

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО СОСТАВА НАНОРАЗМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОФЛЮИДНЫХ
ВКЛЮЧЕНИЙ В АЛЛЮВИАЛЬНЫХ АЛМАЗАХ СЕВЕРО-ВОСТОКА
СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

А.М. Логвинова, Р. Вирт*, А.А. Томиленко, В.П. Афанасьев, Н.В. Соболев

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

* GFZ German Research Centre for Geosciences, Chemistry and Physics of Earth Materials,
Telegrafenberg, C-120, D-14473, Potsdam, Germany

Фазовый состав наноразмерных кристаллофлюидных включений в двух типах алмазов неизвестного генезиса из россыпей северо-востока Сибирской платформы (Эбеляхский алмазоносный район) впервые исследован методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ), включающим электронную дифракцию, аналитическую электронную микроскопию (АЕМ), электронную спектроскопию потерь электронов (EELS), и методом хроматографии. К первому типу отнесены прозрачные додекаэдронды; ко второму, широко распространенному в этом регионе типу, — темные округлые кристаллы, относящиеся к V разновидности, согласно минералогической классификации Ю.Л. Орлова. Изотопными и ИК-Фурье спектроскопическими исследованиями показано, что алмазы последнего типа отличаются резко облегченным изотопным составом углерода ($\delta^{13}\text{C}_{\text{среднее}} = -22.4\%$) и значительными концентрациями примеси азота (1100—1800 ppm). Азот находится в основном в агрегированной форме. Показано, что все включения, по размеру не превышающие 400 нм, представляют собой полифазные образования, состоящие из твердых (силикатных, оксидных, карбонатных, солевых) и флюидной фаз. В алмазах первого типа установлены высоко-Mg карбонатитовые наноразмерные включения размером до 100 нм, состоящие из магнезита, доломита, Fe-шпинели и клиногумита. Флюидная фаза содержала высокие концентрации К, Cl, O. Их состав близок к близкосолидным расплавам насыщенных карбонатизированных перидотитов и, таким образом, они могли образоваться в результате либо кристаллизации материнского расплава, либо в результате закалки и раскристаллизации глубинного карбонатно-силикатного расплава. В алмазах II типа зафиксированы низко-Mg карбонатитовые полифазные наноразмерные включения, состоящие из Ba, Sr- и Ca, Fe-карбонатов, K, Ba-фосфатов, Ti, Si- и Ti, Al-фаз и множественных флюидных обособлений, заполненных преимущественно CO₂, N и углеводородного состава. Источником таких низко-Mg карбонатитовых расплавов/растворов могли быть субдуцированные породы океанической и частично континентальной земной коры. Обогащение таких включений некогерентными элементами, возможно, свидетельствует о просачивании солевых флюидов, обогащенных Ba, Sr, P, Ti, K, Cl, сквозь карбонатизированные эклогиты.

Алмаз, наноразмерные включения, флюид, карбонаты, шпинель, клиногумит, субдукция.

THE PHASE COMPOSITION OF CRYSTAL-FLUID NANOINCLUSIONS
IN ALLUVIAL DIAMONDS IN THE NORTHEASTERN SIBERIAN PLATFORM

A.M. Logvinova, R. Wirth, A.A. Tomilenko, V.P. Afanas'ev, and N.V. Sobolev

The phase composition of crystal-fluid nanoinclusions in two types of placer diamonds of unknown genesis from the northeastern Siberian Platform (Ebelyakh diamondiferous region) has been first studied by transmission electron microscopy including electron diffraction, analytical electron microscopy (AEM), electron energy loss spectroscopy (EELS), and chromatography. The type I diamonds are transparent dodecahedroids, and the type II ones, widespread in this region, are dark rounded crystals assigned to variety V according to Orlov's mineralogical classification. Isotopic and IR-Fourier spectroscopic studies showed that the type II diamonds have a strongly light carbon isotope composition ($\delta^{13}\text{C}_{\text{av}} = -22.4\%$) and high concentrations of nitrogen admixture (1100–1800 ppm). Nitrogen is present mainly as an aggregate. It is shown that all inclusions no larger than 400 nm are polyphase particles consisting of solid (silicate, oxide, carbonate, salt) and fluid phases. The type I diamonds bear high-Mg carbonatite inclusions (up to 100 nm) consisting of magnesite, dolomite, Fe-spinel, and clinohumite. The fluid phase has high concentrations of K, Cl, and O. The inclusions are similar in

composition to the near-solidus melts of saturated carbonatized peridotites; thus, they might have resulted either from the crystallization of the parental melt or from the quenching and crystallization of deep-seated carbonate-silicate melt. The type II diamonds bear low-Mg carbonatite polyphase nano-inclusions consisting of Ba-, Sr-, and Ca,Fe-carbonatites, K,Ba-phosphates, Ti,Si- and Ti,Al-phases, and abundant fluid segregations filled mainly with CO₂, N, and hydrocarbons. These melts/solutions might have been supplied from subducted rocks of the oceanic and, partly, continental Earth's crust. The enrichment of these inclusions in incompatible elements might evidence the percolation of salt fluids enriched in Ba, Sr, P, Ti, K, and Cl through carbonatized eclogites.

Diamond, nano-inclusions, fluid, carbonates, spinel, clinohumites, subduction

ВВЕДЕНИЕ

Для северо-востока Сибирской платформы характерна уникальная россыпная алмазоносность, связанная преимущественно с современными аллювиальными отложениями, ряд из которых обрабатывается; наиболее богаты россыпи рек Эбелях, Биллях, Маят, Молодо [Граханов, 2006; Добрецов, Похиленко, 2010; Афанасьев и др., 2011]. Однако проблема определения характера коренных источников этих алмазов остается до сих пор дискуссионной. Алмазы из россыпей северо-востока платформы отличаются максимальным разнообразием; присутствуют некоторые типы кристаллов, которые не встречены в известных кимберлитовых телах, либо доля которых в кимберлитах несопоставимо меньше, чем в россыпях. При этом многие сотни кимберлитовых тел, преимущественно мезозойского возраста, на данной площади либо полностью не алмазоносны, либо содержат алмазы в очень незначительных количествах, неспособных обеспечить россыпную алмазоносность. Алмазы северо-востока отличаются и условиями образования, и источником углерода. Если в промышленных кимберлитовых телах среднепалеозойского возраста Якутии доля алмазов ультраосновного парагенезиса составляет более 90 % [Ефимова, Соболев, 1977], то для россыпей северо-востока в ряде работ [Соболев и др., 1979; Sobolev et al., 1999, 2009; Афанасьев и др., 2000а,б, 2009; Томиленко и др., 2001; Зинчук, Коптиль, 2003] показано, что здесь присутствуют алмазы как ультраосновного, так и эцлогитового типов парагенезиса, причем последний тип алмазов преобладает; здесь впервые в природных условиях в виде включений в алмазах обнаружен эцлогитовый парагенезис, содержащий высокобарическую модификацию кварца: коэсит совместно с гранатом и омфацитом [Соболев и др., 1976]. Это отражается и в изотопном составе углерода алмазов: если в промышленных кимберлитах доминирует «тяжелый» состав, характерный для мантийного резервуара углерода, то среди россыпных алмазов примерно половину [Ивановская, 1983; Галимов, 1984] составляют изотопически «легкие» ($\delta^{13}\text{C}$ менее -10% [Галимов, 1984]) алмазы (30 «легких» из 66 проанализированных). На основании выявления аномально легкого изотопного состава углерода большинства эбеляхских алмазов эцлогитового парагенезиса впервые высказана гипотеза об их образовании за счет субдукции вулканогенно-осадочных пород земной коры [Соболев, Соболев, 1980]. Именно на примере северных россыпей Ю.Л. Орлов разработал свою классификацию алмазов [Орлов, 1973]. По этой классификации, в частности, выделяются алмазы V и VII разновидностей, которые пока не встречены в кимберлитах, а минералогическое картирование алмазоносности Сибирской платформы показывает их присутствие только на северо-востоке платформы [Афанасьев и др., 2011]. Ситуация с прогнозом коренных источников россыпей северо-востока платформы усугубляется еще и тем, что индикаторные минералы, в изобилии присутствующие в россыпях указанной территории, не показывают по минералогическим признакам перспектив алмазоносности их коренных источников.

Одной из возможностей приблизиться к решению данного вопроса является информация, заключенная в самих алмазах. Принципиально новую и наиболее полную информацию о составе алмазообразующей среды обеспечивают исследования микро- и наноразмерных включений, находящихся в центральной части алмаза-матрицы, так как они были захвачены на начальных стадиях его образования. Анализ данных по составу таких включений в природных алмазах свидетельствует о том, что захваченное вещество являлось высокоплотным флюидом/расплавом, состав которого варьирует в зависимости от количества входящих в него водно-силикатных, карбонатных и солевых компонентов [Navon, 1999]. В работах [Zedgenizov et al., 2007; Logvinova et al., 2008b; Klein-BenDavid et al., 2009] среди карбонатитовых включений впервые были выделены высоко- и низкомагнезиальные составы. Ранее было показано, что наноразмерные высокоплотные флюидные включения из кимберлитовых алмазов представляют собой полиминеральные образования, состоящие из твердых и флюидной фаз [Klein BenDavid et al., 2006; Logvinova et al., 2008a,b]. Валовой состав микровключений в волокнистых алмазах из россыпей северо-востока Сибирской платформы (Эбеляхская площадь) приведен в работе [Зедгенезов и др., 2011], где выделены две обособленные группы расплавов: силикатные и карбонатные. Состав флюидных включений в алмазах из этого региона был впервые определен А.А. Томиленко с соавторами [Томиленко и др., 2001], которыми был сделан вывод о важной роли углеводородов в их образовании.

