

УНИКАЛЬНЫЙ КСЕНОЛИТ АЛМАЗОНОСНОГО ПЕРИДОТИТА ИЗ КИМБЕРЛИТОВОЙ ТРУБКИ УДАЧНАЯ (Якутия): РОЛЬ СУБДУКЦИИ В ОБРАЗОВАНИИ АЛМАЗОВ

А.М. Логвинова^{1,4}, Л.А. Тэйлор², Е.Н. Федорова¹, А.П. Елисеев¹, Р. Вирт³,
Дж. Ховарт³, В.Н. Реутский¹, Н.В. Соболев^{1,4}

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

² Department of Earth & Planetary Sciences, University of Tennessee, Knoxville, TN USA

³ Helmholtz Centre Potsdam GFZ German Research Centre for Geosciences,
Experimental Geochemistry and Mineral Physics, Potsdam, Germany

⁴ Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

Исследован уникальный ксенолит алмазonoсного пиропового перидотита, состоящий из энстатита (Al_2O_3 — 0.39—0.43 мас. %, Cr_2O_3 — 0.20—0.23 мас. %, FeO — 4.81—5.10 мас. %, магнeзиальность составляет в среднем 92.7) и пироба (Cr_2O_3 от 4.43 до 5.11 мас. %, CaO от 4.15 до 4.80 мас. %, магнeзиальность варьирует от 83.6 до 84.1). При небольшом размере (10.5 г) ксенолит содержит более 30 000 микрокристаллов алмаза (10—700 мкм). Методом рентгеновской томографии высокого разрешения получены двух- и трехмерные снимки, показывающие объемные соотношения породообразующих минералов и неравномерное распределение алмазов в объеме ксенолита (энстатит — 38 об. %, пироб — 35 об. %, алмаз — 9.5 об. % и сульфиды — 4 об. %), причем алмазы и сульфиды расположены в одной зоне. Сульфиды представлены пентландитом и джерфишеритом. Изотопными и ИК-Фурье спектроскопическими исследованиями показано, что алмазы характеризуются резко облегченным изотопным составом углерода ($\delta^{13}\text{C}_{\text{cp.}} = -22.9$ ‰) и незначительными концентрациями примеси азота (< 15 ppm). Азот находится в основном в агрегированной форме. Фазовый состав наноразмерных включений в алмазах исследован методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ), включающим электронную дифракцию и аналитическую электронную микроскопию (АЕМ). Показано, что все наноразмерные включения представляют собой полифазные образования, состоящие из обогащенных Mg-Al-силикатных фаз, Са-карбоната, графита и флюида. Флюидная фаза содержит высокие концентрации К, Cl, О. Из минеральных включений в алмазах идентифицирован высокомагнeзиальный оливин.

Полученные данные свидетельствуют, что процесс образования алмазов в изученном ксенолите являлся одноактным, а флюид/расплав, метасоматизирующий ультраосновной субстрат, обладал соответствующими коровыми метками. Это подтверждает важную роль глубинных метасоматических процессов в формировании кимберлитовой тр. Удачная.

Мантия, ксенолит, перидотит, алмаз, субдукция, спектроскопия, фотолюминесценция, изотопия.

A UNIQUE DIAMONDIFEROUS PERIDOTITE XENOLITH FROM THE UDACHNAYA KIMBERLITE PIPE (Yakutia): ROLE OF SUBDUCTION IN DIAMOND FORMATION

A.M. Logvinova, L.A. Taylor, E.N. Fedorova, A.P. Yeliseyev, G. Howarth,
V.N. Reutskii, R. Wirth, and N.V. Sobolev

A unique xenolith of diamond-bearing pyrope peridotite has been studied, which consists of enstatite ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.39\text{--}0.43$ wt.%; $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0.20\text{--}0.23$ wt.%; $\text{FeO} = 4.81\text{--}5.1$ wt.%; average Mg# = 92.7) and pyrope ($\text{Cr}_2\text{O}_3 = 4.43\text{--}5.11$ wt.%; $\text{CaO} = 4.15\text{--}4.8$ wt.%; Mg# = 83.6—84.1). The xenolith is small (10.5 g) but contains more than 30,000 diamond microcrystals (10—700 μm). High-resolution 2D and 3D X-ray tomographic images show the volume ratios of rock-forming minerals and an uneven distribution of diamonds in the xenolith (enstatite — 38 vol.%; pyrope — 35 vol.%; diamond — 9.5 vol.%; sulfides — 4 vol.%; and the remainder is mainly alteration products), with diamonds and sulfides being localized in the same zone. The sulfides are pentlandite and djerfisherite. Isotope and FTIR spectroscopic studies showed an extremely light carbon isotope composition ($\delta^{13}\text{C}_{\text{av.}} = -22.9$ ‰) of the diamonds and minor nitrogen impurities (<15 ppm) in them. Nitrogen is present mainly in aggregated form. The phase composition of nano-inclusions in the diamonds was investigated by transmission electron microscopy (TEM), including electron diffraction and analytical electron microscopy (AEM). It has been shown that all nano-inclusions are polyphase structures consisting of Mg-Al-silicate-enriched phases, Ca-carbonate, graphite, and fluid. The fluid phase has high concentrations of K, Cl, and O. The mineral inclusions in the diamonds are identified as high-Mg olivine.

The data obtained indicate that the formation of diamonds in the studied xenolith was a one-act process and that the fluid/melt metasomatizing ultramafic substrate was of crustal origin. This testifies to the crucial role of deep metasomatic processes in the formation of the Udachnaya kimberlite pipe.

Mantle, xenolith, peridotite, diamond, subduction, spectroscopy, photoluminescence, isotopy

ВВЕДЕНИЕ

В кимберлитовых трубках различных регионов земного шара встречаются ксенолиты, извлеченные с разных уровней литосферы и вынесенные на поверхность кимберлитовой магмой. Они делятся на две обширные петрологические категории: 1) ультрамафические (т.е. гарцбургиты, лерцолиты и пироксениты) и 2) мафические (эклогиты). Первая, в особенности гарцбургиты и лерцолиты, преобладает среди ксенолитов. Однако первой в мире находкой наиболее глубинного ксенолита явился алмазоносный эклогит в тр. Ньюлэндс, Южная Африка [Vonpey, 1899]. Несмотря на уникальность этой находки, составы породообразующих граната и пироксена не изучали, и после долгого перерыва анализ граната, ассоциирующего с алмазом, был выполнен только для первого образца алмазоносного эклогита тр. Мир [Бобриевич и др., 1959]. В дальнейшем в якутских кимберлитах были найдены и изучены многочисленные ксенолиты разнообразных алмазоносных эклогитов, включая гроспидиты и кианитовые эклогиты [Пономаренко и др., 1976; Похиленко и др., 1982], вебстерит и пироксенит [Пономаренко и др., 1980], корундовые эклогиты [Sobolev et al., 1994]. Парагенезисы этих эклогитов полностью соответствовали парагенезисам эклогитового (Э-тип) включения в алмазах [Shirey et al., 2013]. Обобщение результатов исследования более 300 ксенолитов алмазоносных эклогитов не только из трубок Мир и Удачная, но и из других месторождений алмазов Якутии было выполнено в работах [Jerde et al., 1993; Jacob et al., 1994; Beard et al., 1996; Snyder et al., 1997; Соболев и др., 1998; Taylor et al., 2000; Anand et al., 2004; Taylor, Anand, 2004; Liu et al., 2009; Riches et al., 2010; Howarth et al., 2014; Pernet-Fisher et al., 2014; Специус и др., 2015].

Алмазоносные перидотиты, полностью серпентинизированные, содержащие высокохромистый пироп и хромит, были впервые выявлены и изучены в кимберлитах Якутии в тр. Айхал [Соболев и др., 1969а], хотя первое упоминание о таких ксенолитах без приведения конкретных материалов относится к кимберлитам ЮАР [Williams, 1932]. Дальнейшие исследования принесли результаты, выразившиеся в серии новых находок, преимущественно в трубках Удачная [Похиленко и др., 1976, 2014; Pokhilenko et al., 1977; Илупин и др., 1982], Нюрбинская [Spetsius et al., 2008; Логвинова и др., 2015] Краснопресненская [Барашков, Зудин, 1997], Мир [Соболев, 1974].

Эти новые находки представлены частично неизменными ксенолитами алмазоносных перидотитов, содержащими оливин, для которых выполнены не только исследования содержания главных, но и в ряде образцов примесных элементов в породообразующих минералах [Griffin et al., 1993; Sobolev et al., 2008, 2009].

В процессе многолетних исследований кимберлитов различных регионов находки ксенолитов алмазоносных перидотитов отмечены также в кимберлитах Южной Африки [Dawson, Smith, 1975; Viljoen et al., 1992, 1994, 2004], США [McCallum, Egger, 1976] и Канады [Creighton et al., 2008; Aulbach et al., 2011].

Настоящая работа посвящена результатам комплексного исследования уникального ксенолита алмазоносного гарцбургита из тр. Удачная, содержащего микроалмазы в количестве, достаточном для их характеристики в качестве породообразующего минерала и сопоставления с опубликованными данными по результатам изучения ксенолитов алмазоносных перидотитов из кимберлитов Якутии, США, Южной Африки и Канады. Особое внимание уделено соотношению микроалмазов и других минералов в объеме ксенолита, изучению физических свойств микроалмазов, а также диагностике вероятных субмикроскопических включений.

ХАРАКТЕРИСТИКА КСЕНОЛИТА АЛМАЗОНОСНОГО ПЕРИДОТИТА U-331

Образец алмазоносного гранатового перидотита U-331, действительно, является уникальным ксенолитом. Две фотографии этого образца представлены на рис. 1, где хорошо различимы многочисленные малиновые зерна гранатов, светло-зеленые зерна пироксена (см. рис. 1, А) и четко видны желто-зеленые (под люминесцентной лампой) микроалмазы на поверхности ксенолита (см. рис. 1, Б). В соответствии с размерами исследуемый ксенолит может рассматриваться как переходный между микроксенолитами и обычными ксенолитами. Минеральный состав (об. %) ксенолита представлен алмазом (9.5), энстатитом (38), пиропом (35) и сульфидами (4), включающими пирротин, пентландит и джерфшерит. Причем последний наблюдается среди продуктов изменения оливина, преимущественно серпентина. Компьютерная томография высокого разрешения (HRXCT) ксенолита выделила многочисленные 2D изображения и восстановленную 3D модель, позволившие выявить детальные взаимоотношения между алмазами и вмещающими минералами (рис. 2, 3). Этот ксенолит небольшого размера и массой 10.5 г содержит многочисленные микроалмазы (> 30 000). Алмазы все без исключения представлены бесцветными октаэдрами и обычно варьируют в размерах от 10 до 700 мкм в поликристаллических агрегатах (рис. 4). Несмотря на очень незначительные размеры октаэдрических кристаллов в сростках (см. рис. 4, В—Д, размер индивидов до 20 мкм), они могут быть сопоставимы только с некоторыми алмаза-

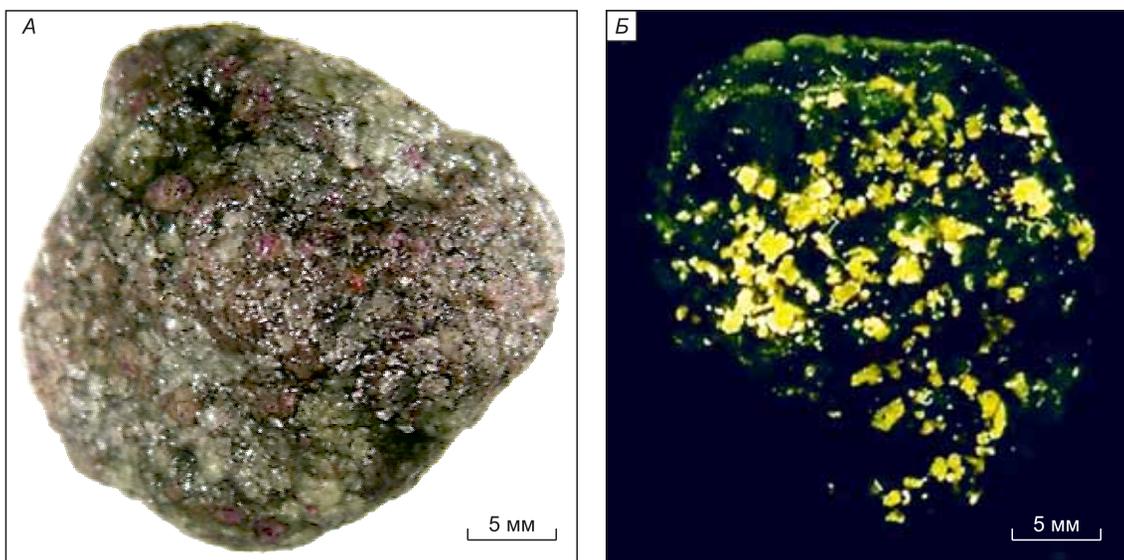


Рис. 1. Ксенолит алмазного перидотита U-331 с видимыми малиновыми зернами граната и светло-зеленого пироксена (А); желто-зеленые микроалмазы (Б).

