

Федеральное государственное унитарное предприятие
«ЦЕНТРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГЕОЛОГОРАЗВЕДОЧНЫЙ ИНСТИТУТ ЦВЕТНЫХ И БЛАГОРОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ» (ФГУП ЦНИГРИ)

На правах рукописи

Хачатрян

Хачатрян Галина Карленовна

Азот и водород в алмазах мира
как индикаторы их генезиса и критерии прогноза и поисков
коренных алмазных месторождений

Специальности:

25.00.11 — геология, поиски и разведка
твердых полезных ископаемых,
минералогия;

25.00.05 — минералогия, кристаллография

Диссертация на соискание ученой степени доктора
геолого-минералогических наук

Москва — 2016

Оглавление

	Стр.
Введение	5
1. Состав примесей и изотопов углерода в алмазе в генетическом аспекте: обзор проблемы	13
1.1. Минеральные включения в алмазе с послойным внутренним строением	13
1.2. Полифазные включения в алмазах с волокнистым внутренним строением	19
1.3. «Газовые» включения в алмазе	24
1.4. Структурные примеси и другие дефекты в кристаллической решетке алмаза	29
1.4.1. Классификация структурных дефектов и методы их изучения	30
1.4.2. Азотные центры и их характеристика	40
1.4.3. Генетическая информативность азотных центров в кристаллах алмаза	42
1.5. Изотопный состав углерода и иных элементов в алмазе	48
2. Распределение азотных центров в кристаллах алмаза из кимберлитов и лампроитов, типы алмазных популяций	56
2.1. Унифицированная методика определения концентраций азотных и других центров в алмазе	56
2.1.1. Азотные центры в алмазах смешанного типа IaAB	58
2.1.2. Азотные центры в алмазах типа Ib-IaA	61
2.1.3. Другие структурные дефекты	62
2.2. База данных по распределению азотных и водородных центров в кристаллах алмаза из кимберлитов и лампроитов	63
2.2.1. Разработка рациональной структуры базы данных	63
2.2.2. Общая характеристика базы данных	67
2.3. Обобщенная характеристика типоморфных свойств алмазов в месторождениях алмазоносных провинций мира на основе базы данных	76
2.4. Систематизация алмазов по среднему содержанию структурных дефектов в выборках кристаллов алмаза из разных месторождений мира	96
2.5. Типизация популяций алмаза по распределению азотных центров в кристаллах и распространенность популяций разного типа в алмазоносных провинциях мира	101

3. Водородные центры в кристаллах алмаза и их генетическая информативность ...	110
3.1. Водородные центры – индикаторы механизма роста кристаллов алмаза и эволюции среды алмазообразования.....	110
3.1.1. Вариации содержания водородных центров в морфологических разновидностях кристаллов алмаза	110
3.1.2. Неоднородное распределение структурного водорода в объеме природных кристаллов алмаза	112
3.2. Факторы, влияющие на содержание водородных центров в алмазе	123
3.3. Соотношение концентраций структурных примесей водорода и азота в алмазе	126
3.4. Примеси органического вещества в природных алмазах и его роль в образовании водородных центров	129
3.4.1. Алмаз из кимберлитов	130
3.4.2. Алмаз из метаморфических пород	138
3.5. Взаимосвязь распределения водородных центров и изотопов углерода в объеме кристаллов алмаза – свидетельство участия биогенных углеводородов в реакции алмазообразования	141
3.6. Основные источники вещества природного алмаза, их оптимальные пропорции и изотопный состав углерода алмаза	143
4. Зональное распределение типов популяций алмаза в пространстве и факторы выбора оптимальной модели геодинамики формирования алмазоносных структур	147
4.1. Латеральная зональность размещения алмазных популяций в провинции	147
4.2. Следы тектонических напряжений, отраженные в морфологии и механизме роста кристаллов алмаза	150
4.3. Факторы выбора оптимальной геодинамической модели алмазообразования.....	163
4.3.1. Обзор геодинамических моделей (история вопроса)	164
4.3.2. Оптимальная геодинамическая модель алмазообразования и ее тестирование	180
5. Использование распределения структурных примесей в алмазах в качестве критерия при прогнозе и поисках коренных месторождений	188
5.1. Примеси и дефекты в структуре алмаза как его типоморфные признаки, используемые при прогнозе и поисках коренных месторождений	188
5.1.1. Содержание водородных центров – типоморфный признак кристаллов алмаза кимберлитов и лампроитов	189
5.1.2. Комплекс типоморфных свойств алмаза по данным ИК-спектроскопии	194

5.2. Методические основы прогнозирования коренных месторождений алмаза по распределению структурных дефектов в кристаллах	196
5.3. Прогнозирование в алмазоносных районах и полях на основе комплекса типоморфных характеристик алмаза	197
Заключение	224
Список условных обозначений и сокращений	226
Список литературы	228

Введение

Актуальность проблемы. Актуальность определяется необходимостью решения дискуссионных вопросов генезиса алмаза и совершенствования критериев прогноза его месторождений на основе свойств самого алмаза, среди которых наиболее информативны примеси. Они не только отражают температурные условия, химизм и геологические особенности среды кристаллизации алмаза, но и служат типоморфными характеристиками этого минерала, которые используются в прогнозно-поисковых целях. В ряду типоморфных свойств алмаза важнейшими являются структурные примеси азота и водорода, а также включения минералов, флюидных фаз, органических соединений и изотопный состав углерода.

Степень разработанности. Генезис алмазных месторождений и связь их с геологической средой до сих пор остается предметом острых дискуссий, несмотря на то, что в последние десятилетия знания в этой области значительно продвинулись.

Геологический возраст и условия кристаллизации алмаза обычно оценивают косвенно на основании исследования минеральных включений в алмазе. С помощью минералов-спутников алмаза успешно находят главные его носители – тела кимберлитов и лампроитов, однако почти в 90 % случаев в них практически отсутствуют алмазы.