С целью выяснения особенностей среды кристаллизации и эволюционных изменений в процессе роста аллювиальных алмазов изучены множественные наноразмерные кристаллофлюидные (высокоплотные) включения в алмазах двух типов, наиболее характерных для россыпей северо-востока платформы и составляющие в них основную долю продукции. Изучено также внутреннее строение и дефектно-примесный состав алмазов. В статье впервые представлены оригинальные данные по морфологии, минералогии, структуре и химическому составу отдельных фаз, слагающих кристаллофлюидные наноразмерные включения из аллювиальных алмазов Эбеляхской алмазоносной площади. Такие исследования особенно необходимы для алмазов V и VII разновидностей по классификации Орлова, поскольку относительно крупные, видимые в оптическом диапазоне увеличений, минеральные включения в них встречаются крайне редко.

ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДОВАННЫХ ТИПОВ АЛМАЗОВ

В данной работе представлены результаты исследований алмазов двух типов из россыпей Эбеляхской алмазоносной площади, расположенной на северо-востоке Сибирской платформы. Изученные алмазы отнесены нами к двум типам (рис. 1). К первому типу отнесены округлые скрытоламинарные додекаэдровиды, называемые алмазами «бразильского» или «уральского» типа и относимые по классификации Ю.Л. Орлова к I разновидности. Эти додекаэдровиды представляют собой устойчивую форму глубокого растворения в магматическом расплаве [Хохряков и др., 2001] и характеризуются гладкими искривленными поверхностями растворения [Афанасьев и др., 2000а,б], либо с незначительными проявлениями тонкой слоистости вокруг выходов осей третьего порядка. Часто на них отмечаются полосы пластической деформации, подчеркнутые шагреньевым рельефом, формирующимся в процессе растворения кристаллов. Кристаллы, как правило, прозрачные, бесцветные либо коричневатые, благодаря пластической деформации [Collins et al., 2000]. Отмечается повышенная доля алмазов экологитового парагенезиса.

Второй тип включает алмазы V и VII разновидностей, по Ю.Л. Орлову [Орлов, 1973]. Алмазы этого типа легко выделяются в комплексах алмазов из россыпей северо-востока Сибирской платформы, благодаря физиографической специфике и схожести между собой: 1) это кристаллы октаэдрического габитуса или их сростки, а также формы растворения — додекаэдровиды и переходные формы между октаэдрами и додекаэдровидами; 2) кристаллы переполнены черными хлопьевидными включениями (графит по стенкам уплощенных вакуолей с флюидами); 3) на кристаллах развиты шрамы и щели травления по выведенным на поверхность в процессе магматического растворения вакуолям. Детальная минералогическая паспортизация представительной коллекции типичных кристаллов V и VII разновидностей из россыпи р. Эбелях показала, что это совершенно идентичные кристаллы, разделенные Ю.Л. Орловым лишь по формальному признаку (V — монокристаллы, VII — сростки), и их следует

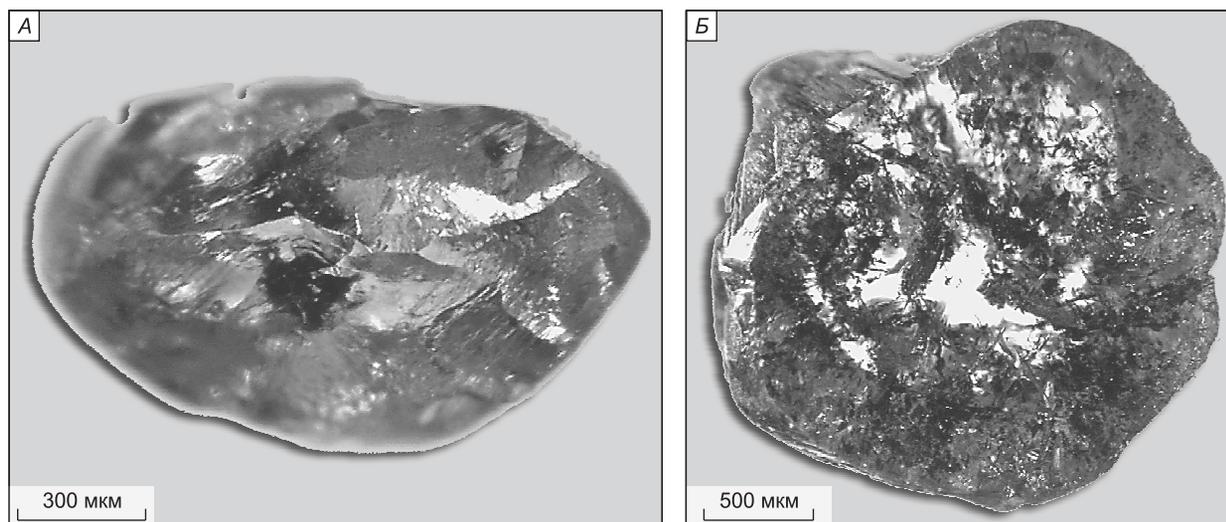


Рис. 1. Микрофотографии типичных округлых алмазов из россыпей северо-востока Сибирской платформы (Эбеляхская площадь), содержащих наноразмерные кристаллофлюидные включения:

A — первый тип; *B* — второй тип.

рассматривать в рамках одной разновидности; чтобы не нарушать номенклатуру Ю.Л. Орлова, мы называем эту разновидность «V + VII» [Афанасьев и др., 2000a]. Для нее характерны: мозаично-блочное внутреннее строение, несмотря на исходную октаэдрическую форму роста; легкий изотопный состав углерода (среднее значение $\delta^{13}\text{C}$ составляет -21.6‰), соответствующий коровому органическому углероду; аномально высокая структурная примесь азота главным образом в форме А (до 1600 ppm и более); обилие флюидных включений (основные компоненты CO_2 , H_2O , N); пониженная плотность ($3.500\text{—}3.508\text{ г/см}^3$, тогда как алмазы I разновидности — 3.51543 г/см^3); эклогитовый тип парагенезиса, что следует из легкого изотопного состава углерода [Ивановская, 1983]; на него же указывают включения коэсита, найденного в алмазе V разновидности [Рагозин и др., 2002], идентифицированное нами включение рутила с примесью глинозема, характерное для эклогитовых алмазов [Афанасьев и др., 2009].

Алмазы первого типа широко распространены в разновозрастных, включая докембрийские, россыпях всего мира, местами доминируя в комплексах алмазов, например, на Урале, Калимантане, в Юго-Восточной Австралии, некоторых россыпях Бразилии, Африки [Кухаренко, 1955; Галимант и др., 1989; Соболев, 2006; Laiginhas et al., 2009; Smith et al., 2009]. Они очень характерны для россыпей северо-востока Сибирской платформы. Алмазы второго типа характерны только для россыпей северо-востока Сибирской платформы и в других регионах мира не встречаются, что позволяет считать их эндемичными. Кроме того, в известных коренных источниках алмазов как в районах их распространения, так и в других алмазоносных регионах они не обнаружены, и пока достоверно не известен характер их источника [Афанасьев и др., 2011]. В совокупности алмазы первого и второго типов доминируют в россыпях северо-востока Сибирской платформы: первый составляет 30—60 % от общего количества, второй до 50 %.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для проведения исследований кристаллы алмаза были шлифованы с двух сторон в виде плоскостопараллельных пластинок толщиной 0.8—1.2 мм, вырезанных преимущественно по плоскости (110). Наличие наноразмерных включений фиксировалось под микроскопом в отраженном свете при большом увеличении.

Внутреннее строение кристаллов алмаза изучено методом катодolumинесценции на сканирующем микроскопе LEO-1430VP.

Распределение примесей азота и водорода определено на инфракрасном Фурье-спектрометре (FTIR) VERTEX 70 фирмы Bruker, оснащенном микроскопом HYPERION 2000. Инфракрасные (ИК) спектры с апертурой 50 мкм регистрировались для алмазов в диапазоне $600\text{—}4500\text{ см}^{-1}$ при разрешении 1 см^{-1} . Расстояние между анализируемыми точками оценивалось в среднем 120 мкм.

Фазовый состав наноразмерных включений изучен методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) на приборе Philips CM200 (LaB_6) при ускоряющем напряжении 200 кВт [Wirth, 2004]. Визуальная диагностика фаз осуществлялась с помощью светопольных и темнопольных изображений (BF и DF). Присутствие в составе включений F, Cl, а также карбонатной составляющей определено методом спектроскопии энергетических потерь электронов (EELS). Межплоскостные расстояния d_{hkl} в кристаллической решетке минералов определялись методами электронной микродифракции (SAED) и электронной микроскопии высокого разрешения (HREM). Особенности состава фаз выявлены методом аналитической электронной микроскопии (АЕМ) на энергодисперсионном спектрометре (EDX) с ультратонким окном 3.8 нм, углом наклона образца 20° и временем экспозиции 200 с. Образцы для ТЕМ были препарированы методом ионного тонения в виде пленок толщиной 100—200 Å.

