

ЛОКАЛЬНОЕ ОКРУЖЕНИЕ И ВАЛЕНТНОСТЬ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В МИКРОВКЛЮЧЕНИЯХ В ВОЛОКНИСТЫХ АЛМАЗАХ: ДАННЫЕ СПЕКТРОСКОПИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ (XAFS) И МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

А.А. Ширяев^{1,2}, Я.В. Зубавичус³, А.А. Велигжанин³, К. МакКэммон⁴

¹ Институт кристаллографии РАН, 119333, Москва, Ленинский просп., 59, Россия

² Институт физической химии и электрохимии РАН, 199991, Москва, Ленинский просп., 31, Россия

³ РНЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Курчатова, д. 1, Россия

⁴ Bayerisches Geoinstitut (BGI), Universitatstr. 30, Bayreuth 95440, Germany

Представлены результаты изучения валентного состояния и локального окружения ионов железа в микровключениях в волокнистых алмазах из россыпей Бразилии и Заира методами спектроскопии рентгеновского поглощения (XAFS) и мессбауэровской спектроскопии. Изученные алмазы можно разделить на две основные группы, различающиеся типом железосодержащих микровключений. В первой группе железо присутствует преимущественно в трехвалентном состоянии в октаэдрическом окружении; во второй группе включения содержат смесь двух- и трехвалентного железа, причем Fe^{2+} находится преимущественно в додекаэдрической координации. Также обнаружены алмазы с включениями, содержащими железо в более восстановленной форме: присутствуют металлическое Fe и Fe_3O_4 . Изучение выпиленных из алмазов пластин показало, что валентное состояние Fe в ядре и в оболочке волокнистых кристаллов может отличаться или быть одинаковым. Валентное состояние Fe в микровключениях не коррелирует с количеством воды и карбонатов или их отношением, что указывает на второстепенную роль железа в среде роста волокнистых алмазов. Результаты данной работы свидетельствуют о том, что наблюдаемая в ряде случаев эволюция изотопного состава углерода алмаза в ходе роста объясняется в большой степени изменением химизма ростовой среды, а не изменением f_{O_2} .

Алмаз, микровключение, редокс-потенциал, рентгеноабсорбционная спектроскопия, мессбауэровская спектроскопия.

LOCAL ENVIRONMENT AND VALENCE STATE OF IRON IN MICROINCLUSIONS IN FIBROUS DIAMONDS: X-RAY ABSORPTION AND MÖSSBAUER DATA

A.A. Shiryaev, Ya.V. Zubavichus, A.A. Veligzhanin, and C. McCammon

Iron valence state and local environment in a set of fibrous diamonds from Brazilian and Congolese placers were investigated using X-ray absorption and Mössbauer spectroscopies. It is shown that the diamonds could be divided into two main groups differing in the type of dominant Fe-bearing inclusions. In the first group Fe is mostly trivalent and is present in octahedral coordination; diamonds from the second group contain a mixture of Fe^{2+} and Fe^{3+} , most likely, with Fe^{2+} in dodecahedral coordination. A few other diamonds contain iron in a more reduced state: The presence of metallic Fe and Fe_3O_4 is inferred from XAS measurements. Spatially resolved XANES and Mössbauer measurements on polished diamond plates show that in some cases the Fe valence state may change considerably between the core and rim, whereas in other cases Fe speciation and valence remain constant. It is shown that Fe valence does not correlate with water and/or carbonate content or ratio, suggesting that iron is a minor element in the growth medium of fibrous diamonds and plays a passive role. This study suggests that, when present, evolution of the C isotopic composition with diamond growth is largely due to changes in chemistry of the growth medium and not due to variations of f_{O_2} .