Основываясь на концепции ксеногенности алмаза по отношению к кимберлитам, одни исследователи считают алмаз продуктом кристаллизации основных и ультраосновных магм, а другие – результатом реакции оксидов и углеводородов в мантийных условиях, как в виде ювенильных флюидов, так и первично экзогенных образований, погруженных на большие глубины. Дискуссионность проблемы вызывает необходимость дополнительно исследовать те свойства самого алмаза, которые могут подтвердить или скорректировать упомянутые представления.

Среди свойств алмаза весьма информативны примеси, входящие в кристаллическую решетку алмаза (в первую очередь азотные и водородные), их распределение в объеме кристалла в зависимости от механизма его роста, соотношения концентраций структурных примесей с составом разнообразных включений в алмазе. Для использования всех этих данных в геологоразведочной практике, т.е. при распространении закономерностей микромира на крупные геологические массы, актуальным является выделение значительных по объему групп кристаллов (популяций), обладающих едиными генетическими свойствами и условиями локализации.

Цель исследований – разработка проблем минерогенеза алмаза и совершенствование методических основ прогноза и поисков алмазных месторождений.

Задачи исследований:

1. Анализ состояния изученности и генетической информативности структурных и фазовых примесей в кристаллах алмаза, а также данных по изотопному составу алмаза
2. Разработка унифицированной методики определения концентраций азотных центров в алмазе, обеспечивающей сопоставимость данных, полученных в разных лабораториях.
3. Создание базы данных по распределению азотных и водородных центров в кристаллах алмаза из кимберлитов и лампроитов разных платформ мира.
4. Систематизация кристаллов алмаза по общему содержанию азота и степени его агрегации с выделением статистически значимых групп – популяций.
5. Выявление латеральной зональности распределения алмазных популяций в провинции и относительных температур кристаллизации алмазов с эклогитовыми и ультрабазитовыми включениями.
6. Выяснение природы и генетической информативности водородных центров в алмазе на основе изучения:
 - взаимосвязи содержания водородных центров в алмазе с механизмом его роста;
 - вариации содержания водорода в истории роста кристалла – от его зарождения до заключительного этапа;
 - соотношения концентраций водородных и азотных центров, примесей органических веществ в алмазах из метаморфических пород и кимберлитов;
 - корреляции между содержанием водородных центров и изотопным составом углерода в объеме кристаллов с неоднородным внутренним строением.
7. Анализ соответствия выявленных минералогических характеристик алмаза существующим геодинамическим моделям алмазообразования.
8. Выявление новых генетически информативных типоморфных признаков алмаза.
9. Разработка методических основ и совершенствование критериев прогнозирования коренных месторождений на основе данных по распределению структурных примесей в кристаллах алмаза из россыпей.

Научная новизна.

В диссертации на большом фактическом материале решается проблема генезиса азотных и водородных центров в алмазе, их связи с процессами формирования фундамента платформ, а также рассматривается возможность использования данных по распределению примесей и дефектов кристаллической решетки алмаза из россыпей для целей прогноза и поисков его коренных месторождений.

1. Среди алмазов из кимберлитов и лампроитов впервые проведено группирование по общему содержанию азота в кристаллах и степени его агрегации с выделением типов

популяций, характеризующихся разными условиями алмазообразования в гипербазитовых и эклогитовых слоях мантии Земли. Для алмазных популяций установлена тенденция уменьшения общего содержания азота в кристаллах и одновременно увеличения его агрегированности при повышении температуры, которая связывается с увеличением глубинности.

2. На примере Сибирской платформы по распределению азота в кристаллах выявлена двусторонняя с элементами концентричности латеральная зональность размещения популяций алмаза: наиболее высокотемпературные популяции расположены в центральных частях, а наименее - соответственно по периферии платформы.

3. Автору принадлежит приоритет в выявлении особенностей состава структурных примесей в микроалмазах из метаморфических пород [Блинова, 1986, 1987₂, 1989], главными из которых, так же как и в алмазах из кимберлитов и лампроитов, являются азот и водород. В целом, концентрация примеси азота в виде одиночных, замещающих углерод атомов, в алмазах из метаморфических пород выше на порядок и более, по сравнению с алмазами из кимберлитов и лампроитов.

4. В работе [Блинова, Каминский, Соболев, авторское свидетельство, 1984; Блинова, 1987₁], автору диссертации принадлежит приоритет в установлении нового типоморфного признака алмаза – распределения водорода в кристаллах. В работах автора [Блинова, 1987; Блинова и др., 1988] впервые рассмотрена проблема генетической информативности водородных центров в алмазе.

5. Установлено участие экзогенных углеводородов в формировании водородных центров в кристалле алмаза, что подтверждается следующими фактами:

- прямыми находками фазовых примесей органических соединений в кристаллах алмаза из кимберлитов и метаморфических пород, обогащенных легким изотопом углерода, присущим биогенным углеводородам, а также обратной корреляцией между содержанием этих примесей и водородных центров в соответствующих кристаллах;

- положительной корреляцией между содержанием водородных центров и легкого изотопа углерода в объеме кристаллов алмаза, обладающих неоднородным внутренним строением (центральная область кристаллов обогащена водородом и легким изотопом углерода, по сравнению с периферической).

6. Автором установлена положительная корреляция между общим содержанием структурно связанного азота и водорода в кристаллах алмаза. В редких случаях эта корреляция линейная, например, в алмазах из трубок кластера Пандрэа района Жуина, Бразилия. Данная корреляция свидетельствует о сонахождении азота и водорода в среде алмазообразования и косвенно указывает на общий источник этих элементов.

7. Установлено влияние стресса на морфологию, внутреннее строение кристаллов и распределение в них структурных примесей и дефектов в истории роста алмаза.

8. Разработанные минералогические характеристики кристаллов алмаза и пространственное размещение популяций дают информацию о геологической структуре и геодинамике глубинной зоны алмазообразования в масштабах провинции.

Практическая значимость диссертации.