Хроматографический анализ газов из минералов был выполнен на хроматографической установке для одновременного определения CO_2 , CO , N_2 , H_2 , H_2S , SO_2 , H_2O , O_2 , CH_4 и других углеводородов, для которых экспериментально установлены нижеследующие пределы обнаружения (в нанogramмах): CO_2 — 0.06; H_2O — 0.4; H_2 — 0.13; N_2 — 0.03; CO — 0.5; CH_4 — 0.03; C_2H_2 — 0.05; $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$ — 0.04; C_3H_8 — 0.05; C_4H_{10} — 0.09; C_5H_{12} — 0.08; C_6H_{14} — 0.1 [Осоргин, 1990]. Используемая хроматографическая установка имеет оригинальное устройство, предназначенное для вскрытия флюидных включений путем механического разрушения образца в постоянном потоке гелия [Осоргин и др., 1995; Sokol et al., 2000]. Устройство для вскрытия флюидных включений в алмазах, в снаряженном состоянии, прогревалось до 150°C и в течение 60—120 мин продувалось гелием. После прогрева алмаз с флюидными включениями дробился под воздействием ударной нагрузки на пробойник. При этом газовая фаза практически мгновенно освобождалась из флюидных включений в алмазе и, захваченная потоком гелия, компактным «пакетом» поступала на анализ. Калибровка хроматографической установки, осуществленная путем введения известных количеств чистых газовых компонентов, позволила установить погрешность определения компонентов: CO_2 , $\text{C}_2\text{—C}_n$, N_2 , CO , CH_4 — 2 отн. %; H_2 и H_2O — 10 отн. %.

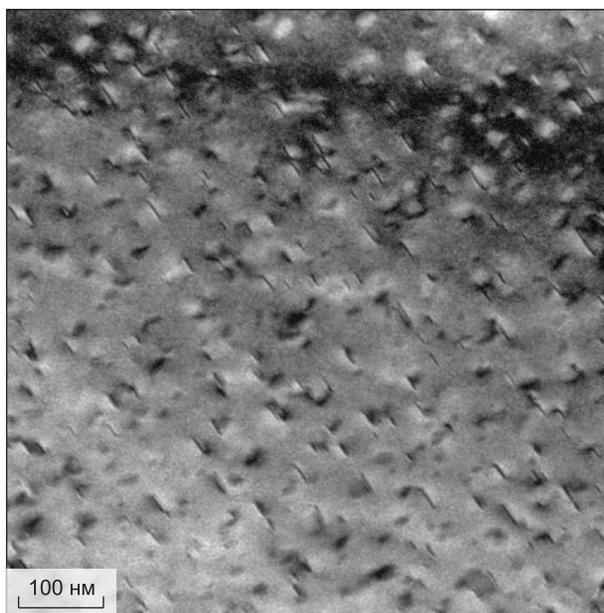


Рис. 2. ТЕМ темнопольное изображение пластинчатых образований «platelets» дефекта В2 в эбеляхском алмазе первого типа (Holom-2).

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

ИК-спектроскопия. Согласно общепринятой физической классификации алмазов [Бокий и др., 1986], все изученные в данной работе алмазы из россыпей Эбеляхской площади относятся к типу 1aAB с примесным азотом в форме А и В1. В ИК-спектрах фиксируются также полосы поглощения с максимумами 1370 и 1430 см⁻¹, обусловленные присутствием в алмазах пластинчатых образований (platelets) дефекта В2 (рис. 2). Общее содержание азота в исследованных алмазах первого типа не превышает 600 ppm, а степень агрегации азота определяется значениями до 20 % В1. Распределение азота в объеме одного кристалла практически равномерное, что подтверждено данными катодоллю-

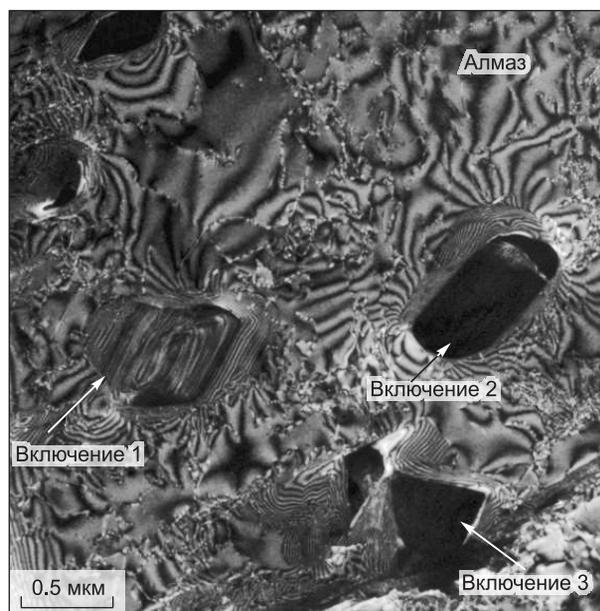
минесцентного анализа. Наряду с основными азотными центрами (А, В1 и В2 дефекты), наблюдаются полосы поглощения воды (1630—1690; 3200—3700 см⁻¹), а также полосы поглощения, характерные для карбонатов: 860—880 и 1420—1460 см⁻¹. В алмазах второго типа зафиксированы колебания общего содержания азота от 1050 до 1800 ppm, причем наблюдается увеличение количества азота от центра к периферийной части кристалла. Отмечено, что примесь азота в этих алмазах находится преимущественно в агрегированной форме. Степень агрегации варьирует от 30 до 42 % В1. В пределах же одного кристалла этот показатель практически постоянен. В режиме катодоллюминесценции при возбуждении электронами в кристаллах алмаза второго типа свечение практически не появлялось. При просмотре в ультрафиолетовом свете очень слабое, белесое свечение появлялось в центральной зоне кристалла. В работе [Афанасьев и др., 2000a] показано, что полученные на 10 образцах алмаза второго типа спектры фотоллюминесценции были также однотипны и представляли собой широкую полосу с максимумом в области 475—480 нм. Таким образом, можно предположить, что кристаллы алмаза второго типа имеют мощные механизмы тушения люминесценции, независимо от характера ее возбуждения.

ТЕМ. Из представительной коллекции алмазов из россыпей Эбеляхской алмазоносной площади были отобраны по основным типоморфным признакам двадцать кристаллов, относящихся к двум типам. Из них были изготовлены специальные супертонкие пленки для дальнейшего исследования их с помощью ТЕМ. По данным исследования флюидных включений, в алмазах первого типа встречены две ассоциации включений: 1) карбонатно-силикатные; 2) сульфидно-силикатно-солевые. Однако в данной статье приведены только данные по первой ассоциации. Всего было изучено 47 изолированных наноразмерных включений в четырех алмазах первого типа и восьми алмазах второго типа. Размеры включений варьируют от 20 до 300 нм.

Алмазы первого типа. Исследованные алмазы первого типа представлены прозрачными бесцветными и слегка коричневыми додекаэдрами с ламинарной скульптурой на поверхности, содержащими черную центральную зону, состоящую из множественных микро- и наноразмерных включений. Все алмазы, как правило, были сильно деформированы на стадии зародышеобразования (рис. 3).

Рис. 3. Расположение кристаллофлюидных включений в алмазе первого типа (обр. Ап-1).

Зона локализации включений сильно деформирована.



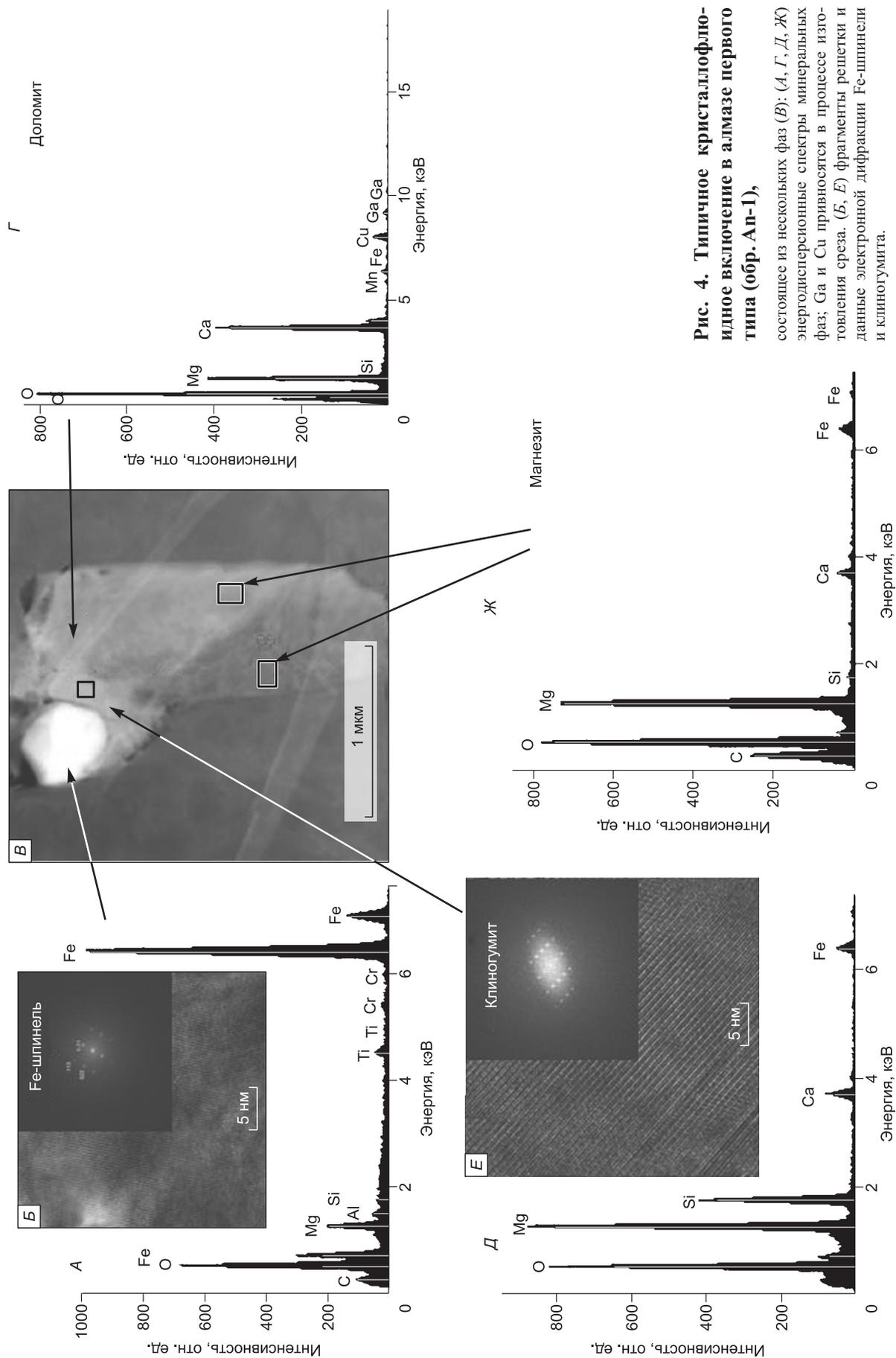


Рис. 4. Типичное кристаллофлюидное включение в алмазе первого типа (обр. Ап-1),

состоящее из нескольких фаз (В): (А, Г, Д, Ж) энергодисперсионные спектры минеральных фаз; Ga и Cu приносятся в процессе изготовления среза. (Б, Е) фрагменты решетки и данные электронной дифракции Fe-шпинели и клиногумита.

