## НОВЫЕ ДАННЫЕ О СОСТАВЕ СРЕДЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗОВ В МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОДАХ КОКЧЕТАВСКОГО МАССИВА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ

## Е.С. Ситникова<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. Коптюга, 3, Россия <sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

Приводятся результаты исследования представительной выборки микроалмазов из известково-силикатных, гранат-пироксен-кварцевых пород и гнейсов, отобранных в разрезе, вскрытом штольней на месторождении Кумды-Коль (Северный Казахстан). Кристаллы алмазов известково-силикатных, гранатпироксен-кварцевых пород и гнейсов впервые изучены методом ИК-Фурье спектроскопии. Установлены широкие вариации количества примеси азота (от 300 до 3000 г/т) и степени его агрегации (от 14 до 75 %), при этом отсутствует корреляция степени агрегации и содержания азота. Предположено, что наблюдаемые вариации обусловлены неравномерным распределением азота в объеме кристаллов и особенностями их внутреннего строения.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в большинстве типов алмазоносных пород алмазы кристаллизовались из флюида/расплава промежуточного состава между водно-карбонатным и водносиликатным конечными членами. Результаты исследования алмазов методом ИК-Фурье спектроскопии частично не согласуются с имеющимися в литературе данными по единичным нанометровым включениям в алмазах, что, вероятно, связано с эволюцией флюида/расплава в ходе кристаллизации алмазов.

Алмаз, примесь азота, микровключения, морфология, Кокчетав, Северный Казахстан.

## NEW FTIR SPECTROSCOPY DATA ON THE COMPOSITION OF THE MEDIUM OF DIAMOND CRYSTALLIZATION IN METAMORPHIC ROCKS OF THE KOKCHETAV MASSIF

#### E.S. Sitnikova and V.S. Shatsky

A representative sample of microdiamonds in calc-silicate and garnet-pyroxene-quartz rocks and gneisses from the cross section of an adit driven at the Kumdy-Kol' deposit (northern Kazakhstan) has been analyzed. Microdiamonds from these rocks were studied by Fourier-transform infrared spectroscopy for the first time. It has been established that nitrogen impurity content (300—3000 ppm) and nitrogen aggregation degree (14—75%) vary widely and do not correlate with each other. The variation is probably due to the uneven distribution of nitrogen in crystals and to their specific internal structures.

The results of the study show that in most diamondiferous rocks, diamonds crystallized from a fluid/melt of composition varying between aqueous-carbonate and aqueous-silicate end-members. Spectroscopy studies partly disagree with literature data on individual nanoinclusions in diamonds. The cause of this discrepancy may be the evolution of the fluid/melt during diamond crystallization.

Diamond, nitrogen impurity, microinclusions, morphology, Kokchetav, Northern Kazakhstan

### введение

Первые прямые свидетельства участия флюидной фазы в образовании алмазов в породах месторождения Кумды-Коль были получены с применением метода ИК-Фурье спектроскопии [De Corte et al., 1998]. В кристаллах алмазов из гранат-пироксеновых пород установлено наличие примеси азота, микровключений воды и карбонатов. В то же время исследовать алмазы из других типов пород месторождения вышеуказанным методом не представлялось возможным ввиду их малого размера.

С применением метода аналитической просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изучены единичные кристаллы алмазов из гранат-пироксен-кварцевых, известково-силикатных пород и гнейсов [Dobrzhinetskaya et al., 2003, 2005, 2006; Hwang et al., 2005, 2006]. Различие состава микровключений в алмазах из разных пород позволило сделать вывод, что состав алмазообразующего флюида/расплава буферировался вмещающими породами [Hwang et al., 2006].

Проведенное систематическое опробование разреза (120 м) пород, вскрытых разведочной штольней месторождения Кумды-Коль [Sobolev et al., 2003], дало возможность впервые обнаружить образцы известково-силикатных, гранат-пироксен-кварцевых пород и гнейсов, размер кристаллов алмазов в которых превышает 40 мкм. Это дало возможность исследовать представительную выборку последних методом ИК-Фурье спектроскопии.

