

ПРИЧИНЫ РАЗНООБРАЗИЯ МОРФОЛОГИИ И ПРИМЕСНОГО СОСТАВА АЛМАЗОВ ИЗ ЭКЛОГИТА ТРУБКИ УДАЧНАЯ

А.С. Степанов^{1,2}, В.С. Шацкий^{1,2}, Д.А. Зедгенизов¹, Н.В. Соболев¹

¹ Институт геологии и минералогии СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Коптюга, 3, Россия

² Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

Представлены результаты комплексного изучения 124 кристаллов алмаза из уникального (23 × 17 × 11 см, вес ~8 кг) ксенолита эклогита из тр. Удачная. Алмазы из ксенолита имеют разнообразное внутреннее строение, цвет, размер, морфологию и дефектно-примесный состав. В ксенолите присутствуют алмазы октаэдрического и кубооктаэдрического габитусов. Октаэдрические кристаллы имеют яркосветящееся в катодолуминесценции (КЛ) ядро с октаэдрическими зонами роста и слабосветящуюся внешнюю зону. В центральных частях таких кристаллов значительная часть примесного азота присутствует в форме В1 (от 30 до 66 %). В то же время во внешней зоне азот находится преимущественно в А-форме. Кристаллы кубооктаэдрического габитуса слабо светятся в КЛ. Содержание азота и степень его агрегации близки таковым во внешней зоне октаэдрических кристаллов. Разнообразие морфологии и примесного состава алмазов из ксенолита могут быть объяснены их образованием в два этапа. В ходе первого этапа образовались алмазы, слагающие центральные части кристаллов октаэдрического габитуса. После длительного временного интервала последовал второй этап алмазообразования, в течение которого возникли кристаллы кубооктаэдрического габитуса и внешние зоны на кристаллах октаэдрического габитуса. Широкие вариации содержания азота в кристаллах ксенолита дали возможность использовать их для определения кинетики агрегирования азота. Полученные данные свидетельствуют о том, что агрегирование А-центров в В1-центры в изученных алмазах описывается реакцией, имеющей порядок 1.5.

Алмаз, мантия, эклогит, дефекты кристаллической структуры.

CAUSES OF THE VARIATIONS OF MORPHOLOGY AND IMPURITIES OF DIAMONDS FROM THE UDACHNAYA PIPE ECLOGITE

A.S. Stepanov, V.S. Shatsky, D.A. Zedgenizov, and N.V. Sobolev

A unique xenolith 23×17×11 cm in size and 8 kg in weight was found in the Udachnaya pipe eclogite. One hundred twenty-four diamond crystals taken from it were analyzed by various methods. The diamonds differ in internal structure, color, size, morphology, and composition of defects and impurities. The xenolith contains diamonds of octahedral and cube-octahedral habits. Subjected to cathodoluminescence, the octahedral crystals have a brightly glowing core with octahedral zones of growth and a weakly glowing rim. In the cores of these crystals the N impurity is mostly in the B1 form (30 to 60%). At the same time, N in the rim is chiefly in the A form. The cube-octahedral crystals show a weak luminescence. The content of nitrogen and degree of its aggregation are close to those in the rim of octahedral crystals. The diversity of morphology and impurity composition of diamonds from the xenolith can be explained by their formation in two steps. At the first step, the diamonds composing the cores of octahedra formed. After a long-time interruption, at the second step of diamond formation, crystals of cube-octahedral habit appeared and the octahedral crystals were rimmed. Wide variations in nitrogen contents in the xenolith crystals allowed their use to estimate the kinetics of aggregated nitrogen. The data obtained show that the aggregation of A centers into B1 centers in the diamonds is described by a reaction order of 1.5.

Diamond, mantle, eclogite, defects of crystal structure

ВВЕДЕНИЕ

Ксенолиты алмазоносных пород предоставляют уникальную возможность для изучения алмазов в материнской среде [Соболев, 1960, 1974]. Им посвящено множество работ, в большинстве которых акцент делается на составе минералов самих ксенолитов или включениях в алмазах [Jacob, Foley, 1999; Taylor, Anand, 2004; Anand, Taylor, 2004]. Изучение алмазов из ксенолитов показало, что в то время как в перидотитах преобладают кристаллы октаэдрического габитуса [Соболев и др., 1984; Spetsius, 1995], в эклогитах алмазы характеризуются большим морфологическим разнообразием. Помимо октаэдров отмечаются кубоиды, а также алмазы в „оболочке“ [Похиленко и др., 1982; Spetsius, 1995]. Указанные два типа алмазов могут встречаться в одном образце [Похиленко и др., 1982]. В то же время в большинстве изученных ксенолитов эклогитов присутствуют алмазы либо октаэдрического, либо кубического габитуса. Однако есть описание ксенолитов, в которых морфология кристаллов варьирует от октаэдров до

кристаллов, которые интерпретируются как антискелетные. Установлено, что размер алмазов увеличивается в ряду от октаэдра до антискелетного кристалла [Соболев и др., 1991].

Первая характеристика некоторых физических свойств алмазов из ксенолита эклогита выполнена Е.В. Соболевым и др. [1966]. В более поздней работе [Sobolev, Bilenko, 1978] была определена интенсивность поглощения азотных пиков в пятидесяти кристаллах алмазов из ксенолита эклогита. В результате установлено, что вариации содержания азота в алмазах из одного ксенолита сопоставимы с диапазоном его концентраций во всех алмазах из кимберлитовой тр. Мир. В работе [Безбородов и др., 1991] описан ксенолит эклогита из тр. Удачная, в котором присутствуют две генерации алмазов. Этот вывод сделан на основании изучения кристаллов с помощью катодolumинесценции и ИК-спектроскопии. Один безазотный кристалл из ксенолита имеет желтую катодolumинесценцию, а кристаллы, имеющие октаэдрическую форму, характеризуются значительным содержанием азота в А-форме, голубой катодolumинесценцией внешней части и желтой — в ядре. Два этапа роста, разделенных периодом растворения, установлены в алмазах из Гуаниамо (Венесуэла) [Schulze et al., 2004]. Многочисленные алмазы со следами многоэтапной резорбции, разрушения и регенерации описаны в ряде работ [Bulanova, 1995; Бескрованов, 2000; Zedgenizov et al., 2006].

Несмотря на большое количество публикаций, посвященных исследованию ксенолитов алмазных эклогитов из кимберлитов Сибирской платформы, вопросы истории роста кристаллов алмаза и временного интервала процесса алмазообразования в них затронуты фрагментарно [Spetsius, 1995; Jacob, Foley, 1999; Taylor, Anand, 2004; и др.]. Обнаруженный нами в кимберлитовой тр. Удачная крупный ксенолит эклогита ($23 \times 17 \times 11$ см, вес ~ 8 кг) с высоким содержанием алмазов, разнообразных по размеру, форме и другим свойствам, представляет уникальную возможность изучить их в материнской породе. Нами было проведено комплексное изучение алмазов из ксенолита эклогита с целью определения их ростовой и постростовой истории.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Из ксенолита эклогита методом термохимического разложения и путем разрушения породы были извлечены 124 кристалла. Предварительное изучение морфологических характеристик алмазов проведено с помощью стереоскопического микроскопа МБС-10. Более детальные исследования макро- и микроморфологии кристаллов выполнены на сканирующем электронном микроскопе LEO 1430VP.

Для исследования внутреннего строения алмазов из имеющейся коллекции были отобраны кристаллы различной морфологии. Из них приготовлены плоскопараллельные пластинки толщиной 100—200 мкм, ориентированные по плоскости (110), в ряде случаев по (100). Для выявления особенностей их внутреннего строения использовались метод катодolumинесцентной топографии и поляризационно-оптический. Изображения в режиме катодolumинесценции получены с использованием сканирующего электронного микроскопа LEO 1430VP при силе тока 10 нА и напряжении 20 кВ. Картины двулучепреломления пластинок из алмазов и включения в них наблюдались на поляризационном микроскопе Zeiss Axiolab.

Примесный состав алмазов исследовался методами ЭПР, фотolumинесценции и ИК-спектроскопии. Спектры ЭПР снимались на спектрометре E-109 фирмы Varian в X- и Q-диапазонах при комнатной температуре. ИК-спектры снимались на ИК-Фурье спектрометре Bruker AIFS-166 в диапазоне длин волн 700—4000 см^{-1} , при комнатной температуре с разрешением 2 см^{-1} и диаметре пучка 30 мкм. Фотolumинесценция алмазов изучалась с помощью ртутно-кварцевой лампы ДРК со светофильтром УФС-6 толщиной 5 мм (максимум пропускания $\lambda = 365$ нм). Оценка цвета, интенсивности и характера распределения фотolumинесценции проводилась под бинокляром. Спектры фотolumинесценции записаны при температуре 80 К на спектрометре ДФС-24, снабженном ртутной лампой с набором соответствующих светофильтров для возбуждения ФЛ.

