СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ российской академии наук

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ ГЕОЛОГИЯ И ГЕОФИЗИКА

Геология и геофизика, 2013, т. 54, № 12, с. 1871—1888

ПЕТРОЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ

УДК 549.211

ТИПОМОРФНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛМАЗОВ УРАЛА ПО ДАННЫМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Е.Н. Федорова, А.М. Логвинова, Л.И. Лукьянова*, Н.В. Соболев

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

* Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. Карпинского, 199106, Санкт-Петербург, Средний проспект, 74, Россия

Методом инфракрасной спектроскопии исследованы алмазы естественной огранки из россыпей Урала. Показано, что по таким типоморфным характеристикам, как содержание и степень агрегации азота, алмазы Урала близки к алмазам россыпей Бразилии (Коромандель), Верхнее Молодо (Приленский район, Якутия) и алмазам из коренных источников Архангельской области, но существенно отличаются по содержанию водорода и «плейтелетс». Уральские алмазы характеризуются высокой концентрацией «плейтелетс» и низким содержанием водорода. Высокое содержание водорода (5—20 см⁻¹), определенное для ряда алмазов, связано как с наличием включений, так и с особенностями формирования внутренней структуры алмазов Урала. Наблюдаемая неоднородность распределения по кристаллу азотных А- и В-центров свидетельствует о зональности ряда алмазов. Выполнена оценка температурных условий формирования алмазов Урала.

Алмаз, ИК-Фурье спектроскопия, азот, водород.

TYPOMORPHIC CHARACTERISTICS OF THE URAL DIAMONDS (from FTIR spectroscopy data)

E.N. Fedorova, A.M. Logvinova, L.I. Luk'yanova, and N.V. Sobolev

Natural diamonds from the Ural alluvial deposits have been studied by FTIR spectroscopy. It is shown that these diamonds are similar in some typomorphic characteristics, such as nitrogen content and aggregation state, to the diamonds of the Coromandel (Brazil) and Verkhnee Molodo (Lena region, Yakutia) placers and to the diamonds from kimberlites of the Arkhangel'sk Region but differ significantly in lower contents of hydrogen and higher contents of platelets. The high contents of hydrogen (5–20 cm⁻¹) determined in some diamonds due are to the specific formation of their internal structure and to the presence of inclusions. The nonuniform distribution of nitrogen A- and B-centers throughout the crystal testifies to the zonal structure of diamonds. The temperature conditions of the Ural diamonds formation have been estimated.

Diamond, FTIR spectroscopy, nitrogen, hydrogen

введение

Тимано-Уральский регион может рассматриваться как один из перспективных регионов европейской части России на выявление коренных месторождений алмазов, представленных преимущественно округлыми кристаллами-додекаэдроидами [Кухаренко, 1955]. Вопрос о возможном присутствии на Урале кимберлитов или лампроитов как источников россыпных алмазов до настоящего времени остается открытым [Зинчук, Коптиль, 2003; Лукьянова и др., 2005; Посухова, 2007]. По мнению ряда исследователей [Соболев, 1960; Гневушев, Шеманина, 1967; Соболев и др., 1971; Рыбальченко и др., 1997], коренными источниками уральских алмазов являются кимберлит/лампроитовые трубки взрыва, а также туффизиты, предполагающиеся в качестве нового типа коренных месторождений алмазов [Лукьянова и др., 2005].

К результатам исследования уральских алмазов, полученным неразрушающими методами [Ферсман, 1922; Кухаренко, 1955], следует отнести принципиально важные работы по рентгенографическому изучению и идентификации минеральных включений [Футергендлер, Франк-Каменецкий, 1961, 1964], обобщенные в монографии Ю.Л. Орлова [1973].

Однако полная идентичность состава минеральных включений в уральских алмазах и состава включений в алмазах кимберлитов была продемонстрирована только с применением метода PCMA [Coболев и др., 1969 a, б, 1971, 1972; Sobolev, Lavrent'ev, 1971; Meyer, Boyd, 1972; Meyer, 1987; Sobolev et al., 2009; Shirey et al., 2013] с четкой классификацией включений ультраосновного (перидотитового) — У(П)-тип и эклогитового (Э-тип) парагенезисов. Анализ распространенности минеральных включений разных типов парагенезиса в алмазах кимберлитов и россыпей Якутии, Урала и Архангельской провинции [Coболев и др., 1976, 1997; Ефимова, Соболев, 1977] продемонстрировал четкое преобладание алмазов У(П)-типа над Э-типом для кимберлитов Якутии и существенное повышение роли Э-типа алмазов для россыпей. Эта особенность также полностью подтверждена результатами определения изотопного состава углерода алмазов [Соболев и др., 1979; Галимов и др., 1989, 1999].

Одной из характерных особенностей алмазов уральских россыпей, сближающих их с алмазами из россыпей северо-востока Сибирской платформы, Австралии, россыпей и кимберлитов Венесуэлы [Соболев и др., 1984; Мейер и др., 1997; Sobolev et al., 1998], является существенная роль парагенезиса коэситовых эклогитов [Соболев, 2006], что свидетельствует об участии рециклированной земной коры в алмазообразовании [Соболев, Соболев, 1980]. Исключительно важное значение имеют перспективы оценки изотопного U-Pb или Ar-Ar возраста предполагаемых коренных источников (кимберлитов или лампроитов) алмазов уральских россыпей по включениям в алмазах. Оценка Ar-Ar возраста включений пироксенов с результатами около 470 млн лет [Laiginhas et al., 2009] свидетельствует о возможности нижнепалеозойского возраста. Перспективным включением является рутил, для которого в алмазе из россыпей северо-восточной части Сибирской платформы определен среднепалеозойский U-Pb изотопный возраст [Афанасьев и др., 2009]. Классическим объектом для определения U-Pb изотопного возраста кимберлитов и ультравысокобарических метаморфических пород является циркон из кимберлитов, россыпей и алмазов [Дэвис и др., 1980; Schertl, Sobolev, 2013].

Г.К. Хачатрян с соавторами [Khachatryan, Kaminsky, 2003; Хачатрян и др., 2004] на основе исследования азотных и водородных центров в алмазах Урала показали, что, несмотря на значительное сходство между алмазами из россыпей Урала и алмазами из кимберлитовых трубок и силлов (Малоботуобинский район Якутии, Архангельская область, Венесуэла), полных аналогов алмазам Урала нет, хотя полученные результаты, по мнению авторов, указывают на кимберлитовую природу уральских алмазов. На основе исследования последних методами инфракрасной спектроскопии (ИК), геохимического и изотопного анализов делается вывод о кимберлит/лампроитовой природе их источника [Laiginhas, 2008; Laiginhas et al., 2009]. Исследования алмазов из Рассольнинской депрессии выявило значительное количество кристаллов с признаками постмагматических и экзогенных воздействий в виде механического износа, что ставит под сомнение их туффизитовую природу и признание этих пород в качестве первоисточников алмазов Урала [Зинчук, Коптиль, 2003].

В связи с этим актуальны дальнейшие исследования типоморфных признаков самих алмазов, которые являются наиболее устойчивыми в экзогенных условиях по сравнению с его минералами-спутниками. Наряду с такими типоморфными характеристиками, как габитус, строение поверхности, иногда отражающими только заключительный этап формирования алмаза, важны исследования типоморфных признаков алмаза, непосредственно связанных с условиями кристаллизации. К таким типоморфным признакам относятся внутренняя морфология, минеральные и флюидные включения, захваченные в период формирования алмаза, содержание таких структурных примесей, как азот и водород, а также изотопный состав углерода и азота [Кухаренко, 1955; Соболев, 1978; Бокий и др., 1986; Зинчук и др., 1999; Зинчук, Коптиль, 2003; Хачатрян и др., 2009]. Флюидные включения детально охарактеризованы для многих алмазов кимберлитов и россыпей различных регионов [Logvinova et al., 2008; Klein-Ben David et al., 2009; Зедгенизов и др., 2011; Логвинова и др., 2011; Скузоватов и др., 2011, 2012]. Роль ультракалиевых флюидов при образовании алмазов представляется исключительно важной [Pal'yanov et al., 2007]. В геотермометрии широко используются количественные соотношения между содержанием структурного азота в алмазе и степенью его агрегации [Evans, Qi, 1982; Taylor et al., 1996; Palot et al., 2009; Wiggers de Vries et al., 2013].