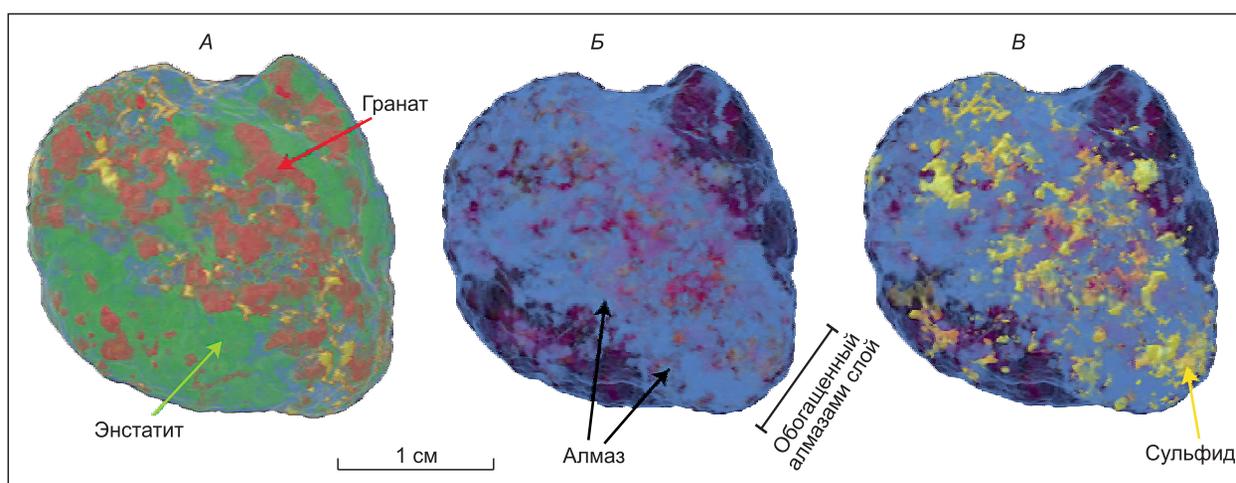


Рис. 2. 3D изображение алмазного перидотита U-331.

А — все минералы видимые, Б — силикаты + сульфиды невидимые, В — силикаты невидимые.

ми из метаморфических пород сверхвысоких давлений Кокчетавского массива [Schertl, Sobolev, 2013], и, вероятно, самый маленький кристалл может иметь размеры менее 10 мкм. Алмазы также содержат субмикроскопические включения (рис. 5).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной статье соотношение и распределение породообразующих минералов в ксенолите пиропового перидотита, включая алмаз, а также сульфиды, выявлено с помощью метода рентгеновской томографии высокого разрешения в Техасском университете, г. Остин. Получены двух- и трехмерные снимки, показывающие объемные соотношения породообразующих минералов и неравномерное распределение алмазов в объеме ксенолита. Общие принципы этого метода заключаются в следующем. Рентгеновский луч просцируется на заданный объект от всех направлений плоскости. Уменьшение интенсивности рентгеновского излучения является функцией ослабления свойств образца, который затем измеряется с помощью ряда линейных детекторов. По полученным данным строятся 2D изображения срезов образца. Градационная шкала ахроматических цветов в 2D срезах есть функция поглощения для

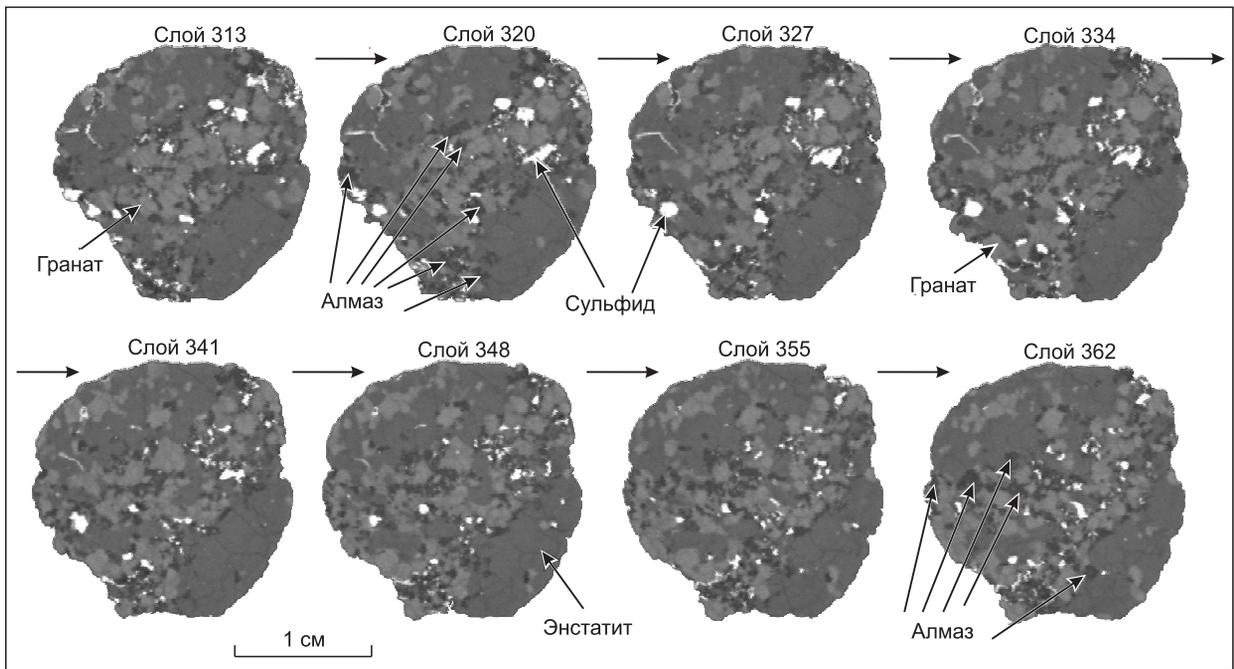


Рис. 3. 3-D томографические снимки отдельных слоев обр. U-331.

конкретных минералов. Поглощение является функцией плотности, атомного веса и энергии рентгеновского излучения. Всего было сделано около 350 индивидуальных срезов с расстоянием между ними ~ 60 мкм и разрешением 60 мкм. Каждый срез представляет собой ультратонкий слой, что позволяет произвести детальный петрографический анализ внутренней части образца. Затем с помощью определенной программы последовательно построенные 350 срезов переводятся по их описанию

в трехмерную растровую цифровую форму 3D модели образца. В данной статье изображения образца ксенолита были получены при энергии 100 кВ, позволяющей достичь оптимальную контрастность при поглощении основных представляющих интерес минералов, таких как сульфид, алмаз, гранат и пироксен. Более подробные описания методики рентгеновского изображения с высоким разрешением применительно к геологическим образцам приведены в работах [Ketcham, Carlson, 2001; Ketcham, 2005].

Аналитические исследования, включая методы ИК- и КР-спектроскопии, ЕРМА и изотопный анализ углерода, выполнены в Аналитическом центре Института геологии и минералогии, г. Новосибирск. Спектры пропускания алмазов получены при использовании спектрофотометра Shimadzu UV 2401 PC

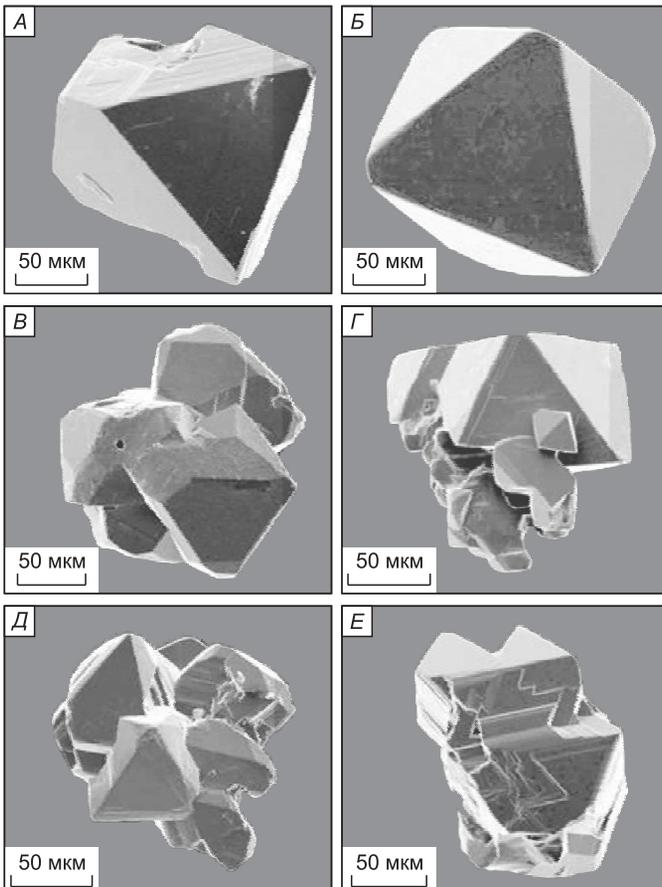


Рис. 4. Типичные морфологические формы алмазов из пиропового перидотита U-331 из кимберлитовой тр. Удачная (Якутия).

А, Б — октаэдрические кристаллы, В—Е — поликристаллические сростки.