1. Установлен новый типоморфный признак алмаза – структурная примесь водорода, в результате чего разработан «Способ поисков коренных месторождений алмазов». Способ основан на сравнении выборок алмаза из россыпей и известных трубок в исследуемом алмазоносном районе или поле по распределению водородных центров в кристаллах. В случае отличия сопоставляемых выборок, делается прогноз о наличии нового, еще неизвестного коренного источника на исследуемой территории.

На «Способ поисков коренных месторождений алмазов»; «Способ поисков месторождений алмазов» получены три Авторских свидетельства СССР: № 1254890 от 01.05.1984 и № 1264736 от 15.06.1986; № 1419348 от 22.10.1986.

2. С использованием комплекса данных по распределению азота, водорода, плейтлетс в кристаллах алмаза дан прогноз наличия новых еще не выявленных коренных источников алмаза в разных алмазоносных районах Якутии и других регионов.

3. Разработана унифицированная ИК-спектроскопическая методика оценки содержаний азотных А- и В-центров в кристаллах алмаза, обеспечивающая сопоставимость аналитических данных, полученных в разных лабораториях.

4. Создана база данных по распределению структурных дефектов в кристаллах, содержащая характеристику их крупности, формы, окраски для алмазов из разных месторождений, кимберлитовых полей, рудных районов и провинций, которая может быть использована как при прогнозировании алмазных месторождений, так и для оценки качества кристаллов.

Методология и методы исследования. Основой методологии являлось установление связи структурных примесей и иных минералогических характеристик кристаллов алмаза с составом и геологией вмещающей среды.

Наиболее информативным методом количественной оценки содержания структурных и фазовых примесей в алмазах из кимберлитов и метаморфических пород является ИК-спектроскопия, которая использовалась автором в качестве базового метода исследований. ИК-спектры алмазов записывались в ЦНИГРИ на приборах Specord IR-75, Specord M-80 фирмы Carl Zeiss, Jena и ИК-Фурье спектрометре марки Nicolet 380 с микроскопом Centaurus компании THERMO Electron Corporation, USA. При этом была усовершенствована методика оценки

концентраций азота в А- и В-формах в алмазе [Хачатрян Г.К., 2003]. С помощью этого метода были проанализированы кристаллы алмаза из месторождений Урала и Кумды-Коля, Казахстан (предоставлены О.Д.Захарченко, Е.Д.Надеждиной, В.А.Печниковым, коллекция ЦНИГРИ), Якутии (предоставлены Ф.В.Каминским и О.Д.Захарченко, коллекция ЦНИГРИ, В.И.Коптилем, ЯНИГП ЦНИГРИ, Ю.М.Сибирцевым, ФГУНПП «Аэрогеология», Р.М.Базилевской, АО «Алмазы Анабара»), Архангельской области (предоставлены О.Д.Захарченко, коллекция ЦНИГРИ, а также Г.П.Кудрявцевой и В.К.Гараниным, МГУ им. Ломоносова), Венесуэлы, Бразилии и Канады (предоставлены Ф.В.Каминским, КМ Diamond Corporation, Канада), Конго (предоставлены М.Г.Копыловой, University of British Columbia, Ванкувер, Канада).

Сопоставление кристаллов алмаза из коренных источников и россыпей проводилось на основе разработанной автором диссертации базы данных. Она включает информацию о 5435 образцах алмаза из 96 трубок кимберлитов и лампроитов и из россыпей.

Данные ИК-спектроскопии дополнялись результатами изучения морфологии и внутреннего строения кристаллов, состава минеральных включений, изотопного состава углерода алмаза. Значительная часть кристалломорфологических исследований алмазов выполнена О.Д.Захарченко и В.И.Коптилем. Внутреннее строение кристаллов алмаза анализировалось с помощью метода катодной люминесценции на растровом электронном микроскопе «Стереоскан МК-II А» на физическом факультете МГУ им. Ломоносова под руководством профессора Г.В.Сапарина и с помощью поляризационно-оптического метода в ЦНИГРИ на стереоскопическом микроскопе МПС-2, а интерпретация результатов проводилась диссертантом совместно с соавторами Г.А.Гуркиной, О.Д.Захарченко, Ф.В.Каминским, О.В.Палажченко, В.К.Гараниным и Г.П.Кудрявцевой. Данные по составу минеральных включений в алмазе и отчасти по изотопному составу углерода алмаза заимствованы автором из совместных публикаций с Ф.В.Каминским и О.Д.Захарченко. Отдельные анализы изотопного состава углерода выполнены в ЦНИГРИ С.Г.Кряжеввым.

Положения, выносимые на защиту:

Тезис 1. По распределению структурной примеси азота в алмазах, вынесенных из недр кимберлитами и лампроитами, в месторождениях мира выделено 6 типов популяций, различающихся условиями формирования. Популяции образуют ряд, в котором увеличение температуры и соответствующей глубины алмазообразования сопровождается общей тенденцией уменьшения содержания азота и увеличения степени его агрегации в кристаллической решетке алмаза (от парной к четырехатомной конфигурации атомов), а также появлением включений высокобарических минералов в наиболее высокотемпературной популяции.

Тезис 2. Водородные центры, входящие в структуру кристалла алмаза, формируются в процессе его роста с участием экзогенных органических соединений, погруженных в мантию вместе с вмещающими толщами. Структурные примеси азота и водорода в алмазе имеют общие источники, включающие азотсодержащие органические вещества.

Тезис 3. Для Сибирской платформы установлена двусторонняя с элементами концентричности латеральная зональность размещения главных популяций алмаза: наиболее высокотемпературные расположены в центре, а наименее – соответственно по периферии. Эта зональность характеризует увеличение глубины структурной зоны, в которой происходило образование алмазов, от периферии к центральным частям платформы и может служить одним из принципов её минерагенического районирования.

Тезис 4. Разработана оригинальная методика прогноза и поисков коренных месторождений алмаза, основанная на использовании комплекса его типоморфных признаков, включающего содержания в кристаллах структурной примеси водорода в совокупности с азотом в А-, В-формах и плейтлетс, а также тип алмазной популяции.