Целью данной работы является определение статистических характеристик методом инфракрасной спектроскопии для таких структурных дефектов, как азот и водород, содержание которых в алмазе определяется условиями минералообразующей среды.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Алмазы исследованной коллекции представлены преимущественно додекаэдроидами уральского (бразильского) типа I разновидности, по Ю.Л. Орлову [1973], а также переходными формами от октаэд-



Рис. 1. Морфология исследованных уральских алмазов.

а — додекаэдроид, обр. 51-76 (см. табл. 4); *б* — додекаэдроид, обр. 20678 (см. рис. 3, *a*); *в* — комбинация плоскогранного октаэдра с додекаэдроидом, обр. 16607-72 (см. рис. 7, *б*; табл. 3); *г* — додекаэдроид, обр. 16603 (см. табл. 4, рис. 8); *д* — додекаэдроид, обр. 218-76 (см. табл. 2); *e* — октаэдр со сноповидной штриховкой, обр. 20574 (см. табл. 4). 1 — центр, 2 — край.

рического к ромбододекаэдрическому габитусу и октаэдроидами. Характерный габитус исследованных алмазов представлен на рис. 1.

Методом ИК-Фурье спектроскопии проведено исследование 100 кристаллов алмаза естественной огранки из россыпей Урала. Спектры ИК-поглощения получены с помощью ИК-Фурье спектрометра Bruker Vertex 70 с ИК-микроскопом HYPERION 2000. Спектры регистрировались в разных локальных точках кристалла (центральной, промежуточной, краевой областях) с апертурой 50×50 мкм в спектральном интервале 5000—600 см⁻¹. Это позволило выделить 45 кристаллов, для которых концентрация азота и степень его агрегации не изменяются от точки к точке по профилю кристалла или изменяются слабо в пределах допустимой для ИК-метода ошибки (±15 %), и 28 кристаллов с явно выраженным неоднородным распределением по кристаллу азотных дефектов. Для 27 алмазов вследствие большой толщины получены лишь характеристики для «плейтелетс» и структурного водорода.

При измерениях коэффициента поглощения в ИК-области алмазов неправильной формы в условиях сфокусированного пучка света для вычисления эффективной толщины кристалла и учета отражения и рассеяния в качестве «внутреннего стандарта» было использовано значение интенсивности в пике полосы поглощения двухфононного спектра на 2030 см⁻¹ кристаллической решетки алмаза, коэффициент поглощения которого практически не изменяется от кристалла к кристаллу и составляет 13 ± 2 см⁻¹ [Клюев, 1971; Бокий и др., 1986; Хачатрян, 2003]. Спектральное разрешение составляло 1 см⁻¹. Используя стандартные спектры А-, В-центров фирмы De Beers и D-линии [Clark, Davey, 1984], смешанный спектр алмазов типа IaAB разлагался на составляющие, отвечающие спектрам А-, В-, D-центров. Концентрация дефектов определена по известным соотношениям, полученным в работах [Boyd et al., 1994, 1995] для А- и В-центров.

Количественная оценка концентрации водорода в алмазе усложняется тем, что часть водородосодержащих дефектов неактивна в ИК-области, кроме того, необходимо учитывать, что водород может содержаться не только в решетке как структурный дефект, но в микроскопических включениях в виде ОН-групп и молекулярной воды [Fritsch et al., 2007]. Содержание водородных центров (H) и «плейтелетс» (пластинчатые междоузельные В'-дефекты в плоскости куба {100}, формируемых в процессе агрегации азота в алмазах наряду с образованием азотных В-центров [Соболев и др., 1968; Woods, 1986; Goss et al., 2003]), оценивалось по коэффициентам поглощения α_v на частотах 3107 и 1365—1370 см⁻¹ соответственно.



Рис. 2. Распределение алмазов Урала:

a — по содержанию азота в А-центрах, δ — по суммарному содержанию азота в А- и В-центрах, s — по степени агрегации азота. n — процентное содержание алмазов в коллекциях: 1 — исследованная в данной работе, 2 — по данным работы [Laiginhas, 2008].

Для сопоставления кристаллов выделяются группы кристаллов (популяции) со сходными характеристиками по распределению азотных центров, степени агрегации. Как правило, в одной трубке присутствует одна (главная) или две (главная и второстепенная) популяции алмазов [Хачатрян, 2010]. В россыпях отмечается более двух популяций кристаллов, что может быть обусловлено множественностью их коренных источников, каждому из которых свойственны определенные геохимические и *PT*-условия образования и посткристаллизационного отжига алмазов.

Учитывая статистические распределения алмазов по содержанию азота в А-центрах (N_A, ppm), общему содержанию азота (N_{сум}, ppm) и его степени агрегации (%B = N_B·100 %/(N_A + N_B)), представленные на рис. 2, в исследуемой коллекции были выделены две группы алмазов в зависимости от содержания азота в А-форме и его степени агрегации: N_A < 350 ppm, %B \approx 20—40 (I популяция) и N_A \approx 350—800 ppm, %B \approx 40—60 (II популяция). Поскольку коллекция содержала алмазы как с однородным распределением по кристаллу концентрации и степени агрегации азота, так и с неоднородным, при оценке усредненных характеристик I и II популяций учитывались только алмазы с однородным или квазиоднородным (в пределах возможной ошибки ИК-метода ±15 %) распределением N_{сум} и %B.

Из двух кристаллов алмаза (обр. 16607-72, 97-76) с неоднородным распределением азотных дефектов и водорода были изготовлены плоскопараллельные пластины, и повторно измерено распределение азотных дефектов и водорода по зонам роста, выявленным методом катодолюминесценции.

Топограммы катодолюминесценции плоскопараллельных пластин кристаллов алмаза получены на электронном сканирующем микроскопе LEO 1430VP с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром в Аналитическом центре ИГМ СО РАН (г. Новосибирск).

Характеристики термальной эволюции алмазов в мантии получены с использованием кинетического уравнения второго порядка в рамках существующих представлений «отжиговой» модели перехода азотных С-центров в А-форму и А-центров в В-форму в предположении, что время нахождения в мантии составляет 1 или 3 млрд лет [Evans, Harris, 1989; Taylor, Milledge, 1995; Taylor et al., 1996].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Различия концентрации и степени агрегации азота, количества структурного водорода в алмазах могут быть связаны с разными условиями формирования алмазов, определяемых *PT*-параметрами и составом минералообразующей среды [Бокий и др., 1986; Зедгенизов и др., 2011; Логвинова и др., 2011]. Наиболее информативными в генетическом плане параметрами являются общее содержание азота, степень его агрегации и содержание структурного водорода [Хачатрян и др., 2004; Palot et al., 2009; Хачатрян, 2010; Скузоватов и др., 2011, 2012].

Азот и степень агрегации азота. Проведенные исследования показали, что, согласно физической классификации, алмазы исследованной коллекции относятся к типу IaAB, т.е. азот присутствует в форме А- и В-дефектов, а также отмечается наличие В' дефекта и структурно связанного водорода (рис. 3). На рис. 4 проведено сопоставление полученных нами данных для кристаллов естественной огранки с однородным распределением N_{сум.} и % В (45 шт.) и данных, полученных на пластинках [Laiginhas, 2008].



Рис. 3. ИК-спектры алмазов типа IaAB, характерные для исследованной коллекции:

a — обр. 20678 (N_{сум.} = 746 ppm, %B = 59, "(B') = 33 см⁻¹, "₃₁₀₇(H) = 1.9 см⁻¹) — I популяция; δ — обр. 20631 (N_{сум.} = 463 ppm, %B = 38, "(B') = 12 см⁻¹, "₃₁₀₇(H) = 1.1 см⁻¹) — II популяция.

Распределения по содержанию азота в А-форме и суммарному являются одномодальными для исследованной коллекции (см. рис. 2, *a*, *б*) с небольшим количеством алмазов, характеризующихся содержанием суммарного азота менее 100 и выше 1000 ppm. Концентрация азота большинства исследованных алмазов составляет 400—800 ppm (см. рис. 2, *б*). Главные максимумы распределения N_A и $N_{сум.}$ для коллекций алмазов Урала, исследованных в работе [Laiginhas, 2008] и в данной статье, совпадают и отличаются в области второстепенных максимумов в сторону более высокого содержания низкоазотных алмазов для коллекции Ф. Лейгенхаса и высокоазотных алмазов для нашей коллекции (см. рис. 2, *a*, *б*). Трехмодальное распределение по степени агрегации азота (см. рис. 2, *в*) указывает на наличие двух главных популяций (максимумы ~ 30 и ~ 50 %) и второстепенной популяции (максимум ~ 80 %). Однако не всегда можно говорить о различных коренных источниках при наличии нескольких максимумов на кривых распределения. Среди алмазов одной трубки могут иметь место две популяции крис-

таллов по содержанию азота или степени агрегации, когда кимберлиты или лампроиты образуются за счет разных по составу алмазосодержащих сред на разной глубине [Соболев, Биленко, 1981; Биленко, 1982] или отличаются стадийностью природного алмазообразования [Kaminsky, Khachatryan, 2001; Скузоватов и др., 2011, 2012; Wiggers de Vries et al., 2013].

