\text{ атм}$  ( $779$  и  $798\text{ см}^{-1}$ ) и указывают на остаточное давление в микровключениях фазы  $\text{SiO}_2$  около  $1.7\text{ ГПа}$  ( $810$  и  $783\text{ см}^{-1}$ ) [Navon, 1991]. Ранее для включения коэсита в алмазе уже было установлено высокое остаточное давление бо-

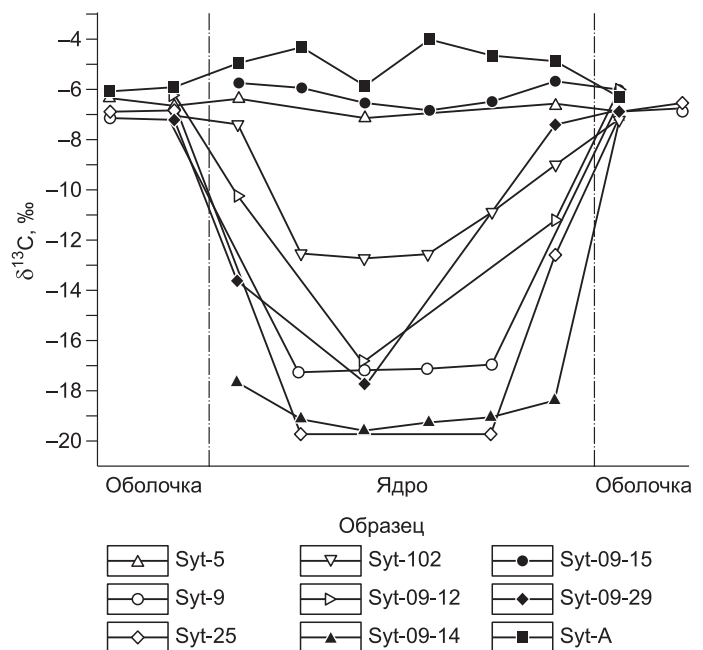
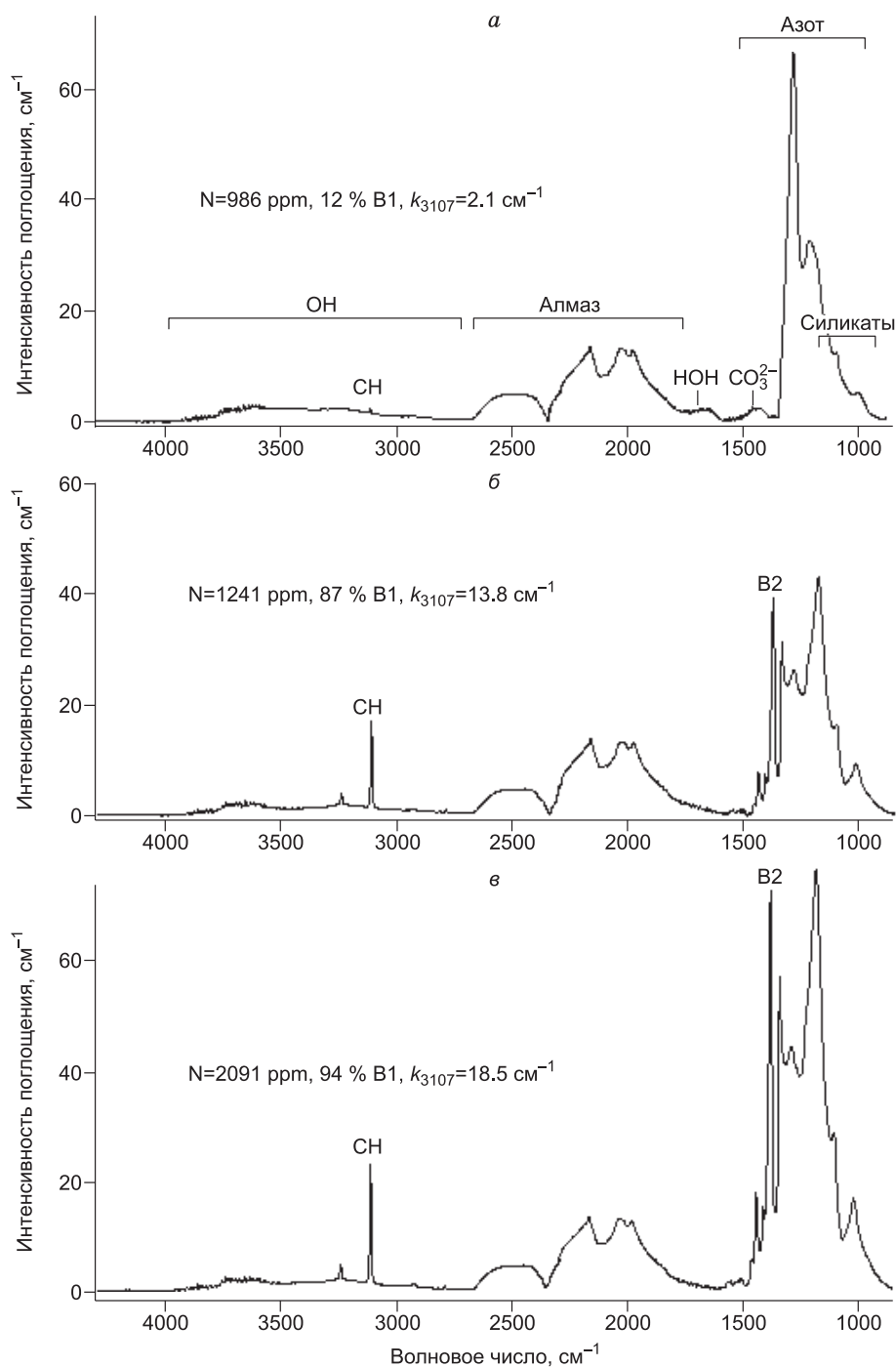


Рис. 5. Вариации изотопного состава углерода в пределах изученных алмазов в оболочке.