Дислокации зафиксированы только в зоне скопления включений, в других ростовых зонах алмаза-матрицы отмечено их полное отсутствие.

В алмазах первого типа обнаружены флюидные/расплавные включения, представленные полимеральным агрегатом кристаллических фаз (магнезит, доломит, клиногумит, Fe-шпинель и графит) и флюидной фазой (рис. 4). К сожалению, в процессе изготовления пленки большинство флюидных включений было вскрыто. По валовому химическому составу все эти включения состоят из высокоплотного высокомагнезильного карбонатно-силикатного флюида, аналогичного описанному в статье [Klein-Ben-David et al., 2009], который обогащен в основном MgO, CaO, FeO, CO₂ и в меньшей мере SiO₂. На более

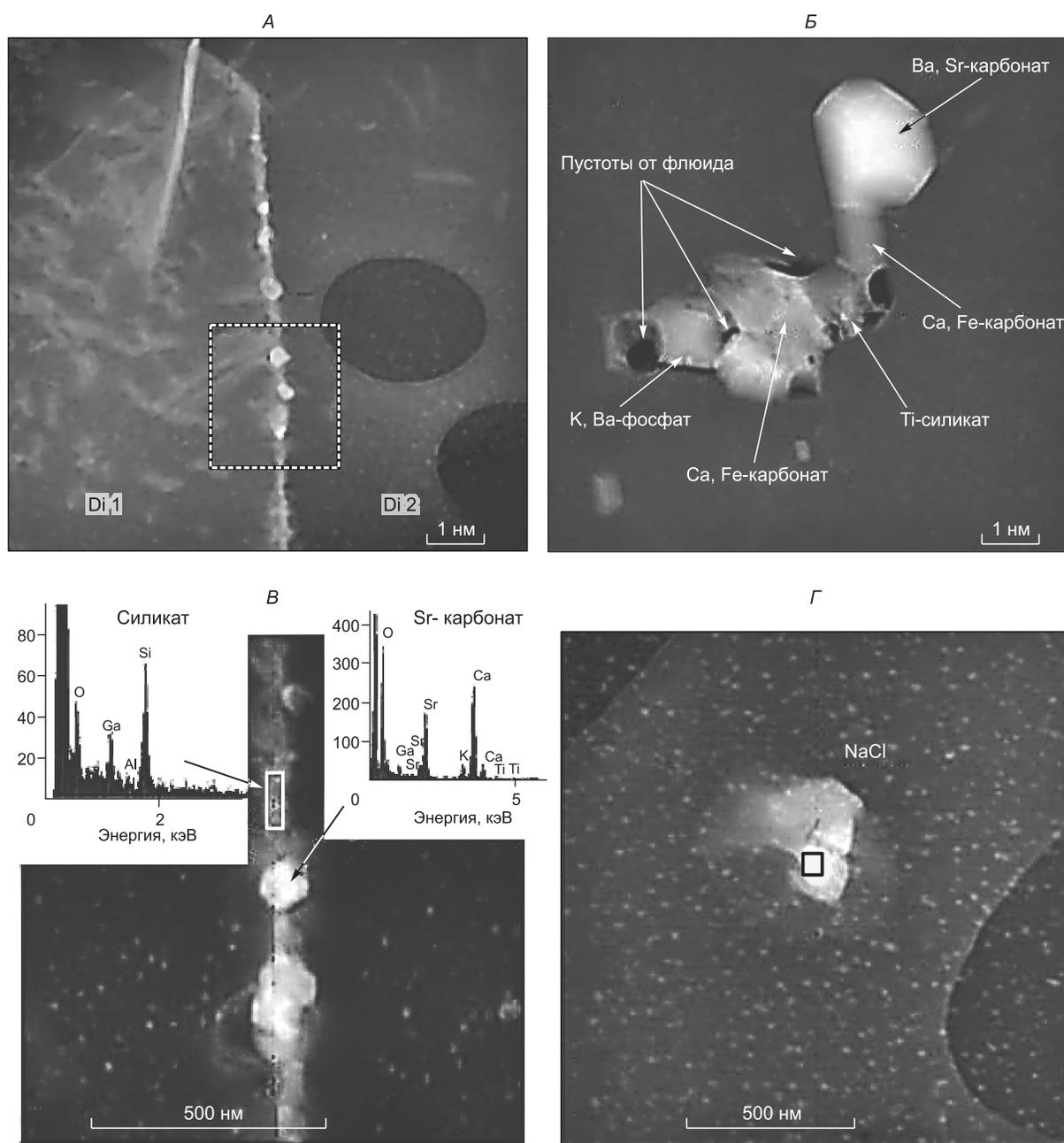


Рис. 5. ТЕМ изображение части тонкой пленки из алмаза второго типа (обр. Sev-2; пленка № 1983),

на котором показано расположение наноразмерных кристаллофлюидных включений вдоль границы двух алмазных блоков (Di1, Di2). Темные круги отражают неравномерность толщины пленки (A); (B) — типичное кристаллофлюидное включение в алмазе Sev-2, состоящее из твердых и флюидных фаз; (C) — соотношение силикатной фазы и включения Sr-карбоната в алмазе-матрице, приведены энергодисперсионные спектры для каждой фазы. Ga и Si привносятся в процессе изготовления среза. (D) — куб-октаэдрическое наноразмерное включение NaCl.

поздней стадии охлаждения из этого изначально гомогенного высокоплотного флюида сформировались кристаллические фазы. Именно эти фазы фиксировались нами в проведении данных исследований. На рис. 4, *В* показано наиболее типичное кристаллофлюидное включение в алмазе данного типа. Оно состоит из шпинели, клиногумита, доломита и магнезита. Все фазы четко определены на основе химического состава и данных электронной дифракции (см. рис. 4, *А, Б, Г—Ж*). Карбонатные фазы идентифицированы по спектрам EELS. Во флюидных обособлениях в результате проведенного эксперимента по вскрытию включения под электронным пучком и фиксирования полученного состава до и после эксперимента удалось выявить в них повышенное содержание Cl.

Алмазы второго типа. Ко второму типу, как указано выше, отнесены округлые алмазы V—VII разновидностей согласно минералогической классификации Орлова. По данным рентгеновской топографии [Рагозин и др., 2002], алмазы этого типа имеют мозаично-блочное строение. Внутренняя структура кристаллов представляет собой набор совершенных удлиненных субиндивидов, находящихся в тесном срастании, но немного разориентированных между собой. Система таких субиндивидов образует на рентгенограммах радиально-лучистую структуру. Дислокационные пучки распространяются