#### © Е.С. Ситникова, В.С. Шацкий, 2009

### ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ

Месторождение метаморфогенных алмазов Кумды-Коль находится на территории Северного Казахстана в пределах структур западного блока (ультравысоких давлений) «мегамеланжевого пояса» Кокчетавского массива [Dobretsov, Shatsky, 2004]. Оно представляет собой пачку метаосадочных пород, среди которых встречаются будины или линзы эклогитов, окруженной лейкократовыми гранитами и мигматитами [Добрецов и др., 2006]. В структурном плане месторождение — это ромбовидный горст, его породы характеризуются моноклинальным залеганием северо-восточного простирания, юго-восточным падением с углом 60—80°, представляя собой осевую часть изоклинальной складки с северо-восточным простиранием [Добрецов и др., 1998; Sobolev et al., 2003].

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На первом этапе наличие алмаза в образцах определялось с помощью методов оптической микроскопии на поляризационном микроскопе Zeiss Axiolab. Кристаллы микроалмаза установлены в известково-силикатных, гранат-пироксен-кварцевых породах и гнейсах в форме включений в зернах гранатов, циркона и пироксена, а также зафиксирована его сохранность в продуктах замещения минералов.

Известково-силикатные неравномерно-зернистые породы характеризуются размером зерен от 50 мкм до 5—10 мм, порфиробластовой структурой, полосчатой текстурой, сложены они карбонатом (50—60 %), пироксеном (5—15 %), гранатом (15—5 %), слюдой (5—15 %).

Гнейсы темно-серого, серого и коричневого цветов сформированы кварцем (20—30 %), калиевым полевым шпатом (5—10 %), плагиоклазом (5—10 %), слюдой (биотит + мусковит + фенгит, 10—15 %), гранатом (5—15 %). Текстуры гнейсов полосчатые, структуры лепидогранобластовые. Размер зерен варьирует от 500 мкм до 1—3 мм.

Гранат-пироксен-кварцевые породы характеризуются массивной текстурой и гранобластовой структурой. Они состоят из граната (45 %), пироксена (45 %), кварца (10 %). Более детальное описание пород дано в работах В.С. Шацкого с соавторами [Shatsky et al., 1995, Шацкий и др., 2006].

Кристаллы алмазов и графит были выделены из пород методом термохимического разложения. Морфология микроалмазов изучена на сканирующем электронном микроскопе LEO1430VP в ИГМ СО РАН (г. Новосибирск).

Исследования с применением метода ИК-Фурье спектроскопии проводились на спектрометре Bruker VERTEX 70, оснащенном ИК-микроскопом HYPERION 2000. Регистрация спектров кристаллов проводилась в диапазоне 400—5000 см<sup>-1</sup> с разрешением 2 см<sup>-1</sup>, количество сканов 28—32, размер диафрагмы 50 мкм. В качестве подложки использовался КВг, материал прозрачный в ИК-диапазоне излучения. ИК-спектры отражают интегральные характеристики монокристаллов в целом. Для 227 кристаллов получены ИК-спектры, качество которых позволило оценить содержания примеси азота, степень его агрегации, а также наличие микровключений, активных в ИК-диапазоне. Величина погрешности при расчете содержания примеси азота составляет от 2 до 10 отн.%, а степени агрегирования — от 4 до 20 отн.%.

Спектры были обработаны с помощью программного пакета Origin 7.0 (коррекция спектров по методу базовой линии) и Microsoft Office Excel (нормировка). Для нормировки использовали коэффициент 12.8 см<sup>-1</sup> на участке спектра поглощения 2030 см<sup>-1</sup> [Клюев, 1971]. Содержание азота и степень его агрегации определялась путем разложения на эталоны участка ИК-спектра от 1000 до 1400 см<sup>-1</sup> с применением линейной регрессии (422 точки). Для расчета содержания азота использовались коэффициенты поглощения для С-центров (1130 см<sup>-1</sup>) ~25 г/т · см<sup>-1</sup> и для А-центров (1282 см<sup>-1</sup>) ~16.5 г/т · см<sup>-1</sup> [Кіflawi et al., 1994; Воуd et al., 1994]. Метод разложения на эталоны позволяет исключить завышение содержания примеси азота за счет наложения линий на 1090 и 1130 см<sup>-1</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Кристаллы алмазов из гранат-пироксен-кварцевых, известково-силикатных пород и гнейсов имеют желтый цвет. Следует отметить, что ранее в известково-силикатных породах наблюдались только бесцветные кристаллы алмазов [Sobolev, Shatsky, 1990; De Corte et al., 1998].