Для алмазов с однородным распределением азотных структурных дефектов и степени агрегации азота получены усредненные

Изотермы получены по данным [Taylor et al., 1996] для температур 1050—1300 °С и времени нахождения алмазов в мантии 1 и 3 млрд лет. Точность определения составляет ± 15 % по оси $N_{\rm сум.}$ и ± 5 % по оси %В.



Рис. 4. График зависимости агрегатного состояния %В от общего содержания азота N_{сум.} для изученной в данной работе коллекции алмазов Урала (1) в сравнении с коллекцией алмазов Урала, исследованной в [Laiginhas, 2008] (2).

					-						
			Усредненные значения								
	Месторождение		концентрация азота, ppm			α, см ⁻¹		<i>T</i> , °C			
					0/ D					Литературный ис-	
		цов	N	N	70 D	Β′	H ₃₁₀₇	1	3	TO IIIIR	
			IN _A	IN _{сум.}				млрд лет			
	Урал, I Урал, II	20 25	$226 \pm 109 \\ 543 \pm 118$	670 ± 207 735 ± 252	$\begin{array}{c} 54\pm14\\ 31\pm12 \end{array}$	*	*	1150 1125	1125 1100		
Россыпь	Средний Урал, I Средний Урал, II Северный Урал	19 21 32	216 ± 68 845 ± 77 598 ± 230	520 ± 184 1108 ± 189 858 ± 300	52 23 30	9.5 9.1 8.0	1.0 0.4 1.5	1150 1100 1125	1125 1075 1100	[Хачатрян и др., 2004]	
	Урал	94	_	505	46	_	—	1150	1125	[Laiginhas, 2008]	
	Средний Тиман ^а Северный Тиман ^а	22 15	$\begin{array}{c} 383\pm298\\ 223\pm178 \end{array}$	728 350	47 36	12.3	1.3	1140 1150	1115 1125	[Khachatryan, Ka- minsky, 2003]	
	Верхнее Молодоб			595 ± 153	48 ± 20		_	1150	1125	[Хачатрян, 2010]	
	Грота до Пимпим ^в Эспирито Санто ^в	34 32	$\begin{array}{c} 234\pm155\\ 269\pm141 \end{array}$	$\begin{array}{c} 508\pm266\\ 620\pm319\end{array}$	54 57	6.3 8.3	0.6 0.4	1150	1125	[Kaminsky, Khacha- tryan, 2001]	
КI	им. В. Гриба ^г Архангельская ^г	116 220	482 524	743 735	35 29	8.5 3.8	0.8 4.9			[Криулина и др., 2011]	
питова бка	им. Карпинского-1	77		998 ± 475	30	6.1	3.4	1125	1100	[Kaminsky, Khacha- tryan, 2001]	
16ep Tpy	Юрасская	30	—	857 ± 142	30 ± 12		—			[Хачатрян, 2010]	
Ким	Спутник ^д Удачная ^д	34 28		$\begin{array}{c} 589\pm110\\ 688\pm131 \end{array}$	$\begin{array}{c} 26\pm10\\ 28\pm14 \end{array}$	(4.2)	(1.3)	1125 1125	1100 1100	[Хачатрян, 2010]	
	Юбилейнаяд			486 ± 187	25 ± 20	—	-				

Таблица 1. Характеристика алмазов Урала, россыпей Тимана, Бразилии и кимберлитовых трубок Архангельской провинции и Якутии

Примечание. В скобках данные работы [Зинчук, Коптиль, 2003].

* Характеристики в табл. 4 и на рис. 6.

^а Восточно-Европейская платформа.

⁶ Сибирская платформа.

^в Россыпи Бразилии (Коромандель).

г Кимберлитовая трубка Архангельской области.

д Кимберлитовая трубка Якутии.

оценки $N_{\text{сум.}}$ и %В для I и II групп (табл. 1). По усредненным значениям $N_{\text{сум.}}$ и %В проведена оценка температур формирования алмазов по изотермам зависимости общего содержания азота, агрегатного состояния и времени нахождения в мантии (рис. 5, см. табл. 1). Наши результаты сопоставимы с результатами, полученными Г.К. Хачатрян с соавторами [2004] для алмазов популяции I Среднего Урала и алмазов Северного Урала (см. табл. 1). Коллекция не содержала алмазы малоагрегированные (%В \approx 20) с высоким содержанием азота ($N_{\text{сум.}} \ge 1000$ ppm), определенные Г.К. Хачатрян как популяция II алмазов Среднего Урала. Несколько алмазов с концентрацией азота $N_{\text{сум.}} \ge 1000$ ppm имеют высокую степень агрегации азота %В ≈ 60 —80 (табл. 2).

Температурные условия формирования и посткристаллизационного отжига алмазов популяции I данной коллекции, составляющие 1125 °С (3 млрд лет) — 1150 °С (1 млрд лет), и алмазов из россыпей района Грота до Пимпим, Эспирито Санто (Коромандель, Бразилия), Северного Тимана, Верхнее Молодо Приленского района Якутии сопоставимы (см. рис. 5, табл. 1). Однако, несмотря на сходство по внешней морфологии (во всех указанных россыпях большой процент додекаэдроидов) и по температурным условиям формирования и посткристаллизационного отжига, полной аналогии нет. Алмазы Северного Тимана имеют более низкие усредненные значения концентрации азота и агрегации азота по сравнению с алмазами популяции I (см. табл. 1, рис. 5). Алмазы популяции I Урала более близки к алмазам из россыпей Бразилии (район Коромандель) и Верхнее Молодо (Приленский район, Якутия) по таким характеристикам, как содержание азота, степень агрегации азота и низкая концентрация водорода, но отличаются более высоким содержанием «плейтелетс» (см. табл. 1). Близость по распределению оптически-активных в ИК-области центров алмазов Урала и алмазов из россыпей Северного Тимана и россыпей района Коромандель штата Минас-Жераис, Бразилия ранее была отмечена в ряде работ [Хачатрян и др., 2004, 2009]. Рис. 5. Зависимость агрегатного состояния %В от общего содержания азота N_{сум.} исследованной в данной работе коллекции алмазов Урала в сравнении с другими коллекциями алмазов Урала и рядом месторождений Якутии и Архангельской алмазоносной провинции, по литературным данным согласно табл. 1.

Изотермы для 1050—1300 °С и времени нахождения алмазов в мантии 1 и 3 млрд лет получены по данным [Taylor et al., 1996]. *1—6* — алмазы Урала: *1* — І и *2* — ІІ популяций, исследованные в данной работе; *3* — по [Laiginhas, 2008], *4—6* — по [Хачатрян и др., 2004]; *7—11* — россыпи: *7* — Средний Тиман, *8* — Северный Тиман, по [Khachatryan, Kaminsky, 2003]; *9* — Верхнее Молодо [Хачатрян, 2010]; *10* — Грота до Пимпим, *11* — Эспирито Санто, по [Kaminsky, Khachatryan, 2001]; *12—17* — трубки: *12* — им. В. Гриба, *13* — Архангельская, по [Kaminsky, Khachatryan, 2001]; *14* — им. Карпинского-1 [Kaminsky, Khachatryan, 2001]; *15* — Юрасская, *16* — Удачная, *17* — Юбилейная, по [Хачатрян, 2010].

Алмазы популяции II данной коллекции по содержанию азота в А-форме и степени агрегации (см. табл. 1) отвечают свойствам алмазов Северного Урала, исследованных ранее Г.К. Хачатрян с соавторами [2004]. Согласно



геотермометру Тэйлора [Taylor et al., 1996], температуры формирования алмазов популяции II составляют 1100 °С (3 млрд лет)—1125 °С (1 млрд лет). Это сопоставимо с температурными характеристиками для алмазов кимберлитовых трубок Юрасская, Архангельская, им. В. Гриба, им. Карпинского-1 (Архангельская область) и второстепенных популяций таких трубок, как Спутник Малоботуобинского и Удачная Далдыно-Алакитского районов Якутии (см. рис. 5, табл. 1). Однако алмазы Урала популяции II, как и I, отличаются более высоким содержанием пластинчатых дефектов В' (рис. 6). По оптически-активным в ИК-области центрам более близким аналогом уральских алмазов II популяции являются алмазы кимберлитовой трубки им. В. Гриба, исследованными Г.К. Хачатрян с соавторами [2006], Г.Ю. Криулиной с коллегами [2011].