Концентрация азотных дефектов в алмазах традиционно определяется по простым формулам, позволяющим по значениям двух пиков поглощения ИК-спектра вычислить интенсивность поглощения от каждого из центров и рассчитать их концентрацию [Бокий и др., 1986; Богущ, 2004]. Этот метод имеет очевидные недостатки: неопределенный вклад в полученные значения вносят помехи и искажения спектра. Также отсутствует общепринятая методика расчета базовой линии. С учетом этого в настоящей работе концентрации азотных центров в алмазах были определены путем разложения ИК-спектров методом многомерной линейной регрессии. При этом экспериментальный спектр представляется как сумма эталонных спектров алмазов чистых типов IaA и IaB фирмы De Beers, D-линии [Clark, Davey, 1984] и линейной компоненты, которая определяет вклад в спектр базовой линии. Полученные статистические критерии показали хорошую сходимость расчетных и экспериментальных спектров, относительная ошибка определения концентраций центров составила 1—5%. Для расчета концентрации А- и В1-центров использовались коэффициенты из работ С.Р. Бойда с соавторами [Boyd et al., 1994, 1995].

Изотопный состав алмазов определялся на ионном зонде (SIMS) в Эдинбурге. Методика детально описана в работе Б. Харта с соавторами [Harte et al., 1999]. Диаметр анализируемого участка составляет при определении изотопного состава углерода 20—30 мкм, азота — 8 мкм. Положение анализируемых точек определялось на КЛ-топограммах. Ошибка определения изотопного состава лежит в пределах 1 % для углерода и >5 % для содержания азота.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Петрография и минералогия. Эклогит сложен темно-зелеными ксеноморфными зернами клинопироксена (до 15 мм), составляющими 65 % объема породы, и оранжевым гранатом (от 3 до 10 мм, в редких случаях достигает 20 мм), имеющим округлые очертания. Акцессорные минералы представлены округлыми полиминеральными выделениями сульфидов и алмазами разного размера и габитуса. В результате предыдущих исследований установлено, что ксенолит химически неоднороден: в нем широко варьирует состав незональных зерен гранатов и пироксенов [Степанов, 2005]. Гранаты в ксенолите представлены низкокальциевыми пиропами, в которых с ростом содержания пиропового минала уменьшается концентрация альмандинового и гроссулярового миналов ($Mg\#$ 56.7—75.5). На диаграмме Fe—Mg—Ca [Coleman et al., 1965] гранаты попадают в поля эклогитовых гранатов групп В и А (рис. 1, а). Первичные пироксены представлены омфацитами, с варьирующим содержанием MgO, CaO, Al_2O_3 и Na_2O . В пироксене с уменьшением магнезиальности (от 83 до 74 %) растет содержание жадеитового минала (от 24 до 45 %). По сравнению с пироксенами из серии алмазонасных эклогитов тр. Удачная [Соболев и др., 1998] изученные составы характеризуются относительно высоким содержанием MgO (от 9.6 до 14.4 %) и соответствуют половине диапазона составов пироксенов алмазонасных эклогитов тр. Удачная (от 6 до 16 %). Пироксены попадают в группу В на диаграмме Na_2O — MgO [Taylor, Neal, 1989] (см. рис. 1, б). Довольно широкие колебания содержания главных компонентов отмечены также для алмаза из тр. Мир, содержащего несколько включений гранатов и пироксенов [Sobolev et al., 1998].

Алмазы расположены главным образом в межзерновом пространстве, значительно реже — в пироксенах и гранатах. В этом случае они окружены зоной, сложенной вторичными минералами. Вследствие того, что вторичным изменениям подвержены все границы зерен клинопироксена и граната, контакт первичных минералов эклогита не наблюдается. По омфациту развивается губчатый симплектит из вторичного клинопироксена, плагиоклаза, силикатного стекла и редко флогопита. Вокруг зерен граната наблюдаются келифитовые каймы, состоящие из амфибола, шпинели и небольшого количества стекла. В самых поздних прожилках, секущих симплектиты и келифитовые каймы, установлены хлорит и кальцит.

Морфология и цвет алмазов. В изученной коллекции алмазов (124 кристалла) можно выделить два основных морфологических типа кристаллов: октаэдрические (рис. 2, а, б) и комбинационные, которые, как будет показано ниже, образовались в результате роста и переогранения кубооктаэдрических алмазов (см. рис. 2, д, е). Октаэдры часто имеют грубо- и тонколаминарное строение граней. У некоторых кристаллов ребра октаэдра притупляются поверхностями псевдоромбодоэкаэдра (см. рис. 2, в), покрытыми тонкой комбинационной штриховкой. В изученной коллекции октаэдрическую форму имеют 89 алмазов, из которых 18 представлены сростками и 6 двойниками срастания по шпинелевому закону. Кубооктаэдры (всего 21 кристалл) и кристаллы со значительно развитой поверхностью псевдоромбодоэкаэдра (всего

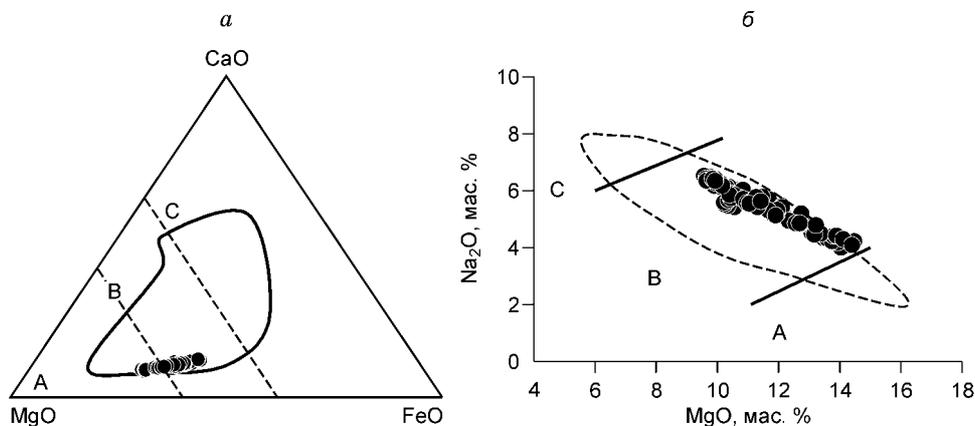


Рис. 1. Вариации состава первичных гранатов (а) и клинопироксенов (б) из ксенолита эклогита [Степанов, 2005].

Указан диапазон составов эклогитовых минералов из тр. Удачная, по данным Н.В. Соболева и др. [Sobolev et al., 1994]. Данные нанесены на классификационные диаграммы [Coleman et al., 1965] (а) и [Taylor, Neal, 1989] (б).

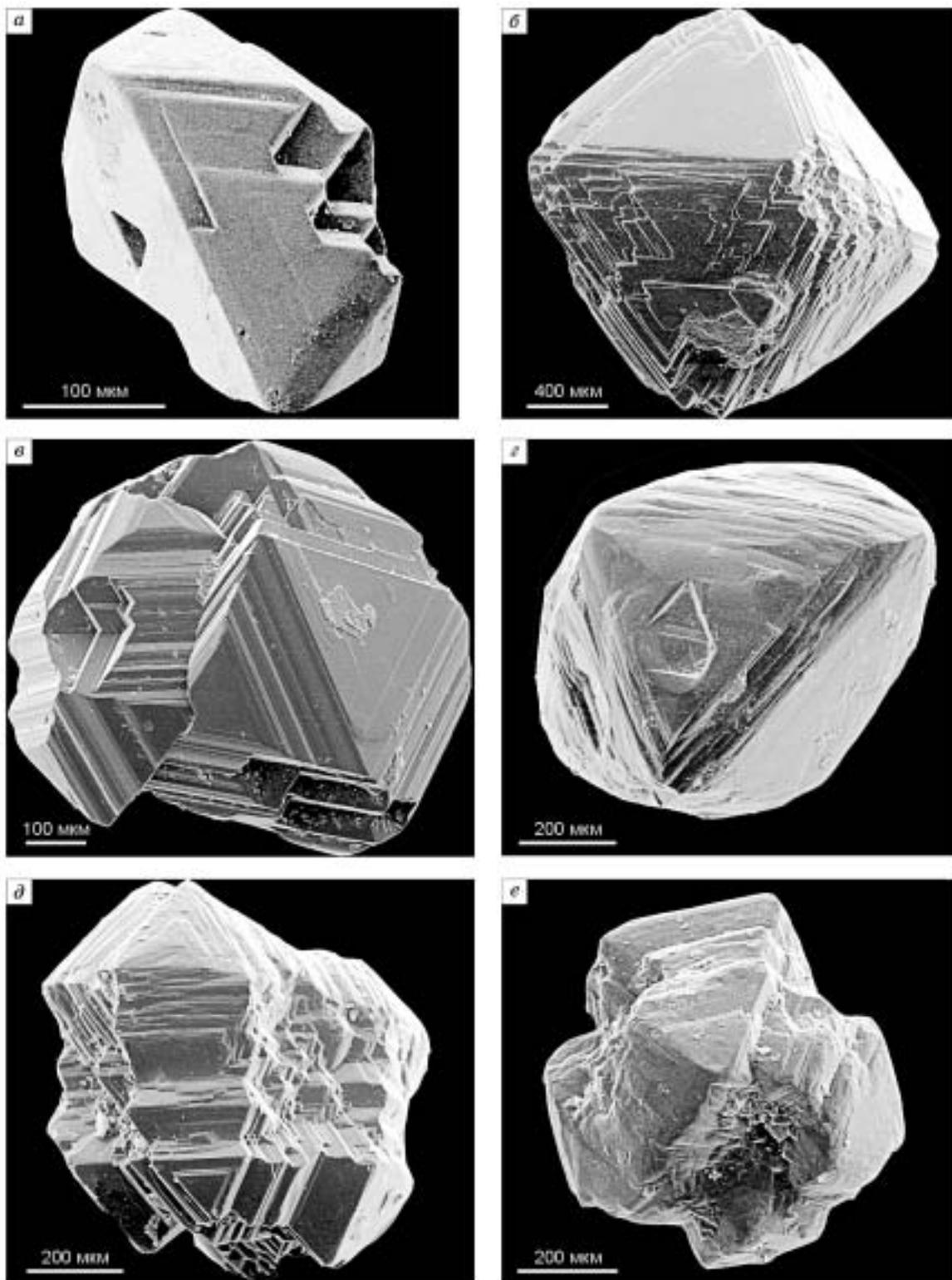


Рис. 2. Морфология алмазов из ксенолита эклогита UD111/02.
Растровые электронные микрофотографии. Описание см. в тексте.