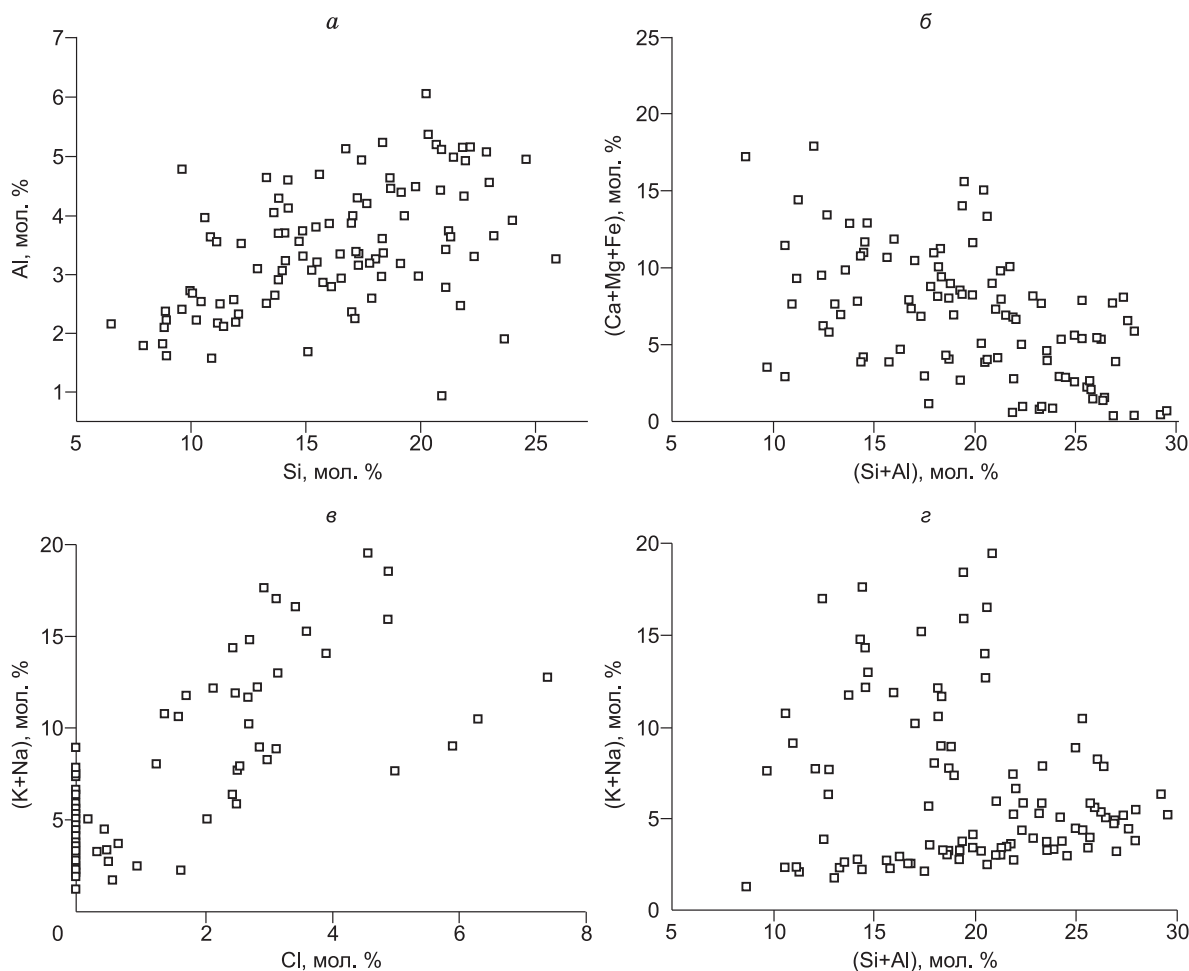


**Рис. 6.** ИК-спектры алмазов для оболочки (а), периферийной (б) и центральной (в) частей ядра обр. Syt-09-12.

лее 3 ГПа [Sobolev et al., 2000]. Вместе с тем в пределах ядер кристаллов подобные микровключения не идентифицированы.

### Химический состав микровключений

По данным рентгеноспектрального анализа микровключений в оболочках алмазов обнаружены значительные вариации их состава по содержанию всех основных компонентов (катионов щелочных металлов, двухвалентных катионов, кремния, алюминия, железа и титана). Широкий диапазон полученных составов обуславливает невозможность усреднения составов в пределах индивидуальных кристаллов.



**Рис. 7. Соотношение содержания главных элементов для микровключений минералообразующей среды в алмазах из кимберлитовой тр. Сытыканская.**

*a—г* — пояснение см. в тексте.