Исходя из характеристик термальной эволюции, можно предположить, что условия формирования уральских алмазов популяций I и II (см. табл. 1) отвечают условиям формирования и посткристаллизационного отжига алмазов в верхней мантии Земли (T = 1100 - 1150 °C, P = 5 ГПа), рассмотренным в работах [Stachel, Harris, 2008, 2009]. Это подтверждает выводы о кимберлит/лампроитовой природе уральских алмазов, ранее полученные в работах [Соболев и др., 1971; Галимов и др., 1989; Хачатрян и др., 2004; Laiginhas, 2008]. Так, Ф. Лейгенхас, используя PT-(давление—температура) диаграмму [Kennedy, Kennedy, 1976; Pollack, Chapman, 1977] и результаты геотермометрии по ИК-данным, пришел к выводу, что алмазы Урала сформированы при давлениях 4.5—6.5 ГПа (140—200 км), что хорошо согласуется с результатами геобарометрии [Laiginhas, 2008].

Для алмазов, имеющих неоднородность распределения по кристаллу азотных дефектов (см. табл. 2), возникают проблемы в определении температур формирования. Для ряда кристаллов естественной огранки и плоскопараллельных пластин (обр. 16607-72, 97-76), топограммы катодолюминесценции которых представлены на рис. 7, произведена оценка температур формирования с использованием кинетического уравнения второго порядка по данным Тэйлора [Taylor et al., 1996]. Для обр. 16603-72 (естественная огранка) и 97-76 (плоскопараллельная пластинка) температура формирования центра кристалла алмаза, по данным ИК-спектроскопии (см. табл. 2, 3), ниже температур формирования краевых зон (рис. 8). Температура формирования центра и края кристалла алмаза (обр. 16607-72) остается постоянной при значительном уменьшении концентрации азота от центра к краю (см. рис. 8, табл. 3).

Различия температур формирования центра и края кристаллов алмаза наблюдали Г.К. Хачатрян и Ф.В. Каминский [Khachatryan, Kaminsky, 2003] для зональных алмазов Урала, Д.А. Зедгенизов с соавторами [Zedgenizov et al., 2006] для зональных кристаллов ряда кимберлитовых трубок Сибирской платформы: Айхал, Удачная, Интернациональная, Мир. Авторы объясняют этот парадокс различием энер-

No offician	No morrow	N _A N _B		N _{сум.}	0/ D	n(D') and		
№ ооразца	л⁰ точки		ppm		%B	$\alpha(B), cm^{-1}$	$\alpha_{3107}(H), CM^{-1}$	
218-76	1	299	395	694	57	27	0.5	
	2	295	129	424	30	7	1.7	
266	1	135	390	525	74	21	1.1	
	2	230	270	473	57	18	1	
16607-72	1	345	432	777	56	24	0.6	
	2	264	257	521	49	15	0.6	
16635-72	1	278	176	453	39	12	1.6	
	2	444	130	574	23	5	0.4	
1216	1	25	31	56	55	0	2.3	
	2	28	7	35	21	0	0	
16603-72	1	373	355	728	49	11	13	
	2	237	140	377	37	6	3	
198-76	1	213	260	473	55	12	0.6	
	2	387	880	1268	69	41	0.4	
20337	1	496	421	917	46	19	0.4	
	2	505	30	805	37	1.6	0.3	
20342	1	398	606	1003	60	22	7.5	
	2	307	353	660	53	23	1.3	
20674	1	287	266	554	48	15	4.1	
	2	297	204	500	41	13	3	
20693	1	324	235	559	42	12	1.4	
	2	322	132	454	29	6	4.7	
20634	1	184	479	663	72	27	2.5	
	2	193	401	595	67	21	6.7	
20651	1	375	316	690	46	10	6.7	
	2	372	231	603	38	5	10	
20663	1	151	400	551	73	17	2.9	
	2	171	631	802	79	32	0.8	
20345	1	269	608	876	69	34	1	
	2	87	137	224	61	8	0.3	
20610	1	348	209	557	37	14	0.2	
	2	348	143	490	29	12	0.1	
20579	1	311	273	584	47	9	0.6	
	2	314	210	524	40	13	0.3	
20624	1	103	226	329	69	15	1.5	
	2	77	111	188	59	7	0.7	
20564	1	398	375	774	49	13	7.8	
	2	500	463	963	48	15	12.1	
20683	l	313	257	570	45	14	0.9	
20574	2	465	413	878	47	19	2.5	
20574	1	521	643	1164	55	25	5.4	
20220	2	404	418	821	51	25	0.4	
20320		384 247	310	/00	45	1/	0.9	
20225	2 1	34/ 211	200	626	43	14	1.2	
20335		211	420	030	0/	20	0.8	
20620	1	10/	152	231 477	22	13	0.8	
20029		523 240	210	4//	27	11	1.2	
20645		510	472	094	2/ 10	22	1.2	
20045	1	512	4/2	984	48	22	2.0	

Таблица 2. Характеристики алмазов Урала с неоднородным распределением по кристаллу азотных дефектов

Окончание табл. 2

No opposito	No TOUR	N _A	N _B	N _{сум.}	0/ D	a(P') and	α ₃₁₀₇ (Н), см ⁻¹	
№ 00разца	л⊻ точки		ppm		/0D	α(В), см		
	2	486	418	904	46	19	3.4	
20667	1	294	411	706	58	23	1.1	
	2	232	287	519	55	18	1.1	
20689	1	71	171	241	71	9	2.5	
	2	116	253	369	69	15	2.8	
20691	1	612	664	1276	52	28	0.5	
	2	416	447	864	52	22	0.2	

Примечание. 1 и 2 — точки вблизи центральной и периферийной зон кристалла соответственно; N_A, N_B, N_{сум.} — концентрация азота для А- и В-центров и общее содержание азота; %В — степень агрегации азота; α(B'), α₃₁₀₇(H) — ко-эффициенты поглощения «плейтелетс» и Н-центра.

гий активации при трансформации азотных центров в кубических и октаэдрических зонах кристаллов алмаза.

Как показали исследования методом рентгеновской топографии, выполненные [Khachatryan, Kaminsky, 2003], внутреннее строение ряда алмазов Урала характеризуется послойно-октаэдрической зональностью или секториальным строением центральной области и октаэдрической зональностью по периферии.

Наблюдаемые для ряда алмазов Урала вариации морфологии в пределах одного образца свидетельствуют о смене в процессе кристаллизации механизма роста, который, согласно концепции И. Сунагавы [Sunagawa, 1990], определяется величиной пересыщения по углероду в алмазообразующей среде. При малом отклонении величины пересыщения выше кривой равновесия реализуется слоисто-спиральный механизм роста, который при увеличении пересышения сменяется послойным, что характеризует тангенцальный механизм роста. Тангенциальный механизм роста способствует образованию октаэдрических поверхностей. При значительном возрастании величины пересыщения выше кривой равновесия реализуется нормальный механизм роста кристалла [Шацкий и др., 1998; Реутский, Зедгенизов, 2007; Скузоватов и др., 2011]. Механизм перехода от нормального или комбинированного роста к тангенциальному росту алмазов был рассмотрен в работе [Suzuki, Lang, 1976]. Кинетика формирования азотных центров с учетом внутреннего строения кристаллов алмаза была исследована в ряде работ [Клюев и др., 1982; Taylor et al., 1996; Kiflawi et al., 2002].

Для зональных кристаллов, характеризующихся послойно-октаэдрической структурой и секториальной структурой центральной области кристалла и октаэдрическими слоями периферийной части, общее содержание азота и степень агрегации азота центральных зон выше краевых, по данным Г.К. Хачатрян, Ф.В. Каминского [Khachatryan, Kaminsky, 2003]. Подобная тенденция наблюдается и для ряда

алмазов естественной огранки (см. табл. 2) и зональных кристаллов (см. табл. 3) исследованной нами коллекции.

Таким образом, отличия по содержанию азота и его степени агрегации в центральных и

Рис. 6. Сравнение коэффициентов поглощения «плейтелетс» α(В') и водородных центров α₃₁₀₇(Н) индивидуальных образцов данной работы с усредненными характеристиками других месторождений, полученными разными авторами.