XAS, Mössbauer, fibrous diamond, isotopes

ВВЕДЕНИЕ

Волокнистые алмазы (разновидности II, III и IV, по Ю.Л. Орлову) являются важными источниками информации о мантийных флюидах. В настоящее время многие геохимические результаты, полученные для волокнистых кристаллов, обобщаются на другие разновидности алмаза, несмотря на относительную редкость таких алмазов и нормальный (а не послонный) механизм их роста. Для проверки обоснованности таких обобщений необходимо проведение детальных исследований волокнистых кристаллов. На настоящее время информация о редокс-условиях формирования таких алмазов отсутствует. Одним из самых распространенных методов оценки редокс-условий образования минералов является изучение валентности железа. В отличие от таких переходных металлов, как Ni и Co, железо не входит в решетку алмаза в заметных количествах. Однако хорошо известно, что волокнистые алмазы часто

содержат большое количество минеральных и флюидных микровключений, в состав которых может входить железо. В данной работе представлены результаты изучения валентности и атомного окружения атомов железа в волокнистых алмазах из Бразилии и Заира с помощью спектроскопии рентгеновского поглощения (XAFS) и мессбауэровской спектроскопии. Получаемая информация является усредненной по большому количеству многофазных субмикронных включений.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ

Были изучены две группы волокнистых алмазов.

1. Целые кубические и оболочечные кристаллы из россыпей Бразилии ($n = 8$) и из Заира (вероятно, Мбужи-Майи) ($n = 8$). Размер кристаллов составлял 2—4 мм. Все кристаллы предварительно охарактеризованы с помощью инфракрасной спектроскопии поглощения (ИК) в исходном состоянии либо после незначительной подшлифовки. В ряде случаев толщина кристаллов была сравнительно велика. В таких образцах поглощение материалом включений и азотными дефектами было слишком сильным, что не позволяло извлечь количественную информацию, но полосы поглощения водой и карбонатами четко наблюдались в большинстве образцов (рис. 1). Спектры поглощения многих волокнистых алмазов характеризуются сильным возрастанием поглощения в области больших волновых чисел, что объясняется рассеянием излучения на микровключениях. К сожалению, попытки извлечь количественную информацию о распределении включений по размеру и построить корреляцию между составом включений и их размером встречает ряд методических (отсутствие строгой параллельности лучей в спектрометре) и теретических (например, отсутствие коэффициентов преломления материала включений) проблем.

Кристаллы с наибольшим содержанием водорода были изучены методом протонного ЯМР [Shiryayev et al., 2008]. Информация о пространственном распределении включений в некоторых из изученных образцов получена с помощью рентгеновской томографии [Золотов и др., 2009].

После химической обработки кислотами образцы изучались методом спектроскопии рентгеновского поглощения (XAFS) на К-краю поглощения железа. Спектры записаны при комнатной температуре с использованием флюоресцентного метода на станции СТМ Курчатовского источника синхротронного излучения [Chernyshov et al., 2009]. Режим работы накопительного кольца Сибирь-2: энергия 2.5 ГэВ, ток 80—120 мА. Спектры записаны с использованием поворотного магнита и моноблочного прорезного монохроматора Si(111); камера образца вакуумировалась. Экспериментальные данные обрабатывались с использованием программы Athena [Ravel, Newville, 2005]. Для стандартизации использованы различные соединения железа и минералы, а также спектры минералов, рассчитанные с помощью FEFF8 [Ankudinov, Rehr, 1997]. Так как во многих алмазах, вероятнее всего, присутствует одновременно несколько железосодержащих минералов, основное внимание уделялось окологкраевой области спектра поглощения (XANES, обычно от -60 ниже до ~ 100 эВ выше скачка). Размер пучка на образце составлял ~ 1 мм², глубина изучаемого слоя ~ 0.4 — 0.8 мм.