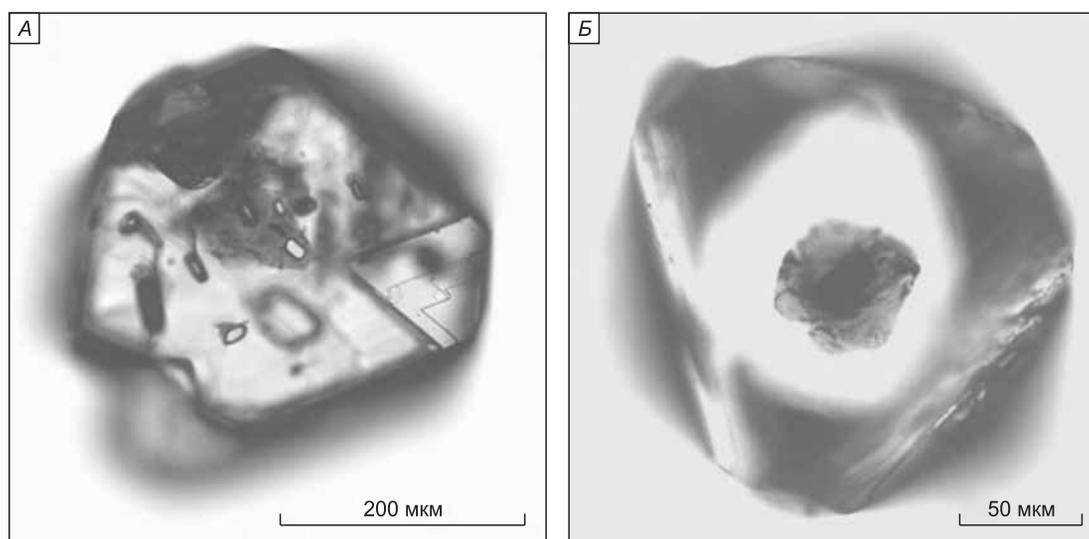


Рис. 5. Минеральные (А) и кристаллофлюидные (Б) включения в алмазах из перидотитового ксенолита U-331.

в УФ-видимой-ближней ИК-области спектра. Спектры поглощения в средней ИК-области получены с помощью ИК-Фурье-спектрометра Bruker Vertex-70, совмещенного с ИК-микроскопом Hyperion 2000 (спектральное разрешение 1 см^{-1} , диаметр светового луча 50 мкм). Измерения в средней ИК-области проводились при комнатной температуре, в коротковолновой области — при комнатной температуре и температуре жидкого азота с использованием металлического криостата с кварцевыми окнами.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) получены при температуре жидкого азота с применением дифракционных спектрометров СДЛ-1 и ДФС-24 при возбуждении светом 365 и 337 нм от азотного лазера ЛГИ-21. В качестве приемников излучения использованы ФЭУ-100 и ФЭУ-83; вместе они покрывают диапазон от 0.2 до 1.2 мкм . Спектры ИК-поглощения получены для 114 образцов. Для 34 образцов проведена оценка концентрации азота, в остальных случаях из-за перекрытия области 1000 — 1300 см^{-1} полосами поглощения силикатных включений концентрация азота не определена. Отметим, что из-за нелинейности нормировки базовой линии вследствие близости полос поглощения включений, фон исключался индивидуально для каждого спектра. Точность определения содержания азота и его степени агрегации составляет $\pm 25 \%$. Спектры поглощения в коротковолновой области измерены для 15 образцов и ФЛ — для 10 кристаллов с различным типом ФЛ. Для измерения спектров пропускания/поглощения отбирались кристаллы с хорошо выраженными плоскими противоположными гранями; часть кристаллов специально подшлифовывалась.

Выполнено определение изотопного состава углерода алмаза. Образец алмаза, упакованный в платиновую капсулу, окисляли в реакторе из кварцевого стекла при температуре $950 \text{ }^\circ\text{C}$. Полученную углекислоту очищали и отбирали в съемную вакуумную ловушку. Детали использованной методики подготовки алмазов для изотопных исследований описаны ранее [Reutsky et al., 2012]. Изотопный состав углерода определяли в форме CO_2 на масс-спектрометре Finnigan MAT Delta в режиме двойного напуска. Точность измерения величины $\delta^{13}\text{C}$ обеспечивалась с использованием международного стандарта USGS-24 (графит, $\delta^{13}\text{C} = -15.9$). Воспроизводимость данных по стандарту, включая процедуру подготовки образца, не превышает 0.1 ‰ (2s).

Химический состав минералов ксенолита получен с помощью микроанализаторов с электронным зондом Camebax-Micro фирмы Cameca и JXA-8100 фирмы JEOL с применением стандартной методики. Идентификация минеральных включений в алмазах была проведена на спектрометре комбинационного рассеяния Horiba LabRam HR800 с полупроводниковым твердотельным лазером с длиной волны 514 нм , мощностью 50 мВт .

Наличие наноразмерных включений фиксировалось под микроскопом в отраженном свете при большом увеличении. Фазовый состав наноразмерных включений изучен методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) на приборе Philips CM200 (LaB_6) при ускоряющем напряжении 200 кВ [Wirth, 2004]. Визуальная диагностика фаз осуществлялась с помощью светопольных и темнопольных изображений (BF и DF). Особенности состава фаз выявлены методом аналитической электронной микроскопии (АЕМ) на энергодисперсионном спектрометре (EDX) с ультратонким окном 3.8 нм ,

углом наклона образца 20° и времени экспозиции 200 с. Образцы для ТЕМ были препарированы методом ионного утонения в виде пленок толщиной 100—200 Å.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Химический состав минералов ксенолита. Тринадцать проанализированных зерен энстатита характеризуются однородностью по содержанию (мас. %) главных компонентов (Al_2O_3 — 0.39—0.43, Cr_2O_3 — 0.20—0.23, FeO — 4.81—5.1; магнезиальность составляет в среднем 92.7). Для энстатита характерна очень низкая примесь TiO_2 , не превышающая 0.06 мас. %, CaO — 0.55—0.61 мас. %, а также повышенная устойчивая примесь Na_2O — 0.14—0.19 мас. % (табл. 1).

Результаты микронзондового анализа 21 зерна пироба не зафиксировали химическую зональность в пределах отдельных зерен, но отмечены некоторые колебания в содержании главных элементов между отдельными зёрнами: Cr_2O_3 от 4.43 до 5.11 мас. %, CaO от 4.15 до 4.80 мас. %, магнезиальность варьирует от 83.6 до 84.1. Постоянно отмечается незначительная примесь TiO_2 — 0.21—0.30 мас. %, а также повышенная примесь Na_2O — 0.09—0.12 мас. % (среднее 0.11 мас. %). Такая примесь Na_2O является независимым свидетельством высокобарической природы изученного пироба, образовавшегося в области устойчивости алмаза [Sobolev, Lavrent'ev, 1971]. Пироб в виде мелких зерен размером менее 1 мм, окруженных тонкой келифитовой каймой, зафиксирован также внутри энстатита.

При попытках поисков зерен оливина в раздробленных фрагментах ксенолита возникли существенные трудности, в основном связанные с высокомагнезиальным составом энстатита (Mg# 92.7). Небольшой размер ксенолита и исключительно высокое содержание микроалмазов (см. рис. 2, 3) сделали невозможным изготовление прозрачных шлифов. Результаты микронзондового анализа множества фрагментов зерен из мелкой фракции (0.25—0.10 мм) привели к выявлению только одного фрагмента зерна, характеризующегося стехиометрией оливина (см. табл. 1). Однако значения 88.8 только одного выявленного неизмененного фрагмента оливина несопоставимо с Mg# 92.7 энстатита, что предполагает его вторичный характер. Вероятный первичный характер единственного зерна зеленого клинопироксена,

Таблица 1. Химический состав сосуществующих минералов алмазоносного перидотитового ксенолита U-331, тр. Удачная

Компонент	Prp	Orp	Срх	Ol
	<i>n</i> = 21	<i>n</i> = 13	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 1
SiO_2 , мас. %	41.6 (3)	57.5 (3)	54.2	40.5
TiO_2	0.30 (3)	0.04 (1)	0.19	Не обн.
Al_2O_3	19.2 (3)	0.41 (2)	0.01	»
Cr_2O_3	4.70 (2)	0.22 (3)	0.00	0.17
FeO	7.31 (1)	4.96 (1)	2.51	10.7
MnO	0.31 (2)	0.10 (3)	0.09	0.20
MgO	21.3 (3)	35.2 (2)	16.8	47.5
CaO	4.40 (2)	0.57 (3)	23.7	0.05
Na_2O	0.10 (3)	0.16 (2)	0.89	Не обн.
K_2O	Не обн.	0.00 (3)	0.03	»
Сумма	99.17	99.20	98.42	99.12
Si, ф.ед.	3.005	1.988	2.005	1.006
Ti	0.016	0.001	0.005	—
Al	1.632	0.017	0.001	—
Cr	0.269	0.006	0.000	0.003
$Fe_{общ.}$	0.442	0.143	0.078	0.221
Mn	0.019	0.003	0.003	0.004
Mg	2.297	1.814	0.925	1.757
Ca	0.341	0.021	0.941	0.001
Na	0.014	0.010	0.063	—
K	—	0.000	0.002	—
Сумма	8.034	4.004	4.022	2.993
Mg#	83.9	92.7	92.3	88.8

Примечание. *n* — количество проанализированных образцов. Не обн. — не обнаружено. Прочерк — нет данных. В скобках указано стандартное отклонение.

Рис. 6. Микрофотография включения оливина в микроалмазе из ксенолита U-331 и спектр комбинационного рассеяния этого включения в диапазоне 0—1200 см⁻¹.

обнаруженного при тщательном просмотре раздробленного фрагмента ксенолита, подтверждается его повышенной магнизальностью (Mg# 92.3). Еще в одном небольшом фрагменте зерна оливина, содержащем 38.6 мас. % SiO₂, 47.8 мас. % MgO и 6.93 мас. % FeO при низкой общей сумме, значение Fo могло достигать 93. Это зерно можно рассматривать в качестве первичного оливина в изучаемом ксенолите, так как значение Fo наиболее соответствует магнизальности энстатита и клинопироксена. К сожалению, в процессе исследований невозможно было получить более достоверных аналитических данных. Методом рамановской спектроскопии идентифицировано включение оливина внутри микроалмаза (рис. 6). Предварительные исследования тонких срезов алмазов на просвечивающем электронном микроскопе показали, что наноразмерные включения в них представляют собой полифазные образования, состоящие из обогащенных Mg-Al-силикатных фаз, Са-карбонатов и флюида, аналогичных описанным в работе [Logvinova et al., 2008; Соболев и др., 2009]. Флюидная фаза содержала высокие концентрации К, Cl, О (рис. 7). Такие включения представляют собой мантийный раствор, который был захвачен алмазом на начальных стадиях его кристаллизации [Logvinova et al., 2008; Klein-BenDavid et al., 2009].

В межзерновом пространстве ксенолита зафиксирована хромсодержащая алюминиевая шпинель. Средний состав этой шпинелевой фазы представлен (мас. %): Al₂O₃ — 51.1, Cr₂O₃ — 12.2, FeO — 9.57, MgO — 22.0, TiO₂ — 1.28, MnO — 0.16. Отмечено, что кристаллы алмаза в ксенолите U-331 приурочены в основном к однородной массе темно-зеленого цвета, частично заполняющей межзерновое пространство. Средний химический состав этого вещества характеризуется 40.5 мас. % SiO₂, 40.0 мас. % MgO и 1.75 мас. % FeO. Среди встреченных в ксенолите сульфидов был определен джерфшерит, содержащий (ат. %) 30—32 Fe, 9.7—10.0 К, 3.7—6.5 Ni, 45 S и 1.5—1.7 Cl (рис. 8).