1 — данная работа; 2 — алмазы Урала [Хачатрян и др., 2004]; 3 — россыпи Тимана [Khachatryan, Kaminsky, 2003]; 4 — россыпи Бразилии [Kaminsky, Khachatryan, 2001]; 5 — тр. им. В. Гриба [Хачатрян и др., 2006; Криулина и др., 2011]; 6 — тр. Архангельская [Хачатрян и др., 2006]; 7 — тр. Удачная [Зинчук, Коптиль, 2003; Хачатрян, 2010]; 8 — тр. им. Карпинского-1 [Хачатрян и др., 2008].







Точки 1—3 соответствуют центральной, внутренней и краевой зонам кристалла.

периферийных зонах, наблюдаемые для ряда алмазов Урала, указывают на особенности внутреннего строения данных кристаллов и отражают температурные и кинетические параметры роста кристаллов [Бокий и др., 1986; Захарченко и др., 1994]. При оценке термальной эволюции алмазов Урала необходимо учитывать, что внутреннее строение ряда округлых алмазов неоднородно и наряду с кристаллами, характеризующимися послойной октаэдрической зональностью, имеются алмазы с секториальным строением в центральной области и октаэдрической зональностью по периферии, а также кристаллы с секториальным строением по всему объему [Бескрованов, 1992; Khachatryan, Kaminsky, 2003; Хачатрян и др., 2004].

Водород и «плейтелетс». Исследование водородосодержащих центров, выяснение условий их образования представляет интерес для получения информации о глубинных флюидах мантийного вещества [Mendelssohn, Milledge, 1995]. В работе Ю.Н. Пальянова с соавторами [Pal'yanov et al., 2005] экспериментально показано, что водород является одним из восстановителей СО₂ при образовании алмаза в карбонат-силикатных системах. Известно, что содержание структурного водорода связано с механизмом роста кристаллов, в значительной мере определяемым условиями алмазообразования [Rondeau et al., 2004; Fritsch et al., 2007; Хачатрян и др., 2008].

Считается, что атомы водорода могут образовывать с разорванными связями углерода на границе включение—матрица алмаза винилиденовую группу (>C=CH₂) [Woods, Collins, 1983; Davies et al., 1984]. В этом случае увеличение коэффициента поглощения валентного колебания C-H на 3107 см⁻¹ можно ожидать для алмазов с высокой концентрацией «плейтелетс» [Мейер и др., 1997] или при регистрации

таблица 5.		ларакте	ристика рас	пределен	ия тү _{сум.} и /	0D IIU 30	нам криста	JIJIA		
			Пластинка к	н						
			Зоны крис	природная огранка кристалла						
№ образца	цент	p	внутренняя		край		1		2	
	N _{сум.} , ppm	%B	N _{сум.} , ppm	%B	N _{сум.} , ppm	%B	N _{сум.} , ppm	%B	N _{сум.} , ppm	%B
16607-72	890	60	550	51	124	18	777	56	521	49
97-76	784	41	674	38	527	37			_	—
4	1103	52	1088	50	451	41			_	—
2	1040	18	_		222	26	_		_	—
35	563	20		_	485	15			_	

Габлица З.	Характеристика	распределения N	и %В по зонам кри	істалла
raomiga e.		P H P H P P P H P P H P P H P P P H P P H P P H P P H P P P H P P P H P P P H P P P H P P P P H P		

Примечание. N_{сум.} — общее содержание азота, %В — степень агрегации азота. Точки получения ИК-спектров по профилю кристалла естественной огранки: 1 — вблизи центра, 2 — вблизи края. Номера образцов 4, 2, 35 по данным работ [Khachatryan, Kaminsky, 2003; Хачатрян и др., 2004].

Рис. 8. График зависимости агрегатного состояния %В от общего содержания азота $N_{\text{сум.}}$ для центральной и периферийной зон кристаллов.

Характеристики центра и края соединены между собой линией (черный и белый символы — центральная и периферийная зоны соответственно). Для сравнения приведены данные, полученные в работе [Khachatryan, Kaminsky, 2003] — обр. 4, 2, 35. Изотермы получены по данным [Taylor et al., 1996] для температур 1050—1300 °С и времени нахождения алмазов в мантии 1 и 3 млрд лет. Данные для образцов 16607-72 и 97-76 получены при исследовании плоскопараллельных пластин. Точность определения составляет ±15 % по оси $N_{\rm сум.}$ и ±5 % по оси %В.

ИК-спектра вблизи включения, где концентрация разорванных связей на границе включение—матрица самого кристалла алмаза велика, как, например, для обр. 16611-72 (рис. 9). Однако корреляция между коэффициентами поглощения дефектов В' и Н наблюдается лишь для отдельных алмазов (см. рис. 6, табл. 4). Согласно теоретическим расчетам, водород локализуется вблизи центра между N



и C, образуя дефект N-N...H-C, в котором N-N является А-центром [Goss, 2003]. Действительно, наблюдалась корреляция между интегральной интенсивностью полосы на 3107 см⁻¹ и концентрацией азота в А-центрах для алмазов Аргайла [Iakoubovskii, Adriaenssens, 2002].

Большая часть алмазов исследованной коллекции характеризуется высокой концентрацией «плейтелетс» (коэффициент поглощения $\alpha(B')$ варьирует от 6 до 35 см⁻¹) и низкой концентрацией водорода, когда $\alpha_{3107}(H) \approx 0.1 - 2$ см⁻¹ (см. рис. 3, 6). Наряду с результатами, коррелирующими с данными [Хачатрян и др., 2004; Laiginhas, 2008], исследованная коллекция содержит алмазы (~ 20 %), имеющие высокую концентрацию водорода, когда коэффициент поглощения полосы 3107 см⁻¹ $\alpha_{3107}(H) \approx 5-37$ см⁻¹ (см. табл. 4).

Алмазы, для которых коэффициент поглощения на 3107 см⁻¹ превышает $\alpha_{2450} = 5$ см⁻¹ (поглощение алмаза в трехфононной области), известны как «H-rich diamond» — алмазы с повышенным содержанием водорода [Woods, Collins, 1983; De Weerdt et al., 2003; Rondeau et al., 2004; Fritsch et al., 2007]. При высокой концентрации структурных водородосодержащих дефектов алмаза в ИК-области наблю-



дается серия полос поглощения (см. рис. 9, табл. 4). Наряду с полосами, характеризующими С-Н колебание: валентное $3107(v_s)$, деформационное $1405(v_b)$ и составные частоты $2785(2v_b)$, $4169(3v_b)$, $4496(v_s+v_b)$ см⁻¹, наблюдается дополнительный ряд полос: 2812, 3055, 3085, 3097, 3237 см⁻¹ (см. рис. 9). Полоса 2812 см⁻¹ типична для большинства алмазов с повышенным содержанием водорода, но модель этого дефекта неизвестна. Для алмазов-хамелеонов, имеющих необычную термо- и фотолюминесценцию, ха-

Рис. 9. ИК-спектр обр. 16611-72.

Интенсивные полосы поглощения основных С-Н колебаний (3107 см⁻¹ и 1405 см⁻¹) сопровождаются набором полос составных частот С-Н колебаний и дополнительных полос на 3055 и 3085 см⁻¹ (см. табл. 4).