Предлагаемый комплекс признаков позволяет идентифицировать алмазы из россыпей и коренных источников, и сравнивать их между собой. Если алмазы в россыпях и известных месторождениях района отличаются, то это служит основанием для поиска нового еще не выявленного коренного алмазоносного объекта.

Тезис 5. Наличие в россыпях Арктической зоны Якутии популяций алмаза, сходных с популяциями алмаза из трубок кимберлит-лампроитового состава Зимнебережного района Архангельской области, позволяет прогнозировать аналогичные коренные источники алмазов в районах Якутии.

Степень достоверности и апробация результатов.

Диссертация базируется на материалах исследований алмазов автором в ЦНИГРИ за период с 1981 по 2015 г.г. - около 5,5 тыс. кристаллов (свыше трех тысяч кристаллов алмаза изучено лично и более двух тысяч по литературным источникам). Основные положения диссертации опубликованы в трех книгах, 42 статьях и 20 тезисах. На разработки получены три авторские свидетельства. Материалы исследований докладывались или демонстрировались на международном геологическом конгрессе (Киото, 1992), на Международных кимберлитовых конференциях (Новосибирск, 1995; Кейптаун, 1998; Канада, 2003; Франкфурт, 2008; Бангалор, 2012), на Геологическом конгрессе (Порламар, Венесуэла, 1997), на научных конференциях в ЦНИГРИ (Москва, 1982, 1983), на Всесоюзной конференции «Самородное элементообразование в эндогенных процессах» (Якутск, 1985), на ВДНХ СССР (Москва, 1986), на II Всесоюзном совещании по геохимии углерода (Москва, 1986), Всесоюзном научно-техническом совещании «Основные проблемы и пути совершенствования технологии

обогащения природных алмазов на основе использования их физических свойств» (Мирный, 1987), на VI Межведомственном совещании по геологии алмазных месторождений (Иркутск, 1990), на сессии Московского отделения Минералогического общества (Москва, 2001), на конференциях разных лет АК АЛРОСА (Мирный, 2003, 2008, Ялта, 2004), вошли в отчет по подсчету запасов месторождения им. М.В.Ломоносова, другие научно-производственные отчеты ЦНИГРИ, а также отчеты по договорным работам с ОАО «АЛРОСА» и АО «Алмазы Анабара»). Достоверность проведенных исследований подтверждена рецензиями на отчеты по госбюджетным и договорным темам, а также публикациями в рецензируемых журналах. Основные положения диссертации опубликованы полностью в 31 статье журналов, входящих в Перечень рецензируемых изданий и Scopus.

В соавторских статьях автору диссертации полностью принадлежит проведенный ИК-спектроскопический анализ образцов алмаза и интерпретация полученных с его помощью результатов, частично описание гранулометрии, окраски, кристалломорфологии образцов, анализ их внутреннего строения. Соавторам принадлежит значительная часть коллекций алмаза, которые они предоставляли для совместных исследований, характеристика геологической позиции кристаллов, частично их морфологии, внутреннего строения, а также содержащихся в них включений и изотопного состава углерода алмаза.

Объем работы. Диссертация общим объемом 254 стр. состоит из введения, пяти глав, заключения, 84 рисунка, 11 таблиц, сопровождается списком литературы из 337 наименований.

Благодарности. На формирование научных подходов к исследованиям минералогии и геологии алмазов большое влияние оказали в свое время консультации и плодотворное сотрудничество с канд. физ-мат. наук. Е.В.Соболевым, светлая память о котором сохранилась и поныне. С уважением и благодарностью автор вспоминает д. г.-м.н. А.Д.Харькива и д. г.-м.н. Б.И.Прокопчука, оказывавших постоянную поддержку в работе на протяжении многих лет. Выражаю признательность моим соавторам по публикациям и тематическим работам О.Е. Ковальчуку, М.С.Медведевой, кандидатам г.-м. н. Ю.К. Голубеву, Г.А.Гуркиной, О.Д.Захарченко, Е.Д.Надеждиной, С.Г.Кряжеву, О.В.Кононову, В.И.Коптилю, В.М. Лапушкову, М.Г.Копыловой, кандидату физ.-мат. наук Ю.А.Клюеву, кандидату хим. наук Б.Н.Тарасевичу, докторам г.-м.н. В.И.Ваганову, А.В.Уханову, С.К.Симакову, Н.Н.Зинчуку, В.К.Гаранину, Г.П.Кудрявцевой, Д.Г.Кошугу, доктору хим. наук А.А.Ширяеву за консультации, предоставление кристаллов алмаза, данных по их свойствам и совместное обсуждение полученных результатов, а также Р.В.Базилевской, кандидатам г.-м.н. А.В.Герасимчуку, В.А.Печникову и доктору г.-м.н. В.П.Афанасьеву за предоставление коллекций и отдельных образцов алмаза.

Особую благодарность автор выражает д. г-м. н. Ф.В.Каминскому за многолетнее плодотворное сотрудничество, предоставление коллекций алмаза и данных комплексного изучения этих кристаллов из зарубежных территорий, обсуждения проблем их геологии, инициативу публикаций в иностранных изданиях, а также д. г-м. н. А.Н.Барышеву за консультации по вопросам геодинамики алмазоносных систем и за конструктивные советы по написанию диссертации.

1. Состав примесей и изотопов углерода в алмазе в генетическом аспекте: обзор проблемы

Условия кристаллизации алмаза в глубинах Земли запечатлены в его примесях и изотопном составе. Концентрация и состав структурных примесей, а также включений твердых, жидких и газообразных веществ отражают химизм среды алмазообразования. При этом включения в кристаллах алмаза с различным характером внутреннего строения - послыйным или волокнистым, имеют свою специфику.

Форма вхождения изоморфной примеси азота в алмазную решетку (одиночные, спаренные, тетраэдрически сгруппированные атомы и др.), определяется температурно-временными параметрами процесса алмазообразования.