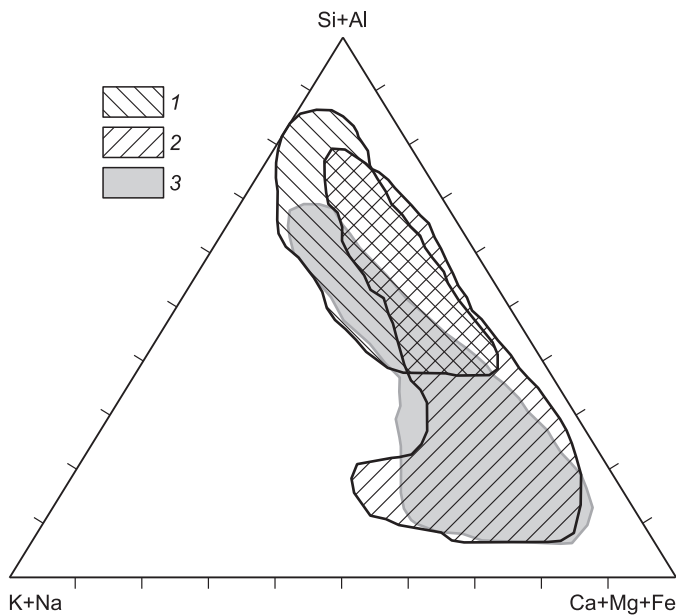
Проведенные исследования показали ряд закономерностей в поведении главных компонентов микровключений. Изученные микровключения характеризуются высокими содержаниями  $\text{SiO}_2$ . При этом содержание кремния положительно коррелирует с содержанием алюминия, что указывает на возможное вхождение обоих компонентов в состав алюмосиликатов (биотита, флогопита, санидина) (рис. 7, *a*). Максимальные рассчитанные концентрации кремнезема обнаружены в оболочках образцов, для которых в ИК-спектрах зафиксировано присутствие кварца.

Содержание двухвалентных катионов ( $\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Fe}$ ) отрицательно коррелирует с содержанием алюмосиликатной составляющей ( $\text{Si} + \text{Al}$ ), что исключает преимущественное вхождение данных катионов в силикатные или алюмосиликатные фазы (см. рис. 7, *б*). Микровключениям в алмазах с наименьшими соотношениями вода/карбонат (по данным ИК-спектроскопии,  $\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2) \approx 0.1$ ) соответствует повышенное содержание двухвалентных катионов. Данный факт указывает на присутствие  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$  и  $\text{Fe}$  главным образом в карбонатных фазах.

Для большинства индивидуальных анализов с повышенным содержанием кальция наблюдается повышенное содержание фосфора. Данный факт свидетельствует о возможном присутствии апатита в качестве одной из основных фаз микровключений. При этом апатит может являться одним из продуктов частичной кристаллизации минералообразующего флюида/расплава.

Для большинства микровключений наблюдается положительная зависимость между концентрациями железа и титана. Широкий диапазон отношений  $\text{Fe}/\text{Ti}$  (от 1.2 до 24.6, в некоторых случаях титан в составе микровключений отсутствует) может указывать на переменное содержание возможных фаз-концентраторов  $\text{Ti}$  (рутил, ильменит, перовскит, биотит). Кроме того, положительная корреляция содержания железа и титана может свидетельствовать о присутствии сингенетических включений биотита [Соболев и др., 2009].





**Рис. 8.** Состав микровключений минералообразующей среды (данные ЭДС, мол. %) в оболочках алмазов из тр. Сытыканская (1) в сравнении с алмазами из россыпей северо-востока Сибирской платформы (2) [Зедгенизов и др., 2011] и кубоидами из тр. Интернациональная (3) [Zedgenizov et al., 2009].

По соотношению концентрации щелочей (K + Na) и хлора изученные микровключения можно разделить на две группы (см. рис. 7, в). Микровключения первой группы характеризуются отсутствием хлора и общим содержанием щелочей до 9 мол. %. Для микровключений второй группы типична положительная зависимость между содержанием щелочных катионов и хлора при значительно более широком диапазоне концентраций K + Na (до 20 мол. %).

Для большинства изученных микровключений наблюдается положительная зависимость между концентрациями щелочных катионов и общего содержания кремния и алюминия (см. рис. 7, з), что свидетельствует о присутствии данных катионов главным образом в алюмосиликатных фазах. Обогащение калием и натрием относительно большей части выборки свойственно микровключениям второй группы и обусловлено вероятным вхождением части щелочей в состав хлоридов.