	Содержа- ние азота		a(B')	Коэффициент поглощения водородных связей α, см ⁻¹									
№ образца	N _{CVM} ,	0/D	см ⁻¹	ν _s (C-H)	v_b (C-H)	$2v_b(C-H)$				ν _s (¹³ C-H)	ν(N-H)	$3v_b(C-H)$	$v_s + v_b$
	ppm	%B		3107	1405	2786	2812	3055	3085	3097	3237	4169	4496
51-76	757	81	21	9.5	2.4	0.3	0.05	_	_	0.09	0.5	0.06	0.2
57-76	612	47	22	12.2	3.1	0.3	0.05	-	_	0.12	0.5	0.05	0.3
79-94	1533	83	40	33.4	10.2	1.2	0.15	0.1		0.36	3.5	0.16	1.1
137-76	289	100		2.8	0.5	0.1	—	_	0.2	0.05	0.3	_	_
191-76	747	44	12	8.9	2.3	0.4	0.05	—	_	0.09	0.5	0.06	0.3
16611-72	1052	84	13	37	14.9	2.5	0.32	0.1	0.4	0.45	3.6	0.4	2.5
20539	530	32	5	11.8	2.9	0.4	0.05	—		0.12	0.5	0.06	0.3
20574	1187	55	24	11.7	2.5	0.4	0.06	—	_	0.11	0.7	0.06	0.3
16603-72	728	49	11	13	2.6	0.4	0.06	—		0.17	0.4	0.06	0.4
20628	635	32	6	16.3	3.5	0.5	0.08	—	_	0.16	0.3	0.08	0.5
20315	597	33	7	9.8	1.9	0.3	—	—		0.12	0.2	—	0.3
20342	1003	60	22	7.5	1.7	0.2	0.05			0.07	0.8	_	0.24
97-76*	—	_	7	7.5	1.5	0.3	—	—	_	0.15	0.2	—	0.3
16692-72*	—	—	10.5	15.4	7.3	1.5	0.26	—		0.11	0.2	—	0.23
16678-72*	—	_	1.7	16.5	4.5	0.7	0.09	—		0.18	0.1	0.1	0.67
20341*	—	_	6	9	1.9	0.3	0.05	_		0.09	0.2	0.05	0.28
20651-1	690	46	10	6.7	1.5	—	—	—	—	—	_	—	—
20651-2	603	38	5	10.2	2.1	0.4	—	_		0.11	0.2	_	0.3
20659-1	790	36	15	5.4	1.3	0.2	0.12	—		0.05	0.1	—	0.2
20659-2	727	36	9	12.5	2.8	0.4	0.06	_		0.12	0.3	0.08	0.4
20564-1	774	49	13	7.8	1.8	0.25	—	_	_	0.08	0.4	_	0.28
20564-2	963	48	16	12.1	2.9	0.34	0.02	—		0.12	0.6	0.06	0.3

Таблица 4. Характеристика оптически-активных в ИК-области центров алмазов Урала с повышенным содержанием водорода

Примечание. N_{сум.} — общее содержание азота; %В — степень агрегации азота; α(В') — коэффициент поглощения «плейтелетс»; v_s — валентное колебание; v_b — деформационное колебание.

* Вследствие больших размеров кристаллов концентрация азота не определялась.

рактерны полосы 3055 и 2812 см⁻¹ [Fritsch et al., 2007]. Исследуя трансформацию водородосодержащих дефектов в алмазе при *HPHT*-параметрах, И.Н. Куприянов с авторами [Куприянов и др., 2006] предположили, что полоса поглощения на 3085 см⁻¹ связана с наличием С-Н или N-Н связей в структуре дислокационных петель или пустот (voidites), образуемых при деградации «плейтелетс», и появляется при отжиге пластически деформированных алмазов, а также свойственна алмазам чистого типа IaB, когда дефект В' отсутствует, что наблюдается для обр. 137-76 (см. табл. 4). Полоса 3097 см⁻¹ интерпретируется как $v_s(^{13}C-H)$, и ее интенсивность составляет около 1.1 % интенсивности полосы $v_s(C-H)$ на 3107 см⁻¹ [Fritsch et al., 2007]. Согласно литературным данным, полоса 3237 см⁻¹ относится к аминной N-H группе [De Weerdt et al., 2003] или ацетиленовой C≡CH группе [Iakoubovskii, Adriaenssens, 2002].

Как указывалось выше, области кристалла вблизи включений могут характеризоваться повышенным содержанием водорода. Принимая во внимание высокую степень агрегации (83 %) и наличие многочисленных мелких черных включений, представляющих полифазные образования силиката, флюида, карбоната и графита (по неопубликованным данным), обр. 16611-72, по-видимому, прошел высокотемпературный природный отжиг. При *HPHT* отжиге наблюдается сложное поведение водородной линии 3107 см⁻¹ [De Weerdt, Collins, 2006]. Как показали исследования трансформации структурных дефектов в алмазе при *HPHT* параметрах, водородосодержащий центр, ответственный за линию поглощения валентного колебания C-H, обладает высокой стабильностью [Куприянов и др., 2006]. Однако возможно его взаимодействие с дислокациями и вакансиями и как следствие уменьшение интенсивности полосы на 3107 см⁻¹, что наблюдалось при *HPHT* отжиге пластически деформированных кристаллов типа IaB [Куприянов и др., 2006]. С другой стороны, *HPHT* отжиг графитосодержащих алмазов серого цвета в ряде случаев приводил не к уменьшению, а к значительному увеличению интенсивности поглощения на 3107 см⁻¹ [Dobrinets et al., 2013]. По мнению авторов, источником структурного водорода в алмазе могут

Рис. 10. Морфология и ИК-спектр обр. 20342.

1 — спектр центральной области, 2 — спектр периферийной области. Наблюдается уменьшение N_{сум}, α_{3107} (H) и %В от центра к краю (см. табл. 2).

служить углеводороды микровключений, захваченные при росте алмаза. Таким образом, согласно предварительным ланным. для обр. 16611-72 высокое содержание водорода связано с наличием множества видимых черных мелких включений. Связано ли высокое содержание водорода алмазов (см. табл. 4) с «плейтелетс» или внутренними включениями или определяется внутренней морфологией при исследовании алмазов естественной огранки, однозначно ответить невозможно.



Так, в зональных кристаллах исследованной коллекции распределение «плейтелетс» и водорода по кристаллу неоднородно. При этом с уменьшением концентрации «плейтелетс» от центра к краю наблюдается как уменьшение концентрации водорода (рис. 10), так и увеличение (см. табл. 2). Такое распределение H-центра, скорее всего, связано не с «плейтелетс», а определяется наличием включений и требует дополнительного исследования на плоскопараллельных пластинах, учитывая не только распределение включений по кристаллу, но и внутреннюю морфологию кристаллов. Как было показано [Плотникова, Клюев, 1986], алмазы нормального и смешанного механизмов роста характеризуются более высоким содержанием водорода. Водород в алмазах с резко выраженной секториальной зональностью распределяется по кристаллу неравномерно. В кубических секторах таких алмазов концентрация водородных центров выше, чем в октаэдрических секторах [Rondeau et al., 2004; Zedgenizov et al., 2006; Хачатрян и др., 2008; Скузоватов и др., 2012].

По низкому содержанию водорода (обычно меньше 2 см⁻¹) алмазы Урала близки к алмазам россыпей Джуина (Бразилия), а также сверхглубинным алмазам кимберлитовых трубок Бразилии [Kaminsky, Khachatryan, 2001], но отличаются более высоким содержанием «плейтелетс» (см. рис. 6). Для сверхглубинных алмазов типична деградация «плейтелетс» с образованием пустот («voidites») [Kaminsky et al., 2001].

По повышенному содержанию водородных центров группа алмазов (см. табл. 4) более близка к алмазам кимберлитовых трубок им. Карпинского-1 ($\alpha_{3107} > 3 \text{ см}^{-1}$) [Хачатрян и др., 2008] и Архангельская ($\alpha_{3107} > 4.9 \text{ см}^{-1}$) [Криулина и др., 2011], характеризующихся, как и алмазы Урала, сложной внутренней морфологией вследствие смены механизмов роста в процессе кристаллизации. Чередование зон с тангенциальным и нормальным ростом, возможно, связано с пульсирующими изменениями содержания углерода в среде кристаллизации [Бокий и др., 1986; Zedgenizov et al., 2006; Хачатрян и др., 2008; Скузоватов и др., 2011; Зедгенизов и др., 2011].

Таким образом, исследованная коллекция алмазов Урала по концентрации и степени агрегации азота сопоставима с алмазами ряда россыпей Бразилии, Якутии и алмазами кимберлитовых месторождений Архангельской области, но имеет ряд отличий по содержанию водорода и «плейтелетс».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из характеристик термальной эволюции (в предположении времени пребывания кристаллов в магме в течение 1—3 млрд лет) температуры формирования алмазов Урала I и II популяций соответствуют условиям верхней мантии (T = 1100 - 1150 °C, $P \approx 5$ ГПа).

Наблюдаемая для ряда кристаллов явно выраженная неравномерность по распределению азота, водорода и степени агрегации азота обусловлена зональностью внутреннего строения уральских алмазов, что указывает на формирование в нестабильных физико-химических условиях среды кристаллизации. Алмазы популяции I по содержанию азота и степени агрегации близки к алмазам россыпей Бразилии (Коромандель), Верхнее Молодо (Приленский район, Якутия). Алмазы популяции II подобны по наблюдаемым характеристикам алмазам кимберлитовых трубок Зимнего Берега Архангельской области (Восточно-Европейская платформа). Однако полной аналогии нет, алмазы Урала отличаются по содержанию «плейтелетс» и водорода.