2. Вторая группа образцов состояла из четырех пластин, вырезанных из бразильских волокнистых алмазов для изучения внутренней структуры. Результаты детального изучения этих кристаллов представлены в [Ширяев и др., 2005], где на основании изучения химического состава микровключений и изотопного состава С и N алмазной матрицы было показано, что в процессе роста этих алмазов происходила постепенная эволюция ростовой среды. В настоящей работе состояние железа в этих образцах было изучено методами мессбауэровской и рентгеноабсорбционной спектроскопии. Мессбауэровские спектры получены как для целых пластин, так и отдельно для центральной и краевой частей, которые четко выделялись на катодолуминесцентных изображениях и по изотопному составу углерода [Ширяев и др., 2005]. Для исследований методом рентгеновской спектроскопии поглощения размер пучка на образце задавался щелями и составлял 300×300 мкм², регистрировалось флюоресцентное излучение. Как и в случае алмазов первой группы, малое количество включений в изучаемом объеме позволяет получить только качественную информа-

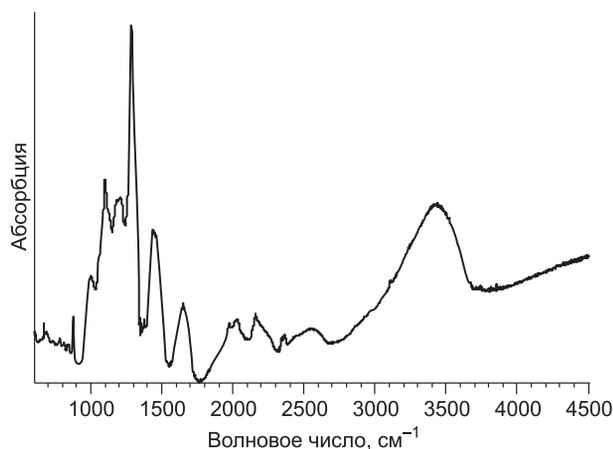


Рис. 1. Спектр поглощения в инфракрасной области для одного из изученных кристаллов. Четко виден рост поглощения в области больших волновых чисел, обусловленный светорассеянием на микровключениях.

цию. Были также проведены измерения с очень маленькими пучками (5—7 мкм², X. Каги, устное сообщение), но крайне низкое отношение сигнал/шум делает обработку таких спектров нерациональным.

Мессбауэровские спектры записывались при комнатной температуре в геометрии на пропускание на спектрометре с постоянным ускорением в Баварском геонституте; номинальная активность точечного ⁵⁷Co источника, запаянного в ренийевую фольгу толщиной 12 мкм, составляла 370 МБк. Шкала скоростей калибровалась относительно фольги α-Fe (25 мкм) с использованием положений полос согласно стандарту NBS № 1541; для внешних линий α-Fe ширина составила 0.36 мм/с. Для микромессбауэровских измерений использовалась апертура из Ta фольги толщиной 25 мкм (поглощает 99 % γ-квантов с энергией 14.4 кэВ), в которой было просверлено отверстие диаметром 400—1000 мкм, размещаемое над исследуемой частью образца. Толщина исследуемых алмазных пластин составляла от 380 до 420 мкм, что, в совокупности с данными микронзондового анализа [Ширяев и др., 2005], позволило оценить мессбауэровскую толщину как 5—10 мг Fe/см². Запись спектра от целых пластин занимала 3—4 дня, спектры отдельных областей записывались 6—13 дней. Обработка спектров осуществлялась в программе NORMOS.

Необходимо отметить, что области локального анализа разными методами (мессбауэровская спектроскопия и XANES) не являлись абсолютно идентичными и в кристаллах с тонкой зональностью неизбежно опробование слегка различных субпопуляций микровключений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновская спектроскопия поглощения целых алмазов. Положение, форма и интенсивность предкраевой области в спектрах XANES дает информацию об отношении Fe²⁺/Fe³⁺ и зависит от симметрии окружения ионов Fe [Galoisy et al., 2001; Wilke et al., 2001]. Различия в форме края поглощения кристаллов указывают на присутствие нескольких железосодержащих фаз, что, в свою очередь, сильно затрудняет интерпретацию спектров поглощения волокнистых алмазов. В этой части статьи обсуждаются результаты исследований целых кристаллов (XANES); результаты изучения алмазов второй группы приведены в следующей части.