Важным аргументом для заключения о геохимической природе источника углерода алмаза является его изотопный состав.

1.1. Минеральные включения в алмазе с послыйным внутренним строением

Видимые минеральные включения в природных алмазах (минералы-узники алмаза) относительно редки - доля кристаллов с включениями составляет около 5% от общего числа кристаллов [Гаранин, Кудрявцева, 2006]. При этом минералы-узники алмаза являются предметом многолетних детальных исследований. Состав этих включений разнообразен и в настоящее время охватывает более трех десятков минералов, данные по которым обобщены в работах [Соболев, 1983; Буланова и др., 1993; Гаранин, Кудрявцева, 2006]. Самым распространенным включением является алмаз в алмазе (около 40% от всех минеральных включений), далее следуют сульфиды, оливин, гранаты, пироксены, шпинели, карбонаты, коэсит, муассонит, вюстит, тэнит, самородное железо и другие минералы. Среди включений обнаружены полиминеральные агрегаты, состав которых соответствует ассоциациям ультраосновных пород (пироп+хромит, оливин+хромит, энстатит+диопсид, оливин+диопсид, пироп+диопсид, пироп+энстатит и др.) и эклогитов (гранат+омфациит, гранат+коэсит и др.) [Геология и генезис..., 1989]. Разные минеральные типы включений в алмазе послужили основанием к представлению о трех парагенетических ассоциациях алмаза: 1) ультраосновной, или перидотитовой (P), 2) эклогитовой, или основной (E), 3) промежуточной – пироксенитовой, или вебстеритовой (W) [Meyer, Boyd, 1968; Соболев, 1974]. По составу минералов эти ассоциации рассматриваются как соответствующие типам глубинных пород - пироповым перидотитам, эклогитам и гранатовым пироксенитам, среди которых кристаллизовался алмаз.

Сводка по ассоциациям (парагенезисам) отмеченных минералов была впервые сделана Н.В.Соболевым (1983). Позже эти данные были дополнены Г.П.Булановой с соавторами (1993). В таблице 1.1, заимствованной нами из работы [Бобров, Литвин, Дымшиц, 2011], представлена обобщенная схема минеральных ассоциаций, рассматриваемых упомянутыми исследователями в качестве парагенетических с алмазом.

Таблица 1.1 Минеральные парагенезисы природных алмазов по данным работ [Соболев, 1983, Буланова и др.,1993]

Парагенезис	Минералы	Специфика минерального состава
<i>Ультраосновной (перидотитовый) тип</i>		
Гарцбургит-дуниты	Cr-Mg гранат+оливин+хромит(+энстатит+сульфиды+самородное Fe+флогопит)	Cr пироп бедный Ca
Лерцолиты	Mg гранат+оливин+энстатит+клинопироксен (+ильменит+хромит+сульфиды+флогопит)	Пироп с умеренным содержанием Ca
Магнезитовый лерцолит	Mg гранат+оливин+энстатит+клинопироксен + магнезит	Cr диопсид, магнезит
Верлиты	Cr-Mg гранат+оливин+клинопироксен+хромит	Cr пироп, богатый Ca
Вебстерит-пироксениты	Mg гранат+клинопироксен (+энстатит)	Отсутствие оливина
<i>Основной (эклогитовый) тип</i>		
Эклогиты	Mg-Fe гранат+ клинопироксен (+рутил+санидин+сульфиды +самородное Fe)	Na в гранате, K в пироксене
Коэситовые эклогиты	Mg-Fe гранат+ клинопироксен+коэсит (+рутил +сульфиды+санидин)	Коэсит
Ильменитовые эклогиты	Mg-Fe гранат+ильменит(+клинопироксен)	Пикроильменит
Кианитовые эклогиты	Mg-Fe гранат+ клинопироксен+кианит (+корунд+рутил +сульфиды)	Кианит
Корундовые эклогиты	Mg-Fe гранат+ клинопироксен+ корунд (+рутил +кианит)	Корунд
Гроспидиты	Mg-Ca гранат+ клинопироксен+кианит (+корунд+рутил)	Ca-гранат, кианит

Многие минералы, включенные в эту таблицу, имеют переменный состав. За последние десятилетия выполнено огромное число анализов минералов, ассоциирующих с алмазом, выявлены статистически значимые вариации их химического состава. Как видно из таблицы 1.1, по соотношению концентраций CaO и Cr₂O₃ в гранате эклогитовая ассоциация отличается от ультраосновной, а среди ультраосновной - можно выделить минеральные включения, сопоставимые с гарцбургит-дунитами, лерцолитами и верлитами. Из включений в алмазе, помимо гранатов, специфическим составом характеризуются также оливины, клино- и ортопироксены, сульфиды, хромит и флогопит.

Состав минералов основной ассоциации также отражает специфику состава эклогитов, которые, согласно классификации Тейлора и Нила [Taylor, Neal, 1989], разделяются на три группы А-С. Группа А обозначает эклогиты, переходные к пироксенитам. В эклогитах этой группы гранаты наиболее обогащены пироповой составляющей, а пироксены содержат минимальные концентрации натрия по сравнению с эклогитами групп В и С.

В алмазах ультраосновной и эклогитовой ассоциаций распространены включения сульфидов (таблица 1.1). В некоторых трубках Якутии и Южной Африки сульфиды доминируют среди других включений в алмазе (до 46% от всех включений). По данным работ [Гаранин и др., 1988; Буланова и др., 1993; Spetsius, Taylor, 2008], состав сульфидных включений очень разнообразен. Главными являются пирит, пирротин, пентландит, халькопирит, железо-никелевые твердые растворы на основе пирита, пирротина, пентландита, а также сфалерит, полидимит, миллерит, джерфишерит, кубанит и другие. В.К. Гараниным с соавторами (1988) был выявлен типохимизм сульфидных включений, ассоциирующих с минеральными включениями ультраосновной и эклогитовой ассоциаций. Сульфидные включения ультраосновной ассоциации обогащены никелем, они могут быть представлены пентландитом и моносульфидным твердым раствором на основе никеля. Сульфиды из включений в алмазе эклогитовой ассоциации характеризуются низкой концентрацией никеля и нередко быть представлены пирротинном и моносульфидным твердым раствором на основе железа. Отмеченный типохимизм сульфидов согласуется с общеизвестными вариациями состава сульфидов в зависимости от типа вещающих пород (ультрабазитов или базитов).