14 кристаллов) встречаются реже. Октаэдрические кристаллы имеют размер от 0.1 до 5 мм, размер большинства кубоктаэдрических кристаллов варьирует от 0.1 до 1 мм (реже до 2 мм).

Многие из исследованных кристаллов имеют следы растворения. Это выражается, как правило, в скруглении ребер и вершин октаэдра (см. рис. 2, *з, е*). Дитригональные очертания грани {111} являются признаком частичного растворения кристаллов (см. рис. 2, *з*) [Хохряков и др., 2002]. К другим признакам растворения кристаллов можно отнести тригональные впадинки на грани {111} и каплевидные холмики (см. рис. 2, *з*).

Алмазы, извлеченные из ксенолита, варьируют по окраске: ~65 % кристаллов являются бесцветными, ~30 % — окрашены полностью или частично в коричневый или розоватый цвет различной интенсивности. В данном случае зависимость окраски от морфологии не наблюдается, т. е. встречаются любые комбинации окраски и формы кристаллов. Коричневая или розоватая окраска в пределах одного кристалла часто имеет неравномерное распределение. Например, в кристалле D1012 наблюдается интенсивно окрашенная в коричневый цвет полоска, которая сечет зоны роста кристалла (см. рис. 4, *а*). В другом кристалле D1417 только половина окрашена в розоватый цвет. Примерно 5 % кристаллов черные из-за многочисленных включений. Для алмазов с многочисленными темными включениями характерно полицентрическое строение граней.

Внутреннее строение. Внешняя морфология отражает только самые последние этапы роста кристаллов и для алмаза может определяться процессами растворения или сменой механизма роста кристаллов [Орлов, 1984; Sunagava, 1984; Bulanova, 1995; Шацкий и др., 1998; Shatsky et al., 1999; Zedgenizov, Harte, 2004; Zedgenizov et al., 2006]. Внутреннее строение, проявляющееся в катодолюминесценции как следствие распределения структурных дефектов по зонам и секторам роста, напротив, фиксирует отдельные этапы эволюции кристаллов. По характеру свечения в режиме катодолюминесценции были выделены два типа алмазов: I-кристаллы с ярко люминесцирующей центральной и слабосветящейся внешней зонами (рис. 3, *а, б*; рис. 4, *б*; рис. 5); II-кристаллы, слабосветящиеся, со сложным зонально-секториальным строением (см. рис. 3, *в, з*).

Вследствие большого контраста КЛ для алмазов первого типа удалось получить изображения либо структуры ядра, либо оболочки. В центральной части таких кристаллов наблюдаются октаэдрические зоны роста с прямолинейными границами (см. рис. 3, *а, б*; рис. 5, *а, б*). В некоторых кристаллах в центральных частях наблюдаются криволинейные зоны роста, характерные для секторов роста кубоида (см. рис. 3, *б*). Внешняя зона кристаллов имеет тонкую зональность, повторяющую очертания октаэдра (см. рис. 3, *а, б*), или криволинейно-зональное строение (см. рис. 4, *б*; 5, *а, б*). При этом у одних кристаллов внешняя зона сложена секторами роста кубоида и октаэдра, а у других — имеет криволинейную зональность, которая могла образоваться, если рост происходил по механизму, аналогичному росту кубоида. Толщина внешней зоны часто зависит от размера кристалла: обычно, чем больше размер кристалла, тем меньше относительная толщина внешней зоны. Как правило, алмазы с КЛ-топограммами этого типа имеют октаэдрическую форму, только некоторые кристаллы с внешней зоной, толщина которой сравнима с размерами ядра, имеют форму, близкую кубоктаэдрам. На некоторых кристаллах в самых последних зонах наблюдается переограничение граней кубоида гранями октаэдра (см. рис. 4, *б*).

Алмазы с КЛ-топограммами второго типа, характеризуются сложным зонально-секториальным внутренним строением (см. рис. 3, *в, з*). В этих кристаллах выделяются секторы роста октаэдра с прямолинейной зональностью и секторы роста кубоида, имеющие зоны роста с криволинейными границами. На заключительной стадии роста поверхность кубоида переограничивается гранями октаэдра (111) (см. рис. 3, *в, з*). Для кристаллов с КЛ-топограммами этого типа характерна кубоктаэдрическая морфология.

В проходящем свете алмазы прозрачны. В центральных частях октаэдрических алмазов можно наблюдать относительно крупные включения силикатов и сульфидов, размером 15—80 мкм. Во внешних зонах таких кристаллов (в секторах роста кубоида) иногда встречаются зоны, содержащие черные микровключения. В кубоктаэдрических кристаллах нами не установлены минеральные включения, зато часто встречаются облаковидные микровключения. Как правило, они приурочены к центральным частям кристаллов и ориентированы по $\langle 111 \rangle$.

Дефектно-примесный состав алмазов. Известно, что основной структурной примесью, определяющей многие физические свойства алмазов, является азот. Концентрация и форма нахождения азота отражают условия образования и дальнейшую термическую эволюцию алмазов [Boyd, 1987; Taylor et al., 1990]. К настоящему времени в алмазе известно несколько десятков различных азотных и связанных с ними центров. К основным дефектам обычно относят С-, А-, В1- и В2-центры, обладающие характерными спектрами ИК-поглощения [Davies, 1994]. Установлено, что С-центр — это одиночный замещающий атом азота в алмазной решетке, А-центр состоит из двух атомов азота в соседних узлах решетки [Соболев, Лисойван, 1972]. Центр В1 представляет собой агрегат из четырех атомов азота и вакансии, а В2 (platelets) — пластинчатые обособления интерстициальных атомов углерода по {100}, содержащие