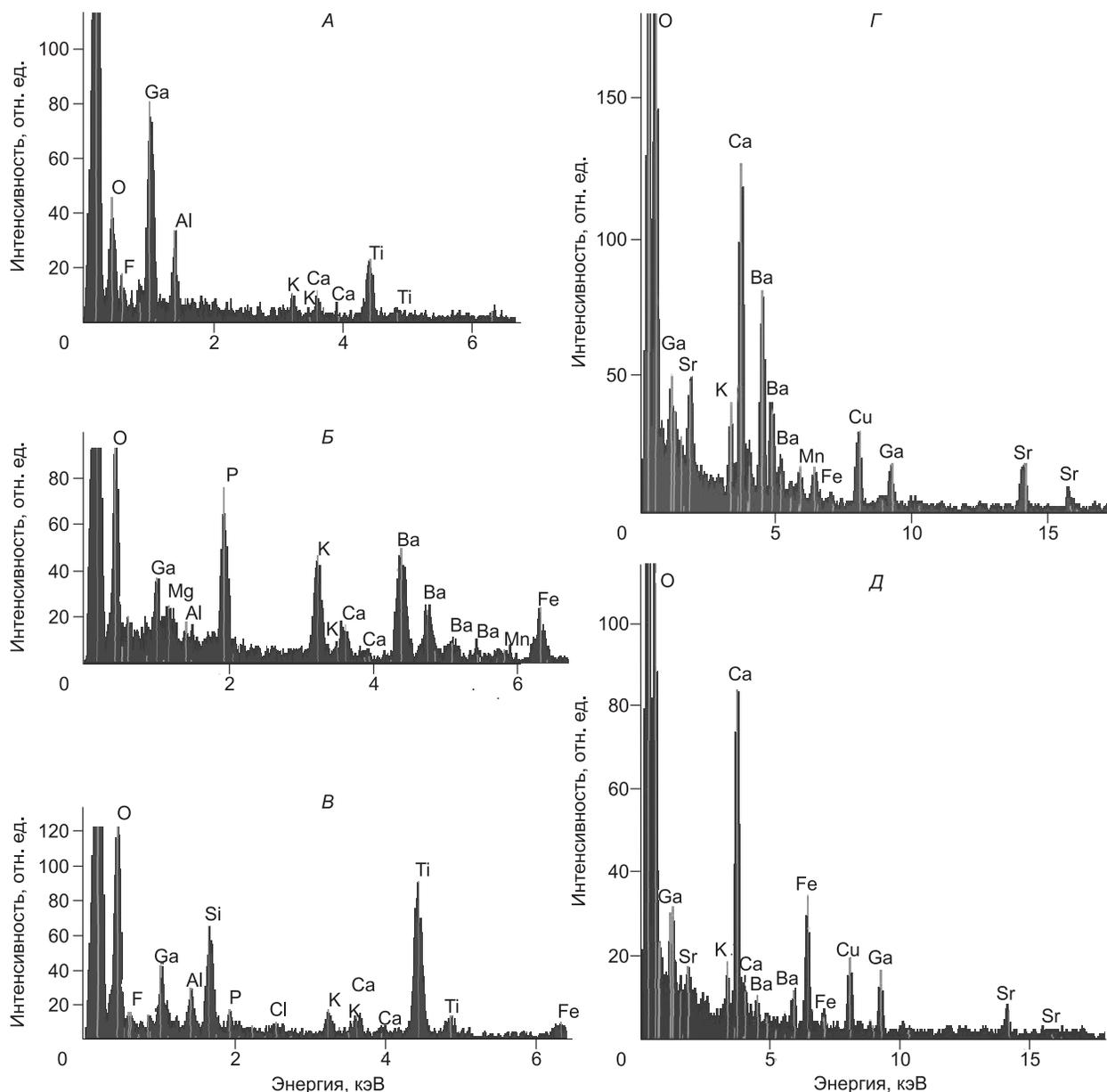


Рис. 6. Энергодисперсионные спектры минеральных фаз, слагающих наноразмерное кристаллофлюидное включение (алмаз Sev-2) (см. рис. 5, *Б*).

А — Ti-фаза (не идентифицирована); *Б* — K, Ba-фосфат; *В* — Ti-силикат (не идентифицирован); *Г* — Ca, Ba, Sr-карбонат; *Д* — Ca, Fe-карбонат. Ga и Cu привнесены в процессе изготовления среза.

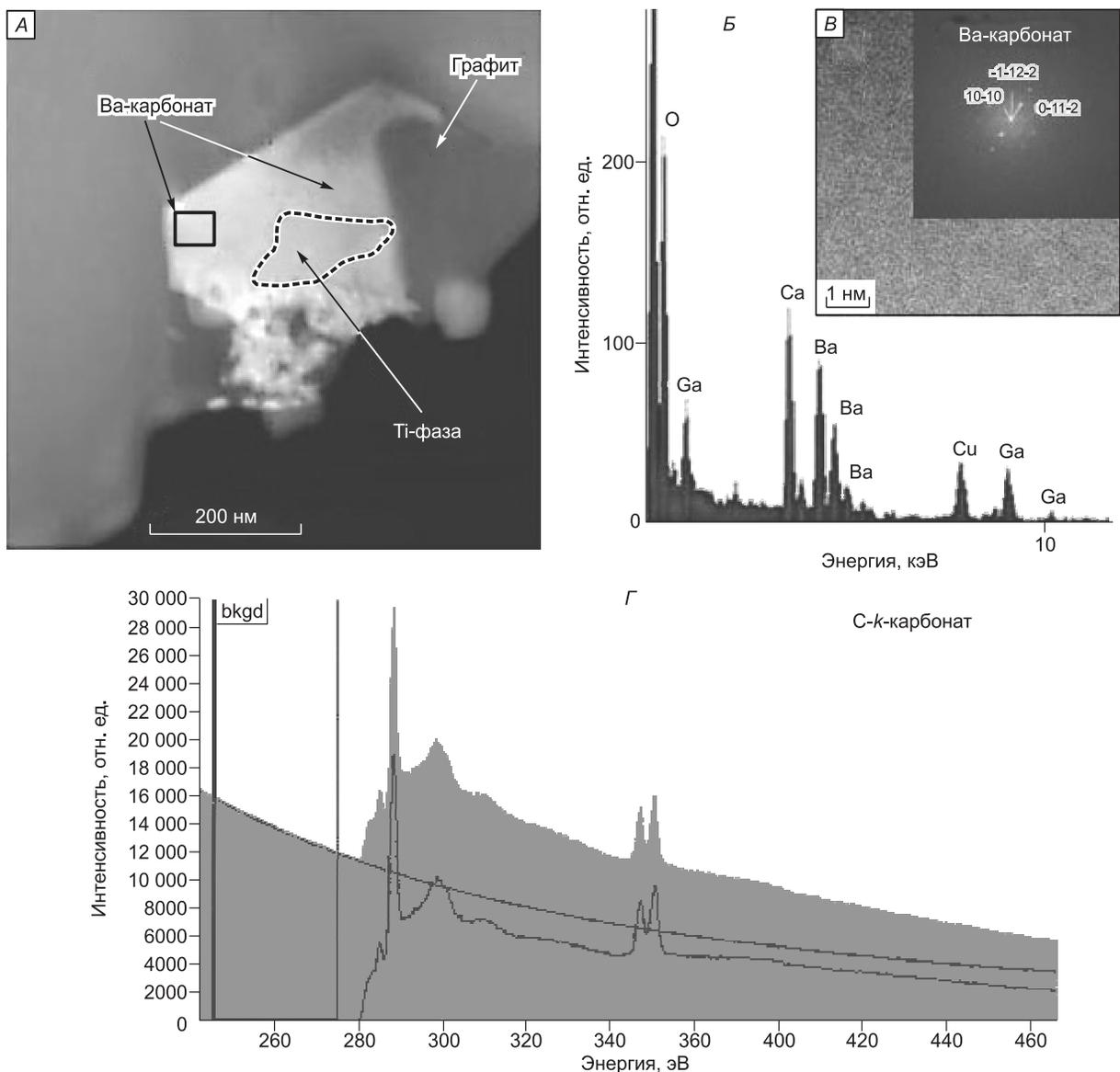


Рис. 7. А — ТЕМ изображение кристаллофлюидного включения (алмаз Holom-1),

имеющего негативную форму алмаза-матрицы и состоящего из нескольких фаз: Ва-карбоната, Тi-фазы и тонкой пленки графита на октаэдрической грани включения. (Б, В) — энергодисперсионный спектр Ва-карбоната (Ga и Cu привнесены в процессе изготовления среза) и фрагмент его решетки и данные электронной дифракции. (Г) — спектр энергетических потерь электронов (EELS), идентифицирующий карбонатную фазу.

в кристалле параллельно (111). Нашими исследованиями выявлено, что наноразмерные включения трассируют границы этих отдельных блоков алмаза-матрицы (рис. 5, А). Размер таких включений, как правило, не превышает 150 нм. Включения располагаются цепочками. Расплавные/флюидные включения в алмазах второго типа по валовому химическому составу содержат обедненный магнием высокоплотный карбонатитовый флюид, обогащенный Ва, Sr, Р, К, Ti. Эти включения также представляют собой полиминеральные агрегаты, имеющие схожий набор твердых фаз (Ва, Sr-карбонаты, Са, Fe-карбонаты, апатит, К, Ва-фосфаты, Ва-сульфат, рутил, Ti-содержащие фазы с примесью Al и Si, графит) (см. рис. 5, Б; б), аморфного вещества и флюидной фазы. Из-за очень мелких размеров (менее 5—7 нм) фазы фосфатов невозможно было точно диагностировать с помощью данных электронной дифракции. Однако известно, что апатит является обычной фазой для многих ассоциаций микровключений в алмазах [Lang, Walmsley, 1983; Logvinova et al., 2008b]. Бариевый карбонат был уже ранее диагностирован в виде отдельной фазы в полиминеральном наноразмерном включении в алмазе из тр. Интернациональная [Logvinova et al., 2008b]. Необходимо отметить, что морфологически эти включения полностью отражают негативную

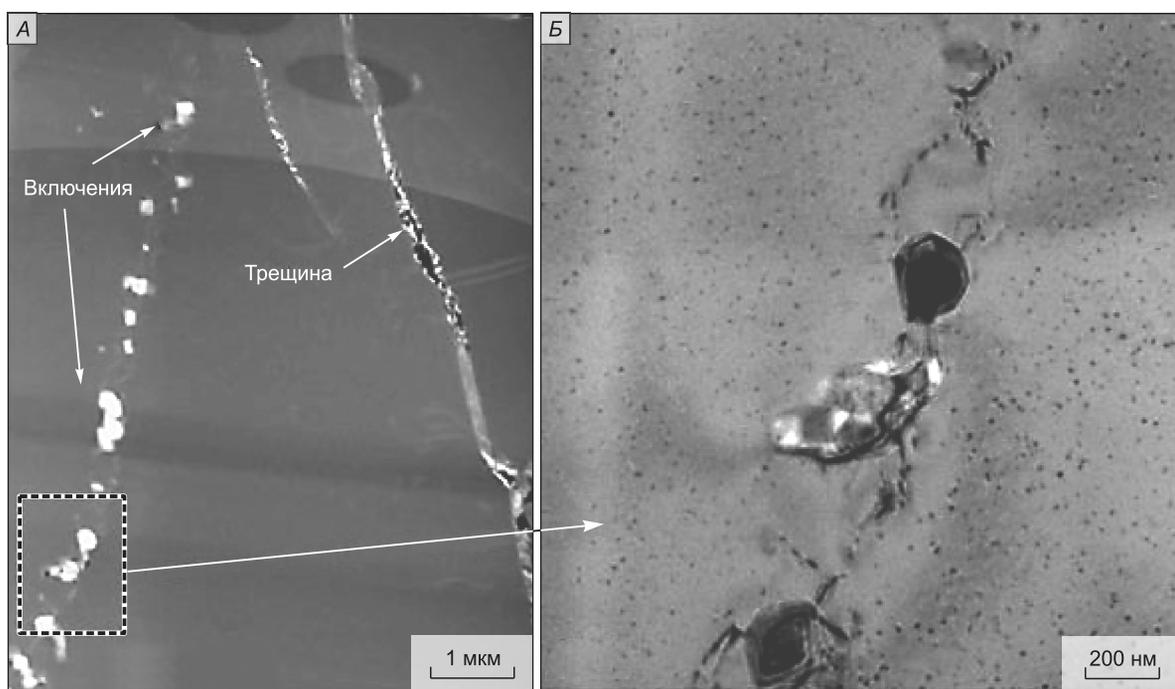


Рис. 8. ТЕМ изображение алмазной пленки алмаза Sev-2, где показана «цепочка» из наноразмерных кристаллофлюидных включений и трещина, образовавшаяся в процессе вскрытия флюидных фаз и заполненная вторичным материалом (оксидами Fe) (А); (Б) — темнопольное ТЕМ изображение увеличенного фрагмента «цепочки» включений (см. рис. 5).