За последние двадцать лет получены новые данные о минеральном составе включений в алмазе. Помимо типичных минералов, относящихся к ультраосновной и эклогитовой ассоциациям (таблица 1.1), в кристаллах алмаза некоторых трубок и россыпей были обнаружены включения феррипериклаза, $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ -, MgSi - и CaSi - перовскитов, мейджоритового граната и некоторых других минералов. Как показали эксперименты по фазовым превращениям [Rinwood, Irifune, 1988], при сверхвысоких давлениях (24 ГПа), имеет место фазовый переход вадслеита в феррипериклаз и MgSi -перовскит:



В этой связи ассоциацию феррипериклаз + MgSi -перовскит многие исследователи стали рассматривать как ассоциацию, фиксирующую переход к нижней мантии – глубинам 650-670 км. Соответствующие включения в алмазе могут указывать на его кристаллизацию в условиях сверхвысоких давлений и глубин Земли.

Собственно, мейджорит – минерал, соответствующий по составу пироксену, но имеющий структуру граната, был получен путем синтеза при высоких давлениях [Rinwood, Mayor, 1971]. Природные мейджоритовые гранаты - $\text{Mg}_3 (\text{Mg,Fe,Al,Si})_2 [\text{SiO}_4]_3$ представляют собой сложные

твердые растворы между «обычным» кубическим гранатом и миналами мейджоритового состава. По мере увеличения давления в структуре мейджоритовых гранатов происходит перераспределение катионов [Rinwood, Mayor, 1971; Akaogi, Akimoto, 1977]: доля трехвалентных уменьшается, а двухвалентных, наоборот, возрастает. Увеличивается также концентрация кремния в необычной октаэдрической координации.

Ассоциация феррипериклаза и MgSi-перовскита была обнаружена во включениях алмазов из россыпей и трубок района Жуина (Бразилия), россыпи Канкан (Гвинея), некоторых трубках провинции Слейв (Канада), южноафриканской трубке Коффифонтейн [Kaminsky e.a., 2001, 2009, 2010; Stachel e.a., 2000, 2001; Davies e.a., 2004; Tappert e.a., 2005]. Вместе с феррипериклазом и MgSi-перовскитом в кристаллах некоторых трубок были встречены мейджоритовые гранаты, тетрагональная фаза пироп-альмандинового состава, которые также являются фазами ультравысоких давлений.

Ф.В.Каминским в алмазах района Жуина мейджоритовые гранаты обнаружены среди включений ультраосновной ассоциации [Каминский, 2011]. По мнению А.В.Боброва с соавторами (2011), мейджоритовый гранат более характерен для эклогитовой ассоциации, причем обнаружен типохимизм мейджоритовых гранатов, находящихся в ассоциации с минеральными включениями ультраосновного, т.е. перидотитового (P), и эклогитового (E) парагенезисов. В отличие от мейджоритовых гранатов E-типа, гранаты в P-ассоциации обладают незначительными концентрациями Na, Ca и повышенными Sr.

Анализ минеральных включений в алмазе уже более полувека является одним из важнейших направлений минералогических и петрологических исследований в геологии алмаза. По химическому составу таких включений принято оценивать P-T- параметры образования мантийных пород и сингенетичных с ними алмазов, а также возраст пород, распространяемый на алмаз (Sm-Nd, K-Ar изотопные методы).

Несмотря на то, что минеральные включения в алмазе представляют собой уникальный геологический материал, интерпретацию данных их изучения надо проводить с осторожностью. Неоднозначная интерпретация данных по минеральным включениям обусловлена тем, что далеко не все из них являются сингенетичными. Например, одним из доказательств одновременной кристаллизации алмаза и минеральных включений считается октаэдрическая форма включений вне зависимости от собственной симметрии минерала-узника. Г.П.Буланова с соавторами (1993) обнаружила в якутских алмазах несколько двухфазных включений (гранат+пироксен, сульфид+силикат, хромит+пироксен), обладающих октаэдрической огранкой. Граница между минералами внутри включений была строго прямолинейной. В данном случае вывод о сингенезисе алмаза и полифазного включения не является однозначным. По мнению Б.А.Малькова и М.А.Асхабова (1979), октаэдрическая форма минералов-узников

алмаза образовалась в результате их перекристаллизации и переогранке внутри кристалла алмаза. Это обусловлено максимально высокой по сравнению с другими минералами кристаллизационной энергией алмаза, кристаллы которого во всех природных ассоциациях имеют собственную (преимущественно октаэдрическую) огранку.

Важным признаком сингенезиса алмаза и включенных в него минералов считается соответствие закономерных парагенезисов включений в алмазе и минералов алмазоносных ксенолитов. Опубликованные в литературе данные показывают, что в целом сопоставляемые минералы сходны по химическому составу, но между ними все-таки имеются определенные различия [Геология и генезис..., 1989; Буланова и др., 1993]. Например, данные оптической спектроскопии [Мацюк, Буланова, Платонов, 1990] показали, что в отличие от минералов ксенолитов, минералы-узники алмаза: хромит, оливин, Cr-пироп, пироп-альмандин, энстатит и клинопироксены - характеризуются специфическим набором оптически активных центров. Эта специфика во многом определяется низкой концентрацией в минералах-узниках трехвалентного железа. Одной из вероятных причин выявленных отличий минералов-узников и минералов-спутников алмаза являются разные условия кристаллизации сопоставляемых минералов. Очень интересный пример подобных различий приводится в работе И.П.Илупина с соавторами (1982). Так, оливин из ксенолита алмазоносного дунита (трубка Удачная) отличается более высокой железистостью, от оливина из включения в алмазе, содержащегося в этой же материнской породе. Исходя из этого, можно предположить, что оливин, включенный в алмазе, образовался на большей глубине, чем оливин окружающих ультрабазитов. По данным З.В.Специуса и Г.П.Булановой (1992) в трубке Мир был обнаружен ксенолит эклогита, содержащий два кристалла алмаза с включениями граната. Гранат включений обладает меньшей железистостью, по сравнению с гранатом в окружающей породе. То есть гранат включений является более высокотемпературным и, по-видимому, более ранним.