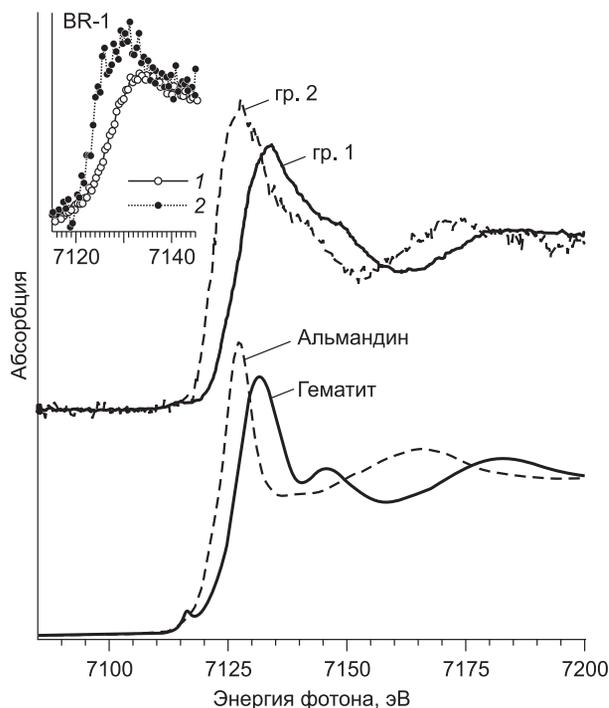
Спектры рентгеновского поглощения XANES позволяют выделить две основные подгруппы алмазов, содержащие преимущественно железо в состоянии 3+ или 2+ соответственно (рис. 2).

Спектры пяти кристаллов из Бразилии и одного из Заира характеризуются слабым предкраевым пиком, на краю поглощения присутствуют два пика 7134 и 7147 эВ, а также широкий максимум около 7180 эВ. Подобные спектры наблюдались для минералов, содержащих трехвалентное железо в октаэдрическом окружении [Wilke et al., 2001], в частности, для α-гематита. Однако XANES спектры нескольких минералов (α-гематита, гетита, ферригидрита или водного сульфата Fe³⁺) весьма сходны и однозначная идентификация железосодержащих фаз только на основании полученных спектров поглощения вряд ли возможна. Отметим, что сходство экспериментальных спектров с гетитом или водным сульфатом может свидетельствовать о том, что железо присутствует в составе водосодержащих стекол или флюидов.

В спектрах алмазов второй группы (три из Заира и один из Бразилии) предпик практически отсутствует, наблюдается довольно интенсивный край поглощения с побочными максимумами при 7128 и 7137 эВ и широким максимумом около 7170 эВ. Эти кристаллы содержат смесь двух- и трехвалентного железа. Низкое отношение интенсивностей предпика и «белой» линии указывает на то, что координация Fe²⁺ выше октаэдрической и железо может находиться в кубическом или кубооктаэдрическом (додекаэдр) окружении. Подобные спектры характерны для железистых гранатов [Quartieri et al., 1993; Wilke et al., 2001].

Рис. 2. Fe K-XANES спектры волокнистых алмазов двух наиболее представительных групп и расчет спектров модельных минералов с помощью программы FEFF8.

На врезке приведены спектры края поглощения центральной (1) и краевой (2) областей алмаза BR-1, иллюстрирующие разницу в валентном состоянии железа.



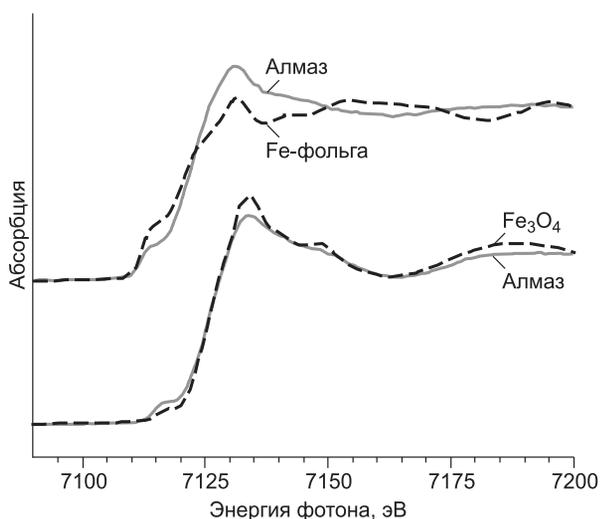


Рис. 3. Fe K-XANES спектры двух алмазов, вероятно, содержащих металлическое железо и магнетит.