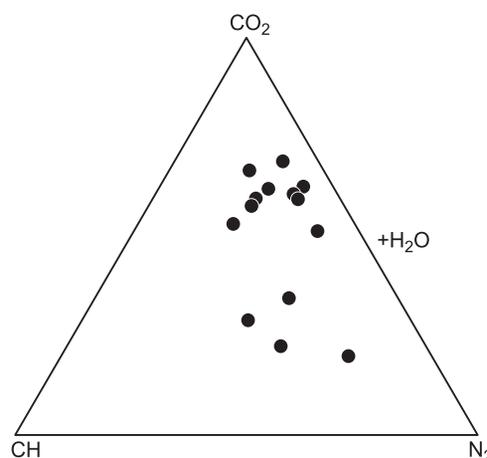
форму алмаза-матрицы (рис. 7, А). Барит в виде включения в алмазе был также отмечен в ряде статей [Горшков и др., 2000; Титков и др., 2006]. В виде индивидуальных наноразмерных включений были установлены KCl и NaCl (см. рис. 5, Г). Включения этого типа обогащены газовой составляющей (более 40 %). При декомпрессионных процессах флюидные включения вскрываются, образуются каверны, которые заполняются вторичным веществом, в основном оксидами Fe (рис. 8, А). Далее образуются шрамы на поверхности кристаллов алмаза. Этим объясняется повышенная трещиноватость алмазов второго типа.

ХРОМАТОГРАФИЯ

Хроматографические исследования были проведены только для алмазов второго типа, поскольку, как показали исследования фазового состава включений, содержание флюидной составляющей в них превышало 40 %.

Согласно данным хроматографического анализа, состав флюидных включений в алмазах V разновидности представлен в основном водой, углекислотой, азотом и углеводородами (метан и другие, более тяжелые, чем метан, углеводороды). Вода присутствовала практически во всех анализах. Количество ее колебалось от 63.1 до 85.3 мол. %, углекислоты — от 6.5 до 24.6 мол. %, азота — от 2.6 до 9.9 мол. % и углеводородов — от 2.1 до 4.6 мол. % (рис. 9).

Рис. 9. Состав летучих компонентов из флюидных включений в природных алмазах V разновидности из россыпей Якутии по данным хроматографического анализа в координатах CO_2 — N_2 — CH . $\text{CH} = (\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_5\text{H}_{10})$.



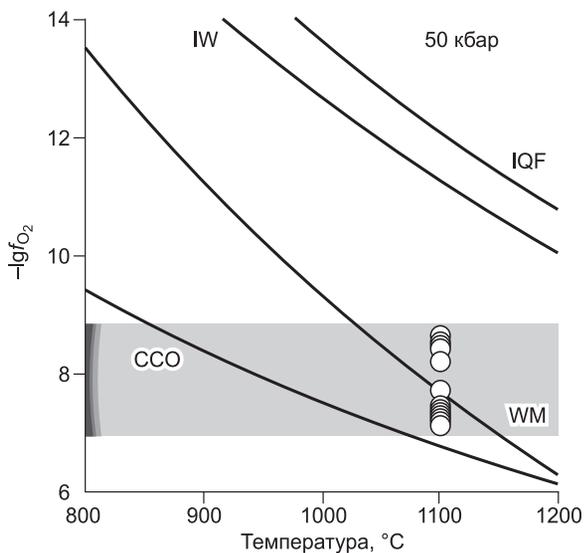


Рис. 10. Значения фугитивности кислорода алмазов второго типа из россыпей северо-востока Сибирской платформы,

рассчитанные по данным хроматографического анализа летучих, выделившихся при механическом вскрытии флюидных включений в алмазах, для $T = 1100^\circ\text{C}$ и $P = 50$ кбар на диаграмме $-\lg f_{\text{O}_2}$ — температура. Линии буферного равновесия: IQF — железо—кварц—фаялит, IW — железо—вюстит, WM — вюстит—магнетит, CCO — графит—CO—CO₂.

Оценка фугитивности кислорода при формировании алмазов V разновидности из россыпей Якутии для $T = 1100^\circ\text{C}$ и $P = 50$ кбар была выполнена на основе данных хроматографического анализа летучих из алмазов. Термодинамическое моделирование равновесных при $T = 1100^\circ\text{C}$ и $P = 50$ кбар составов флюида выполнено с использованием программы HCh, разработанной Ю.В. Шваровым (МГУ, геологический факультет).

Газовая смесь (H_2O , CO_2 , N_2 и $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_5\text{H}_{10}$) рассматривалась как идеальная смесь реальных газов в равновесии с алмазом. Расчеты основывались на предположении о закрытости системы, и, следовательно, неизменности отношения $\text{H}/(\text{O} + \text{H})$ при любых реакциях, протекавших между летучими компонентами системы во время сброса температур и давлений при подъеме алмазов на поверхность Земли. Величину свободной энергии Гиббса (G) для газов считали по уравнению, приведенному в работе [Чепуров и др., 1997]. Полученные из расчетов f_{O_2} сравнивались со значениями фугитивности кислорода для буферных равновесий (рис. 10) железо—вюстит (IW), вюстит—магнетит (WM) и графит—CO—CO₂ (CCO) из опубликованных работ [Чепуров и др., 1997; Томиленко и др., 1997].

Проведенные термодинамические расчеты и результаты хроматографического анализа показали, что значения фугитивности кислорода алмазов V разновидности из россыпей Якутии при $T = 1100^\circ\text{C}$ и $P = 50$ кбар располагаются в основном в районе буферного равновесия вюстит—магнетит (WM) между -7 и -8.5 лог. един. (см. рис. 10).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выявленные минеральные наноразмерные включения в россыпных алмазах двух типов позволили расширить список минеральных видов, уже ранее установленных указанным методом [Logvinova et al., 2008b; Kvasnytsya, Wirth, 2009]. Характерно, что наноразмерные включения карбонатов различного состава, установленные в данном и предыдущих исследованиях включений в кимберлитовых алмазах [Logvinova et al., 2008b], относятся к числу наиболее редких [Bulanova, 1995; Соболев и др., 2009] и даже еще не выявленных (Ba-Sr карбонаты) микровключений в типичных алмазах кимберлитов и россыпей [Meyer, 1987; Harris, 1992; Sobolev et al., 2004].

Практически все исследования наноразмерных кристаллофлюидных высокоплотных включений, выполненные комплексом спектроскопических методов и методом ТЕМ, относятся к волокнистым алмазам (кубоидам и алмазам в оболочке) и переограниченным кристаллам [Navon, 1988; Guthrie et al., 1991; Walmsley, Lang, 1992; Klein-BenDavid et al., 2004, 2006; Tomlinson et al., 2006; и др.]. Редким исключением являются бесцветные октаэдры [Kvasnytsya, Wirth, 2009]. В то же время следует подчеркнуть, что даже алмазы ювелирного качества, типичные для ряда месторождений, по-видимому, также содержат субмикроскопические включения, что было продемонстрировано нейтронно-активационным методом на примере алмазов ЮАР [Fesq et al., 1975]. Эти выводы убедительно подтверждены на новом научном уровне достоверным обнаружением низких концентраций ряда элементов (мг/т) в алмазах ювелирного качества из кимберлитовых трубок Куллинан (бывшая Премьер) (ЮАР), Мир и Удачная (Якутия), россыпных источников р-на Гуаньямо (Венесуэла). Указанные исследования выполнены усовершенствованным методом LAM-ICP MS [McNeill et al., 2009].

Начиная с пионерских результатов определения состава микровключений высокохромистых гранатов, обогащенных норрингитовым компонентом, в алмазах ЮАР [Meyer, 1968] и Якутии [Соболев и др., 1969], в течение более 40 последующих лет опубликована уникальная по представительности база данных по составу минеральных включений из многих тысяч алмазов практически всех коренных и россыпных месторождений мира, и продемонстрировано удивительное постоянство состава главных

индикаторных минералов мантийного алмазообразующего субстрата для всех месторождений. В то же время результаты комплексного исследования ксенолитов алмазонасных эклогитов, одним из первых примеров которых является работа [Taylor et al., 2000], показали сложный характер соотношения алмазов и породообразующих минералов ксенолитов и свидетельствовали об участии в алмазообразовании флюидов, поступивших в уже сформированные эклогиты.