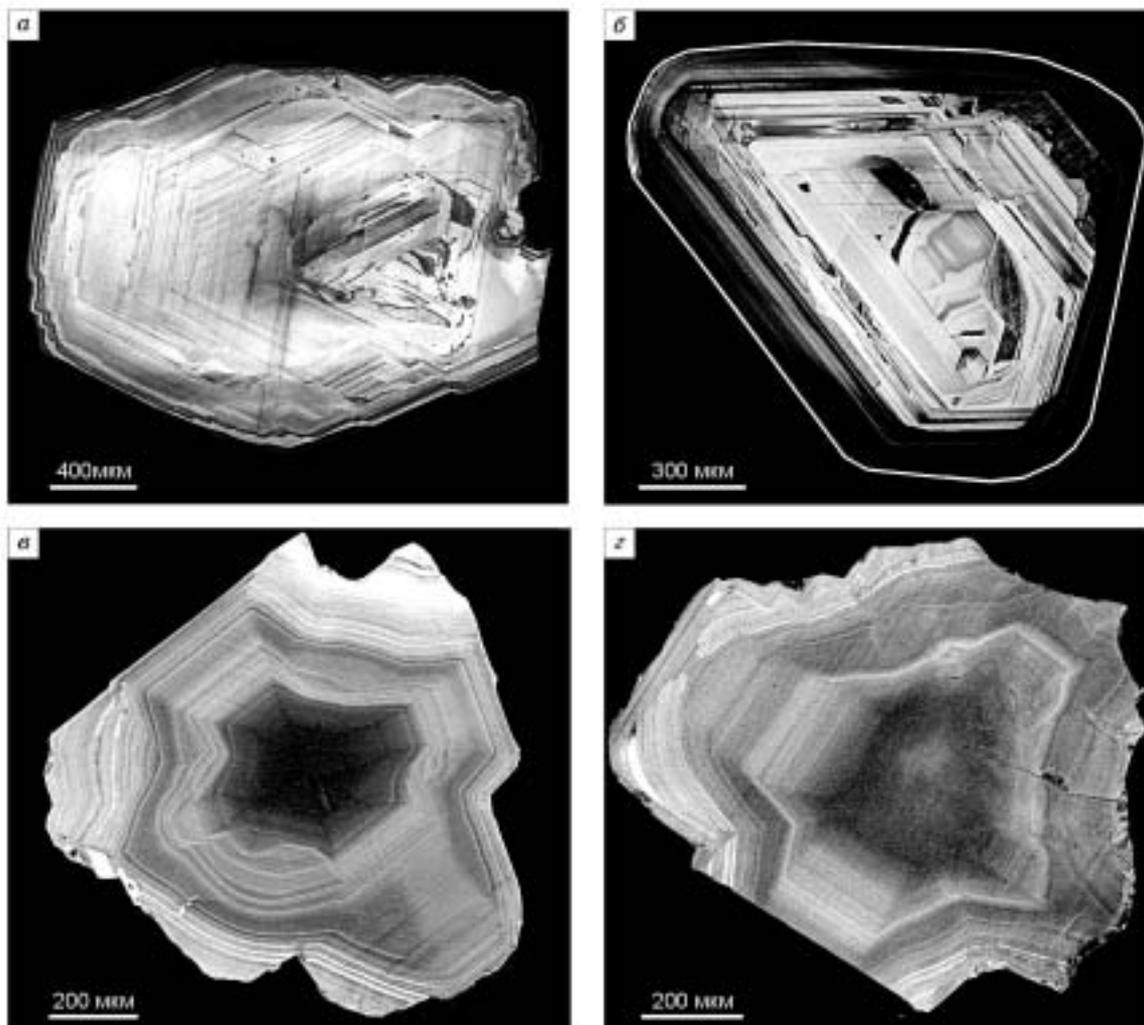


Рис. 3. КЛ-топограммы алмазов из ксенолита эклогита:

a, б — октаэдрические кристаллы с топограммами первого типа, на которых видно ядро и внешняя зона; *в, г* — кристаллы с топограммами второго типа, с зонально-секториальным строением и кубооктаэдрической морфологией. Срезы кристаллов по (110).

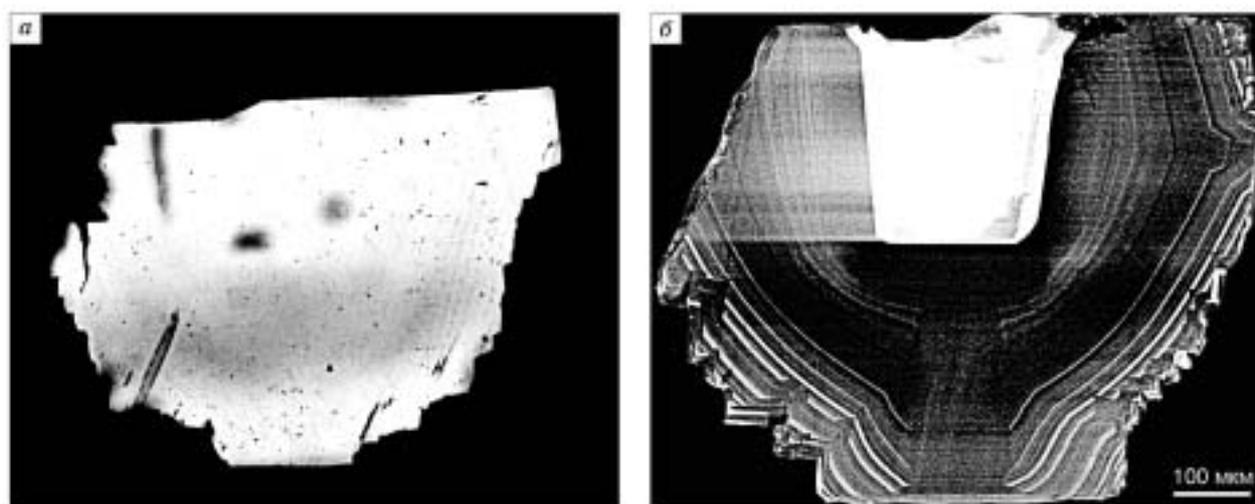


Рис. 4. Изображение в проходящем свете (а) и КЛ-топограмма (б) пластинки алмаза.

На рисунке (а) темная полоса — область коричневой окраски. Срез по (100).

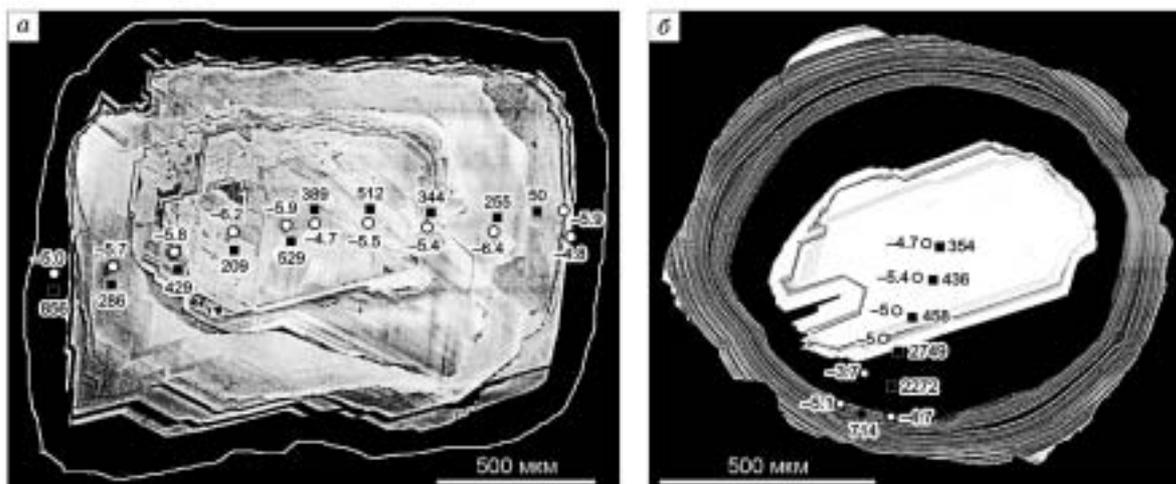


Рис. 5. Результаты определения изотопного состава углерода (в %, кружок) и содержание примеси азота (в ppm, квадрат) в двух изученных алмазах.

Результаты нанесены на КЛ-топограммы, срез по (110).

примесь неструктурного азота [Fallon et al., 1995]. Также предполагается, что дефект В2 образуется совместно с дефектом В1 [Woods, 1986; Kiflawi, Bruley, 2000].

Методом ИК-Фурье спектроскопии были исследованы 24 кристалла. Спектры снимались в центральных и краевых частях кристаллов, в ряде которых распределение азота было изучено по профилям.

В яркосветящихся в КЛ-ядрах алмазов первого типа, содержание азота варьирует от 55 до 870 ppm (табл. 1, рис. 6). Доля азота в В1-форме меняется от 30 до 66 %, увеличиваясь с ростом концентрации азота. Для ИК-спектров этих зон характерно присутствие линии 1375 см^{-1} , относящейся к центрам В2. В слабосветящихся внешних зонах содержание азота возрастает от 785 до 2080 ppm, при этом степень его агрегирования резко падает (8—15 % В1), т. е. азот находится преимущественно в А-форме.

В кубооктаэдрах наблюдается сложное распределение примеси азота. В секторах роста октаэдра и кубоида содержание азота различается слабо, поэтому сравнить содержание азота в пределах одной зоны роста в разных секторах нам не удалось. Общей тенденцией, установленной для этих кристаллов, является уменьшение содержания азота от центра кристалла к его краю. В целом содержание азота и степень его агрегирования аналогичны таковым во внешних зонах октаэдрических кристаллов (см. табл. 1).

В спектрах большинства кристаллов присутствует линия 3107 см^{-1} , которую связывают с примесью водорода [Charette, 1961; de Weerd et al., 2003]. Интенсивность этой линии значительно меняется в пределах одного кристалла (см. табл. 1). Наблюдается корреляция величины пика 3107 от суммарного содержания азота. Ее максимальная интенсивность порядка 25 см^{-1} . Следует отметить, что в кристаллах первого и второго типов ИК-спектры различаются по набору слабых линий. В центральных частях кристаллов первого типа в случае интенсивной линии 3107 наблюдается также пик 3238 см^{-1} . В кристаллах второго типа наблюдается набор дополнительных слабых линий: $3309, 3236, 3189, 3153, 3050, 2785, 1511, 1498\text{ см}^{-1}$. Эти линии относят к различным видам связи водорода с атомами углерода и азота [Zaitsev, 2001].

Как упоминалось выше, в ИК-спектрах алмазов первого типа наблюдается линия с максимумом в диапазоне $1360\text{—}1367\text{ см}^{-1}$, которая отвечает В2-дефектам. Интенсивность пика и его положение четко коррелирует с общим содержанием азота и содержанием В1-центров. Эти алмазы относятся к серии regular, что, возможно, свидетельствует о том, что пластинчатые дефекты типа В2 в этих кристаллах не деградировали [Woods, 1986].