Рентгеновская томография. Методом рентгеновской томографии высокого разрешения получены двух- и трехмерные снимки, показывающие объемные соотношения породообразующих минералов и неравномерное распределение алмазов в объеме ксенолита (энстатит — 38 об. %, пироп — 35 об. %, алмаз — 9.5 об. % и сульфиды — 4 об. %). Алмазы в ксенолите U-331 приурочены к определенным

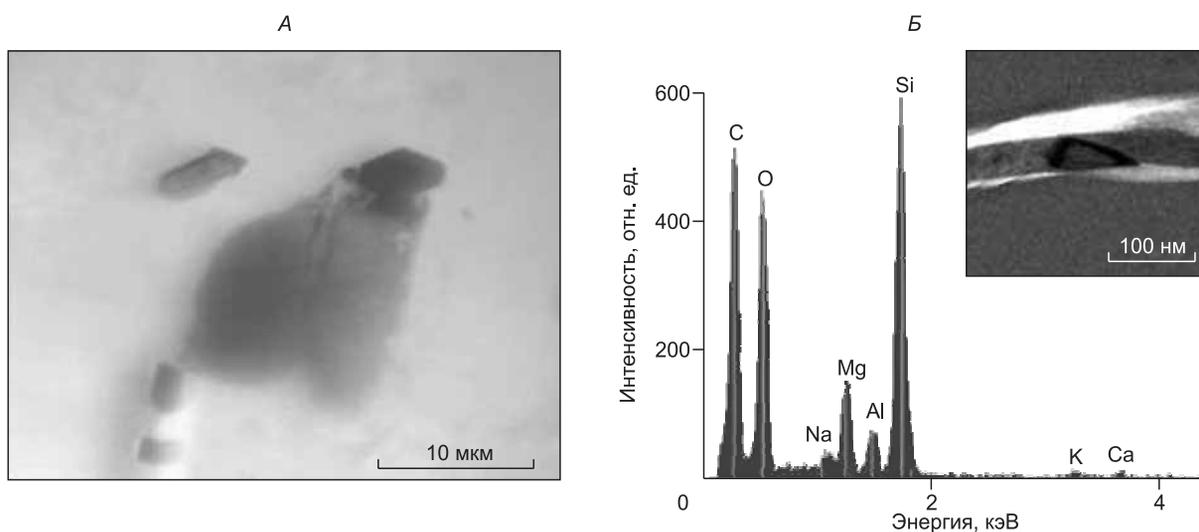
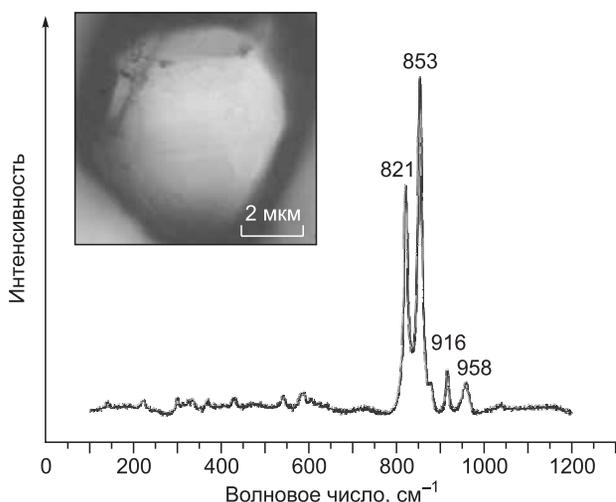


Рис. 7. Темноцветные скопления субмикроскопических включений в центральной части алмаза U-331/37 (А); энергодисперсионный спектр силикатной фазы, входящей в состав полифазного наноразмерного включения (Б).

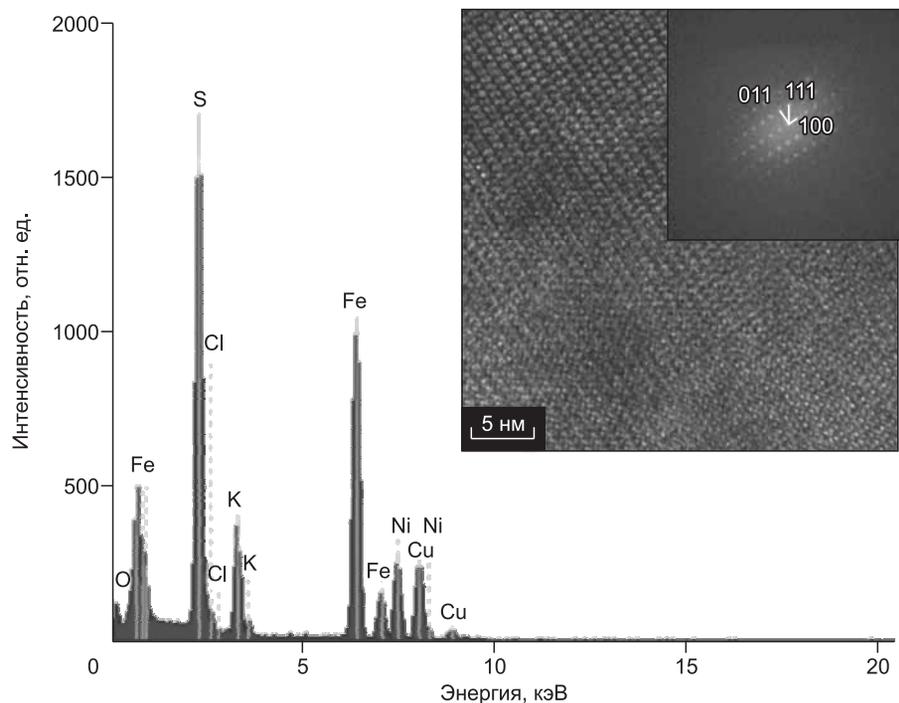


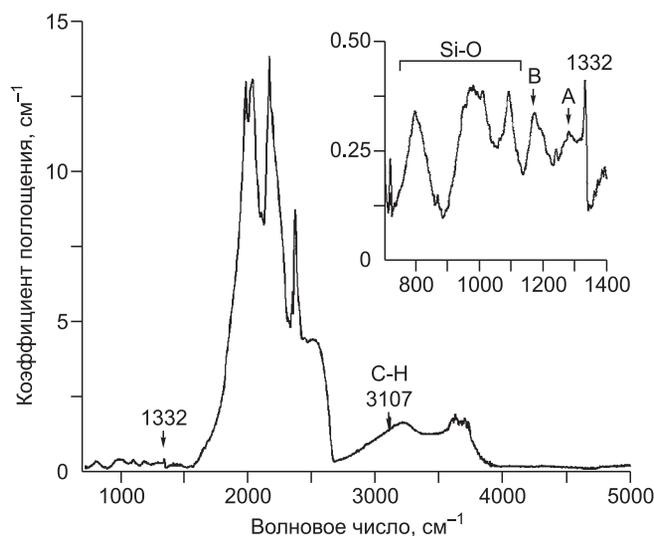
Рис. 8. Энергодисперсионный спектр джерфишерита из ксенолита U-331.

На вставке показан фрагмент решетки и электронная дифрактограмма джерфишерита.

зонам (см. рис. 2, 3). Здесь же зафиксированы сульфидные минералы (джерфишерит, пентландит, пирротин).

В процессе исследований сделаны более 350 томографических срезов по объему ксенолита. На рис. 3 приведены наиболее значимые из всех произведенных срезов. Эти снимки также иллюстрируют расположение пирропов, алмазов, сульфидов в каждой снятой зоне ксенолита.

Изотопный состав углерода алмазов. Изотопный состав углерода алмазов из ксенолита U-331, определенный как среднее из двух измерений ($\delta^{13}\text{C} = -22.9\text{‰}$), является не типичным для алмазов ультраосновного парагенезиса, для которых обычно характерны мантийные значения ($\delta^{13}\text{C}$ от -2 до -8‰) [Соболев и др., 1979; Cartigny, 2005]. Считается, что алмазы с таким облегченным изотопным составом углерода свидетельствуют о субдукционных процессах океанической коры [Соболев, Соболев, 1980]. Однако среди алмазов перидотитовой ассоциации включений ранее отмечались алмазы с изотопным составом углерода до -26.2‰ [Shirey et al., 2013].



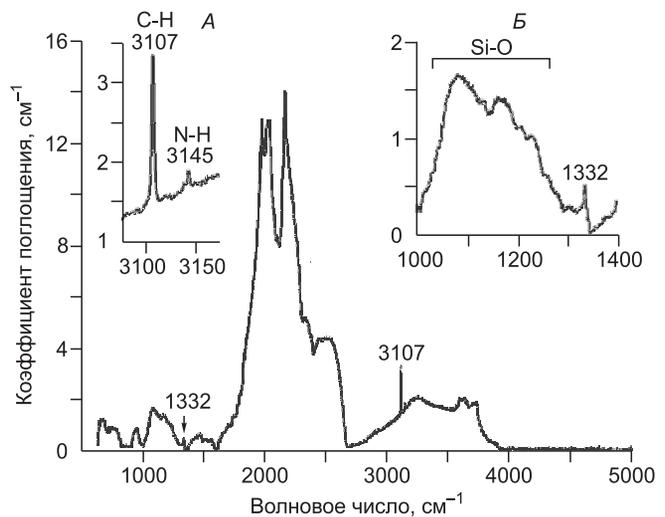
ИК-спектроскопия алмазов. Проведенные исследования показали, что, согласно физической классификации, алмазы данной коллекции относятся к типу IaAB, т.е. идентифицируются А- и В-дефекты, представляющие собой азотные комплексы: пару соседних атомов азота в замещающих позициях и четыре атома азота вокруг вакансии соответственно (рис. 9). В спектрах всех образцов наблюдаются полосы поглощения $1405, 3107\text{ см}^{-1}$, соответствующие деформационному и валентному колебанию

Рис. 9. ИК-спектр обр. U-331/112.

На вставке показана область проявления ИК-полос поглощения азотных А-, В-дефектов в алмазе и силикатов микровключений.

Рис. 10. ИК-спектр обр. U-331/103.

А, Б — показаны области проявления ИК-полос поглощения водородных и азотных дефектов в алмазе с наложением поглощения силикатов микровключений соответственно.



C-H-связи, характеризующие водород, встроенный в решетку алмаза, и для большинства образцов выявлена дополнительная полоса 3145 cm^{-1} (рис. 10), отнесенная к колебаниям N—H [Woods, Collins, 1983; Федорова и др., 2013]. Однозначное разложение спектра на индивидуальные компоненты (дефекты А, В, С-нейтральный атом азота в замещающем положении) выполнить затруднительно из-за большого количества полос поглощения в диапазоне 700—1200 cm^{-1} , часть из которых накладывается на спектр азотных центров в однофононной области (см. рис. 10).

Выполнено сравнение спектров с индивидуальными системами, соответствующими наиболее известным азотным центрам (рис. 11). Кривая 1 (см. рис. 11, А) представляет собой типичный спектр поглощения в однофононной области. Во всех спектрах изученных кристаллов присутствует одиночная линия 1332 cm^{-1} , которая превышает или сравнима по интенсивности с полосой 1175 cm^{-1} . Такая линия присутствует в спектре центров В, но она слабее основной полосы 1175 cm^{-1} , здесь же она является доминирующей в спектре азотных центров (см. рис. 9). Очевидно, что поглощение на 1332 cm^{-1} определяется не только дефектом В, но и имеет место вклад какого-то другого центра. Ранее было показано, что увеличение интенсивности пика на 1332 cm^{-1} связано с наличием положительно ионизированного атома азота (C⁺-центр) в замещающей позиции, когда имеет место перенос заряда к никелю и образование никелевых центров [Kiflawi et al., 1998; Lawson et al., 1998]. Поскольку скорость агрегирования дисперсного азота в форме N⁺ более низка в сравнении со скоростью агрегирования замещающего атома азота в нейтральном зарядовом состоянии, то следует учитывать возможность сохранения этого дефекта в природных алмазах [Бабич, Фейгельсон, 2009].

Спектры поглощения индивидуальных А-, В-, C(N⁰)- и C⁺(N⁺)-дефектов с доминирующими, нормированными на 1 cm^{-1} , широкими полосами 1182, 1175, 1135 cm^{-1} и узкой линией 1332 cm^{-1} соответственно приведены на рисунке 11, Б. Отметим, что как для обр. U-331/112 (рис. 11, А), так и во всех исследованных кристаллах совершенно отсутствуют особенности, связанные с центром С в нейтральном состоянии (поглощение на 1135, 1344 cm^{-1}).