Помимо описанных выше подгрупп алмазов, два образца (по одному из Бразилии и из Заира) характеризуются другим типом спектров поглощения; основное отличие состоит в величине предпика. Спектры этих кристаллов можно интерпретировать как смесь металлического Fe (10—15 %) и Fe_3O_4 (рис. 3). Один из заирских образцов может содержать FeCO_3 .

Исследования пластин с пространственным разрешением. Мессбауэровские спектры всех изученных алмазов довольно похожи (рис. 4) и состоят из широкой полосы поглощения, на которую накладывается узкий дублет около 0 мм/с. Спектры при-

ближались комбинацией лоренцевского квадрупольного дублета и широкого лоренцевского магнитного секстета. Положение центральных сдвигов секстета и дублетов предполагалось одинаковым. Это ограничение использовано для облегчения сравнения спектров, но не влияло на результат подгонки спектров. В некоторых спектрах дополнительно вводили второй лоренцевский квадрупольный дублет для учета поглощения около +2 мм/с. На компоненты каждого дублета накладывались стандартные ограничения (например, равенство площадей и ширины).

Широкая полоса поглощения, наблюдаемая во всех алмазах, довольно необычна и может интерпретироваться по крайней мере двумя способами: 1) парамагнитная релаксация ионов Fe^{3+} в низких концентрациях, возможно, в стекле; 2) магнитно-упорядоченный тонкозернистый магнетит. Обе интерпретации правдоподобны с минералогической точки зрения: железо может входить в состав закалочных водосодержащих стекол, а включения магнетита наблюдались в алмазах из различных месторождений [Prinz et al., 1975; Sobolev et al., 1998].

Положение центров спектральных составляющих несет информацию о природе ионов железа, ответственных за пики поглощения. Центральный сдвиг узкого квадрупольного дублета близок к 0 мм/с и соответствует железу, находящемуся в виде Fe^{3+} , Fe^0 или их комбинации.

Результаты мессбауэровской спектроскопии могут быть объяснены присутствием следующих Fe-содержащих фаз:

1) Fe^{3+} в низких концентрациях в плохо кристаллизованной фазе. Это объясняет как дублет, так и секстет;