Высокое содержание «плейтелетс» и низкое содержание водорода типично для большей части (~ 80 %) исследованной коллекции алмазов Урала, однако около 20 % кристаллов характеризуется высоким содержанием водорода, что представляет интерес для дальнейшего исследования роли водорода в алмазообразовании россыпей Урала.

Авторы благодарят рецензентов: В.С. Шацкого, В.К. Гаранина за конструктивные замечания при подготовке рукописи к печати.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 11-05-00375а).

ЛИТЕРАТУРА

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

Бескрованов В.В. Онтогения алмаза. М., Наука, 1992, 165 с.

Биленко Ю.М. Содержание азота в алмазах коренных месторождений Якутии // Геология и геофизика, 1982 (7), с. 131—133.

Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Клюев Ю.А., Налетов А.М., Непша В.И. Природные и синтетические алмазы. М., Наука, 1986, 221 с.

Галимов Э.М., Соболев Н.В., Ефимова Э.С., Шеманина 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 алмазов Венесуэлы // ДАН, 1999, т. 364, № 1, с. 101—106.

Гневушев М.А., Шеманина Е.И. Некоторые особенности уральских алмазов и их возможные первоисточники // Минералы изверженных горных пород руд Урала. Л., Наука, 1967, с. 27—40.

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

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

Захарченко О.Д., Каминский Ф.В., Милледж Х.Дж. Внутреннее строение алмазов Архангельской провинции // ДАН, 1994, т. 338, № 31, с. 69—73.

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 (11), с. 1649—1664.

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

Зинчук Н.Н., Коптиль В.И., Борис Е.И. Основные аспекты разномасштабного районирования территорий по типоморфным особенностям алмазов (на примере Сибирской платформы, Россия) // Геология рудных месторождений, 1999, т. 41, № 6, с. 155—167.

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

Клюев Ю.А., Налетов А.М., Непша В.И. Превращение оптически-активных центров в синтетических алмазах под действием температуры // Журнал физической химии, 1982, т. 56, № 3, с. 524—531.

Криулина Г.Ю., Гаранин В.К., Ротман А.Ю., Ковальчук О.Е. Особенности алмазов промышленных месторождений России // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4, Геология. 2011, № 3, с. 23—34.

Куприянов И.Н., Пальянов Ю.Н., Шацкий В.С., Калинин А.А., Надолинный В.А., Юрьева О.П. Исследование трансформации водородосодержащих центров при высоких *PT*-параметрах // ДАН, 2006, т. 406, № 2, с. 1—6.

Кухаренко А.А. Алмазы Урала. М., Геолтехиздат, 1955, 514 с.

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.

Лукьянова Л.И., Ланда Э.А., Шафрановский Г.И. Алмазоносные породы зоны сочленения Урала и Русской платформы // Региональная геология и металлогения, 2005, № 26, с. 103—114.

Мейер Х.О.А., Милледж Х.Дж., Сазерлэнд Ф.Л., Кенневел П. Необычные алмазы и уникальные включения из Нового Южного Уэльса, Австралия // Геология и геофизика, 1997, т. 38 (2), с. 289—314. Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. М., Наука, 1973, 221 с.

Плотникова С.П., Клюев Ю.А. Оптическое поглощение и люминесценция кристаллов алмаза с фибриальной структурой // Минералогический журнал, 1986, т. 8, вып. 2, с. 31—38.

Посухова Т.В. Морфология алмазов и сопутствующих минералов алмазоносных месторождений Урала и Тимана // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4, Геология. 2007, № 3, с. 72—81.

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

Рыбальченко А.Я., Колобянин В.Я., Лукьянова Л.И., Лобкова Л.П. О новом типе коренных источников алмазов на Урале // ДАН, 1997, т. 353, № 1, с. 90—93.

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.

Скузоватов С.Ю., Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Шацкий В.С. Состав среды кристаллизации алмазов в «оболочке» из кимберлитовой трубки Сытыканская (Якутия) // Геология и геофизика, 2012, т. 53 (11), с. 1556—1571.

Соболев В.С. Условия образования месторождений алмазов // Геология и геофизика, 1960 (1), с. 7-23.

Соболев В.С., Соболев Н.В. Новые доказательства погружения на большие глубины эклогитизированных пород земной коры // Докл. АН СССР, 1980, т. 250, № 3, с. 683—685.

Соболев В.С., Най Б.С., Соболев Н.В., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н. Ксенолиты алмазоносных пироповых серпентинитов из трубки Айхал, Якутия // Докл. АН СССР, 1969а, т. 188, № 5, с. 1141—1143.

Соболев В.С., Соболев Н.В., Лаврентьев Ю.Г. Включения в алмазе из алмазоносного эклогита // Докл. АН СССР, 1972, т. 207, № 1, с. 164—167.

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

Соболев Е.В., Биленко Ю.М. О типе Ia и IIa среди микрокристаллов эклогитовых образцов и по зонам роста природных алмазов // XI съезд Международной минералогической ассоциации: тезисы докладов. Новосибирск, ИГиГ СО АН СССР, 1981, т. 2, с. 41—42.

Соболев Е.В., Лисойван В.И., Ленская С.В. О пластинчатых образованиях в структуре природных алмазов // Журнал структурной химии, 1968, т. 9, № 6, с. 1029—1033.

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, 1969б, т. 189, № 1, с. 162—165.

Соболев Н.В., Гневушев М.А., Михайловская Л.Н., Шеманина Е.И., Лаврентьев Ю.Г. Состав включений гранатов и пироксенов в уральских алмазах // Докл. АН СССР, 1971, т. 198, № 1, с. 190—193.

Соболев Н.В., Ефимова Э.С., Коптиль В.И., Лаврентьев Ю.Г., Соболев В.С. Включения коэсита, граната и омфацита в якутских алмазах — первая находка парагенезиса коэсита // Докл. АН СССР, 1976, т. 230, № 6, с. 1412—1444.

Соболев Н.В., Галимов Э.С., 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., Ефимова Э.С., Лаврентьев Ю.Г., Соболев В.С. Преобладающая известково-силикатная ассоциация кристаллических включений в алмазах из россыпей Юго-Восточной Австралии // Докл. АН СССР, 1984, т. 274, № 1, с. 172—178.

Соболев Н.В., Ефимова Э.С., Реймерс Л.Ф., Захарченко О.Д., Махин А.И., Усова Л.В. Минеральные включения в алмазах Архангельской кимберлитовой провинции // Геология и геофизика, 1997, т. 38 (2), с. 358—370.

Ферсман А.Е. Драгоценные и цветные камни России. Т. 1. Л., 1922.

Футергендлер С.И., Франк-Каменецкий В.А. Ориентированные вростки оливина, граната и хромдиопсида в алмазах // Зап. ВМО, 1961, ч. 90, вып. 2, с. 230—236.

Футергендлер С.И., Франк-Каменецкий В.А. Об эпитаксиальной природе некоторых включений в алмазах // Рентгенография минерального сырья, 1964, № 4, с. 97—108.

Хачатрян Г.К. Усовершенствованная методика оценки концентрации азота в алмазе и ее практическое применение // Геологические аспекты минерально-сырьевой базы акционерной компании «АЛРОСА». Современное состояние, перспективы решения. Мирный, 2003, с. 319—322.

Хачатрян Г.К. Типизация алмазов из кимберлитов и лампроитов по распределению азотных центров в кристаллах // Руды и металлы, 2010, № 2, с. 46—60.

Хачатрян Г.К., Зинчук Н.Н., Коптиль В.И., Гуркина Г.А., Харрасов М.К. Исследование оптически-активных центров в алмазах из россыпей Урала в связи с проблемой выявления их коренных источников // Геология и геофизика, 2004, т. 45 (2), с. 244—252.

Хачатрян Г.К., Веричев Е.М., Гаранин В.К., Гаранин К.В., Кудрявцева Г.П., Палажченко В.К. Распределение структурных дефектов в алмазах из трубки им. В.П. Гриба (Архангельская алмазоносная провинция) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2006, № 6, с. 29—37.

Хачатрян Г.К., Палажченко В.К., Гаранин В.К., Иванников П.В., Веричев Е.М. Генезис «неравновесных» кристаллов алмаза из кимберлитовой трубки им. Карпинского-1 по данным катодной люминесценции и ИК-спектроскопии // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология, 2008, № 2, с. 38—45.

Хачатрян Г.К., Копчиков М.Б., Гаранин В.К., Чукичев М.В., Головин Н.Н. Новые данные о типоморфизме алмаза из россыпей Северного Тимана // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология, 2009, № 2, с. 39—47.