Принципиально важной проблемой в оценке особенностей состава алмазообразующего субстрата является сопоставление и совместное использование данных по минеральным и флюидным включениям. Первые положительные результаты выявления минеральных микровключений и флюидных наноразмерных включений в одном и том же алмазе продемонстрированы в работе [Tomlinson et al., 2006]. Более широкие перспективы таких исследований показаны в работе [Logvinova et al., 2008c], в которой наноразмерные включения карбонатов и других минералов и продуктов замещения обнаружены на границе микровключений пикрохромита и эсколаита. Серия наноразмерных включений, в том числе карбонатных и флюидных, выявлена внутри минеральных микровключений из алмазов Бразилии [Wirth et al., 2009]. Уже полученные данные подтверждают сложный характер многокомпонентных карбонатно-силикатных систем [Palyanov et al., 2007; Бобров, Литвин, 2009] и свидетельствуют о необходимости дальнейшего расширения комплексных исследований микро- и наноразмерных включений в одних и тех же алмазах. Сложные кристаллофлюидные наноразмерные включения, занимающие в алмазах микрообъемы с высоким внутренним давлением, характеризующиеся алмазной огранкой [Logvinova et al., 2008b], представляют собой своеобразные аналоги сложных полиминеральных сульфидных включений, также имеющих алмазную огранку, кристаллизация которых осуществлялась в достаточно широком интервале температур [Тэйлор, Лиу, 2009] при их понижении в процессе перемещения алмазов в кимберлите из верхней мантии.

Как отмечено во введении, изученные алмазы преимущественно относятся к Э-типу парагенезиса, что подтверждено предыдущими исследованиями состава микровключений и изотопного состава углерода самих алмазов. Характерно, что практически все опубликованные данные по алмазам V + VII разновидности свидетельствуют об Э-типе алмазообразующего субстрата. Эти данные включают сведения об их изотопном составе ($\delta^{13}\text{C}$ –24.1 ‰; –19.6 ‰) и наличии микро- и субмикроскопических включений, типичных эклогитовых минералов, включая коэсит [Рагозин и др., 2002, 2009]. Алмазы I разновидности [Орлов, 1973], которые в данной статье рассматриваются как тип I, характеризуются, по опубликованным данным, существенной ролью коэситсодержащих парагенезисов, достигающей почти 10 % от всех алмазов Э-типа [Соболев, 2006]. Повышенная роль Э-типа парагенезиса выявлена также для россыпных алмазов Урала, Юго-Восточной Австралии, Калимантана [Соболев, 2006; Smith et al., 2009].

Однако эти особенности россыпных алмазов не противоречат их возможной связи с наиболее типичными коренными источниками — кимберлитами. Подтверждением такой возможности является присутствие алмазов Э-типа парагенезиса, содержащих коэсит в переменном количестве, во всех разрабатываемых коренных месторождениях алмазов в мире [Соболев, 2006], достигающем 20 % в кимберлитах Венесуэлы. Уникальным объектом являются именно кимберлиты Венесуэлы [Sobolev et al., 1998; Галимов и др., 1999], в алмазах которых почти для 100 % зафиксирован Э-тип парагенезиса и облегченный состав углерода [Cartigny, 2005].

Контрастные парагенезисы наноразмерных минеральных включений в алмазах I (доломит, магнетит, клиногумит, Fe-Mg шпинель) и V—VII разновидностей (Ba-Sr карбонаты, K, Ba-фосфат, Al-содержащий рутил, Ca-Fe карбонат) были также ранее описаны в волокнистых кимберлитовых алмазах [Logvinova et al., 2008b; Klein BenDavid et al., 2009]. Исключение для изученных россыпных алмазов составляет отсутствие флогопита и пикроильменита, которые, хотя и редко, но достоверно установлены в наиболее типичных алмазах I разновидности кимберлитов [Соболев и др., 2009; Sobolev, Yefimova, 2000].

ВЫВОДЫ

1. Впервые получены данные, свидетельствующие о том, что в округлых алмазах второго типа кристаллофлюидные включения четко фиксируют мозаично-блочный характер внутренней топографии алмаза-матрицы, трассируя границы между отдельными блоками.

2. Впервые установлено, что наноразмерные флюидно-расплавные включения в россыпных алмазах, так же как и в алмазах из коренных тел [Logvinova et al., 2008b], представляют собой полиминеральные высокоплотные образования, состоящие из кристаллических (силикатных, карбонатных, оксидных, хлоридных), флюидной и аморфной фаз, причем преобладающими фазами в обоих типах алмазов являются карбонатные.

3. Алмазы первого и второго типов существенно различаются по фазовому составу наноразмерных кристаллофлюидных включений. В первом типе установлены высокомагнезиальные карбонаты (магнетит, доломит), клиногумит, Fe, Mg-шпинель, во флюидной фазе отмечено повышенное содержание Si. Во втором типе на основании исследования восьми образцов преобладающими фазами являются

Ba, Sr- и Ca, Fe-карбонаты, K, Ba-фосфаты, Ti-фазы. В составе флюидной фазы установлены CO₂, углеводороды и азот.

4. Впервые полученные данные о сложном фазовом составе кристаллофлюидных включений в округлых алмазах из россыпей северо-востока Сибирской платформы подтверждают выводы о процессах взаимодействия глубинных флюидов с силикатным субстратом.

5. Полученные данные, несмотря на ограниченность выборки, показывают, что алмазы из россыпей северо-востока Сибирской платформы характеризуются химической неоднородностью в составе алмазогенерирующего субстрата, и позволяют предположить существование разных источников для алмазов первого и второго типов.

Предполагается, что обогащенные магнием составы могли возникать в результате частичного плавления насыщенных карбонатизированных перидотитов либо остывания и кристаллизации глубокого карбонатно-силикатного расплава. В случае алмазов V разновидности, обогащенных Ba, Sr, P, K, источником материнского расплава могли быть субдуцированные породы океанической и частично континентальной земной коры.

ЛИТЕРАТУРА

Афанасьев В.П., Елисеев А.П., Надолинный В.А., Зинчук Н.Н., Коптиль В.И., Рылов Г.М., Томиленко А.А., Горайнов С.В., Юрьева О.П., Сонин В.М., Чепуров А.И. Минералогия и некоторые вопросы генезиса алмазов V и VII разновидностей (по классификации Орлова) // Вестн. Воронеж. ун-та, 2000а, № 5, с. 80—97.

Афанасьев А.П., Ефимова Э.С., Зинчук Н.Н., Коптиль В.И. Атлас морфологии алмазов России. Новосибирск, Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 2000б, 293 с.

Афанасьев В.П., Агашев А.М., Орихаша Ю., Похиленко Н.П., Соболев Н.В. Палеозойский U-Pb возраст включения рутила в алмазе V—VII разновидности из россыпей северо-востока Сибирской платформы // Докл. РАН, 2009, т. 428, № 2, с. 228—232.

Афанасьев В.П., Лобанов С.С., Похиленко Н.П., Коптиль В.И., Митюхин С.И., Герасимчук А.В., Помазанский Б.С., Горев Н.И. Полигенез алмазов Сибирской платформы // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (3), с. 335—353.

Бобров А.В., Литвин Ю.А. Перидотит-эклогит-карбонатитовые системы при 7.0—8.5 ГПа: концентрационный барьер нуклеации алмаза и сингенезис его силикатных и карбонатных включений // Геология и геофизика, 2009, т. 50 (12), с. 1571—1587.

Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Ключев Ю.А., Налетов А.М., Нешпа В.И. Природные и синтетические алмазы. М., Наука, 1986, 222 с.

Галимов Э.М. Вариации изотопного состава алмазов в связи с условиями алмазообразования // Геохимия, 1984 (8), с. 1091—1118.

Галимов Э.М., Соболев Н.В., Ефимова Э.С., Шамшина Е.И., Мальцев К.А. Изотопный состав углерода алмазов, содержащих минеральные включения, из россыпей Северного Урала // Геохимия, 1989 (9), с. 1363—1370.

Галимов Э.М., Соболев Н.В., Ефимова Э.С., Ширяев А.А. Изотопный состав углерода алмазов Венесуэлы // Докл. РАН, 1999, т. 304 (1), с. 101—106.

Горшков А.И., Янь Нань Бао, Титков С.В., Рябчиков И.Д., Магазина Л.О. Особенности состава минеральных включений и образования поликристаллических агрегатов алмаза — борта — из кимберлитовой трубки Шенли (Китай) // Геохимия, 2000, № 7, с. 769—776.

Граханов С.А. Россыпи алмазов северо-востока Сибирской платформы и их коренные источники // Отечественная геология, 2006 (5), с. 20—28.

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

Ефимова Э.С., Соболев Н.В. Распространенность минеральных включений в алмазах Якутии // Докл. АН СССР, 1977, т. 237 (6), с. 1475—1478.

Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Шацкий В.С., Арахуа Д., Гриффин В.Л. Карбонатные и силикатные среды кристаллизации волокнистых алмазов из россыпей северо-востока Сибирской платформы // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (11), с. 1649—1664.

Зинчук Н.Н., Коптиль В.И. Типоморфизм алмазов Сибирской платформы. М., Недра, 2003, 603 с.

Ивановская И.Н. Изотопный состав алмазов в связи с проблемой источника их углерода // Автореф. дис. ... к.г.-м.н., М., 1983, 16 с.

Кухаренко А.А. Алмазы Урала. М., Госгеолиздат, 1955, 515 с.

Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. М., Наука, 1973, 264 с.

Осоргин Н.Ю. Хроматографический анализ газовой фазы в минералах (методика, аппаратура, метрология). Новосибирск, ОИГГМ СО РАН, 1990, 32 с.

Осоргин Н.Ю., Федоров И.И., Сонин В.М., Багрянцев Д.Г. Изучение химического и молекулярного состава флюида системы С—О—Н в экспериментах при *PT*-параметрах синтеза алмаза // Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Новосибирск, ОИГГМ СО РАН, 1995, т. 11, с. 74—80.

Рагозин А.Л., Шацкий В.С., Рылов Г.М., Горяйнов С.В. Включения коэсита в округлых алмазах из россыпей северо-восточной части Сибирской платформы // Докл. РАН, 2002, т. 384, № 4, с. 509—513.