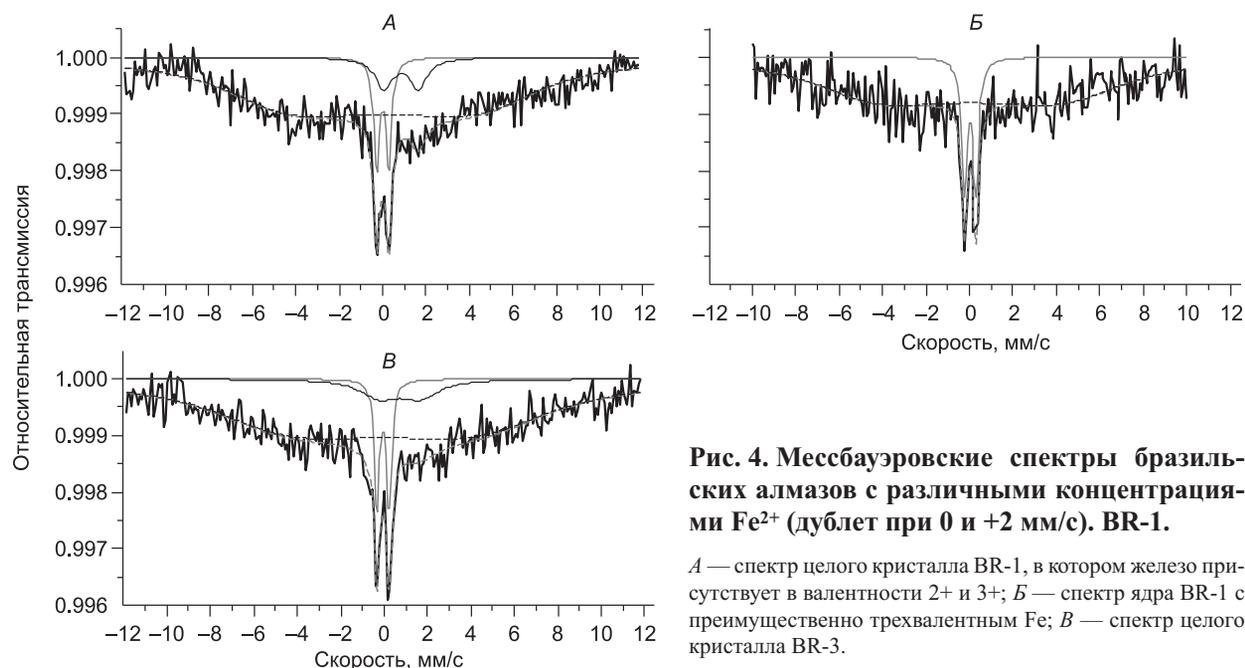


Рис. 4. Мессбауэровские спектры бразильских алмазов с различными концентрациями Fe^{2+} (дублет при 0 и +2 мм/с). BR-1.

A — спектр целого кристалла BR-1, в котором железо присутствует в валентности 2+ и 3+; *B* — спектр ядра BR-1 с преимущественно трехвалентным Fe; *B* — спектр целого кристалла BR-3.

2) смесь Fe^{3+} в кристалле (дублет) и Fe^{3+} в низких концентрациях в плохо кристаллизованной фазе (секстет);

3) Fe^0 в сплаве низкой концентрации или в составе маленьких частиц (порядка 100 нм) (дублет + секстет);

4) Fe^{3+} в кристалле (дублет) и мелкодисперсный магнетит (секстет).

Центральный сдвиг квадрупольного дублета с бóльшим расщеплением, наблюдаемый в некоторых образцах, согласуется с присутствием парамагнитного Fe^{2+} . Однако оценить отношение $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ не представляется возможным по причине того, что ионы Fe могут находиться в нескольких сосуществующих фазах с неизвестным содержанием Fe.

Результаты обоих методов (XANES и мессбауэровская спектроскопия) для оболочечного (разновидность IV) алмаза BR1 (преимущественно водно-силикатные включения, [Ширяев и др., 2005]) указывают на явное различие в редокс-состоянии и окружении Fe между ядром и оболочкой: ядро в основном содержит Fe^{3+} (с возможной примесью Fe^{2+}), а Fe^{2+} концентрируется в оболочке (рис. 4). Этот алмаз очень неоднороден как по распределению азота, так и изотопов C и N. Спектроскопические, химические и изотопные данные, а также результаты рентгенотопографического и катодолюминесцентного исследования, свидетельствуют о росте кристалла в два этапа из разных сред. Таким образом, наблюдаемая неоднородность распределения редокс состояния железа не удивительна. Химический анализ микровключений в этом кристалле позволяет предположить, что его оболочка могла кристаллизоваться одновременно с фракционированием Mg-Fe силиката (оливин?), что привело к высоким значениям Al_2O_3 и CaO и низким MgO и FeO в захваченных флюидах. Фракционирование фазы, обедненной SiO_2 (например, оливина), могло быть следствием взаимодействия силикатов с щелочными карбонатитовыми расплавами [Safonov et al., 2009].

Согласно данным XANES, волокнистый алмаз BR-2 (преимущественно карбонатитовые включения) содержит Fe^{2+} во всем объеме; редокс-состояние и окружение Fe не меняются от центра к периферии, несмотря на изменение отношения карбонат/(карбонат + вода), полученного из ИК-спектроскопии.