Для 14 кристаллов также была изучена фотолюминесценция. В большинстве кристаллов октаэдрического габитуса отмечалось характерное свечение, состоящее из различной интенсивности голубой центральной зоны, окруженной желто-зеленой оболочкой. В отдельных случаях оболочка была едва различима на фоне яркого голубого свечения. В спектрах ФЛ центральных областей октаэдрических кристаллов присутствует линия 415 нм , принадлежащая центру N3, структура которого состоит из трех замещающих атомов азота в первой координационной сфере вакансии [Sobolev et al., 1969]. Желто-зеленая компонента спектра ФЛ образована несколькими центрами, среди которых, как правило, наиболее интенсивный центр 490.7 нм . Этот центр всегда сопровождается азотно-вакансионными центрами N3 (пара замещающих

Таблица 1. Характерные дефектно-примесные центры в представительной выборке алмазов из эклогита, по данным ИК-спектров

№ кристалла	Тип КЛ	Генерация	B1	A	N _{A+B1}	% B1	H	B2
			ppm				1/см	
D02	I	1	355	222	577	61.60	1.3	17.1
D0304	I	1	54	106	160	33.85	0.3	0.9
D0304	I	1	83	121	204	40.62	1.2	1.8
D0304	I	1	201	158	359	55.97	2.5	4.8
D08	II	2	91	821	912	9.99	0.7	0.0
D08	II	2	172	1148	1320	13.03	9.1	0.9
D1004	I	1	148	119	267	55.47	0.9	6.9
D1004	I	1	267	185	451	59.10	0.2	12.5
D1004	I	1	340	210	551	61.82	1.7	20.1
D1007	I	1	180	124	304	59.09	1.6	10.2
D1007	I	1	319	212	530	60.06	25.7	13.9
D1011	II	2	101	966	1067	9.45	5.3	0.7
D1011	II	2	123	1008	1131	10.85	4.3	0.3
D1011	II	2	137	1294	1431	9.54	7.7	0.8
D1011	II	2	296	1644	1941	15.27	22.4	1.2
D1011	II	2	281	1865	2145	13.09	12.5	1.8
D1202	I	1	164	122	286	57.24	0.3	10.0
D1202	I	1	277	169	446	62.16	4.8	9.7
D1202	I	1	541	284	824	65.59	12.7	11.2
D1215	II	2	100	842	942	10.58	3.7	0.4
D1215	II	2	156	1035	1190	13.08	6.1	0.7
D1215	II	2	310	1466	1776	17.45	13.8	1.2
D1301	I	1	457	259	716	63.80	2.5	21.4
D1301	I	1	140	781	921	15.22	1.7	0.6
D2102	I	1	415	236	651	63.71	2.4	23.5
D2102	I	1	583	289	872	66.82	5.6	29.0
D2102	I	2	77	643	720	10.63	4.1	2.1
D3003	I	1	55	90	145	37.84	1.4	2.2
D3003	I	1	101	112	213	47.54	4.2	3.8
D3003	I	1	119	116	236	50.66	2.8	5.9
D0302	I	1	372	201	573	64.99	16.2	18.8
D0302	I	1	296	182	478	61.94	2.7	16.9
D0302	I	1	111	116	227	48.83	1.3	5.4
D0302	I	1	56	113	170	33.12	0.6	3.9

Примечание. Приведены концентрации азота в А- и В1-форме, общее содержание азота, степень агрегации, интенсивность пика 3107 1/см и интенсивность пика от дефекта В2 в кристаллах с КЛ-топограммами различных типов и из алмаза разных генераций.

атомов азота, разделенных вакансией [Davies, 1994]) и Н4 (агрегированный азот в В1-форме, связанный с вакансией) различной степени интенсивности.

В спектрах ЭПР исследованной серии наблюдается типичный набор парамагнитных центров: одиночная линия с $g = 2.003$, которая коррелирует с оптической системой 490.7, центр N2D (азотная пара вблизи ядра дислокации [Соболев, Лисойван, 1972]) и центр N3. В двух кристаллах (D1003 и D1002) наблюдается ЭПР-спектр парамагнитного азота. Наблюдаемый набор парамагнитных центров характерен для пластически деформированных алмазов [Щербакова и др., 1975].

Изотопный состав углерода алмазов. В двух кристаллах алмаза, на КЛ-топограммах которых видны яркосветящиеся ядра и тусклые внешние зоны, был определен изотопный состав углерода и содержание азота. Как видно на рис. 5, центральная область исследованных алмазов характеризуется относительно низкими концентрациями азота (от 50 до 529 ppm). Изотопный состав в этой зоне варьирует от -4.7 до

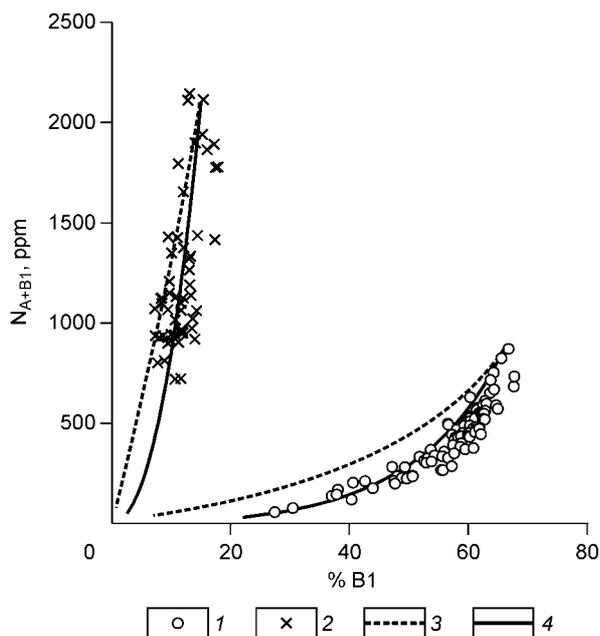


Рис. 6. Диаграмма содержание азота—степень агрегирования (N_{A+B1} — % B1).

Показаны значения для пяти детально изученных алмазов и изолинии, рассчитанные при постоянных константах скорости агрегирования, 1 — для 1-й, 2 — для 2-й генераций алмаза, 3, 4 — для порядков реакции 1.5 и 2 соответственно.

–5.9 ‰. При этом не наблюдается закономерности в изменении изотопного состава углерода и содержания азота. Изотопный состав внешней зоны кристаллов варьирует от –3.7 до –5.1 ‰, и содержание азота по данным ионного зондирования составляет 710—2750 ppm. Изотопный состав углерода алмаза обоих типов близок к среднемантийному значению [Galimov, 1991; Deines, 2002].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показали проведенные исследования, в ксенолите присутствуют алмазы двух морфологических типов: I-кристаллы октаэдрического габитуса в обо-

лочке и II-кубооктаэдры. Этим морфологическим типам соответствуют характерные виды КЛ-топограмм. Так как внутренние области октаэдрических кристаллов схожи между собой по ряду признаков: катодолюминесценция, внутреннее строение, содержание и степень агрегирования азота, то их можно отнести к одному этапу роста кристаллов — первой генерации. Оболочка алмазов первого типа идентична алмазам второго типа. Это позволяет предположить, что оболочка октаэдрических алмазов и кубооктаэдры являются второй генерацией алмаза. Характерные особенности алмазов первой и второй генераций приведены в табл. 2.

Первая генерация алмаза представлена яркосвятящимися в КЛ центральными областями октаэдрических алмазов. Внутреннее строение этих частей кристаллов свидетельствует о преимущественно послойном росте. Только в нескольких кристаллах в самом центре наряду с секторами роста октаэдра наблюдаются секторы роста кубоида. Азот в алмазах первой генерации присутствует преимущественно в B1-форме, что свидетельствует о значительном времени отжига.

В ходе второго этапа алмазообразования происходило зарождение и рост алмазов кубооктаэдрического габитуса и образование оболочки на кристаллах первой генерации октаэдрического габитуса. Алмазы второй генерации демонстрируют „смешанный“ [Lang, 1979] кубооктаэдрический габитус, являющийся результатом послойного роста граней октаэдра и нормального — граней кубоида. При этом скорости роста граней кубоида и октаэдра в процессе роста кристаллов значительно менялись. На некоторых кристаллах первой генерации внешняя зона нарастала в основном по нормальному механизму (см. рис. 5, б), в то время как у других кристаллов продолжили рост грани октаэдра и на месте ребер и

вершин появились округлые грани, растущие по механизму кубоида (см. рис. 4, б).

На заключительном этапе формирования второй генерации произошло переограничение поверхностей кубоида гранями октаэдра. Процесс переограничения кристаллов алмаза рассмотрен в работе С.А. Строителя [1976]. По его мнению, при изменении величины пересыщения меняется соотношение скоростей роста граней. При этом у кубических кристаллов, оказавшихся в условиях, соответствующих октаэдрической форме, на гранях кубоида должны формироваться квадратные пирамиды. В работе И. Сунагава [Sunagawa, 1984] показано, что в то время как для граней октаэдра природных алмазов характерен послойный рост, для граней кубоида — механизм нормального роста.