Результаты исследования 300 кристаллов (100 из известково-силикатных, 50 из гранат-пироксенкварцевых пород, 150 из гнейсов), подтвердили ранее установленное различие морфологии алмазов из пород разных типов [Шацкий и др., 1998].

Кристаллы из гранат-пироксен-кварцевых пород представлены «кубоидами», их размер достигает 100 мкм (рис. 1, *д*, *e*).

Среди кристаллов из известково-силикатных пород преобладающим морфологическим типом алмазов являются «кубоиды» со сложной морфологией поверхности, для них не характерно наличие плоских, гладких граней куба (см. рис. 1, *a*, *б*). Кубоиды имеют наиболее крупные размеры (50—80 мкм). Еди-



Рис. 1. Морфология кристаллов алмаза из известково-силикатных и гранат-пироксен-кварцевых пород, изображение в обратных рассеянных электронах.

*а* — кубоид с притупляющими вершину куба октаэдрическими гранями и псевдоромбододекаэдрической поверхностью; *б* — кубоид, *в*, *г* — сростки кристаллов, *д*, *е* — кубоиды из гранат-пироксен-кварцевой породы.

ничные кубооктаэдрические кристаллы из известково-силикатных пород характеризуются меньшей степенью развития грани октаэдра по сравнению с поверхностью куба (см. рис. 1, *a*). Поверхность кубоида таких кристаллов искривлена, в то время как грань октаэдра плоская.

В известково-силикатных породах часто наблюдаются сростки. Количество кристаллов алмазов в агрегатах различно, они могут быть сложены как несколькими кристаллами, так и десятком. Размер кристаллов в сростках варьирует от 6 до 30 мкм. Кристаллы могут быть представлены кубоидами или кубооктаэдрами (см. рис. 1, *в*, *г*).

Морфология алмазов из гнейсов более разнообразна. Выделяются следующие типы кристаллов — кубоиды, кубооктаэдры и октаэдры, также установлены сростки (рис. 2, *б*), их размер варьирует от 5 до 150 мкм. Кристаллы наиболее крупного класса представлены кубоидами с несингулярными гранями (см. рис. 2, *a*). Размер кубооктаэдров не превышает 100 мкм, для них характерно наличие притупляющих вершины кубоида граней октаэдра {111} (см. рис. 2, *в*, *г*). Помимо граней октаэдра на некоторых кристаллах кубооктаэдрического габитуса присутствуют псевдоромбододекаэдрические поверхности, образованные эшелоном ребер мелких октаэдрических граней [Шацкий и др., 1998]. Октаэдрические кристаллы характеризуются плоскими гладкими гранями {111}, размер кристаллов варьирует от 50 до 80 мкм (см.

№ об- разца	Тип породы	Размер кристал- ла, мкм	Кол-во крис- таллов	N <sub>A</sub> , г/т		N <sub>C</sub> , г/т		N <sub>общ</sub> , г/т		Степень агрегации, %	
				max	min	max	min	max	min	max	min
45-71	Гранат-пироксен- кварцевая	50—150	50	1400	400	1600	200	2700	450	60	40
45-71.5	Гнейс	50—150	90	1900	300	2000	300	2900	300	75	14
45-74	»	40—80	10	1200	300	2500	200	3000	300	40	25
45-78	Известково-сили- катная порода	40—90	70	1400	200	1700	300	2500	750	50	14
45-99	Гнейс	40—80	7	1200	300	2500	300	3000	500	40	25

Результаты исследования примесного состава алмазов из пород разреза с применением ИК-спектроскопии



Рис. 2. Морфология кристаллов алмаза из гнейсов, изображение в обратных рассеянных электронах.