Волокнистый алмаз BR-5 содержит преимущественно Fe^{2+} ; возможно, его координация немного изменяется по сечению кристалла. Этот алмаз также рос из двух существенно различных сред: ядро из силикатного ($\delta^{13}\text{C}_{\text{ave}} > -5 \text{‰}$), а край — из карбонатитового ($\delta^{13}\text{C}_{\text{ave}} < -5 \text{‰}$) флюида.

ОБСУЖДЕНИЕ

Данная статья является первым исследованием валентного состояния и окружения железа в микровключениях в волокнистых алмазах. Химическая и минералогическая сложность включений в таких кристаллах затрудняет интерпретацию валовых исследований, тем не менее можно сделать некоторые выводы.

Изученные алмазы можно разделить на две основные примерно равные группы. Во включениях алмазов первой группы железо преимущественно трехвалентно и находится в октаэдрическом окружении. В основном в эту группу попадают кристаллы из Бразилии, но статистика слишком ограничена для обоснованных заключений. Включения в алмазах второй группы содержат преимущественно Fe^{2+} в кубической или кубооктаэдрической координации. Помимо этого обнаружены кристаллы, не принадлежащие ни одной из этих групп. Одним из наиболее важных результатов этого исследования является обнаружение металлического железа в одном из африканских алмазов. Ранее металлическое железо и FeO наблюдались в алмазных моно- и поликристаллах [Соболев и др., 1981; Scott-Smith et al., 1984; Горшков и др., 1995; Jacob et al., 2004]. В волокнистых алмазах включения самородного Fe или FeO ранее не описаны, хотя известны находки резковосстановленных фаз, например, SiC [Klein-BenDavid et al., 2007]. Происхождение таких минеральных включений в волокнистых кристаллах остается весьма дискуссионным. Возможен механический захват этих минералов при росте в высоковосстановленных условиях или локальные восстановительные процессы типа серпентинизации. Формирование таких фаз (SiC, металлическое Fe) может также быть следствием электрохимических процессов в сравнительно окисленных условиях [Девяткин и др., 2002]. Не исключено также, что металлическое железо находится в виде субмикронных частиц, и его высокая стабильность является следствием того, что термодинамическая стабильность минеральных фаз является функцией размера (например, [Урусов и др., 1997]). Интересно отметить, что, согласно XANES-исследованию валентности Fe в синтетических алмазах, выращенных в резко-восстановительных условиях из Fe-Ni расплава [Meng et al., 2003], железо окислено до Fe^{2+} и, вероятно, находится в виде микровключений FeO, а не карбидов или металла.

Интересным является отсутствие очевидных корреляций между полученными в статье результатами по валентности и локальному окружению Fe в микровключениях и данными других методов исследования (ИК, ВИМС, микрозонд). В частности, редокс-состояние железа не связано с водой и карбонатами. Как отмечалось выше, два из изученных алмазов (BR-1 и BR-5) демонстрируют явную эволюцию химического состава включений и изотопного состава алмазной матрицы по мере роста [Ширяев и др., 2005]. Изменения редокс-условий в среде кристаллизации алмаза могут объяснять изотопную эволюцию углерода алмаза. Такие изменения, вероятно, должны быть отражены и в валентности

железа в микровключениях. Результаты этой работы не подтверждают существование такой постепенной эволюции редокс-условий для конкретных образцов, однако для окончательных выводов необходимо проведение исследований с пространственным разрешением, сравнимым с ВИМС (50—100 мкм). В настоящее время мы предполагаем, что изотопная эволюция материала растущего алмаза объясняется в основном фракционной кристаллизацией карбоната и алмаза. Данные XANES свидетельствуют о возможной эволюции железосодержащих фаз при росте кристаллов, но отсутствие корреляции с другими параметрами указывает на то, что роль железа в ростовой среде волокнистых алмазов была не слишком существенной.

Авторы благодарны В.С. Урусову за полезные дискуссии.

Работа частично поддержана грантом Президента РФ МК-147.2007.5, фондом Александра Гумбольдта (ААШ), а также РФФИ (гранты 08-05-00745а, 09-02-12257-офи-м).