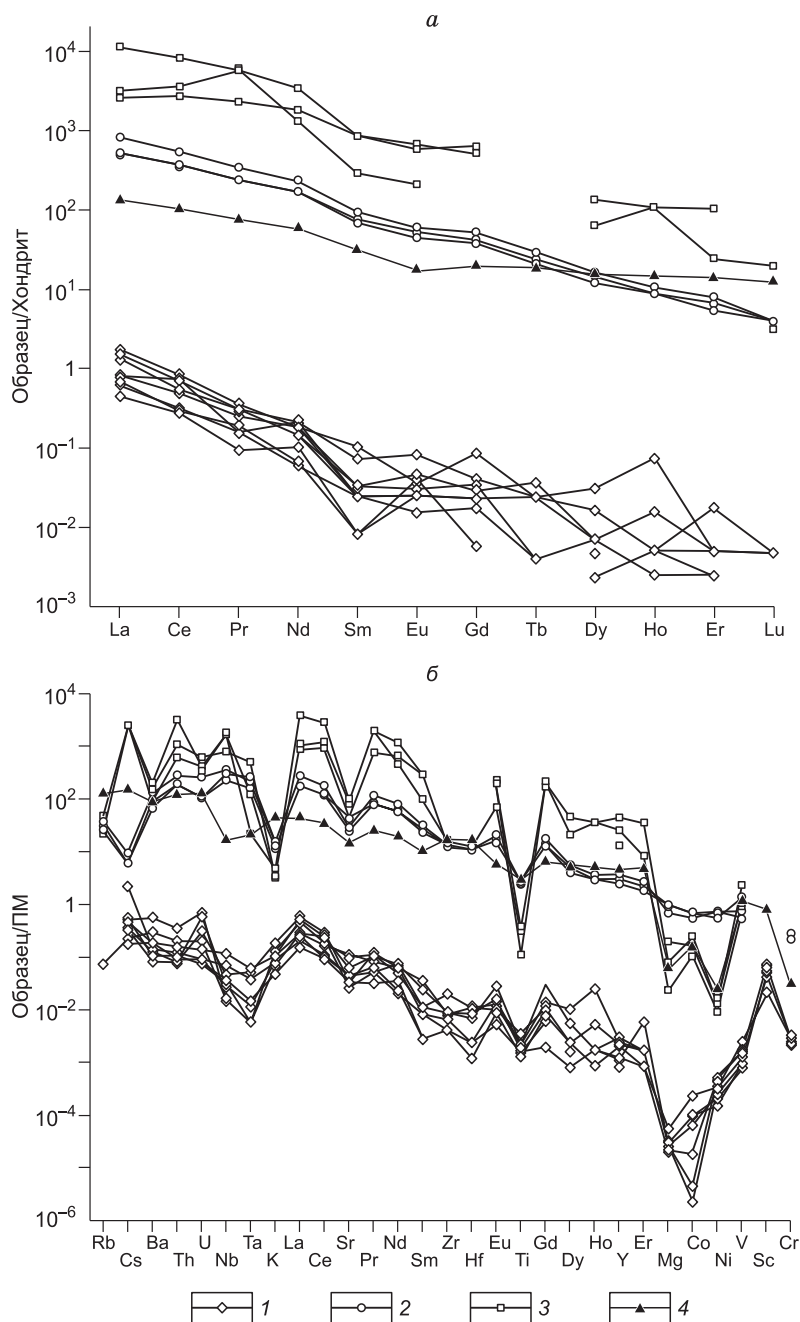
Составы изученных микровключений приведены на рис. 8. На треугольной диаграмме изученные микровключения группируются ближе к водно-силикатному крайнему члену в пределах карбонатно-силикатного диапазона. К алмазам в оболочке из тр. Сытыканская наиболее близки по составу волокнистые алмазы и алмазы в оболочке из целого ряда месторождений и регионов: трубок Джваненг (Ботсвана) [Schrauder, Navon, 1994], Интернациональная [Zedgenizov et al., 2009], россыпей Бразилии [Ширяев и др., 2005] и северо-востока Сибирской платформы [Зедгенизов и др., 2011; Логвинова и др., 2011]. В сравнении с алмазами из указанных месторождений для некоторых микровключений в оболочках изученных алмазов характерно значительное обогащение  $\text{SiO}_2$ , а также обогащение части микровключений хлоридным компонентом.

### Геохимические особенности микровключений

Спектры распределения редкоземельных элементов в исследованных микровключениях, кимберлитах [Костровицкий и др., 2007], карбонатитах [Woolöy, Kempe, 1989] и верхней континентальной коре [Rudnick, Gao, 2003] приведены на рис. 9, а. Концентрации элементов нормировались на соответствующие значения для углистого хондрита C1 [McDonough, Sun, 1995]. Микровключения в изученных алмазах характеризуются отрицательным наклоном от легких редких земель к тяжелым ( $\text{La}/\text{Sm} \approx 12\text{—}130$ ) и сходны по концентрации легких редких земель, но значительно отличаются по содержанию средних и тяжелых (от Sm к Lu). Это может быть обусловлено различием микровключений в оболочках индивидуальных кристаллов по содержанию главных фаз-концентраторов этих элементов. Данный факт подтверждается корреляцией средних и тяжелых РЗЭ с титаном.

Мультиэлементные спайдер-диаграммы для изученных микровключений, а также аналогичные спектры для карбонатитов [Woolöy, Kempe, 1989], алмазоносных кимберлитов Якутии (трубки Удачная, Интернациональная, Айхал) [Костровицкий и др., 2007] и верхней континентальной коры [Rudnick, Gao, 2003] приведены на рис. 9, б. Концентрации всех элементов нормировались на соответствующие значения для примитивной мантии [McDonough, Sun, 1995].

Результаты исследования показывают значительное сходство характера распределения редких и рассеянных элементов для микровключений в оболочках исследованных алмазов, кимберлитов и карбонатитов. В целом отмечается обогащение микровключений некогерентными элементами (легкие редкоземельные элементы, крупноионные литофильные элементы). Микровключения в оболочках индивидуальных кристаллов заметно различаются по концентрации крупноионных литофильных элементов (Cs, Ba), U, высокозарядных элементов (Ta, Nb и Hf) и Co. Наблюдаются минимумы по Sr и Ti. Для некоторых образцов данные минимумы выражены слабо. Микровключения обогащены относительно кимбер-



**Рис. 9. Спектры распределения редкоземельных элементов (а) и мультиэлементные спектры (б):**

1 — для микровключений в изученных алмазах; 2 — алмазоносных кимберлитов трубок Удачная, Интернациональная и Айхал [Костровицкий и др., 2007]; 3 — карбонатитов [Wooley, Kempe, 1989]; 4 — верхней континентальной коры [Rudnick, Gao, 2003].

литов крупноионными литофильными элементами, ураном, а также обеднены высокозарядными элементами (особенно Ta и Nb), магнием и переходными металлами (особенно Ni).