*а* — кубоид, *б* — сросток кубооктаэдров, *в*, *г* — кубооктаэдры, *д* — октаэдр, *е* — октаэдрический кристалл со слаборазвитой оболочкой.





рис. 2, *д*, *e*). Ранее наличие кристаллов октаздрического габитуса было установлено только на участке Барчи (Северный Казахстан) в цоизитовых гнейсах и метасоматитах [Щацкий и др., 1998; Dobrzhinets-kaya et al., 2001; Korsakov et al., 2002].

С применением метода ИК-Фурье спектроскопии исследованы 227 кристаллов алмазов (107 из гнейсов (образцы 45-71.5, 45-74, 45-99), 70 из известково-силикатной (обр. 45-78) и 50 из гранат-пироксен-кварцевой (обр. 45-71) пород). Все изученные кристаллы — кубоиды, так как этот морфологический тип характеризуется наибольшими размерами от 60 до 150 мкм.

## Рис. 4. ИК-спектр поглощения кристалла алмаза из известково-силикатной породы (обр. 45-78, кристалл № 14).

Результаты ИК-Фурье спектроскопического исследования кристаллов алмазов показали, что азот в них присутствует в форме одиночных атомов Сцентров (1130 см<sup>-1</sup>) и в виде А-центров (1282 см<sup>-1</sup>), состоящих из двух атомов азота в соседних позициях кристаллической решетки [Соболев, Лисойван, 1972]. Содержание примеси азота в алмазах из одного образца варьирует в известково-силикатных породах от 750 до 2500 г/т, в гнейсах — от 300 до 3000 г/т и от 450 до 2700 г/т в гранат-пироксен-кварцевых породах (таблица).



Среди кристаллов из различных типов пород содержание примеси азота колеблется в этих же пределах. Корреляция между размером кристаллов, содержанием примеси азота, степенью его агрегации и типом породы отсутствует (рис. 3).

Помимо полос поглощения, обусловленных примесью азота, в ИК-спектрах алмазов из известковосиликатных пород присутствуют полосы поглощения: 1090, 1430, 1650, 3420, 3107 см<sup>-1</sup>. Поглощение на 3420 см<sup>-1</sup> (основная валентная полоса) и 1650 см<sup>-1</sup> (деформационная) свидетельствует о присутствии в алмазах микровключений воды (рис. 4) [Navon et al., 1988]. В ИК-спектрах некоторых кристаллов отмечено смещение полосы с 1650 до положения 1630 см<sup>-1</sup>. Согласно О. Навону [Navon, 1991], эффект смещения полос поглощения связан с внутренним давлением во включениях. Поглощение на 1430 см<sup>-1</sup> вызвано наличием микровключений карбонатных минералов [Navon et al., 1988], а на 1090 см<sup>-1</sup> — силикатами [Tomlinson et al., 2006]. Для более точной диагностики состава карбонатов во включениях используются полосы поглощения в интервале 860—890 см<sup>-1</sup> [Navon et al., 1988]. Качество спектров, обусловленное





Рис. 6. ИК-спектры кристаллов алмаза из гранат-пироксен-кварцевой породы (обр. 45-71). *а* — кристалл № 28, *б* — № 13.

малым размером алмазов, не позволило нам диагностировать состав карбонатов [Woods, Collins, 1983; Navon et al., 1988].

Поглощение на 3107 см<sup>-1</sup>, интенсивность которого варьирует от 2 до 10 см<sup>-1</sup>, свидетельствует о примеси водорода [Woods, Collins, 1983; Evans, 1992]. Структура дефектного центра до сих пор точно не установлена. Водород в алмазе может присутствовать либо в форме этиленовых групп (–CH=CH–) [Соболев и др., 1966], либо винилиденовых (>C=CH<sub>2</sub>), адсорбированных на поверхности микровключений [Davies et al., 1984].