ЛИТЕРАТУРА

Горшков А.И., Титков С.В., Сивцов А.В., Бершов Л.В., Марфуни А.С. Первые находки самородных Cr, Ni и a-Fe в карбонатах из месторождений Якутии // *Геохимия*, 1995, № 4, с. 588—591.

Девяткин С.В., Писаненко А.Д., Шаповал В.И. Химическое и электрохимическое поведение карбонатных расплавов, содержащих оксид кремния // *Журнал прикладной химии*, 2002, т. 75, № 4, с. 576—578.

Золотов Д.А., Бузмаков А.В., Ширяев А.А., Асадчиков В.Е. Рентгеновская компьютерная томография природных волокнистых алмазов и балласа // *Поверхность*, 2009, № 9, с. 1—6.

Соболев Н.В., Ефимова Э.С., Поспелова Л.Н. Самородное железо в алмазах Якутии и его парагенезис // *Геология и геофизика*, 1981 (12), с. 25—29.

Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В. *Геохимия твердого тела*. М., ГЕОС, 1997, 500 с.

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

Ankudinov A.L., Rehr J.J. Relativistic spin-dependent X-ray absorption theory // *Phys. Rev.*, 1997, B56, R1712

Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V. Structural materials science end-station at the Kurchatov Synchrotron Radiation Source: recent instrumentation upgrades and experimental results // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2009, A603, p. 95—98

Galoisy L., Calas G., Arrio M.A. High-resolution XANES spectra of iron in minerals and glasses: structural information from the pre-edge region // *Chem. Geol.*, 2001, v. 174, p. 307—319.

Jacob D.E., Kronz A., Viljoen K.S. Cohenite, native iron and troilite inclusions in garnets from polycrystalline diamond aggregates // *Contr. Miner. Petrol.*, 2004, v. 146, p. 566—576.

Klein-BenDavid O., Wirth R., Navon O. Micrometer-scale cavities in fibrous and cloudy diamonds — a glance into diamond dissolution events // *Earth Planetary Sci. Lett.*, 2007, v. 264, p. 89—103.

Meng Y., Newville M., Sutton S., Rakovan J., Mao H.-K. Fe and Ni impurities in synthetic diamond // *Amer. Miner.*, 2003, v. 88, p. 1555—1559.

Prinz M., Manson D.V., Hlava P.F., Keil K. Inclusions in diamonds: garnet lherzolite and eclogitic assemblages // *Phys. Chem. Earth*, 1975, v. 9, p. 797—815.

Quartieri S., Antonioli G., Lottici P.P., Artioli G. X-ray absorption study at the Fe K-edge of garnets from the Ivrea-Verbano zone // *Miner. Mag.*, 1993, v. 57, p. 249—256.

Ravel B., Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT // *J. Synchrotron Radiation*, 2005, v. 12, 537 p.

Safonov O.G., Chertkova N.V., Perchuk L.L., Litvin Yu.A. Experimental model for alkalic chloride-rich liquids in the upper mantle // *Lithos*, 2009, v. 112, Sup. 1, p. 260—273.

Scott-Smith B.H., Danchin T.V., Harris J.W., Stracke K.J. Kimberlites near Orroroo, South Australia / Ed. J. Kornprobst // *Kimberlites II: the mantle and crust-mantle relationships*. Amsterdam, Elsevier, 1984, p. 121—142.

Shiryaev A.A., Ishikawa H., Takegoshi K. ¹H NMR and IR study of hydrogen in fibrous diamonds. Extended Abstracts of XIII All-Russian conference on Thermobarogeochemistry and IV APIFIS symposium. Moscow, 2008, www.minsoc.ru/tbg2008/

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

Wilke M., Farges F., Petit P.-E., Brown Jr.G.E., Martin F. Oxidation state and coordination of Fe in minerals: an Fe K-XANES spectroscopic study // *Amer. Miner.*, 2001, v. 86, p. 714—730.