Микровключения в индивидуальных алмазах заметно различаются по характеру распределения наиболее несовместимых элементов. Типично обеднение Nb и Ta относительно крупноионных элементов и легких редких земель, однако это обеднение и минимум по Nb-Ta проявлены в разной степени для отдельных образцов. Для наименее фракционированных в этой области спектров с пологим уклоном отношения Nb/La, Nb/U, Nb/Th отличаются от аналогичных значений, свойственных для примитивной мантии, MORB и OIB, в 1.5—5 раз. Для наиболее фракционированных спектров с четко проявленным Nb-Ta минимумом приведенные выше отношения заметно отличаются от значений для примитивной мантии, MORB и OIB (более чем на порядок). Подобное обеднение Nb и Ta не типично для кимберлитов

и карбонатитов и является характерной чертой для верхней континентальной коры [Rudnick, Gao, 2003]. Кроме того, изученным микровключениям присуще повышенная концентрация калия относительно кимберлитов и карбонатитов.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящее время немногочисленными исследованиями для алмазов в оболочках установлен ряд закономерностей в дефектно-примесных и изотопных характеристиках. По существующим представлениям изменения условий роста (прежде всего — повышение величины пересыщения в среде кристаллизации по углероду), результатом которых является смена габитусной формы и насыщенность внешней волокнистой оболочки микровключениями, могут быть вызваны рядом причин: влиянием примесей [Kamiya, Lang, 1965; Palyanov et al., 2010], резким увеличением величины пересыщения по углероду [Sunagawa, 1990], диффузионным режимом роста оболочек с потерей устойчивости гранных форм [Буланова и др., 1993]. Значительные вариации содержания азота и водорода, а также степени агрегации азота в В1-центры для ядер и сходство данных величин для оболочек кристаллов ранее отмечались для алмазов в оболочке из многих месторождений [Boyd et al., 1987, 1992, 1994]. Тем не менее данные, приведенные в работе [Araujo et al., 2009] (однородность картин внутреннего строения, характер изменения изотопного состава углерода и геохимических особенностей на границе ядро—оболочка), свидетельствуют о возможности одностадийного роста алмазов в оболочке из эволюционирующего расплава.

Полученные данные по алмазам из тр. Сытыканская еще раз свидетельствуют в пользу единого гомогенного по своим изотопным и примесным характеристикам источника углерода в мантии для оболочек алмазов и гетерогенного — для ядер. Данные кинетики агрегации азота, в свою очередь, подтверждают, что рост ядер и оболочек были разорваны во времени или происходили при разных температурах. При этом ядра характеризуются гораздо более длительным временем или более высокими температурами пребывания в мантии.

Статистически повышенное содержание водородсодержащего дефекта и наличие микровключений в ядрах изученных кристаллов не подтверждают предположение о преимущественной связи данного дефекта с присутствием ацетиленовой группы  $\text{CH}=\text{CH}$  [Соболев, Ленская, 1965] или винилиденовой группы  $>\text{C}=\text{CH}_2$  [Woods, Collins, 1983] на поверхности микропустот и микровключений, которые в значительной степени сосредоточены в оболочках кристаллов. Исходя из полученных нами данных, водород преимущественно входит в алмаз структурно. Экспериментальные исследования ранее показали, что процесс вхождения водорода в структуру алмаза коррелирует с содержанием примеси азота в среде [Borz dov et al., 2002], а также контролируется температурой пребывания алмаза в мантии [Куприянов и др., 2006; Shiryayev et al., 2007]. В случае алмазов в оболочке из тр. Сытыканская закономерность в распределении водородсодержащего дефекта в исследованных кристаллах алмаза, вероятно, контролируется набором вышеобозначенных факторов.

В настоящее время для алмазов из разных месторождений мира отмечено, что валовой 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; Navon, 1999; Izraeli et al., 2001; Ширяев и др., 2005; Klein-BenDavid et al., 2007; Zedgenizov et al., 2009]. Данные по составу силикатных включений в оболочках алмазов из кимберлитов Канады [Tomlinson et al., 2006] свидетельствуют об отсутствии принципиальных различий в материнском субстрате [Соболев, 1974; Meyer, 1987] между алмазами IV разновидности и октаэдрическими алмазами. Изученные нами микровключения наиболее близки по составу к микровключениям в серии алмазов кубического габитуса и алмазах в оболочке из трубок Джваненг (Ботсвана) [Schrauder, Navon, 1994], Интернациональная (Якутия) [Zedgenizov et al., 2009], Канкан [Weiss et al., 2009], россыпей Бразилии [Ширяев и др., 2005] и северо-востока Сибирской платформы [Зедгенизов и др., 2011]. Это не противоречит представлениям о процессе образования кубоидов, в большинстве случаев имеющих волокнистое строение, близко по времени к эпизоду кимберлитового магматизма. Некоторые октаэдрические алмазы также могут иметь возраст, близкий к возрасту внедрения кимберлита [Shimizu, Sobolev, 1995]. Наряду с этим для кубических центральных частей алмазов октаэдрического габитуса из тр. Интернациональная был установлен преимущественно карбонатный состав микровключений [Скузоватов и др., 2011].

Генерация подобных ультракалийевых силикатно-карбонатных флюидов/расплавов может быть результатом частичного плавления карбонатизированных эклогитов и перидотитов [Wallace, Green, 1988; Yaxley, Green, 1994; Dalton, Presnall, 1998; Yaxley, 1999; Hammouda, 2003], а также метасоматическим воздействием водно-солевых и карбонатных флюидов на силикатные породы верхней мантии [Klein-BenDavid et al., 2009; Weiss et al., 2009]. Непрерывное изменение составов изученных микровключений между карбонатно-силикатными и обогащенными силикатной составляющей крайними членами может

быть обусловлено фракционированием флюида/расплава [Schrauder, Navon, 1994]. При этом данные по составу минеральных включений в наиболее типичных крупных алмазах Сибирской платформы [Соболев и др., 2009] свидетельствуют о важной роли летучих компонентов в процессах алмазообразования в подобных карбонатно-силикатных системах [Pal'yanov et al., 2007]. Микровключения, для которых обнаружено обогащение хлоридами, вероятно, являются результатом гетерогенного захвата двух несмеси-мых жидкостей силикатно-карбонатного и водно-солевого составов [Safonov et al., 2007]. Несмотря на измененный характер кимберлитов тр. Сытыканская, повышение роли хлоридов для данной группы микровключений может свидетельствовать о близости состава первичного неизмененного кимберлита и/или протокимберлитового расплава к составу кимберлита тр. Удачная-Восточная [Kamenetsky et al., 2004].