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.

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

Boyd S.R., Kiflawi I., Woods G.S. Infrared absorption by the B nitrogen aggregate in diamond // Phil. Mag. B, 1995, v. 72, p. 351—361.

Clark C.D., Davey S.T. One-phonon infrared absorption in diamond // J. Physics, C. Solid State Physics, 1984, v. 17, p. 1127—1140.

Davies G., Collins A.T., Spear P. Sharp infra-red absorption lines in diamond // Sol. State Commun., 1984, v. 49, № 5, p. 433–436.

De Weerdt F., Collins A.T. Optical study of the annealing behaviour of the 3107 cm–1defect in natural diamonds // Diamond and Related Materials, 2006, v. 15, p. 593–596.

De Weerdt F., Pal'yanov Yu.N., Collins T. Absorption spectra of hydrogen in ¹³C diamond produced by high-pressure, high-temperature synthesis // J. Phys. Condens. Matter, 2003, v. 15, p. 3163—3170.

Dobrinets A., Vins V.G., Zaitsev A.M. HPHT-treated diamonds. Berlin, Heidelberg, Springer, 2013, 259 p.

Evans T., Qi Z. The kinetics of the aggregation of nitrogen atoms in diamond // Proc. Roy. Soc. London, 1982, v. A381, p. 159—178.

Evans T., Harris J.W. Nitrogen aggregation, inclusion equilibration temperatures and the age of diamonds // Proceedings of the 4th International Kimberlite Conference, Perth, 11—16 August, 1986. Blackwell Scientific Publication, Carlton, Victoria, Australia, 1989, v. 2, p. 1001—1006.

Fritsch E., Hainschwang T., Massi L., Rondeau B. Hydrogen-related optical centres in natural diamond: an update // New Diamond and Frontier Carbon Technology, 2007, v. 17, № 2, p. 63—88.

Goss J.P. Theory of hydrogen in diamond // J. Phys. Condens. Matter., 2003, v. 15, R551-R580.

Goss J.P., Coomer B.J., Jones R., Fall C.J. Extended defects in diamond: the interstitial platelet // Phys. Rev. B, 2003, v. 67, 165208 (15).

Iakoubovskii K., Adriaenssens G.J. Optical characterization of natural Argyle diamonds 2002 // Diamond and Related Materials, 2002, v. 11, p. 125–131.

Kaminsky F.V., Khachatryan G.K. Characteristics of nitrogen and other impurities in diamond, as revealed by infrared absorption date // Canad. Miner., 2001, v. 39, p. 1733—1745.

Kaminsky F.V., Zakharchenko O.D., Davies R., Griffin W.I., Khachatryan-Blinova G.K., Shiryaev A.A. Superdeep diamonds from the Juina area, Mato Grosso State, Brazil // Contr. Miner. Petrol., 2001, v. 140, p. 734—753.

Kennedy C.S., Kennedy G.C. Equilibrium boundary between graphite and diamond // J. Geophys. Res., 1976, v. 81, № 14, p. 2467—2470.

Khachatryan G.K., Kaminsky F.V. «Equilibrium» and «non-equilibrium» diamond crystals from deposits in the East European platform, as revealed by infrared absorption data // Canad. Miner., 2003, v. 41, p. 171–184.

Kiflawi I., Kanda H., Lawson S.C. The effect of the growth rate in the concentration of nitrogen and transition metal impurities in HPHT synthetic diamond // Diamond and Related Materials, 2002, v. 11, p. 204—211.

Klein-Ben David O., Logvinova A.M., Spetius Z.V., Weiss Y., Hauri E.N., 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. 112, p. 648—659.

Laiginhas F. Diamond from the Ural Mountains: their characteristics and the mineralogy and geochemistry of their inclusions // PhD thesis. University of Glasgow, Department of Geographical and Earth Sciences, 2008, p. 225.

Laiginhas F., Pearson D.G., Phillips D., Burgess R., Harris J.W. Re-Os and ⁴⁰Ar/³⁹Ar isotope measurements of inclusions in alluvial diamonds from Ural Mountains: constraints on diamond genesis and eruption ages // Lithos, 2009, v. 112S, p. 714–723.

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

Mendelssohn M.J., Milledge H.J. Morphological characteristics of diamond populations in relation to temperature-dependent growth and dissolution rates // Intern. Geol. Rev., 1995, v. 37, p. 285—312.

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

Meyer H.O.A., Boyd F.R. Composition and origin of crystalline inclusions in natural diamonds // Geochim. Cosmochim. Acta, 1972, v. 36, p. 1255—1273.

Palot M., Cartigny P., Viljoen F. Diamond origin and genesis: a C and N stable isotope study on diamonds from a single eclogitic xenolith (Kaalvallei, South Africa) // Lithos, 2009, v. 112S, p. 758—766.

Pal'yanov Yu.N., Sokol A.G., Tomilenko A.A., Sobolev N.V. Conditions of diamond formation through carbonate-silicate interaction // Europ. J. Miner., 2005, v. 17, p. 207–214.

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

Pollack H.N., Chapman D.S. On the regional variation of heat flow, geotherms and lithospheric thickness // Tectonophysics, 1977, v. 38, p. 279—296.

Rondeau B., Fritsch E., Guiraud M., Chalain J-P., Notari F. Three historical 'asteriated' hydrogenrich diamonds: growth history and sector-dependent impurity incorporation // Diamond and Related Materials, 2004, v. 13, p. 1658—1673.

Schertl H.P., Sobolev N.V. The Kokchetav Massif, Kazakhstan: type locality of diamond-bearing UHP metamorphic rocks // J. Asian Earth Sci., 2013, v. 63, p. 5–38.

Shirey S.B., Cartigny P., Frost D.J., Nestola F., Nimis P., Pearson D.G., Sobolev N.V., Walter M.J. Diamonds and the geology of mantle carbon // Rev. Miner. Geochem., 2013, v. 75, p. 355—421.

Sobolev N.V., Lavrent'ev Yu.G. Isomorphic sodium admixture in garnets formed at high pressure // Contr. Miner. Petrol., 1971, v. 21, p. 1–12.

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

Sobolev N.V., Logvinova A.M., Zedgenizov D.A., Pokhilenko N.P., Malygina E.V., Kuzmin O.V., Sobolev A.V. Petrogenetic significance of minor elements in olivines from diamonds and peridotite xenoliths from kimberlites of Yakutia // Lithos, 2009, v. 1125, p. 701—703.

Stachel T., Harris J.W. The origin of cratonic diamonds—constraints from mineral inclusions // Ore Geol. Rev., 2008, v. 34, p. 5—32.

Stachel T., Harris J.W. Formation of diamond in the Earth's mantle // J. Phys.: Condens. Matter, 2009, v. 21, 364206 (10).

Sunagawa I. Growth and morphology of diamond crystals under stable and metastable conditions // J. Crystal Growth, 1990, N_{0} 99, p. 1156—1161.

Suzuki S., Lang A.R. Occurrences of faceted re-entrants on rounded surfaces of natural diamond // J. Crystal Growth, 1976, N_{2} 34, p. 29—37.

Taylor W.R., Milledge H.J. Nitrogen aggregation character, thermal history and stable isotope composition of some xenolith-derived diamonds from Roberts Victor and Finsch // 6th Int. Kimb. Conf. Extended Abstr. Novosibirsk, Russia, August, 1995, Novosibirsk, p. 611—613.

Taylor W.R., Canil D., Milledge H.J. Kinetics of Ib to IaA nitrogen aggregation in diamond // Geochim. Cosmochim. Acta, 1996, v. 60, № 23, p. 4725–4733.

Wiggers de Vries D.F., Bulanova G.P., De Corte K., Pearson D.G., Craven J.A., Davies G.R. Micron-scale coupled carbon isotope and nitrogen abundance variations in diamonds: evidence for episodic diamond formation beneath the Siberian Craton // Geochim. Cosmochim. Acta, 2013, v. 100, p. 176—199.

Woods G.S. Platelets and infrared absorption of type Ia diamonds // Proc. Roy. Soc. London, 1986, v. A407, p. 219–238.

Woods G.S., Collins A.T. Infrared absorption spectra of hydrogen complexes in Type I diamonds // J. Phys. Chem. Solids, 1983, v. 44, № 5, p. 471—475.

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.

Рекомендована к печати 10 июля 2013 г. В.С. Шацким

Поступила в редакцию 13 мая 2013 г.