Результат моделирования поглощения азотных центров представлен на кривой 2 (см. рис. 11, А), кривая 3 показывает примерный ход фона от поглощения кристаллической решетки алмаза. По результатам моделирования для алмаза U-331/112 поглощение азотных центров N⁺, А и В составляет 0.20, 0.06

и 0.12 cm^{-1} соответственно. Используя известные коэффициенты, связывающие коэффициенты поглощения и концентрацию [Boyd et al., 1994, 1995; Lawson et al., 1998], можно оценить содержание азота в различной форме как 1.1, 1.0 и 3.5 ppm соответственно.

Исследованные алмазы относятся к малоазотным, суммарная концентрация азота в

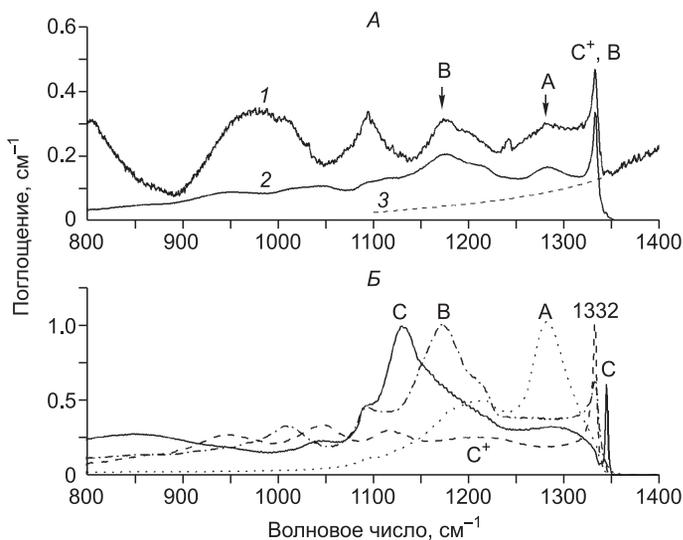


Рис. 11. Спектры ИК-поглощения для типичного обр. U-331/112 (А, кривая 1) и индивидуальные спектры поглощения для азотных центров С, C⁺(или N⁺), А и В (Б).

А — кривая 2 показывает результат моделирования вклада азотных центров, кривая 3 соответствует фону от поглощения решетки алмаза.

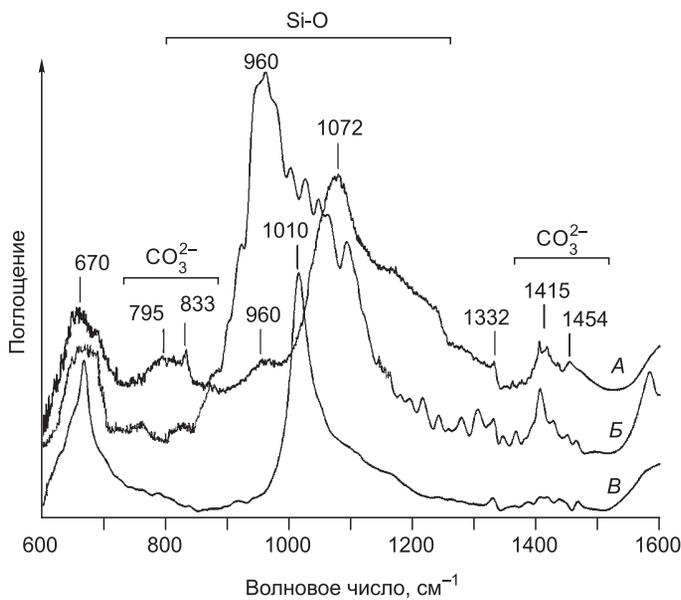


Рис. 12. ИК-спектры в области поглощения силикатов и карбонатов образцов:

A — U-331/18, Б — U-331/10, В — U-331/7.

А- и В-центрах составляет менее 15 ppm (табл. 2), причем большинство кристаллов имеют высокую степень агрегации азота 60—90 %, измеряемую как процентное содержание азота в форме В по отношению к суммарному содержанию азота. Интенсивность поглощения полосы 3107 см⁻¹ в большинстве кристаллов варьируется в пределах 1.0—2.5 см⁻¹ (см. табл. 2). В диапазоне 600—1200 см⁻¹ наблюдается ряд полос поглощения (670, 795, 800, 833, 920, 960, 1010, 1072, 1090, 1100 см⁻¹), указывающих на присутствие силикатных минералов в микровключениях алмазов (см. рис. 9, 10, 12).

В отличие от силикатов карбонаты слабо выражены в ИК-спектрах исследованных алмазов ввиду их меньшей концентрации (см. рис. 12). Наблюдаемые для ряда образцов широкие полосы поглощения в области 1400—1460 см⁻¹, характеризующие колебание ν₃ (CO₃²⁻), имеют незначительную интенсивность поглощения. Две узкие полосы поглощения CO₃²⁻ иона (ν₂, ν₄) в области 700—880 см⁻¹ часто перекрываются силикатной составляющей микровключений, по интенсивности полос поглощения превосходящей карбонатную составляющую (см. рис. 12). Состав силикатов, захваченных при росте кристаллов, может быть представлен разными группами силикатов, таких как ортосиликаты (оливин, гранаты раз-

Таблица 2. Характеристика алмазов из ксенолита тр. Удачная (обр. U-331)

Номер кристалла	N(A)	N(B)	N(сум)	%B	α(1332)	α ₃₁₀₇ (H)
	ppm				см ⁻¹	
2	5	8	13	62	0.5	0.7
3	3	9	12	75	0.5	0.8
5	2	7	9	77	0.5	0.4
7	—	—	<15	—	0.4	0.5
12	2	13	15	86	0.4	1.7
13	5	8	13	62	0.4	0.7
14	5	8	13	62	0.3	0.6
16	4	11	15	73	0.5	0.9
22	5	8	13	62	0.5	1.0
23	2	10	12	83	0.5	1.0
26	4	9	13	69	0.5	0.9
27	4	6	10	60	0.4	0.5
30	2	13	15	86	0.4	0.7
33	3	10	13	76	0.5	1.4
35	2	7	9	77	0.5	0.5
38	—	—	<15	—	0.4	2.0
42	—	—	<15	—	0.4	0.7
43	—	—	<15	—	0.4	0.7
51	—	—	<15	—	0.4	1.3
52	2	10	12	83	0.3	1.2
54	2	13	15	86	0.5	1.9
61	—	—	<15	—	0.4	2.0
68	4	6	10	60	0.3	1.2
74	2	4	6	66	0.4	0.8

Номер кристалла	N(A)	N(B)	N(сум)	%B	$\alpha(1332)$	$\alpha_{3107}(H)$
	ppm				см ⁻¹	
75	2	11	13	84	0.3	0.8
80	4	6	10	60	0.4	0.8
86	1	12	13	92	0.3	1.2
90	2	10	12	83	0.4	1.1
104	4	6	10	60	0.3	1.5
106	—	—	<15	—	0.3	1.1
108	2	7	9	77	0.3	0.9
110	4	6	10	60	0.4	0.7
111	2	6	8	75	0.3	0.6
112	1	4	5	80	0.2	0.7

Примечание. N(A), N(B), N(сум) — концентрация азота для А-, В-центров и общее содержание азота; %B — степень агрегации азота; $\alpha(1332)$, $\alpha_{3107}(H)$ — коэффициенты поглощения полосы на 1332 см⁻¹ и Н-центра.

ного состава и др.), цепочечные силикаты (группа пироксенов: диопсид, омфацит), слоистые силикаты (флогопит, биотит, мусковит и др.). Действительно, методами ИК-спектроскопии было показано присутствие в алмазах микровключений флогопита и биотита (группа слюд с характерными полосами поглощения 832, 1000, 1020, 1072, 1095 см⁻¹) [Klein-BenDavid et al., 2006], а также оливина (842, 884, 960, 987, 1008 см⁻¹) [Klein-BenDavid et al., 2007]. Вследствие изоморфизма, типичного для силикатных минералов, характеристические ИК-полосы поглощения колебания Si-O могут быть значительно уширены (см. рис. 12), и их положение будет зависеть от состава входящих в минерал катионов, распределение которых в структуре силикатов определяется условиями кристаллизации (температура, давление, состав минералообразующей среды). Идентификация наблюдаемых полос поглощения и определение состава микровключений только по ИК-данным в условиях наложения многих полос усложняется.

В диапазонах 1620—1680 и 2900—3750 см⁻¹ (область проявления деформационных и валентных колебаний H₂O) для большинства исследованных образцов наблюдается ряд полос. Анализ подтверждает наличие в микровключениях образцов минералов с кристаллизационной водой и гидроксильными группами, ранее наблюдавшихся в алмазах с микровключениями [Libowitzky, Beran, 2004].

Поглощение в УФ-видимом-ближнем ИК-диапазоне. Спектры трех типичных кристаллов приведены на рис. 13. У края собственного поглощения алмазной решетки (225 нм) наблюдается широкая полоса поглощения около 255 нм, ее интенсивность превышает 20 см⁻¹. Обычно эта полоса выглядит как плечо у края собственного поглощения алмаза (обр. U-331/112), далее поглощение постепенно ослабляется с увеличением длины волны. Дополнительное поглощение сконцентрировано в УФ-области спектра и слабо сказывается на окраске этих кристаллов, тем более с учетом небольшой длины оптического пути (≤ 1 мм для обр. U-331/112). Непосредственно у края собственного поглощения наблюдаются два дублета 226/230 и 235/236 нм, интенсивность которых составляет около 3 см⁻¹ (см. рис. 13): они неизвестны в литературе [Zaitsev, 2001]. Наиболее изучено УФ-поглощение азотных центров С, А, В [Zaitsev, 2001]. Известно, что центры С ответственны за широкую полосу поглощения с максимумом около 270 нм, интенсивность которой монотонно убывает с увеличением длины волны до 700 нм. Центры А дают плечо поглощения у края, достаточно быстро спадающее к 300 нм, с линией 306.5 нм. Центры В ответственны за пару дублетов 230.8/236 и 240/248 нм в УФ-поглощении, связанном с ИК-поглощением следующими соотношениями [Zaitsev, 2001]:

$$\text{для С-центров: } \alpha_{270} = 45 \cdot \alpha_{1135},$$

$$\text{для А-центров: } \alpha_{306.5} = 0.5 \cdot \alpha_{1282},$$

$$\text{для В-центров: } \alpha_{240} = 45 \cdot \alpha_{1175},$$

где α_i — коэффициент поглощения (см⁻¹). Индекс i показывает длину волны (нм) для УФ-области или волновое число (см⁻¹) для ИК. Поглощение N⁺-центра в УФ-области неизвестно.

С учетом данных ИК-поглощения о концентрации А- и В-центров (0.06 и 0.12 соответственно) в УФ-области спектра ожидаются поглощения на порядки более низкие. Таким образом, объяснить интенсивность наблюдаемого УФ-поглощения (3 см⁻¹) в этих алмазах присутствием азотных С-, А-, В-центров невозможно. Между тем форма спектра поглощения очень похожа на спектры природных алмазов типа Па с мозаичной структурой и пленок CVD [Zaitsev, 2001]. Для них также характерно постепенное

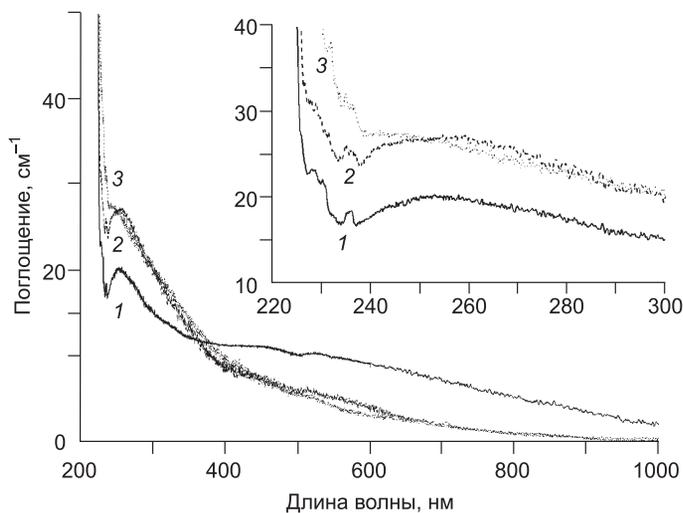


Рис. 13. Спектры поглощения образцов:

1 — U-331/37, 2 — U-331/102, 3 — U-331/112 при 300 К. Во врезке показаны детали в УФ части спектра.