Таблица 2. Сопоставление характерных особенностей алмазов первой и второй генераций

Характеристика	Первая генерация	Вторая генерация
Включения	Крупные минеральные включения: гранат, омфациит и сульфиды	В некоторых зонах много удлиненных черных включений, ориентированных в направлении $\langle 111 \rangle$, возможно, это флюидные включения
КЛ	Яркая	Слабая
ФЛ	Голубая	Зеленовато-желтая и белесая
Внутреннее строение	Прямолинейные октаэдрические зоны роста	Сложное зонально-секториальное строение
Содержание азота	От 50 до 870 ppm	От 800 до 2150 ppm
Степень агрегации азота	Высокая (66—30 % B1)	Низкая (8—15 % B1)

Переход от послойного к нормальному росту связывается с возрастанием величины пересыщения [Sunagava, 1984]. Шацкий с соавторами рассмотрели с этих позиций вариации морфологии алмазов из месторождений различного генетического типа и пришли к заключению, что у подавляющего большинства кристаллов нормальный рост на заключительных стадиях сменяется послойным [Шацкий и др., 1998; Shatsky et al., 1999]. У некоторых из исследованных нами кристаллов видно, что нормальный рост сменился условиями, при которых образуются кристаллы так называемого смешанного габитуса [Lang, 1974], т. е. одновременно растут грани октаэдра и кубоида. На КЛ-топограммах изученных алмазов видно, что изменение морфологии произошло не сразу. Сначала грани кубоида распались на автономные области роста, ограненные гранями октаэдра, которые затем выклинились, превратившись в тетрагональные пирамидки. Такая эволюция морфологии могла произойти в результате изменения относительных скоростей роста по направлениям $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$, с превращением формы октаэдра в тормозящую грань. Аналогичным образом происходило изменение огранки кристаллов с ядром первой генерации (см. рис. 4, б). При этом образовались ступенчатые поверхности псевдоромбододекаэдра на месте ребер октаэдров первой генерации (см. рис. 2, б, в). Соотношение между размером ядер алмазов, образовавшихся на первом этапе, и толщиной сформировавшейся в ходе второго этапа внешней зоны определило конечную форму роста алмазов первой генерации. Кристаллы, на которые выросла внешняя зона, по толщине сравнимая с размером ядра (см. рис. 4, б), значительно отклонились от формы октаэдра и в результате переогранения приобрели штриховку на месте ребер и вершины, сложенные ячеистыми поверхностями, или даже приобрели морфологию, близкую к кубооктаэдрической. Размер большинства октаэдрических кристаллов больше кубооктаэдров, хотя есть и микроалмазы октаэдрической морфологии.

Важно отметить, что нами не найдены алмазы первой генерации, на которых бы не было внешней зоны второй генерации. Это может свидетельствовать о том, что второй этап алмазообразования затронул все алмазы первой генерации, в том числе и присутствующие в виде включений в силикатных минералах. Это могло произойти, если образование кубооктаэдрических алмазов сопровождалось перекристаллизацией эклогита.

Наличие разнотипных включений в алмазах двух генераций может быть связано с различием механизма их роста. Для кубоидов характерны микровключения (менее 1 мкм), но в них отсутствуют относительно крупные кристаллические включения [Navon, 1988]. Аналогичную ситуацию мы наблюдаем в изученных образцах.

Изотопный состав углерода первой и второй генераций близок к среднемантийному значению [Deines, 2002], что может указывать на происхождение углерода обеих генераций из одного и того же источника. Ж.А. Снайдер с соавторами [Snyder et al., 1995] исследовали изотопный состав алмазов из 37 ксенолитов эклогитов тр. Удачная. Установленные ими вариации составов $-1 \dots -7$ ‰ перекрывают полученный нами диапазон значений.

Агрегирование азота. По данным ИК-спектроскопии (см. рис. 6), в алмазах первой генерации азот находится в высокоагрегированном состоянии, а в алмазе второй генерации — в низкоагрегированном, что в целом согласуется с отжиговой теорией образования азотных дефектов [Evans, Qi, 1982]. При этом с ростом содержания азота увеличивается степень его агрегирования.

Согласно экспериментальным исследованиям азот входит в решетку алмаза в форме С-центров одиночных атомов. При длительном нахождении алмаза при высокой температуре происходит агрегирование одиночных атомов азота сначала в А-центры, а затем в В1. Кинетика агрегирования С-центров в А-центры экспериментально изучалась рядом исследователей [Chrenko, 1977; Evans, Qi, 1982; Evans, 1992; Taylor et al., 1996]. В результате определены кинетические характеристики реакции, однако полученные в разных сериях экспериментов величины энергии активации процесса агрегирования сильно различаются [Chrenko, 1977; Taylor et al., 1996], что позволяет использовать эту реакцию агрегирования лишь для грубых оценок температуры отжига или времени пребывания в мантии. Кинетика перехода А-центров в В1-центры изучена менее детально [Evans, 1992]. По мнению Т. Эванса [Evans, 1992], кинетика реакций агрегирования описывается формулой

$$dC/dt = -KC^i, \quad (1)$$

где C — концентрация центра, t — время, K — константа скорости реакции, i — порядок реакции. Для реакции агрегирования азота при $i > 1$ кинетическое уравнение получается путем интегрирования общего уравнения и выглядит следующим образом:

$$K \cdot t = A e^{\frac{E}{RT}} \cdot t = \frac{1}{i-1} \left(\left(\frac{1}{0.5 \cdot C_{N_{A+B1}}} \right)^{i-1} - \left(\frac{1}{0.5 \cdot C_A} \right)^{i-1} \right), \quad (2)$$

где A — ариениусова константа, E — энергия активации, R — газовая постоянная, T — температура в кельвинах, $C_{N_{A+B1}}$ — общее содержание азота в А- и В1-форме, C_A — содержание азота в А-форме. Так

как агрегирование происходит из А-формы, представляющей собой азотную пару, концентрации азота умножены на 0.5.

Порядок реакции является одним из важнейших параметров процесса. Он определяет характер зависимости степени агрегирования от концентрации азота. При разных значениях i уравнения, выражающие зависимость α (степень агрегирования) от $C_{N_{A+V1}}$ (общее содержание азота), имеют разную форму.

До сих пор опубликовано ограниченное число исследований кинетики перехода А-центров в В1-центры [Evans, Qi, 1982; Evans, 1992; Taylor et al., 1996]. Результаты экспериментов были объединены Т. Эвансом с данными о возрасте и степени агрегации нескольких природных алмазов, что позволило оценить параметры реакции [Evans, 1992]. Так как эксперименты по агрегированию азота проводились в узком температурном интервале, этих данных не достаточно для определения кинетических параметров реакции агрегирования. Более того, так как эксперименты проводятся при условиях значительно отличающихся от природных, не исключен различный ход реакций при экспериментах и в природе. Поэтому в работе Т. Эванса [Evans, 1992] приведены величины энергии активации для трех значений порядка реакции: 1, 1.5, 2 и показано, что оценки времени или температуры сильно зависят от порядка реакции. При этом реакция второго порядка может реализовываться, если агрегирование происходит в результате диффузии А-центров, реакция первого порядка, если в процессе агрегирования активно участвуют дефекты В2, которые могут захватывать А-центры. Однако в дальнейшем исследователи использовали при расчетах значение $i = 2$ [Taylor et al., 1990, 1996]. Если принимать порядок реакции 2, то степень превращения азота слабо зависит от времени отжига и определяется температурой. Поэтому было предложено использовать реакцию агрегирования азота из А-формы в В1-форму в качестве геотермометра [Taylor et al., 1990].

При порядке реакции единица степень агрегирования не зависит от концентрации азота, однако в природных алмазах и, в частности, в изученных нами нередко наблюдается положительная связь этих величин, из этого следует, что порядок реакции больше чем единица. На рис. 6 показаны зависимости степени агрегирования от содержания азота при порядке реакции 1.5 и 2 для двух генераций алмазов, рассчитанные по формуле (2). Из графика видно, что при разных значениях порядка реакции зависимости степени агрегирования от содержания азота различаются по наклону линий. Полученные нами значения степени агрегирования и содержания азота ложатся вдоль кривой, соответствующей порядку реакции 1.5. Они значительно отклоняются от линии зависимости степени агрегирования от содержания азота при порядке реакции, равном 2, имеющей более крутой наклон. Порядок реакции 1.5 может свидетельствовать о сложном многостадийном механизме реакции. И. Кифлави и Дж. Брули [Kiflawi, Bruley, 2000] был предложен механизм реакции агрегирования из трех стадий: распад А-центров на одиночные атомы азота, образование N3-центров, агрегирование интерстициальных атомов углерода в дефекты В2 и образование В1-центров. Таким образом, полученные нами данные могут указывать на реализацию этого или подобного механизма.

Реакции агрегирования азота нередко используют для определения времени или температуры отжига алмазов мантии [Taylor et al., 1996; Appleyard et al., 2004]. Такие определения имеют оценочный характер,

Таблица 3. Параметры реакции агрегирования А-центров в В1-центры и рассчитанные при температурах 1150—1250 °С оценки времен отжига кристаллов

Параметр	Порядок реакции	
	1.5	2
A	$1.83 \cdot 10^6$	$3.41E \cdot 10^4$
E , кДж	656.08	630.7
E , эВ	6.80	6.54
$K \cdot t$ генерации		
первой	$6.86 \cdot 10^{-2}$	$4.46 \cdot 10^{-3}$
второй	$5.22 \cdot 10^{-3}$	$1.68 \cdot 10^{-4}$
Время отжига, млн лет		
первой генерации	1430—37	590—17
второй генерации	110—3	22—1
t_1/t_2	14	30

Примечание. Кинетические характеристики реакции (A и E) приведены по Т. Эвансу [Evans, 1992].