В большинстве спектров алмазов из гнейсов присутствуют линии поглощения, вызванные только примесью азота (рис. 5, *в*). Линия 3107 см<sup>-1</sup> проявлена в спектрах, не содержащих линии 1650 и 3420 см<sup>-1</sup>, интенсивность поглощения составляет 2—5 см<sup>-1</sup>. Линии поглощения, обусловленные наличием карбонатов (1430 см<sup>-1</sup>), силикатов (1090 см<sup>-1</sup>) и воды (1650 и 3420 см<sup>-1</sup>), присутствуют в спектрах небольшого количества кристаллов и обладают меньшей интенсивностью поглощения, чем в спектрах алмазов из известково-силикатных пород (см. рис. 5, *a*, *б*).

У спектров алмазов из гранат-пироксен-кварцевых пород присутствуют полосы поглощения, обусловленные примесью азота (А- и С-центры) и водорода. Величина пика (3107 см<sup>-1</sup>) выше, чем у алмазов из известково-силикатных пород, и изменяется от 5 до 20 см<sup>-1</sup> (рис. 6, *a*) [Woods, Collins, 1983]. Единичные кристаллы алмаза из гранат-пироксен-кварцевых пород характеризуются наличием пар полос поглощения на 1620—1650 и 1560—1520 см<sup>-1</sup>, природа которых пока окончательно не выяснена (см. рис. 6, *б*) [Woods, Collins, 1983; Navon et al., 1988].

Полосы поглощения, вызванные наличием микровключений воды, карбонатов и силикатов, в спектрах алмазов из гнейсов и известково-силикатных пород позволили определить соотношение этих компо-



озволили определить соотношение этих компонентов. Относительные содержания последних оценивались по максимальной интенсивности основных полос поглощения: 3420 см<sup>-1</sup> (вода), 1090 см<sup>-1</sup> (силикаты), 1430 см<sup>-1</sup> (карбонаты). Коэффициенты преобразования для силикатов (107 г/т · см<sup>-1</sup>), для воды (64.1 г/т · см<sup>-1</sup>) и (213.7 г/т · см<sup>-1</sup>) для карбонатов [Navon et al., 1988].

Величина  $H_2O/(H_2O + (CO_3)^{2-})$  для алмазов из известково-силикатных пород варьирует от 15 до 70 %, для алмазов из гнейсов от 16

Рис. 7. Состав микровключений в кристаллах микроалмаза из известково-силикатных пород и гнейсов по результатам ИК-спектроскопии.

*1*— гнейс, *2*— известково-силикатная порода.

до 60 %, что указывает на различные соотношения воды и карбонатов в микровключениях алмазов (рис. 7). Установленные вариации могут отражать изменения состава среды кристаллизации в различных типах пород на месторождении Кумды-Коль.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследования микроалмазов из известково-силикатных пород, а также полученные ранее данные позволяют предполагать наличие в них водно-карбонатно-силикатных включений флюидов/ расплавов [De Corte et al., 1998]. Значительные различия отмечены при изучении алмазов из гнейсов методами ИК-Фурье спектроскопии и аналитической просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [Hwang et al., 2006]. Согласно данным ПЭМ, в микроалмазах из гнейсов присутствуют включения силикатного расплава. Полученные нами результаты с применением ИК-спектроскопии свидетельствуют о наличии воды, силикатов и карбонатов в алмазах не только из известково-силикатных пород, но также и из гнейсов.

Возможной причиной отмеченных выше несоответствий может быть разный размер и морфология кристаллов. С помощью метода ПЭМ анализировались кристаллы алмазов кубооктаэдрического габитуса размером от 3 до 20 мкм из гнейсов и не более 30 мкм из известково-силикатных пород [Hwang et al., 2006]. Нами изучались кубоиды, их размер превышал 40 мкм.

Логично допускать, что водно-карбонатно-силикатный флюид/расплав, из которого кристаллизовались алмазы в известково-силикатных породах, эволюционировал в сторону существенно водного флюида, обогащенного калием, о чем свидетельствуют данные исследования наноразмерных включений методом ПЭМ [Hwang et al., 2005; Dobrzhinetskaya et al., 2005].