рами C^+ , присутствующими во всех образцах. В этом случае (с учетом данных ИК-поглощения) выражение, связывающее коэффициент поглощения на 255 нм и концентрацию азота в форме C^+ , имеет вид:

$$N_{N^+} (\text{ppm}) = (10-16) \cdot \alpha_{255\text{нм}} (\text{см}^{-1}).$$

Фотолюминесценция. На рис. 14 приведены спектры фотолюминесценции, полученные при 80 К при возбуждении УФ-светом длиной волны 365 нм. Спектры ФЛ имеют характерную тонкую структуру в области 470—530 нм (см. рис. 14, б) и еще одну систему около 883 нм в ближнем ИК (см. рис. 14, а). Структурированная полоса в диапазоне 450—750 нм представляет собой наложение нескольких электронно-колебательных систем (ЭКС). Наиболее известна система H3 с бесфононной линией (БФЛ) 503.2 нм: соответствующий дефект представляет собой азотно-вакансионный комплекс VNNV, который является производным от азотных дефектов А и образуется в результате ионизирующего облучения и НРПТ отжига алмазов типа IaA [Zaitsev, 2001]. Три остальные ЭКС обусловлены азотно-никелевыми комплексами, где ион никеля занимает позицию дивакансии и окружен несколькими атомами азота в первой координационной сфере вокруг никеля. БФЛ 496.7 нм относится к системе S3, которая обусловлена комплексом с двумя атомами азота, аналог в электронно-парамагнитном резонансе (ЭПР) имеет наименование NE1 [Nadolinny, Yelisseyev, 1993]. Две БФЛ при 477.8, 489.0 нм и БФЛ при 523.2 нм принадлежат к двум различным центрам с тремя атомами азота вокруг никеля в положении дивакансии, именующиеся в ЭПР как центры NE2 и NE3 соответственно [Nadolinny, Yelisseyev, 1993]. Центры Ni-

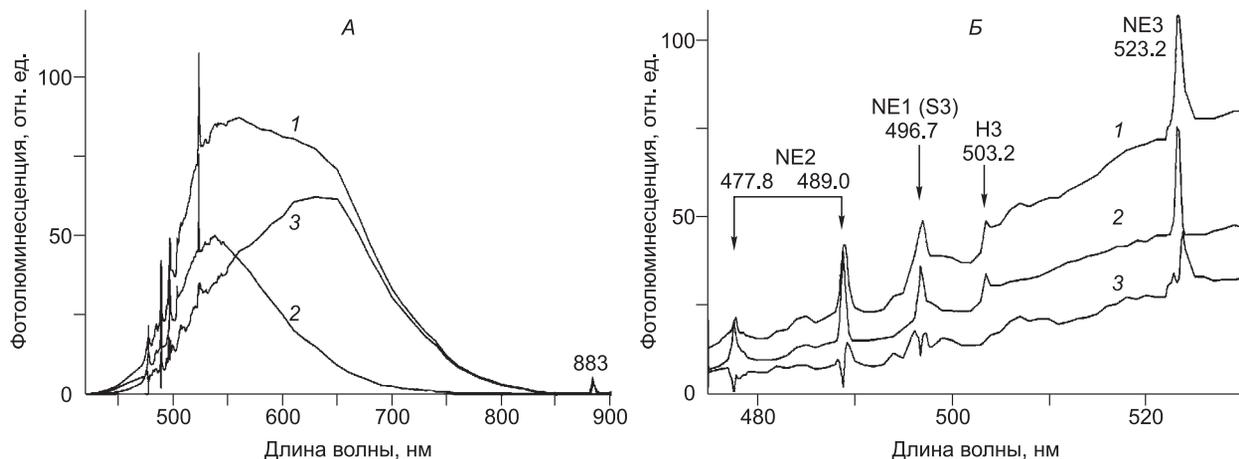


Рис. 14. Спектры алмазов, полученные при 80 К (А); фрагменты спектров ФЛ, демонстрирующие особенности тонкой структуры (Б).

1, 2 — желтая (1) и зеленая (2) фотолюминесценция для образцов U-331/112 и U-331/113 соответственно; 3 — дифференциальный спектр.

N-вакансия различаются относительным расположением атомов азота (до 4 атомов N) друг относительно друга: фактически эти центры являются изомерами. Линии около 883 нм относятся к более простому никелевому центру: это междуузельный ион Ni_i^+ [Davies et al., 1989]. Все эти никельсодержащие центры наблюдались как в синтетических алмазах, полученных при высоких температуре и давлении, так и в природных алмазах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как указано выше, в общей сложности более 300 ксенолитов алмазоносных эклогитов были выявлены и изучены из ряда алмазных месторождений Якутии. В соответствии с этим количеством находки ксенолитов алмазоносных перидотитов представлены всего 30 образцами, т.е. в количестве на порядок меньше. Важно отметить, что среди общего количества 80 образцов изученных ксенолитов алмазоносных перидотитов из якутских, южно-африканских, канадских месторождений более половины образцов представлены микроксенолитами, состоящими из пиропов с включенными в них алмазами. В сравнении с эклогитами это преимущественно связано с различием реологических свойств перидотитов с тенденцией оливина к серпентинизации и вследствие этого к дезинтеграции, в то время как эклогиты, сложенные гранатом и пироксеном, сохраняются гораздо лучше. Изученный ксенолит является исключением будучи типичным гарцбургитом с очень низким содержанием оливина и единственным обнаруженным зерном клинопироксена. Состав граната из этого ксенолита оказался в нижней части поля лерцолитов (L) на графике CaO—Cr₂O₃ [Соболев и др., 1969b; Соболев, 1974] (рис. 15). Нахождение точки состава граната в поле лерцолитов также обосновывается выявленной примесью Na₂O [Sobolev, Lavrent'ev, 1971] (см. табл. 1). Аналогичная повышенная примесь Na₂O в энстатите отличается от соответствующей примеси Na₂O в энстатитах из типичных алмазоносных гарцбургитов, приближаясь к таковой для энстатитов из пироповых лерцолитов [Соболев, 1974].

Сопоставление состава гранатов по соотношению содержания примесей Cr₂O₃, CaO из алмазоносных перидотитов кимберлитовой тр. Удачная и подобных образцов из других кимберлитовых трубок Якутии и других регионов мира (см. рис. 15) демонстрирует существенное преобладание гарцбургитов (дунитов) для Якутии. Широкие пределы колебания содержания Cr₂O₃ в гранатах как для якутских, так и других образцов сходны с аналогичными колебаниями состава гранатов как для кимберлитовых, так и россыпных концентратов [Соболев и др., 2013]. Неоднородность состава, зафиксированная между отдельными зернами граната в обр. U-331, близка к аналогичной неоднородности состава разных включений Cr-пиропов в одном и том же алмазе [Шимизу и др., 1997; Logvinova et al., 2005].

Находка джерфишерита в изученном ксенолите, аналогичная ранее описанным проявлениям этого высокотемпературного сульфида [Зедгенизов и др., 1998], так же как и силиката содалита в матрице кимберлитовой тр. Удачная [Kamenetsky et al., 2004, 2009] и в деформированных перидотитах этой же трубки [Шарыгин и др., 2012], убедительно свидетельствует о глубинном мантийном характере хлора. Дополнительным подтверждением этого является присутствие хлоридно-карбонатного флюида в алмазе из эклогитового ксенолита тр. Удачная [Зедгенизов и др., 2007].

Важная информация о соотношении вмещающего ксенолита перидотита и включенного алмаза может быть получена путем сопоставления состава аналогичных минералов породы и включений в алмазе [Sobolev et al., 2004]. К настоящему времени имеются такие данные только для двух образцов, содержащих оливин в породе и алмазе: ксенолит из тр. Удачная [Илупин и др., 1982] и тр. Дайвик, Ка-

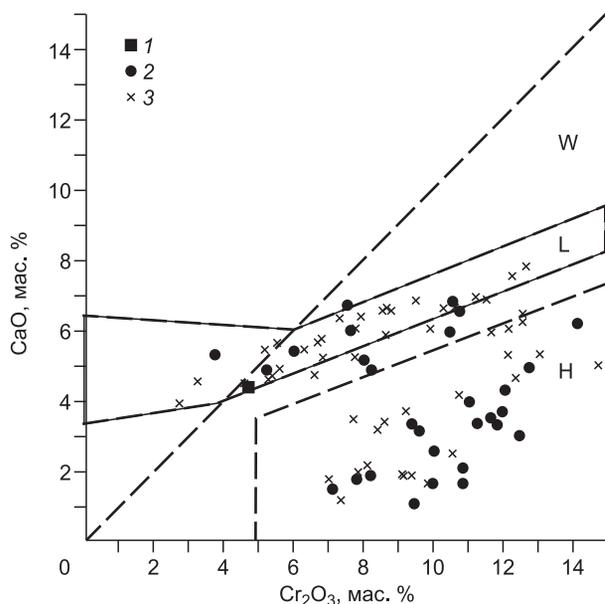


Рис. 15. Соотношение содержания Cr₂O₃—CaO в гранатах из алмазоносных перидотитовых ксенолитов всего мира.

1 — обр. U-331 (тр. Удачная, Якутия), 2 — другие образцы Якутии, 3 — остальные ксенолиты со всего мира. Источники данных указаны в тексте. Границы парагенезисов гранатов приведены из работ Н.В. Соболева [Sobolev et al., 1969b; Соболев, 1974]: Н — гарцбургитовый, L — лерцолитовый, W — верли-товый парагенезисы.

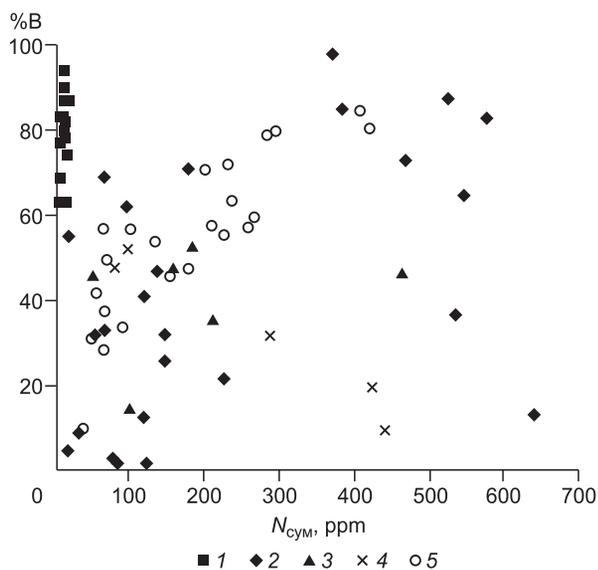


Рис. 16. Степень агрегации азота в сравнении с общим содержанием азота для алмазов перидотитового парагенезиса.