так как они базируются на небольшом массиве экспериментальных и природных данных и температурах, обычно определяемых по включениям в алмазах. Они не могут считаться способом датировки, однако такие расчеты позволяют определить диапазон допустимых значений времени и температуры [Evans, 1992]. Так было показано, что алмазы, содержащие только А-центры, не могли отжигаться при температурах меньше 700 °С, так как для полного превращения С-центров в А при таких температурах требуется время больше возраста Земли.

Температуру отжига алмазов мы определили по распределению железа и магния между гранатом и пироксеном вмещающего их эклогита [Ellis, Green, 1979; Krogh, 1988, 2000], предполагая, что давление было 50 кбар. Полученные значения укладываются в диапазон 1150—1250 °С, при этом отдельные термометры дают значительно меньший разброс значений (меньше 20 °С) [Степанов, 2005]. Параметры, необходимые для оценки времен отжига, и результаты

расчетов приведены в табл. 3. Энергии активации и константы Арениуса были определены Т. Эвансом [Evans, 1992], значения $K \cdot t$ для порядка реакции 2 и 1.5 обеих генераций рассчитаны по результатам ИК-спектроскопии изученных алмазов (по формуле (2)) и соответствуют линиям на рис. 6. Времена отжига алмазов первой и второй генераций, рассчитанные для температур 1150—1250 °С, также приведены в табл. 3. С другой стороны, кинетическое уравнение (2) позволяет оценить соотношение времен отжига алмазов первой и второй генераций, не используя экспериментальные энергии активации и константы Арениуса. Для этого нужно предположить, что алмазы отжигались при одной и той же температуре. В таком случае разделим уравнения для первой и второй генераций. При этом константы скорости (рассчитываемые из экспериментальных данных) сократятся, и мы получим, что отношение времен отжига двух генераций равно отношению правых частей кинетического уравнения. При таком подходе получается, что для порядков реакций 1.5 и 2 соотношение времен (t_1/t_2) составило 14 и 30 соответственно.

Таким образом, расчеты показывают, что при порядке реакции 1.5 разница во времени отжига первой генерации и второй меньше, чем при порядке реакции 2. Для второй генерации алмазов время отжига получается небольшим, и они, видимо, образовались незадолго до внедрения кимберлита, но были отделены от него промежуточком времени не менее 1 млн лет. Возраст эклогитов тр. Удачная, определенный по Pb—Pb системе, составил 2.7 млрд лет [Jacob, Foley, 1999] и по Re—Os системе — 2.9 млрд лет [Pearson et al., 1995]. Полученные нами оценки времени отжига кристаллов алмаза значительно меньше возраста эклогита из тр. Удачная, и следовательно, образование первой генерации алмазов в изученном эклогите происходило значительно позже.

ВЫВОДЫ

В результате исследований установлено, что алмазы из изученного ксенолита эклогита обладают широкими вариациями разнообразных характеристик: форма кристаллов, окраска, размер, дефектно-примесный состав. Отмеченное разнообразие может быть объяснено образованием алмазов в два этапа и локальными вариациями механизма их роста. На первом этапе образовались октаэдры. Затем, после длительного пребывания в мантии, последовал новый этап алмазообразования, на котором сформировались внешние зоны на алмазах первой генерации, и происходило формирование кристаллов „смешанного“ кубоктаэдрического габитуса. Рост граней октаэдра был послойным, а кубоида — нормальным. На заключительном этапе роста кристаллов произошло переограничение поверхностей кубоида гранями октаэдра, что придало алмазам второй генерации характерную морфологию, подобную антискелетным кристаллам [Ферсман, 1955]. На октаэдрических алмазах, зародившихся на первом этапе алмазообразования и доросших на втором, переограничение привело к образованию на месте ребер поверхностей псевдоромбододекаэдра и ячеистых поверхностей на месте вершин.

Таким образом, разнообразие алмазов из ксенолита эклогита обусловлено следующими факторами: 1) образование алмазов в два этапа; 2) рост первой и второй генераций алмаза по различным механизмам; 3) соотношение размера ядра кристалла и толщины внешней зоны; 4) соотношение секторов роста октаэдра и кубоида; 5) позднейшее растворение некоторых кристаллов.

Изотопный состав алмазов и первой, и второй генерации соответствует среднемантийному значению [Galimov, 1991; Deines, 2002], что позволяет предполагать происхождение углерода из мантийного источника.

В алмазах первой генерации значительная часть примесного азота находится в В1-форме, а во второй генерации большая часть в А-форме. Распределение азотных центров в пределах кристаллов удовлетворительно объясняется в рамках отжиговой теории образования азотных центров. При условии, что вариации температуры в период пребывания алмазов в мантии не были велики, время отжига первой генерации оценивается в 14—30 раз больше, чем второй. Зависимость степени агрегации азота от его содержания лучше описывается порядком реакции агрегирования 1.5. Порядок реакции может указывать на сложную кинетику многостадийного процесса.

Последним воздействием на алмазы стало постростовое растворение некоторых кристаллов и пластическая деформация. В результате деформации образовались разнообразные центры, проявленные в УФ-люминесценции и ЭПР, и коричневая окраска части алмазов.

Авторы выражают искреннюю признательность Б. Харту, В.А. Надолинному, О.П. Юрьевой, И.Н. Куприянову и А.В. Корсакову за помощь в работе и плодотворные дискуссии, а также А.Ф. Хохрякову за полезные замечания в рецензии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 05-05-64246), молодежного гранта СО РАН (№ 137) и интеграционного проекта № 7.

ЛИТЕРАТУРА

Безбородов С.М., Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П., Понайло И., Ягоуц Э. Находка эклогита с двумя генерациями алмаза в кимберлитовой трубке Удачная // Докл. АН СССР, 1991, т. 317 (3), с. 714—717.

- Бескрованов В.В.** Онтогения алмаза. Новосибирск, Наука, 2000, 264 с.
- Бoguш И.Н.** Методическое пособие по исследованию поглощения алмазов инфракрасной области при прогнозировании и поисках коренных месторождений. Мирный, Алроса, 2004, 32 с.
- Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Ключев Ю.А., Налетов А.М., Непша В.И.** Природные и синтетические алмазы. М., Наука, 1986, 220 с.
- Орлов Ю.Л.** Минералогия алмаза. М., Наука, 1984, 264 с.
- Похиленко Н.П., Соболев Н.В., Ефимова Э.С.** Ксенолит катаклазированного алмазоносного дис-тенового эклогита из трубки Удачная (Якутия) // Докл. АН СССР, 1982, т. 266, с. 212—216.
- Соболев В.С.** Условия образования месторождений алмазов // Геология и геофизика, 1960 (1), с. 3—20.
- Соболев Е.В., Лисойван В.И.** О природе свойств алмазов промежуточного типа // Докл. АН СССР, 1972, т. 204 (1), с. 88—91.
- Соболев Е.В., Ленская С.В., Лисойван В.И., Самсоненко Н.Д., Соболев В.С.** Некоторые физические свойства алмазов из якутского эклогита // Докл. АН СССР, 1966, т. 168, с. 1151—1153.
- Соболев Н.В.** Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск, Наука, 1974, 264 с.
- Соболев Н.В., Похиленко Н. П., Ефимова Э.С.** Ксенолиты алмазоносных перидотитов в кимбер-литах и проблема происхождения алмазов // Геология и геофизика, 1984 (12), с. 63—80.
- Соболев Н.В., Бакуменко И.Т., Ефимова Э.С., Похиленко Н.П.** Особенности морфологии микро-алмазов, содержания примесей натрия в гранатах и калия в пироксенах двух ксенолитов эклогитов из кимберлитовой трубки Удачная (Якутия) // Докл. АН СССР, 1991, т. 321 (3), с. 585—592.
- Соболев Н.В., Тэйлор Л.А., Зуев В.М., Безбородов С.М., Снайдер Г.А., Соболев В.Н. Ефимо-ва Е.С.** Особенности эклогитового парагенезиса алмазов кимберлитовых трубок Мир и Удачная (Яку-тия) // Геология и геофизика, 1998, т. 39 (12), с. 1667—1678.
- Степанов А.С.** Химически неоднородный алмазосодержащий ксенолит эклогита из трубки Удач-ная // XXI всероссийская молодежная конференция „Строение литосферы и геодинамика“. Иркутск, 2005, с. 64—66.
- Строителев С.А.** Кристаллохимический аспект технологии полупроводников. Новосибирск, Наука, 1976, с. 192.
- Ферсман А.Е.** Избранные труды, Т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1955, с. 385—798.
- Хохряков А.Ф., Пальянов Ю.Н., Соболев Н.В.** Кристалломорфология как индикатор окисли-тельно-восстановительных условий растворения природного алмаза при мантийных *PT*-параметрах // Докл. РАН, 2002, т. 384 (5), с. 670—674.
- Шацкий В.С., Рылов Г.М., Ефимова Э.С., де Корте К., Соболев Н.В.** Морфология и реальная структура микроалмазов из метаморфических пород Кокчетавского массива, кимберлитов и аллюви-альных россыпей // Геология и геофизика, 1998, т. 39 (7), с. 942—955.
- Щербакова М.Я., Соболев Е.В., Надолинный В.А., Аксенов В.К.** Дефекты в пластически дефор-мированных алмазах по оптическим и ЭПР спектрам // Докл. АН СССР, 1975, т. 225 (3), с. 566—568.
- Anand M., Taylor L.A., Misra K.C., Carlson W.D., Sobolev N.V.** Nature of diamonds in Yakutian eclogites: views from eclogite tomography and mineral inclusions in diamond // *Lithos*, 2004, v. 77, p. 333—348.
- Appleyard C.M., Viljoen K.S., Dobbe R.** A study of eclogitic diamonds and their inclusions from the Finsch kimberlite pipe, South Africa // *Ibid.*, p. 317—332.
- Boyd S.R., Matthey D.P., Pillinger C.T., Milledge H.J., Mendelssohn M., Seal M.** Multiple growth events during diamond genesis: an integrated study of carbon and nitrogen isotopes and nitrogen aggregation state in coated stones // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1987, v. 86, p. 341—353.
- Boyd S.R., Kiflawi I., Woods G.S.** The relationship between infrared absorption and the A defect concen- tration in diamond // *Philos. Mag.*, 1994, B69, p. 1149—1153.
- Boyd S.R., Kiflawi I., Woods G.S.** Infrared absorption by the B nitrogen aggregation in diamond // *Philos. Mag.*, 1995, B72, p. 351—361.
- Bulanova G.P.** The formation of diamond // *J. Geochem. Explor.*, 1995, v. 53, p. 1—23.
- Charette J.J.** Essai de classification des bandes d'absorption infrarouge du diamant // *Physica*, 1961, v. 27 (11), p. 1061—1073.
- Chrenko R.M., Tuft R.E., Strong H.M.** Transformation of the state of nitrogen in diamond // *Nature*, 1977, v. 270, p. 141—144.
- Clark C.D., Davey S.T.** One-phonon infrared absorption in diamond // *J. Physics: C. Solid State Physics*, 1984, v. 17, № 66, p. 1127—1140.
- Coleman R.G., Lee D.E., Beatty L.B., Brannock W.W.** Eclogites and eclogites: their differences and similarities // *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1965, v. 76, p. 483—508.