Рагозин А.Л., Шацкий В.С., Зедгенизов Д.А. Новые данные о составе среды кристаллизации алмазов *V* разновидности из россыпей северо-востока Сибирской платформы // Докл. РАН, 2009, т. 425, № 4, с. 527—531.

Соболев В.С., Соболев Н.В. Новые доказательства погружения на большие глубины эколгитизированных пород земной коры // Докл. АН СССР, 1980, т. 250 (3), с. 683—685.

Соболев Н.В. Коэсит как индикатор сверхвысоких давлений в континентальной литосфере // Геология и геофизика, 2006, т. 47 (1), с. 95—104.

Соболев Н.В., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н., Соболев Е.В. Хромовые пиропы из алмазов Якутии // Докл. АН СССР, 1969, т. 189, с. 162—165.

Соболев Н.В., Ефимова Э.С., Коптиль В.И., Лаврентьев Ю.Г., Соболев В.С. Включения коэсита, графита и омфацита в якутских алмазах — первая находка парагенезиса коэсита // Докл. АН СССР, 1976, т. 230 (6), с. 1442—1444.

Соболев Н.В., Галимов Э.М., Ивановская И.Н., Ефимова Э.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.

Титков С.В., Горшков А.И., Солодова Ю.П., Рябчиков И.Д., Магазина Л.О., Сивцов А.В., Гасанов М.Д., Седова Е.А., Самосоров Г.Г. Минеральные микровключения в алмазах кубического габитуса из месторождений Якутии по данным аналитической электронной микроскопии // Докл. РАН, 2006, т. 410, № 2, с. 255—258.

Томиленко А.А., Чепуров А.И., Пальянов Ю.Н., Похиленко Л.Н., Шебанин А.П. Летучие компоненты в верхней мантии (по данным изучения флюидных включений) // Геология и геофизика, 1997, т. 38 (1), с. 276—285.

Томиленко А.А., Рагозин А.Л., Шацкий В.С., Шебанин А.П. Вариации состава флюидной фазы в процессе кристаллизации природных алмазов // Докл. РАН, 2001, т. 378, № 6, с. 802—805.

Тэйлор Л.А., Лиу Я. Включения сульфидов в алмазах не являются моносульфидным твердым раствором // Геология и геофизика, 2009, т. 50 (12), с. 1547—1559.

Хохряков А.Ф., Пальянов Ю.Н., Соболев Н.В. Кристалломорфологическая эволюция природного алмаза в процессах растворения: экспериментальные данные // Докл. РАН, 2001, т. 380, № 5, с. 656—660.

Чепуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М. Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования. Новосибирск, Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1997, 350 с.

Bulanova G.P. The formation of diamonds // *J. Geochem. Explor.*, 1995, v. 53, p. 1—23.

Cartigny P. Stable isotopes and the origin of diamond // *Elements*, 2005, v. 1 (2), p. 79—84.

Collins A.T., Kanda H., Kitawaki H. Colour changes produced in natural brown diamonds by high pressure, high temperature treatment // *Diamond Relat. Mater.*, 2000, v. 9, p. 113—122.

Fesq H.W., Bibby D.M., Erasmus C.S., Kable E.J., Sellshop J.P. A comparative trace elements study of diamonds from Premier, Finsch and Jagersfontein mines, South Africa // *Phys. Chem. Earth*, IX / Eds. L.H. Ahrens et al. Pergamon Press, 1975, p. 817—836.

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 (1—3), p. 1—12.

Harris J.W. Diamond geology / Ed. J.E. Field // *The properties of natural and synthetic diamonds*, Academic Press, London, 1992, p. 345—393.

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

Klein-BenDavid O., Wirth R., Navon O. TEM imaging and analysis of microinclusions in diamonds: a close look at diamond-growing fluids // *Amer. Miner.*, 2006, v. 91, p. 353—365.

Klein-BenDavid O., Logvinova A.M., Schrauder M., Spetius Z.V., Weiss Ya., Hauri E.H., Kaminsky F.V., Soboлев 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.

Kvasnytsya V.M., Wirth R. Nano-inclusions in microdiamonds from Neogenic sands of the Ukraine (Sarmatka' placer): a TEM study // *Lithos*, 2009, v. 113, p. 454—464.

Laiginhas F., Pearson D.G., Phillips D., Burgess R., Harris J.W. Re-Os and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ isotope measurements of inclusions in alluvial diamonds from the Ural mountains: constraints on diamond genesis and eruption ages // *Lithos*, 2009, v. 112S, p. 714—723.

Lang A.R., Walmsley J.C. Apatite inclusions in natural diamond coat // *Phys. Chem. Miner.*, 1983, v. 9, p. 6—8.

Logvinova A.M., Wirth R., Sobolev N.V. Black cluster and cloudy nanoinclusions in the core of Yakutian diamonds: TEM investigation. 9th International Kimberlite conference, Frankfurt, August 10—15th, 2008a: Extended Abstracts, 9IKC-A-00380.

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

Logvinova A.M., Wirth R., Sobolev N.V., Seryotkin Y.V., Yefimova E.S., Floss C., Taylor L.A. Eskolaite associated with diamond from the Udachnaya kimberlite pipe, Yakutia, Russia // *Amer. Miner.*, 2008c, v. 93, p. 685—690.

McNeill J., Pearson D.G., Klein-BenDavid O., Nowell G.M., Ottley C.J., Chinn I. Quantitative analysis of trace element concentrations in some gem-quality diamonds // *J. Phys: Condens. Matter.*, 2009. doi:10.1088/0953-8984/21/36/364207.

Meyer H.O.A. Chrome pyrope: an inclusion in natural diamonds // *Science*, 1968, v. 160, p. 1447.

Meyer H.O.A. Inclusions in diamonds / Ed. P.H. Nixon // *Mantle xenoliths*. Chichester, John Wiley and Sons, 1987, p. 501—522.

Navon O. Mantle-derived fluids in diamond micro-inclusions // *Nature*, 1988, v. 335, p. 784—789.

Navon O. Formation of diamonds in the Earth's mantle // Eds. J. Gurney, S. Richardson, D. Bell. Proceedings of the 7th International kimberlite Conference, Cape Town, Red Roof Designs, 1999, p. 584—604.

Palyanov Yu.N., Shatsky V.S., Sobolev N.N., Sokol A.G. The role of mantle ultrapotassic fluids in diamond formation // *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*. 2007, v. 104, p. 9122—9127.

Smith C.B., Bulanova G.P., Kohn S.C., Milledge H.J., Hall A.E., Griffin B.J., Pearson D.G. Nature and genesis of Kalimantan diamonds // *Lithos*, 2009, v. 112S, p. 822—832.

Sobolev N.V., Yefimova E.S. Composition and petrogenesis of Ti-oxides associated with diamonds // *Intern. Geol. Rev.*, 2000, v. 42, p. 758—767.

Sobolev N.V., Yefimova E.S., Channer D.M.DeR., Anderson P.F.N., Barron K.M. Unusual upper mantle beneath Guaniamo, Guyana Shield, Venezuela: evidence from diamond inclusions // *Geology*, 1998, v. 26, p. 971—974.

Sobolev N.V., Yefimova E.S., Koptil V.I. Mineral inclusions in diamonds in the Northeast of the Yakutian diamondiferous province // VII IKC Proceedings, 1999, v. 2, p. 816—822.

Sobolev N.V., Logvinova A.M., Zedgenizov D.A., Yefimova E.S., Seryotkin Y.V., Floss K., Taylor L.A. Mineral inclusions in microdiamonds and macrodiamonds from Yakutian kimberlites: a comparative study // *Lithos*, 2004, v. 77, p. 225—242.

Sobolev N.V., Logvinova A.M., Zedgenizov D.A., Pokhilenko N.P., Kuzmin D.V., Malygina E.V., Sobolev A.V. Petrogenetic significance of minor elements in olivines from diamonds and peridotite xenoliths from kimberlites of Yakutia // *Lithos*, 2009, v. 112S, p. 701—713.

Sokol A.G., Tomilenko A.A., Pal'yanov Y.N., Borzdov Y.M., Pal'yanova G.A., Khokhryakov A.F. Fluid regime of diamond crystallisation in carbonate-carbon systems // *Eur. J. Miner.*, 2000, v. 12 (2), p. 367—375.

Taylor L.A., Keller R.A., Snyder G.A., Wang W.Y., Carlson W.D., Hauri E.H., McCandless T., Kim K.R., Sobolev N.V., Bezborodov S.M. Diamonds and their mineral inclusions and what they tell us: a detailed “pull-apart” of a diamondiferous eclogite // *Intern. Geol. Rev.*, 2000, v. 42, p. 959—983.

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.

Walmsley J.C., Lang A.R. On sub-micrometer inclusions in diamond coat — crystallography and composition of ankerites and related rhombohedral carbonates // *Miner. Mag.*, 1992, v. 56, p. 533—543.

Wirth R. Focused Ion Beam (FIB): a novel technology for advanced application of micro- and nanoanalysis in geosciences and applied mineralogy // *Eur. J. Miner.*, 2004, v. 16, p. 863—876.

Wirth R., Kaminsky F., Matsyuk S., Schreiber A. Unusual micro- and nano-inclusions in diamonds from the Juina Area, Brazil // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2009. doi: 10.1016/j.epsl.2009.06.043.

Zedgenizov D.A., Rege S., Griffin W.L., Kagi H., Shatsky V.S. Composition of trapped fluids in cuboid fibrous diamonds from the Udachnaya kimberlite: LAM-ICPMS analysis // *Chem. Geol.*, 2007, v. 240, p. 151—162.

Поступила в редакцию

9 марта 2011 г.