По геохимическим особенностям микровключения в исследованных алмазах имеют сходства с кимберлитами и карбонатитами. Характер распределения некогерентных элементов микровключения близок к кимберлитам, однако обогащение крупноионными литофильными элементами и обеднение магнием соответствует карбонатитам. При этом низкие содержания Ta и Nb, по всей видимости, могут быть обусловлены низким содержанием данных элементов в исходном расплаве и, как следствие, отсутствием или малой распространенностью среди захваченных микровключений акцессорных минералов-носителей этих элементов (циркон, рутил, титанит, ильменит). В статье [Rege et al., 2010] авторами по результатам исследования содержания редких и рассеянных элементов в микровключениях более 500 кристаллов алмаза было установлено существование двух групп микровключений по составу. Для микровключений первой группы (fibrous-high) типично повышенное содержание легких РЗЭ и крупноионных литофильных элементов, для второй (fibrous-low) — обеднение этими же элементами, отрицательные аномалии по стронцию и иттрию, а также субхондритовые отношения Nb/Ta и Zr/Hf. Кроме того, авторами данной работы было установлено, что характер распределения несовместимых элементов в микровключениях первой группы соответствует высоко- и низкомагнезиальным преимущественно карбонатным флюидам/расплавам [Weiss et al., 2009; Zedgenizov et al., 2009], в микровключениях второй группы — водно-силикатным высокоплотным флюидам. Полученные нами данные не позволяют однозначно судить о принадлежности изученных микровключений к той или иной группе. В работе [Weiss et al., 2009] были описаны два типа распределения несовместимых элементов, свойственных микровключениям в волокнистых алмазах из различных месторождений мира, независимо от содержания главных элементов. Первый тип (bench) характеризуется пологим наклоном спектра в области наименее совместимых элементов и отношениями Nb/(La, U, Th), близкими к аналогичным значениям для примитивной мантии. Для второго (table) отмечается обеднение Nb и Ta и повышенное содержание крупноионных элементов и легких редких земель. Результаты нашего исследования показали, что по характеру распределения микроэлементов микровключения в оболочках алмазов из тр. Сытыканская наиболее близки водно-силикатным микровключениям типа table с различной степенью фракционирования. По мнению авторов, генерация подобных высокоплотных флюидов возможна при низких степенях плавления метасоматизированных мантийных пород континентальной литосферы с карбонатами, флогопитом и рутилом в качестве акцессорных фаз, что согласуется, в частности, с данными экспериментов в системе флогопит—карбонат—перидотит [Thibault et al., 1992].

Широкий диапазон полученных значений  $\delta^{13}\text{C}$  в ядрах кристаллов (–3.8...–19.7 ‰), а также существенное обогащение легким изотопом углерода некоторых из них могут косвенным образом указывать на рост октаэдрических алмазов первой генерации при участии субдущированного корового углерода в эклогитовом субстрате. Значения  $\delta^{13}\text{C}$ , характерные для оболочек изученных кристаллов (–5.9...–7.1 ‰), близки к среднему мантийному изотопному составу углерода и не могут быть интерпретированы в свете парагенетической принадлежности алмаза. Тем не менее экспериментальными исследованиями установлено, что существенно силикатные расплавы, составу которых соответствуют микровключения в оболочках изученных алмазов, в мантийных условиях могут образоваться только при плавлении пересыщенных кремнеземом (коэситовых) эклогитов [Dalton, Presnall, 1998; Hammouda, 2003; Yaxley, Brey, 2004].

Характер распределения микроэлементов свидетельствует в пользу генетической связи между протокимберлитовым расплавом и алмазогенерирующим высокоплотным флюидом. Тем не менее отмеченные различия микроэлементного состава микровключений в изученных алмазах и кимберлитов указывают на неоднозначность данной связи. Результаты экстраполяции остаточного давления в микровключениях оболочек, для которых отмечено присутствие кварца (4–7 ГПа для 1000–1300 °С), сравнимы с параметрами, полученными геотермобарометрией по силикатным включениям [Соболев, 1974; Meyer, 1987]. Этот факт свидетельствует в пользу роста волокнистых алмазов при схожих с ядрами кристаллов условиях и подтверждается значениями степени агрегации для оболочек алмазов, полученными в данной работе.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Образование алмазов из тр. Сытыканская происходило в два основных этапа. На первом — формировались октаэдрические ядра кристаллов, характеризующиеся широкими вариациями дефектно-примесного состава и изотопного состава углерода, что, вероятно, обусловлено гетерогенностью источника алмазообразования и различными условиями пребывания в мантии. Для второго этапа типично образование на октаэдрических алмазах волокнистых оболочек из относительно гомогенного в отношении изотопного состава углерода источника.

2. Микровключения в оболочках алмазов имеют силикатно-карбонатный состав. По данному признаку оболочки исследованных алмазов близки к алмазам кубического габитуса из целого ряда месторождений. Вариации состава в пределах оболочек отдельных кристаллов, вероятно, обусловлены фракционированием флюида/расплава. Обогащение хлоридной составляющей для части микровключений позволяет предполагать присутствие в них двух типов несмесимых жидкостей — силикатно-карбонатной и водно-солевой.

3. По составу главных и редких элементов изученные микровключения имеют сходства с алмазными кимберлитами Сибирской платформы и в меньшей степени с карбонатитами, что обусловлено генетической связью между протокимберлитовым расплавом и средой алмазообразования. Обнаруженные различия в распределении микроэлементов между микровключениями в изученных алмазах и кимберлитами указывают на сложный характер данной связи.