Devies G. Properties and growth of diamond. London, INSPEC, Institute for Electrical Engineers, 1994, 437 p.

Deines P. The carbon isotope geochemistry of mantle xenoliths // *Earth Sci. Rev.*, 2002, v. 58, p. 247—278.

Ellis D.J., Green D.H. An experimental study of the effect of Ca upon garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange equilibria // *Contr. Miner. Petrol.*, 1979, v. 71, p. 13—22.

Evans T. Aggregation of nitrogen in diamond // *The properties of natural and synthetic diamond*. London, ed. by Field, 1992, p. 259—290.

Evans T., Qi Z. The kinetics of aggregation of nitrogen atoms in diamonds // *Proc. Roy. Soc. London*, 1982, A381, p. 238—242.

Fallon P.J., Brown L.M., Barry J.C., Bruley J. Nitrogen determination and characterization in natural diamond platelets // *Phil. Mag.*, 1995, v. 72, № 1, p. 21—37.

Galimov E.M. Isotope fractionation related to kimberlite magmatism and diamond formation // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, v. 55, p. 1697—1708.

Harte B., Fitzsimons I.C.W., Harris J.W., Otter M.L. Carbon isotope ratios and nitrogen abundances in relation to cathodoluminescence characteristics for some diamonds from Kaapvaal Province, S. Africa. // *Miner. Mag.*, 1999, v. 63, p. 829—856.

Jacob D.E., Foley S.F. Evidence for Archean ocean crust with low high field strength element signature from diamondiferous eclogite xenoliths // *Lithos*, 1999, v. 48, Iss. 1—4, p. 317—336.

Kiflawi I., Bruley J. The nitrogen aggregation sequence and the formation of voidites in diamond // *Diamond and Related Materials*, 2000, v. 9, p. 87—93.

Krogh E.J. The garnet-clinopyroxene Fe-Mg geothermometer — a reinterpretation of existing experimental data // *Contr. Miner. Petrol.*, 1988, v. 99, p. 44—48.

Lang A.R. Space-filling by branching columnar single-crystal growth: an example from crystallisation of diamond // *J. Crystal Growth*, 1974, p. 151—153.

Navon O., Hutcheon I.D., Rossman G.R., Wasserburg G.J. Mantle-derived fluids in diamond micro-inclusions // *Nature*, 1988, v. 335, p. 784—789.

Pearson D.G., Snyder G.A., Shirey S.B., Taylor L.A., Carlson R.W., Sobolev N.V. Archean Re-Os age for Siberian eclogites and constraints on Archean tectonics // *Nature*, 1995, v. 374, p. 711—713.

Schulze D.J., Harte B., Valley J.W., Channer D.M. de R. Evidence for subduction and crust-mantle mixing from a single diamond // *Lithos*, 2004, v. 77, p. 349—358.

Shatsky V.S., Zedgenizov D.A., Yefimova E.S., Rylov G.M., De Corte K., Sobolev N.V. A comparison of morphology and physical properties of microdiamonds from the mantle and crustal environments // *Proceedings of 7 IKC, V. 2 / Eds. J.J. Gurney, J.L. Gurney, V.D. Pascoe, S.H. Richardson*. Cape Town, South Africa, 1999, p. 757—763.

Snyder G.A., Taylor L.A., Jerde E.A., Clayton R.N., Mayeda T.K., Deines P., Rossman G.R., Sobolev N.V. Archean mantle heterogeneity and the origin of diamondiferous eclogites, Siberia: evidence from stable isotopes and hydroxyl in garnet // *Amer. Miner.*, 1995, v. 80, p. 799—810.

Sobolev E.V., Bilenko Yu.M. Ia and Iia types among the eclogitic specimens of microcrystals and in the growth zones of natural diamonds // *XI General Meeting of International Mineralogical Association, V. II*. Novosibirsk, 1978, p. 17.

Sobolev E.V., Ilin V.E., Yureva O.P. *Sov. Phys. Solid State*, 1969, v. 11, p. 938.

Sobolev V.N., Taylor L.A., Snyder G.A., Sobolev N.V. Diamondiferous eclogites from the Udachnaya kimberlite pipe, Yakutia // *Int. Geol. Rev.*, 1994, v. 36, p. 42—64.

Sobolev N.V., Snyder G.A., Taylor L.A., Keller R.A., Yefimova E.S., Sobolev V.N., Shimizu N. Extreme chemical diversity in the mantle during eclogitic diamond formation: evidence from 35 garnet and 5 pyroxene inclusions in a single diamond // *Int. Geol. Rev.*, 1998, v. 40 (7), p. 567—578.

Spetsius Z.V. Occurrence of diamond in the mantle: a case study from the Siberian Platform // *J. Geochem. Explor.*, 1995, v. 3, p. 25—39.

Sunagawa I. Morphology of natural and synthetic diamond crystals // *Material Science of the Earth. Interior*, 1984, p. 303—330.

Taylor L.A., Anand M. Diamonds: time capsules from Siberian Mantle // *Chemie der Erde*, 2004, v. 64, p. 1—74.

Taylor L.A., Neal C.R. Eclogites with oceanic crustal and mantle signatures from the Bellsbank kimberlite, South Africa, Part I: Mineralogy, petrography, and whole rock chemistry // *J. Geol.*, 1989, v. 97, p. 551—567.

Taylor W.R., Jaques A.L., Ridd M. Nitrogen-defect aggregation characteristics of some Australasian diamonds: time-temperature constraints on the source regions of pipe and alluvial diamonds // *Amer. Miner.*, 1990, v. 75, p. 1290—1310.

Taylor W.R., Canil D., Milledge H.J. Kinetics of Ib-IaA nitrogen aggregation in diamond // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, v. 60, p. 18—124.

de Weerd F., Pal'yanov Y.N., Collins A.T. Absorption spectra of hydrogen in 13 °C diamond produced by high-pressure, high-temperature synthesis // *J. Phys.: Condens. Matter*, 2003 (15), p. 3163—3170.

Woods G.S. Platelets and the infrared absorption of Type Ia diamonds // *Proc. Roy. Soc. London*, 1986, v. 407, p. 219—238.

Zaitsev A.M. Optical properties of diamond: a data handbook. Berlin, Springer Verlag, 2001, 502 p.

Zedgenizov D.A., Harte B. Microscale variations of ¹³C and N content in diamonds with mixed-habit growth // *Chem. Geol.*, 2004, v. 205, p. 169—175.

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(1), p. 45—57.

*Рекомендована к печати 30 января 2007 г.
В.В. Ревердатто*

*Поступила в редакцию 22 сентября 2006 г.,
после доработки — 15 января 2007 г.*