1 — тр. Удачная (Якутия), наши данные; 2 — тр. Дайвик (Слэйв, Канада) [Creighton et al., 2008]; 3 — тр. Канкан (Гвинея) [Stachel et al., 2002]; 4 — тр. Екати (Слэйв кратон) [Aulbach et al., 2011]; 5 — тр. Премьер (Южная Африка) [Vijoen et al., 2004].

нада [Creighton et al., 2008]. Содержания форстерита (Fo) в оливине ксенолита и алмаза соответственно для образца тр. Удачная — 93.6 и 93.2, а для образца из тр. Дайвик — 95.3 и < 92.0. Это означает, что алмазы этих ксенолитов, полностью включенные в оливине и гранате (тр. Дайвик), образовались раньше соответствующих минералов, в существенно более истощенной среде в сравнении с оливином вмещающих ксенолитов.

Исследованные в данной работе алмазы из перидотитового ксенолита относятся к малоазотным с концентрацией азота менее 15 ppm (см. табл. 2). Алмазы с такой концентрацией, определяемой на пороге чувствительности ИК-метода, характеризуют как «безазотные» и относят к алмазам типа Па [Бокий и др., 1986].

Считается, что такие алмазы составляют ~ 1—2 % от общего количества алмазов [Gurney, Helms-taedt, 2012] и встречаются среди литосферных алмазов как эклогитового, так и перидотитового парагенезисов [Соболев и др., 1969а; Milledge et al., 1983; Moore, 2009; Stachel et al., 2009], однако преобладают среди алмазов нижней мантии [Stachel et al., 2002; Tappert et al., 2005; Zedgenizov et al., 2014]. Причины обеднения азотом алмазов не ясны на данной стадии исследования. Есть мнение, что высокое содержание малоазотных алмазов среди алмазов нижней мантии обусловлено обеднением среды формирования алмазов азотом вследствие высокой растворимости N в металлах (Fe, Ni) при высоких *P-T*-параметрах [Tappert et al., 2005].

Представительная коллекция (181 образец) алмазов тр. Удачная, содержащих включения субкальциевых Ст-пиропов, была исследована методом ИК-спектроскопии [Finnie et al., 1994; Richardson, Hargis, 1997]. Согласно ИК-спектрам поглощения, содержание азота представлено широким рядом концентраций от 40 до 1000 ppm, однако алмазы типа Па отсутствовали. Согласно ИК-данным, 10 алмазов с подобными включениями пиропов из тр. Мир были отнесены к типу Па [Соболев и др., 1969а]. Таким образом, алмазы ксенолита U-331 отличаются полностью от ранее исследованных перидотитовых алмазов тр. Удачная и алмазов из перидотитовых ксенолитов (рис. 16), за исключением выше указанных алмазов тр. Мир.

Изученные в данной работе алмазы, характеризующиеся необычным для алмазов ультраосновного парагенезиса изотопным составом углерода (–22.9 ‰), похожи на содержащие включения майджоритового граната алмазы из кимберлитовой тр. Ягерсфонтейн, ЮАР, ($\delta^{13}\text{C}$ от –17.2 до –24.0 ‰), для которых отмечается высокое содержание алмазов типа Па и малоазотных (< 60 ppm) типа IaB в основном с высокой степенью агрегации [Tappert et al., 2005]. Формирование этих алмазов связывают с субдукционным процессом, в итоге приведшим к меловому кимберлитовому магматизму кратона Каапвааль (ЮАР). Однако ряд алмазов, содержащих майджоритовые гранаты, например, алмазы месторождения Снэп Лейк [Pokhilenko et al., 2004], характеризуются типичным мантийным содержанием изотопа углерода. Как было показано выше (см. табл. 2), исследованные алмазы имеют высокую степень агрегации (> 60 % V), что обычно объясняют либо высокой температурой, характерной для нижней мантии, либо большим временем пребывания в литосферной мантии [Taylor et al., 1990].

Алмазы изученного ксенолита, по-видимому, формировались в среде, обогащенной Ni. Так, исследование люминесценцией показало наличие Ni-содержащих центров (см. рис. 14). Присутствие Ni в среде кристаллизации [Fisher, Lawson, 1998] может влиять на степень агрегации азота. Исследование субдукционных процессов выявило, что содержание азота значительно уменьшается в погружающихся плитах на ранних стадиях субдукции [Fisher et al., 2002]. Сопоставление полученных результатов с данными работ по алмазам перидотитового парагенезиса [Stachel et al., 2002; Vijoen et al., 2004; Creighton et al., 2008; Aulbach et al., 2011] показало их отличие по содержанию и степени агрегации азота (см. рис. 16).

ВЫВОДЫ

Немантийные значения $\delta^{13}\text{C}$ бесчисленного количества алмазов в совокупности с высокой степенью агрегации азота в них свидетельствуют о том, что процесс образования алмазов в изученном ксенолите является одноактным, а флюид, метасоматизирующий ультраосновной субстрат, обладал соответствующими коровыми метками [Тэйлор и др., 2005]. Это говорит о важной роли глубинных метасоматических процессов в формировании кимберлитовой тр. Удачная. Наблюдаемые особенности состава среды кристаллизации могут быть обусловлены взаимодействием метасоматизирующих флюидов с силикатным ультраосновным субстратом.

Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта ОНЗ РАН (5.1.), РФФИ (грант 12-05-00508а).

ЛИТЕРАТУРА

Бабич Ю.В., Фейгельсон Б.Н. Объемное распределение точечных азотных дефектов в синтетических монокристаллах алмаза: данные ИК-картирования // *Геохимия*, 2009, т. 1, с. 98—102.

Барашков Ю.П., Зудин Н.Г. Состав гранатов с включениями алмазов из кимберлитовой трубки Краснопресненская (Якутия) // *Геология и геофизика*, 1997, т. 38 (2), с. 353—357.

Бобриевич А.П., Смирнов Г.Н., Соболев В.С. Ксенолит эклогита с алмазами // *Докл. АН СССР*, 1959, т. 126, № 3, с. 637—640.

Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Ключев Ю.А., Налетов А.М., Непша В.И. Природные и синтетические алмазы. М., Наука, 1986, 210 с.

Зедгенизов Д.А., Логвинова А.М., Шацкий В.С., Соболев Н.В. Включения в микроалмазах из некоторых кимберлитовых трубок Якутии // *ДАН*, 1998, т. 359, № 1, с. 74—78.

Зедгенизов Д.А., Ефимова Э.С., Логвинова А.М., Шацкий В.С., Соболев Н.В. Включения ферропериклаза в микрокристалле алмаза из кимберлитовой трубки Удачная, Якутия // *ДАН*, 2001, т. 377, № 3, с. 381—384.

Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Шацкий В.С. Хлоридно-карбонатный флюид в алмазах из ксенолита эклогита // *ДАН*, 2007, т. 415, № 6, с. 800—803.

Илупин И.П., Ефимова Э.С., Соболев Н.В., Усова Л.В., Саврасов Д.И., Харьков А.Д. Включения в алмазе из алмазоносного дунита // *Докл. АН СССР*, 1982, т. 264, № 2, с. 454—456.

Логвинова А.М., Тэйлор Л.А., Федорова Е.Н., Елисеев А.П., Вирт Р., Ховарт Дж., Реутский В.Н., Соболев Н.В. Уникальный ксенолит алмазоносного перидотита из кимберлитовой трубки Удачная (Якутия): роль субдукции в образовании алмазов // *Геология и геофизика*, 2015, т. 56 (1–2), с. 397—415.

Пономаренко А.И., Соболев Н.В., Похиленко Н.П., Лаврентьев Ю.Г., Соболев В.С. Алмазоносный гроспидит и алмазоносные дистеновые эклогиты из кимберлитовой трубки «Удачная», Якутия // *Докл. АН СССР*, 1976, т. 226, № 4, с. 927—930.

Пономаренко А.И., Спеццус З.В., Соболев Н.В. Новый тип алмазоносных пород — гранатовые пироксениты // *Докл. АН СССР*, 1980, т. 251, № 2, с. 438—441.

Похиленко Л.Н., Мальковец В.Г., Кузьмин Д.В., Похиленко Н.П. Новые данные по минералогии мегакристаллических пироповых перидотитов из кимберлитовой трубки Удачная, Сибирский кратон, Якутская алмазоносная провинция // *ДАН*, 2014, т. 454, № 5, с. 583—589.

Похиленко Н.П., Соболев Н.В., Соболев В.С., Лаврентьев Ю.Г. Ксенолит алмазоносного ильменит-пиропового лерцолита из кимберлитовой трубки «Удачная» (Якутия) // *Докл. АН СССР*, 1976, т. 231, № 2, с. 438—441.

Похиленко Н.П., Соболев Н.В., Ефимова Э.С. Ксенолит катаклазированного алмазоносного дистенового эклогита из трубки «Удачная» (Якутия) // *Докл. АН СССР*, 1982, т. 266, № 1, с. 212—216.

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 Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск, Наука, 1974, 247 с.

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., Галимов Э.М., Ивановская И.Н., Ефимова Э.С.** Изотопный состав углерода алмазов, содержащих кристаллические включения // Докл. АН СССР, 1979, т. 249, № 5, с. 1217—1220.
- Соболев Н.В., Тэйлор Л.А., Зуев В.М., Безбородов С.М., Снайдер Г.А., Соболев В.Н., Ефимова Э.С.** Особенности эколитоного парагенезиса алмазов кимберлитовых трубок Мир и Удачная (Якутия) // Геология и геофизика, 1998, т. 39 (12), с. 1667—1678.
- Соболев Н.В., Логвинова А.М., Ефимова Э.С.** Сингенетические включения флогопита в алмазах кимберлитов: свидетельство роли летучих в образовании алмазов // Геология и геофизика, 2009, т. 50 (12), с. 1588—1606.
- Соболев Н.В., Логвинова А.М., Николенко Е.И., Лобанов С.С.** Минералогические критерии алмазоносности верхнетриасовых россыпей северо-восточной окраины Сибирской платформы // Геология и геофизика, 2013, т. 54 (8), с. 1162—1178.
- Специус З.В., Богуш И.Н., Ковальчук О.Е.** ИК-картирование алмазных пластин из ксенолитов эколитов и перидотитов трубки Нюрбинская (Якутия): генетические следствия // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (1—2), с. 442—454.
- Тэйлор Л.А., Специус З.В., Уизли Р., Спикуцца М., Вэлли Д.У.** Океанические протолиты алмазоносных перидотитов: свидетельство их корового происхождения на примере якутских кимберлитов // Геология и геофизика, 2005, т. 46 (12), с. 1198—1206.
- Федорова Е.Н., Логвинова А.М., Лукьянова Л.Л., Соболев Н.В.** Типоморфные особенности алмазов Урала по данным спектроскопии // Геология и геофизика, 2013, т. 54 (12), с. 1871—1888.
- Шарьгин И.С., Головин А.В., Похиленко Н.П.** Джерфишерит в ксенолитах деформированных перидотитов трубки Удачная-Восточная (Якутия): проблемы происхождения и связь с кимберлитовым магматизмом // Геология и геофизика, 2012, т. 53 (3), с. 321—340.
- Шимизу Н., Соболев Н.В., Ефимова Э.С.** Химическая гетерогенность гранатовых включений и ювенильность перидотитовых алмазов из Сибири // Геология и геофизика, 1997, т. 38(2), с. 337—352.
- 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 diamonds // Lithos, 2004, v. 77, p. 333—348.
- Aulbach S., Stachel T., Heaman L.M., Carlson J.A.** Microxenoliths from the Slave craton: Archives of diamond formation along fluid conduits // Lithos, 2011, v. 126, p. 419—434.
- Beard B.L., Fraracci K.N., Clayton R.A., Mayeda T.K., Snyder G.A., Sobolev N.V., Taylor L.A.** Petrography and geochemistry of eclogites from the Mir kimberlite, Yakutia, Russia // Contr. Miner. Petrol., 1996, v. 125, p. 293—310.
- Bonney T.G.** The parent rock of the diamond in South Africa // Geol. Mag., 1899, v. 6, p. 309—321.
- 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.
- Cartigny P.** Stable isotopes and the origin of diamonds // Elements, 2005, v. 1, p. 79—84.
- Creighton S., Stachel T., McLean H., Muehlenbachs K., Simonetti A., Eichenberg D., Luth R.** Diamondiferous peridotitic microxenoliths from the Diavik Diamond Mine, NT // Contr. Miner. Petrol., 2008, v. 155, p. 541—554.
- Davies G., Neves A.J., Nazare M.H.** Nickel isotope effects in the 1.4 eV centre in synthetic diamond // Eur. Lett., 1989, v. 9, p. 47—53.
- Dawson J.B., Smith J.V.** Occurrence of diamond in a mica-garnet lherzolite xenoliths from kimberlite // Nature, 1975, v. 254, p. 580—581.
- Finnie K.S., Fisher D., Griffin W.L., Harris J.W., Sobolev N.V.** Nitrogen aggregation in metamorphic diamonds from Kazakhstan // Geochim. Cosmochim. Acta, 1994, v. 58, p. 5173—5177.
- Fisher D., Lawson S.C.** The effect of nickel and cobalt on the aggregation of nitrogen in diamond // Diamond Relat. Mater., 1998, v. 7, p. 299—304.
- Fisher T.P., Hilton D.R., Zimmer M.M., Sharp Z.D., Walker J.A.** Subduction and recycling of nitrogen along the Central American margin // Science, 2002, v. 297, p. 1154—1157.
- Griffin W.L., Sobolev N.V., Ryan C.G., Pokhilenko N.P., Win T.T., Yefimova E.S.** Trace elements in garnets and chromites: diamond formation in the Siberian lithosphere // Lithos, 1993, v. 29, p. 235—256.
- Gurney J.J., Helmstaedt H.H.** The origins of Type IIa diamonds and their enhanced economic significance // 10th Int. Kimb. Conf. Short Abstract 10IKC-123, 2012, p. 247—248.