Работа выполнена при поддержке СО РАН (интеграционный проект № 16).

## ЛИТЕРАТУРА

**Буланова Г.П., Барашков Ю.П., Тальникова С.Б., Смелова Г.Б.** Природный алмаз — генетические аспекты. Новосибирск, Наука, 1993, 168 с.

**Дэвис Г.Д., Соболев Н.В., Харькив А.Д.** Новые данные о возрасте кимберлитов Якутии, полученные уран-свинцовым методом по цирконам // Докл. АН СССР, 1980, т. 254, № 1, с. 175—179.

**Добрецов Н.Л., Похиленко Н.П.** Минеральные ресурсы Российской Арктики и проблемы их освоения в современных условиях // Геология и геофизика, 2010, т. 51 (1), с. 126—141.

**Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Шацкий В.С.** Особенности состава среды алмазообразования: по данным изучения микровключений в природных алмазах // Зап. РМО, 2007, т. 136, № 7, с. 159—172.

**Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Шацкий В.С., Араухо Д., Гриффин В.Л.** Карбонатные и силикатные среды кристаллизации волокнистых алмазов из россыпей северо-востока Сибирской платформы // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (1), с. 1649—1664.

**Костровицкий С.И., Морикио Т., Серов И.В., Яковлев Д.А., Амиржанов А.А.** Изотопно-геохимическая систематика кимберлитов Сибирской платформы // Геология и геофизика, 2007, т. 48 (3), с. 350—371.

**Куприянов И.Н., Пальянов Ю.Н., Шацкий В.С., Калинин А.А., Надолинный В.А., Юрьева О.П.** Исследование трансформации водородсодержащих центров в алмазе при высоких *PT*-параметрах // Докл. РАН, 2006, т. 406, № 2, с. 230—235.

**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.

**Логвинова А.М., Вирт Р., Томиленко А.А., Афанасьев В.П., Соболев Н.В.** Особенности фазового состава наноразмерных кристаллофлюидных включений в аллювиальных алмазах северо-востока Сибирской платформы // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (11), с. 1634—1648.

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

**Скузоватов С.Ю., Зедгенизов Д.А., Шацкий В.С., Рагозин А.Л., Купер К.Э.** Особенности состава облакоподобных микровключений в октаэдрических алмазах из кимберлитовой трубки Интернациональная (Якутия) // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (1), с. 107—121.

**Соболев Е.В., Ленская С.В.** О проявлении «газовых» примесей в спектрах природных алмазов // Геология и геофизика, 1965 (2), с. 157—159.

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

**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.

**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.

**Akagi T., Masuda A.** Isotopic and elemental evidence for a relationship between Kimberlite and Zaire cubic diamonds // *Nature*, 1988, v. 336, № 6200, p. 665—667.

**Araujo D.P., Griffin W.L., O'Reilly S., Grant K.J., Ireland T., Holden P., Achterbergh P.** Microinclusions in monocrystalline octahedral diamonds and coated diamonds from Diavik, Slave Craton: clues to diamond genesis // *Lithos*, 2009, v. 112S, p. 724—735.

**Borz dov Yu., Pal'yanov Yu., Kupriyanov I., Gusev V., Khokhryakov A., Sokol A., Efremov A.** HPHT synthesis of diamond with high nitrogen content from an Fe<sub>3</sub>N—C system // *Diamond and Related Materials*, 2002, v. 11, p. 1863—1870.

**Boyd S.R., Matthey D.P., Pillinger C.T., Milledge H.J., Mendelssohn M., Seal M.** Multiple growth events during diamond genesis: an integrated study of carbon and nitrogen isotopes and nitrogen aggregation state in coated stones // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1987, v. 86, p. 341—353.

**Boyd S.R., Pillinger C.T., Milledge H.J., Mendelssohn M.J., Seal M.** C and N isotopic composition and the infrared absorption spectra of coated diamonds: evidence for the regional uniformity of CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-rich fluids in lithospheric mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1992, v. 109, p. 633—644.

**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 <sup>13</sup>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. 214, p. 474—476.

**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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>—CO<sub>2</sub> at 6 GPa // *J. Petrol.*, 1998, v. 39, p. 1953—1964.

**Guthrie G.D., Veblen D.R., Navon O., Rossman G.R.** Submicrometer fluid inclusions in turbid-diamond coats // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1991, v. 105, p. 1—12.

**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.

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

**Kamenetsky M.B., Sobolev A.V., Maas R., Kamenetsky V.S., Sobolev N.V.** Alkali chloride-carbonate mantle component in the uniquely fresh Udachnaya pipe kimberlites // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2004, v. 68, № 11S, p. 281.

**Kamiya Y., Lang A.R.** On the structure of coated diamonds // *Philos. Mag.*, 1965, v. 11, p. 347—356.

**Khokhryakov A.F., Palyanov Yu.N.** Revealing of dislocations in diamond crystals by the selective etching method // *J. Cryst. Growth*, 2006, v. 293, p. 469—474.

**Klein-BenDavid O., Izraeli E.S., Hauri E., Navon O.** Fluid inclusions in diamonds from the Diavik mine, Canada and the 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.

**Klein-BenDavid O., Pearson G.D., Nowell G.M., Ottley C., McNeill J.C.R., Cartigny P.** Mixed fluid sources involved in diamond growth constrained by Sr—Nd—Pb—C—N isotopes and trace elements // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2010, v. 289, p. 123—133.