О том, что условия образования минералов-«узников» и аналогичных минералов-«спутников» алмаза порой бывают разными, свидетельствуют термодинамические расчеты С.К.Симакова [Симаков, 2003]. Согласно его данным, для одной и той же трубки P-T параметры кристаллизации клинопироксенов из включений в алмазах обычно выше, чем клинопироксенов алмазоносных ксенолитов. Подобное характерно для трубок Удачная (Якутия), им. В.Гриба и им. М.Ломоносова (Архангельская область), а также ряда канадских трубок. Отмеченные особенности минералов алмазной ассоциации могут быть по-разному интерпретированы в зависимости от следующих допущений. Если алмаз и минералы-узники кристаллизовались из единого расплава, то включения в алмазе были самыми ранними высокотемпературными продуктами кристаллизации, а соответствующие минералы ксенолитов – более поздними низкотемпературными. Не исключено также, что состав минералов из

вмещающих алмаз ксенолитов мог измениться после кристаллизации алмаза, тогда как состав «законсервированных» включений остался неизменным. Такое возможно как при кристаллизации алмаза из расплава, так и в твердой среде в процессе метаморфизма или метасоматоза.

Особо следует остановиться на возможности кристаллизации алмаза в результате метаморфических или метасоматических процессов, протекавших в твердой среде [Meуer, Boyd, 1969; Boyd, Finnerty, 1980]. Кристаллизовавшийся алмаз мог захватывать обломки минералов и пород ультраосновного и основного состава, которые являются ксеногенными или протогенными по отношению к алмазу. Выделять самостоятельный тип протогенетических или ксеногенных включений в алмазе предлагал Г.Мейер [Meуer, 1987]. Позже протогенные включения граната в якутских алмазах были обнаружены Л.А.Тейлором с соавторами, изучившими распределение редкоземельных элементов (REE) в этих включениях [Taylor, e.a., 2003].

В работе [Гаранин, Кудрявцева, 2006] на представительном фактическом материале (80 кристаллов из трех трубок Якутии) убедительно показана дискретность процесса образования алмаза. Во многих случаях рост алмаза из трубок Мир, Спутник и им. XXIII съезда КПСС начинался с алмазного зародыша, обладающего полицентрическим внутренним строением. Этот зародыш отделен от послойно-октаэдрической матрицы кристалла поверхностью раздела. Дискретность образования данных кристаллов подчеркивается существенно разным составом минеральных включений внутри кристалла-зародыша и периферийной зоны матрицы. Например, в одном из образцов в центре имелись включения пироп-альмандина и вюстита, а на периферии – оливина. Иначе говоря, включения алмаз – в алмазе являются протогенетическими. Кроме того, Г.П. Кудрявцевой и В.К. Гараниным найдены конкретные примеры иных протогенетических включений в алмазе, имеющих форму обломков и представленных пироп-альмандином, самородным железом с оторочкой троилита, перидотитом пироп-ортопироксен-хромитового состава. Вместе с вышеизложенным отметим, что в упомянутой и других работах В.К.Гаранина [Автореферат диссертации, 2006] алмаз и его минералы - спутники рассматриваются как продукты кристаллизации из магматического расплава, а не метаморфогенные, кристаллизующиеся в твердой среде.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о сложных возрастных соотношениях алмаза и минералов-узников, включая те из них, которые традиционно считаются сингенетическими. Согласно Г.П.Кудрявцевой и В.К.Гаранину (2006), протогенетические включения в алмазе не являются редкими, а распространены наравне с сингенетическими.

По нашему мнению, факты, рассматриваемые как свидетельство дискретности кристаллизации алмаза, могут отражать не столько существенные временные перерывы в алмазообразовании, сколько локальные резкие изменения тектонического поля напряжений при сейсмических толчках (включая форшоки и афтершоки). Эти толчки могут сопровождаться поворотами алмазоносных участков в пластическом состоянии и затем продолжением кристаллизации внешних зон кристалла в общем поле напряжений, аналогичном тому, которое было до подвижек. Более подробно этот вопрос рассмотрен в главе 4

В случае с минералами-узниками алмаза основными критериями выделения протогенетических включений являются форма включения (обломок или идиоморфный кристалл) и характер его поверхности (протогенетические сколы, следы растворения, характерные скульптуры, происходившие до захвата обломка алмазом). Однако четко разделить прото- и синегенетические включения сложно. Центральные протогенетические включения, по-видимому, служили затравками для кристаллизации алмаза. Г.П.Буланова с соавторами (1993) к предполагаемым протогенетическим включениям относит не имеющие огранки тэнит, когениит, вюстит, некоторые сульфиды, графит. Кроме того, протогенетическими могут быть включения ультраосновной ассоциации, представленные оливином (форстеритом), энстатитом, гранатом и эклогитовой ассоциации, представленные омфацитом.

Все минеральные включения, охарактеризованные выше, встречаются преимущественно в кристаллах с послонно-октаэдрическим внутренним строением (октаэдры, ромбододекаэдры, додекаэдронды и переходные между ними формы.). В кристаллах алмаза с волокнистым внутренним строением (кубы, кубонды, тетрагексаэдронды) видимые минеральные включения достаточно редки.