Значительно сложней объяснить несоответствия, отмеченные для алмазов из гнейсов. Приводимые составы включений, определенные методами ПЭМ, практически не содержат кальция [Hwang et al., 2006]. Такой расплав вряд ли мог эволюционировать в сторону водно-карбонатного. Принимая во внимание значительные вариации гнейсов по минеральному и химическому составам [Shatsky et al., 1995], мы вправе допускать различия состава среды кристаллизации алмазов в образцах, отобранных в разных частях разреза. Отсутствие микровключений в алмазах из гранат-пироксен-кварцевых пород подтверждает такое предположение.

Вероятно, в породе присутствуют кристаллы разных генераций, а включения в них отражают эволюцию состава среды кристаллизации.

Требуют объяснения установленные широкие вариации содержания азота и степени его агрегации в алмазах из одного образца, а также отсутствие корреляции между этими величинами.

Результаты анализа микроалмазов рентгеновскими методами, методом рамановской спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии с катодолюминесценцией свидетельствуют о зональном строении кристаллов [Шацкий и др., 1998; Ishida et al., 2003; Iancu et al., 2008]. По данным изучения микроалмазов методом рентгеновской топографии, у кубоидов из гранат-пироксеновых пород выделяется ядро и волокнистая оболочка [Шацкий и др., 1998]. Алмазы из известково-силикатных пород, согласно исследованиям методом Лауэ, состоят из монокристаллического ядра и наросших мелких кристаллов, имеющих отличную от ядра ориентацию [Ishida et al., 2003].



# Рис. 8. Предположительная схема взаимосвязи объемных соотношений зон различного строения в кристалле алмаза и интегральных ИК-характеристик кристаллов алмаза.

I — зона волокнистого строения с высоким содержанием и степенью агрегации азота, 2 — зона с низкой плотностью дислокаций, низким содержанием и степенью агрегации азота, 3 — границы зон различного строения, 4 — степень агрегации азота в зоне, 5 — экспериментально полученная интегральная степень агрегации азота всего кристалла.

Данные о зональном строении кристаллов, вероятно, отражают двухстадийный рост, обусловленный изменением величины пересыщения по углероду в среде кристаллизации [Шацкий и др., 1998].

По мнению П. Картиньи с соавторами, содержание азота в алмазе определяется скоростью роста и достигает максимальных значений при быстром росте, характерном для кубоидов, имеющих волокнистое строение [Cartigny et al., 2001]. По данным Х. Канды и С. Ямаоки, различная степень агрегации азота может быть следствием разной плотности дислокаций в центральных и периферических частях кристаллов [Kanda, Yamaoka, 1993]. Принимая это во внимание, мы можем предполагать разное содержание азота и степень его агрегации в центральной части кристаллов микроалмазов и волокнистой оболочке кристаллов. О вариациях содержаний азота в отдельных кристаллах микроалмазов свидетельствуют также данные исследования методом электронного парамагнитного резонанса [Nadolinny et al., 2006]. Следствием разных соотношений объемов центральной части и оболочки могут быть наблюдаемые изменения концентрации и степени агрегации азота в кристаллах из одного образца (рис. 8).

## выводы

Результаты исследований свидетельствуют о том, что в большинстве типов алмазоносных пород алмазы кристаллизовались из флюида/расплава промежуточного состава между водно-карбонатным и водно-силикатным конечными членами. Имеющиеся несоответствия данных о составе среды кристаллизации алмазов, полученных с применением методов аналитической просвечивающей электронной микроскопии и ИК-Фурье спектроскопии, могут быть объяснены эволюцией флюида/расплава в ходе кристаллизации алмазов. Отсутствие включений активных в ИК-области в алмазах из гранат-пироксен-кварцевых пород может определяться условиями роста этих алмазов либо отличием состава среды кристаллизации. Установленные вариации содержания примеси азота и степени агрегации среди алмазов из одного образца мы связываем с зональным строением кристаллов.