Howarth G.H., Sobolev N.V., Pernet-Fisher J.F., Barry P.H., Penumadu D., Pupilampn S., Ketcham R.A., Maisano J.A., Taylor D., Taylor L.A. The secondary origin of diamonds: multi-modal radiation tomography of diamondiferous mantle eclogites // *Int. Geol. Rev.*, 2014, v. 56, p. 1172—1180.

Jacob D., Jagoutz E., Lowry D., Matthey D., Kudrjavitseva G. Diamondiferous eclogites from Siberia: remnants of Archean oceanic crust // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, v. 58, p. 5191—5207.

Jerde E.A., Taylor L.A., Grozaz G., Sobolev N.V., Sobolev V.N. Diamondiferous eclogites from Yakutia, Siberia: Evidence for a diversity of protoliths // *Contr. Miner. Petrol.*, 1993, v. 114, p. 189—202.

Kamenetsky M.B., Sobolev A.V., Kamenetsky V.S., Maas R., Danyushevsky L.V., Thomas R., Pokhilenko N.P., Sobolev N.V. Kimberlite melts rich in alkali chlorides and carbonates: A potent metasomatic agent in the mantle // *Geology*, 2004, v. 32, p. 845—848.

Kamenetsky V.S., Maas R., Kamenetsky M.B., Paton C., Phillips D., Golovin A.V., Gornova M.A. Chlorine from the mantle: Magmatic halides in the Udachnaya-East kimberlite, Siberia // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2009, v. 285, p. 96—104.

Ketcham R.A. Three-dimensional grain fabric measurements using high-resolution X-ray computed tomography // *J. Struct. Geol.*, 2005, v. 27, p. 1217—1228.

Ketcham R.A., Carlson W.D. Acquisition, optimization and interpretation of X-ray computed tomographic imagery: applications to the geosciences // *Comp. Geosci.*, 2001, v. 27, p. 381—400.

Kiflawi I., Kanda H., Mainwood A. The effect of the growth rate in the concentration of nitrogen and transition metal impurities in HPHT synthetic diamond // *Diamond Relat. Mater.*, 1998, v. 7, p. 327—332.

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

Klein-BenDavid O., Izraeli E.S., Hauri E., Navon O. Fluid inclusions in diamonds from the Diavik mine, Canada and evolution of diamond-forming fluids // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, v. 71, p. 723—744.

Klein-BenDavid O., Logvinova A.M., Schrauder M., Spetius Z.V., Weiss Ya., Hauri E.H., Kaminisky 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. 112S, p. 648—659.

Lawson S.C., Fisher D.C., Newton M.T. On the existence of positively charged single-substitutional nitrogen in diamond // *J. Phys. C: Condensed Matter*, 1998, v. 10, p. 6171—6181.

Libowitzky E., Beran A. IR spectroscopic characterisation of hydrous species in minerals // *EMU notes in mineralogy* / Eds. A. Beran, E. Libowitzky. 2004, v. 6, p. 227—279.

Liu Y., Taylor L.A., Sarbadhikari J.W., Valley J.W., Ushikubo T., Spicuzza M.J., Kita N., Ketcham R.A., Carlson W., Shatsky V., Sobolev N.V. Metasomatic origin of diamonds in the world's largest diamondiferous eclogite // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 1014—1024.

Logvinova A.M., Taylor L.A., Floss C., Sobolev N.V. Geochemistry of multiple diamond inclusions of harzburgitic garnets as examined in-situ // *Int. Geol. Rev.*, 2005, v. 47, p. 1223—1233.

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

McCallum M.E., Egglar D.H. Diamonds in upper mantle peridotite nodule from kimberlite in Southern Wyoming // *Science*, 1976, v. 192, p. 253—256.

Milledge H.J., Mendelsohn M.J., Seal M., Rouse J.E., Swart P.K., Pillinger C.T. Carbon isotopic variation in spectral type II diamonds // *Nature*, 1983, v. 303, p. 791—795.

Moore A.E. Type II diamonds: Flamboyant megacrysts? // *South African J. Geol.*, 2009, v. 112, p. 23—38.

Nadolinny V.A., Yelisseyev F.P. New paramagnetic nickel-containing centers in diamond // *Diamond Relat. Mater.*, 1993, v. 3, p. 17—21.

Pernet-Fisher J.F., Howarth G.H., Liu Y., Barry P.H., Carmody L., Valley J.W., Bodnar R.J., Spetius Z.V., Taylor L.A. Komsomolskaya diamondiferous eclogites: evidence for oceanic crustal protoliths // *Contr. Miner. Petrol.*, 2014, v. 167, p. 1—17.

Pokhilenko N.P., Sobolev N.V., Lavrent'ev Yu.G. Xenoliths of diamondiferous ultramafic rocks from Yakutian kimberlites // *Ext. Abstr. 2nd Int. Kimberlite Conf. Amer. Geophys. Union, Washington DC, 1977*, unpagged.

Pokhilenko N.P., Sobolev N.V., Reutsky V.N., Hall A.E., Taylor L.A. Crystalline inclusions and C-isotope ratios in diamonds from the Snap Lake/King Lake kimberlite dyke system: evidence for ultra deep and enriched lithospheric mantle // *Lithos*, 2004, v. 77, p. 57—67.

Reutsky V.N., Borzdov Yu.M., Palyanov Yu.M. Effect of diamond growth rate on carbon isotope fractionation in Fe—Ni—C system // *Diamond Relat. Mater.*, 2012, v. 21, p. 7—10.

Richardson S.H., Harris J.W. Antiquity of peridotitic diamonds from the Siberian Craton // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1997, v. 151, p. 271—277.

Riches A.J.V., Liu Y., Day J.M.D., Spetsius Z.V., Taylor L.A. Subducted oceanic crust as diamond hosts revealed by garnets of mantle xenoliths from Nyurbinskaya, Siberia // *Lithos*, 2010, v. 120, p. 368—378.

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., Keshaw S., 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.

Snyder G.A., Taylor L.A., Crozaz G., Holliday A.N., Beard B.L., Sobolev V.N., Sobolev N.V. The origins of Yakutian eclogite xenoliths // *J. Petrol.*, 1997, v. 38, p. 85—113.

Sobolev N.V., Lavrent’ev Yu.G. Isomorphic sodium admixture in garnets formed at high pressures // *Contr. Miner. Petrol.*, 1971, v. 31, p. 1—12.

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

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

Sobolev N.V., Logvinova A.M., Zedgenizov D.A., Pokhilenko N.P., Kuzmin D.V., Sobolev A.V. Olivine inclusions in Siberian diamonds: high-precision approach to minor elements // *Eur. J. Miner.*, 2008, v. 20, p. 305—315.

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

Spetsius Z.V., Taylor L.A., Valley J.W., Deangelis M.T., Spicuzza M., Ivanov A.S., Banzeruc V.I. Diamondiferous xenoliths from crustal subduction: garnet oxygen isotopes from the Nyurbinskaya pipe, Yakutia // *Eur. J. Miner.*, 2008, v. 20, p. 375—385.

Stachel T., Harris J.W., Aulbach S., Deines P. Kankan diamonds (Guinea) III: $\delta^{13}\text{C}$ and nitrogen characteristics of deep diamonds // *Contr. Miner. Petrol.*, 2002, v. 142, p. 465—475.

Stachel T., Harris J.W., Muehlenbachs K. Sources of carbon in inclusion-bearing diamonds // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 625—637.

Tappert R., Stachel T., Harris J.W., Shimizu N., Brey G.P. Diamonds from Jagersfontein (South Africa): messengers from the sublithospheric mantle // *Eur. J. Miner.*, 2005, v. 17, p. 423—440.

Taylor L.A., Anand M. Diamonds: time capsules from the Yakutian mantle // *Chemie der Erde-Geochem.*, 2004, v. 64, p. 1—74.

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

Taylor W., Jaques A., 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.

Viljoen K.S., Swash P.M., Otter M.I., Schulze D.J., Lawless P.J. Diamondiferous garnet harzburgites from the Finsch kimberlite, Northern Cape, South Africa // *Contr. Miner. Petrol.*, 1992, v. 110, p. 133—138.

Viljoen K.S., Robinson D.N., Swash P.M., Griffin W.L., Otter M.L., Ryan C.G., Win T.T. Diamond and graphite-bearing peridotite xenoliths from the Roberts Victor kimberlite, South Africa // *Proc. Fifth Int. Kimberlite conf.* Eds. H.O.A. Meyer, O.H. Leonardos. Brazil, Araxa, 1994, v. 1, p. 285—303.

Viljoen K.S., Dobbe R., Smit B., Thomassot E., Cartigny P. Petrology and geochemistry of a diamondiferous lherzolite from the Premier diamond mine, South Africa // *Lithos*, 2004, v. 77, p. 539—552.

Williams A.F. The genesis of the diamond. London, Finest Benn, 1932, v. 1, 2.

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

Woods G.S., Collins A.T. Infrared absorption spectra of hydrogen complexes in Type I diamonds // *J. Phys. Chem. Sol.*, 1983, v. 44, p. 471—475.

Zaitsev A.M. Optical properties of diamond: a data handbook. Berlin, Springer, 2001, 501 p.

Zedgenizov D.A., Kagi H., Shatsky V.S., Ragozin A.L. Local variations of carbon isotope composition in diamonds from Sao-Luis (Brazil): evidence for heterogenous carbon reservoir in sublithospheric mantle // Chem. Geol., 2014, v. 363, p. 114—124.

*Поступила в редакцию
12 августа 2014 г.*