**Lang A.R.** Glimpses into the growth history of natural diamonds // *J. Cryst. Growth*, 1974, v. 24/25, p. 108—115.

**Lang A.R.** Internal structure // *The properties of diamond* / Ed. J.E. Field. New York, Academic Press, 1979, p. 425—469.

- Lang A.R., Walmsley J.C.** Apatite inclusions in natural diamond coat // *Phys. Chem. Miner.*, 1983, v. 9, p. 6—8.
- 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.
- McDonough W.F., Sun S.-S.** The composition of the earth // *Chem. Geol.*, 1995, v. 120, p. 223—253.
- Meyer H.O.A.** Inclusions in diamond // *Mantle xenoliths* / Ed. P.H. Nixon. New York, Wiley, 1987, p. 501—522.
- Navon O.** High internal pressures in diamond fluid inclusions determined by infrared-absorption // *Nature*, 1991, v. 353, № 6346, p. 746—748.
- Navon O.** Formation of diamonds in the earth's mantle // *Proceedings of the 7th International Kimberlite Conference*. Red Roof Designs, Cape Town, 1999, p. 584—604.
- Navon O., Hutcheon I.D., Rossman G.R., Wasserburg G.J.** Mantle-derived fluids in diamond micro-inclusions // *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.
- Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.N., Khohryakov A.F., Kupriyanov I.N., Sokol A.G.** Effect of nitrogen impurity on diamond crystal growth processes // *Cryst. Growth and Design*, 2010, v. 10, p. 3169—3175.
- Rege S., Griffin W.L., Pearson N.J., Araujo D., Zedgenizov D., O'Reilly S.Y.** Trace-element patterns of fibrous and monocrystalline diamonds: insights into mantle fluids // *Lithos*, 2010, v. 118, p. 313—337.
- Rudnick R.L., Gao S.** Composition of the continental crust // *Treatise on geochemistry* / Eds. H.D. Holland, K.K. Turekian. Oxford, Elsevier-Pergamon, 2003, v. 3, p. 1—64.
- 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.
- Schrauder M., Koeberl C., Navon O.** Trace element analyses of fluid-bearing diamonds from Jwaneng, Botswana // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, v. 60, p. 4711—4724.
- Shimizu N., Sobolev N.V.** Young peridotitic diamonds from the Mir kimberlite pipe // *Nature*, 1995, v. 375, p. 394—397.
- Shiryaev A.A., Grambole D., Rivera A., Herrmann F.** On the interaction of molecular hydrogen with diamonds: an experimental study using nuclear probes and thermal desorption // *Diamond and Related Materials*, 2007, v. 15, p. 1479—1485.
- Sobolev N.V., Fursenko B.A., Goryainov S.V., Shu J.F., Hemley R.J., Mao H.K., Boyd F.R.** Fossilized high-pressure from the Earth's deep interior — the coesite-in-diamond barometer // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2000, v. 97, № 22, p. 11875—11879.
- Sunagawa I.** Growth and morphology of diamond crystals under stable and metastable conditions // *J. Cryst. Growth*, 1990, v. 99, p. 1156—1161.
- Thibault Y., Edgar A.D., Lloyd F.E.** Experimental investigation of melts from a carbonated phlogopite lherzolite: implications for metasomatism in the continental lithospheric mantle // *Amer. Miner.*, 1992, v. 77, p. 784—794.
- Tomlinson E., De Schrijver I., De Corte K., Jones A.P., Moens L., Vanhaecke F.** Trace element compositions of submicroscopic inclusions in coated diamond: a tool for understanding diamond petrogenesis // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2005, v. 69, № 19, p. 4719—4732.
- Tomlinson E., Jones A.P., Harris J.W.** Co-existing fluid and silicate inclusions in mantle diamond // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006, v. 250, p. 581—595.
- Wallace M.E., Green D.H.** An experimental determination of primary carbonatite magma composition // *Nature*, 1988, v. 335, p. 343—346.
- Walmsley J.C., Lang A.R.** Oriented biotite inclusions in diamond coat // *Miner. Mag.*, 1992a, v. 56, p. 108—111.
- Walmsley J.C., Lang A.R.** On sub-micrometre inclusions in diamond coat: crystallography and composition of ankerites and related rhombohedral carbonates // *Miner. Mag.*, 1992b, v. 56, p. 533—543.
- Wang W., Moses T.M., Shigley J.E.** Physical and chemical features of a large coated natural diamond crystal // *Diamond and Related Materials*, 2003, v. 12, p. 330—335.
- 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.

**Woods G.S.** Platelets and the infrared absorption of type Ia diamonds // Proc. Royal Soc. London, 1986, v. A407, p. 219—238.

**Woods G.S., Collins A.T.** Infrared absorption spectra of hydrogen complex in type I diamonds // J. Phys. Chem. Solids, 1983, v. 44, p. 471—475.

**Woolley A.R., Kempe D.R.C.** Carbonatites: nomenclature, average chemical compositions and element distributions // Carbonatites — genesis and evolution / Ed. K. Bell. Unwin Hyman, 1989, p. 1—14.

**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.

**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., Brey G.P.** Phase relations of carbonate-bearing eclogite assemblages from 2.5 to 5.5 GPa: implications for petrogenesis of carbonatites // Contr. Miner. Petrol., 2004, v. 146, p. 606—619.

**Yelissev A.P., Pokhilenko N.P., Steeds J.W., Zedgenizov D.A., Afanasiev V.P.** Features of coated diamonds from the Snap Lake/King Lake kimberlite dyke, Slave craton, Canada, as revealed by optical topography // Lithos, 2004, v. 77, p. 83—97.

**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.

*Рекомендована к печати 21 июня 2012 г.  
Н.В. Соболевым*

*Поступила в редакцию  
2 марта 2012 г.*