Авторы выражают благодарность О.А. Козьменко за помощь в выделении кристаллов алмазов методом термохимического разложения, И.Н. Куприянову за содействие в исследовании алмазов с применением метода ИК-спектроскопии и С.В. Летову за изучение морфологии кристаллов методом сканирующей электронной микроскопии. Замечания и конструктивные предложения, высказанные анонимными рецензентами, позволили авторам значительно улучшить статью.

#### ЛИТЕРАТУРА

Добрецов Н.Л., Тениссен К., Смирнова Л.В. Структурная и геодинамическая эволюция алмазсодержащих метаморфических пород Кокчетавского массива (Казахстан) // Геология и геофизика, 1998, т. 39 (12), с. 1645—1666.

Добрецов Н.Л., Буслов М.М., Жимулев Ф.И., Травин А.В., Заячковский А.А. Венд-раннеордовикская геодинамическая эволюция и модель эксгумации пород сверхвысоких и высоких давлений Кокчетавской субдукционно-коллизионной зоны (Северный Казахстан) // Геология и геофизика, 2006, т. 47 (4), с. 428—444.

Клюев Ю.А. Интенсивность полос в ИК-спектре поглощения природных алмазов // Алмазы, 1971, № 6, с. 9—12.

Соболев Е.В., Лисойван В.И. О природе свойств алмазов промежуточного типа // Докл. АН СССР, 1972, т. 204, № 1, с. 88—90.

Соболев Е.В., Ленская С.В., Лисойван В.И., Самсоненко Н.Б., Соболев В.С. Некоторые физические свойства алмазов из якутского эклогита // Докл. АН СССР, 1966, т. 168, № 5, с. 1151—1153.

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.

Шацкий В.С., Рагозин А.Л., Соболев Н.В. Некоторые аспекты метаморфической эволюции ультравысокобарических известково-силикатных пород Кокчетавского массива // Геология и геофизика, 2006, т. 47 (1), с. 105—118.

**Boyd S.R., Kiflawi I., Woods G.S.** The relationship between infrared absorption and the A defect concentration in diamond // Philos. Mag., 1994, v. 69, p. 1149–1153.

**Cartigny P., De Corte K., Shatsky V.S., Ader M., De Paepe P., Sobolev N.V., Javoy M.** The origin and formation of metamorphic microdiamonds from the Kokchetav Massif, Kazakhstan: a nitrogen and carbon isotopic study // Chem. Geol., 2001, v. 176, p. 265—281.

**Davies G., Collins A.T., Spear P.** Sharp infra-red absorption lines in diamond // Solid State Communications, 1984, v. 49, p. 433–436.

**De Corte K., Cartigny P., Shatsky V.S., Javoy M., Sobolev N.V.** Evidence of inclusions in metamorphic microdiamonds from the Kokchetav massif, Northern Kazakhstan // Geochim. Cosmochim. Acta, 1998, v. 62, p. 3765—3773.

**Dobretsov N.L., Shatsky V.S.** Exhumation of the high-pressure rocks of the Kokchetav massif: facts and models // Lithos, 2004, v. 78, p. 307—318.

**Dobrzhinetskaya L.F., Green II H.W., Mitchell T.E., Dickerson R.M.** Metamorphic diamonds: mechanism of growth and inclusion of oxides // Geology, 2001, v. 29, p. 263—266.

**Dobrzhinetskaya L.F., Green II H.W., Bozhilov R.N., Mitchell T.E., Dickerson R.M.** Crystallization environment of Kazakhstan microdiamond: evidence from nanometric inclusions and mineral associations // J. Metamorph. Geol., 2003, v. 21, p. 425–437.

**Dobrzhinetskaya L.F., Wirth R., Green II H.W.** Direct observation and analysis of a trapped COH fluid growth medium in metamorphic diamond // Terra Nova, 2005, v. 17, p. 472—477.

**Dobrzhinetskaya L.F., Wirth R., Green II H.W.** Nanometric inclusions of carbonates in Kokchetav diamonds from Kazakhstan: a new constraint for the depth of metamorphic diamond crystallization // Earth Planet. Sci. Lett., 2006, v. 243, p. 85–93.

**Evans T.** Aggregation of nitrogen in diamond // The properties of natural and syntetic diamond / Ed. J. Field. London, Academic Press, 1992, p. 259—290.

**Finnie K.S., Fisher D., Griffin W.L., Harris J.W., Sobolev N.V.** Nitrogen aggregation in metamorphic diamonds from Kazakhstan // Geochim. Cosmochim. Acta, 1994, v. 58, № 23, p. 5173—5177.

Hwang S.L., Shen P., Chu H.T., Yui T.F., Liou J.G., Sobolev N.V., Shatsky V.S. Crust-derived potassic fluid in metamorphic microdiamond // Earth Planet. Sci. Lett., 2005, v. 231, p. 295–306.

**Hwang S.L., Chu H.T., Yui T.F., Shen P., Schertl H.P., Liou J.G., Sobolev N.V.** Nanometer-size P/K-rich silica glass (former melt) inclusions in microdiamond from the gneisses of Kokchetav and Erzgebirge massif: diversified characteristics of the formation media of metamorphic microdiamond in UHP rocks due to host-rock buffering // Earth Planet. Sci. Lett., 2006, v. 243, p. 94—106.

Iancu O.G., Cossio R., Korsakov A.V., Compagnoni R., Popa C. Cathodoluminescence spectra of diamonds in UHP rocks from the Kokchetav Massif, Kazakhstan // J. Luminescence, 2008, v. 128, p. 1684—1688.

Ishida H., Ogasawara Y., Ohsumi K., Saito A. Two stage growth of microdiamond in UHP dolomite marble from Kokchetav Massif, Kazakhstan // J. Metamorph. Geol., 2003, v. 21, p. 515—522.

Kanda H., Yamaoka S. Inhomogeneous distribution of nitrogen impurities in (111) growth sectors of high pressure synthetic diamond // Diamond and Related Materials, 1993, v. 2, p. 1420—1423.

**Kiflawi I., Mayer A.E., Spear P.M., van Wyk J.A., Woods G.S.** Infrared absorption by the single nitrogen and A defect centres an diamond // Philos. Mag., 1994, v. 69, p. 1141–1147.

Korsakov A.V., Shatsky V.S., Sobolev N.V., Zayachokavsky A.A. Garnet-biotite-clinozoisite gneiss: a new type of diamondiferous metamorphic rock from the Kokchetav Massif // Eur. J. Miner., 2002, v. 14, p. 915–928.

Nadolinny V.A., Shatsky V.S., Kozmenko O.A., Stepanov A.S., Pal'yanov Y.N., Kupriyanov I.N. Study of local concentration of single substitutional nitrogen atoms in microdiamonds from the Kokchetav massif // Eur. J. Miner., 2006, v. 18, p. 739—743.

Navon O. Infrared determination of high internal pressure in diamond fluid inclusions // Nature, 1991, v. 353, p. 746—748.

Navon O., Hutcheon I.D., Rossman G.R., Wasserburg G.J. Mantle-derived fluids in diamond microinclusions // Nature, 1988, v. 335, p. 746—789.

Shatsky V.S., Sobolev N.V., Vavilov M.A. Diamond-bearing metamorphic rocks of the Kokchetav Massif (Northern Kazakhstan) // Ultrahigh pressure metamorphism / Eds. R.G. Coleman, X. Wang. Cambridge, Cambridge University Press, 1995, p. 427–455.

Sobolev N.V., Shatsky V.S. Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks // Nature, 1990, v. 343, p. 742—746.

Sobolev N.V., Shatsky V.S., Liou J.G., Zhand R.Y., Hwang S.L., Shen P., Chu H.T., Yui T.F., Zayachkovsky A.A., Kasymov M.A. US-Russian civilian research and development fund project: an origin of microdiamonds in metamorphic rocks of the Kokchetav massif, Northern Kazakhstan // Episodes, 2003, v. 26,  $N_{0}$  4, p. 290—294.

**Tomlinson E.L., 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.

**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.