Итак:

1. Кристаллы алмаза с послонным внутренним строением из кимберлитов и лампроитов содержат включения минералов (редко полиминеральные образования), которые соотносятся с ультрабазитами, базитами и породами промежуточного ультрабазит-базитового состава. Эти породы являются субстратом, в котором кристаллизуются алмазы в глубинах Земли.

2. В общем случае протогенетические включения не могут быть использованы для определений возраста и Р-Т параметров кристаллизации алмаза.

1.2. Полифазные включения в алмазах с волокнистым внутренним строением

Полифазные ультрамелкие включения содержатся в кристаллах (кубы, кубонды, тетрагексаэдронды) и отдельных зонах кристаллов (пирамиды роста куба) с волокнистым

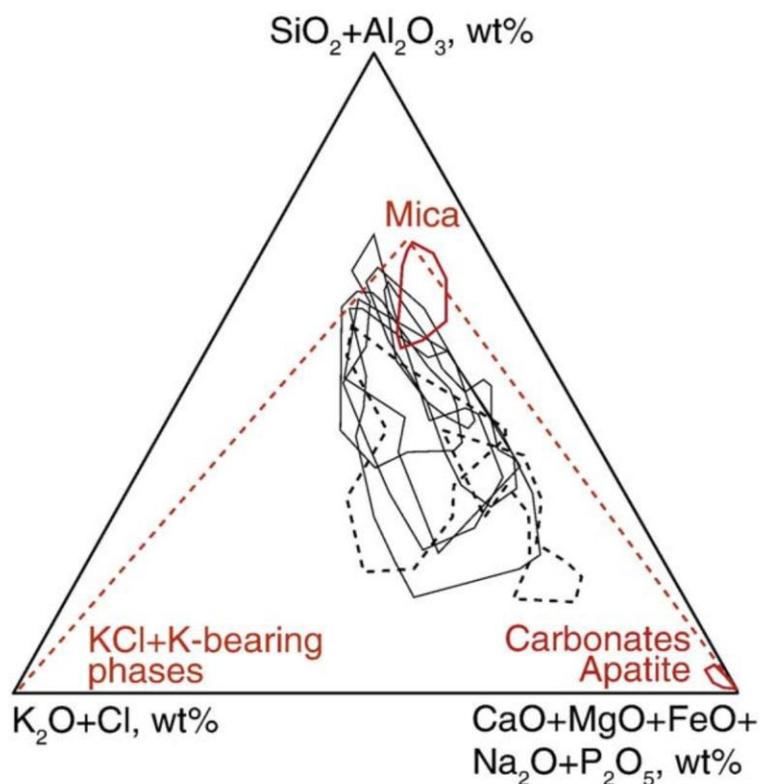
внутренним строением. Довольно часто центральная область октаэдрических и ромбододекаэдрических кристаллов представлена кубоидной структурой с волокнистым внутренним строением, либо секториальной структурой с комбинированным волокнистым и послойным строением. Встречаются также октаэдрические и ромбододекаэдрические кристаллы алмаза, имеющие оболочку с волокнистым строением (глава 3). Названные включения представляют собой многочисленные ультрамелкие (50-100 нм) частично раскристаллизованные образования сложного состава, содержащие в большом количестве H_2O . Впервые такие включения выявлены в работе [Chrenko e.a., 1967]. Авторами этой работы было установлено, что в ИК-спектрах оболочек алмазов из Конго присутствуют дополнительные, не типичные для спектров алмаза линии около 3400 и 1450 см^{-1} , обусловленные примесями воды и карбоната соответственно. В дальнейшем в микровключениях помимо воды и карбонатов были выявлены многочисленные минеральные фазы апатит, рутил, кварц, слюды, магнетит, ильменит, феррипериклаз, сульфиды и другие, аморфные силикаты и карбонаты, а также флюидные пузырьки, содержащие К и Cl [Bibby, 1982; Wirth e.a., 2007; Logviniva e.a., 2008; Корулова e.a., 2010]. О. Навон с соавторами (1988) предположил, что эти включения представляют собой застывший, частично раскристаллизованный глубинный расплав-флюид, насыщенный жидкими и газообразными компонентами. Причем минеральные твердые аморфные фазы включений образовались после охлаждения первичного расплава (флюида), который во время кристаллизации алмаза при очень высоких Р-Т параметрах был гомогенным, так как находился в закритическом состоянии. Состав этого насыщенного флюидами расплава, по-видимому, отражает состав алмазообразующей среды, что должно иметь большое значение для реконструкции условий кристаллизации природных алмазов.

За последние десятилетия были проведены массовые исследования подобных микровключений в алмазах различного габитуса из месторождений Канады, Ботсваны, Южной Африки, Бразилии, Якутии [Klein Ben David e.a., 2004, 2006; Shrauder, Navon, 1994; Izraeli e.a., 2001, 2004; Буланова и др., 1993; Zedgenizov e.a., 2004, 2009; Ширяев и др., 2005; Логвинова и др., 2007; Скузоватов и др., 2011]. В кристаллах и отдельных зонах кристаллов с волокнистым внутренним строением преобладают микровключения сложного хлоридно-силикатно-карбонатного составов. Несмотря на сложный состав полифазных микровключений в алмазе с волокнистым строением, подчеркивающий гетерогенность алмазообразующей среды, имеются общие для всех включений признаки. Для алмазов из разных месторождений мира состав микровключений непрерывно варьирует между карбонатным и водно-солевым, а также между карбонатным и водно-силикатным крайними членами. Включения карбонатного и хлоридного составов обнаруживают непрерывную смесимость, в отличие от хлоридных и водно-силикатных.

Волокнистые алмазы из разных месторождений мира могут отличаться друг от друга по составу полифазных микровключений включений. Например, в трубках Коффифонтейн (ЮАР) и Диавик (Канада) состав включений - существенно хлоридный с участием карбоната [Klein Ben David e.a., 2009], во многих трубках Якутии, а также Ботсваны включения имеют силикатно-карбонатный состав [Скузоватов и др., 2011]. Интересно, что различные генерации волокнистого алмаза в одной и той же трубке несколько отличаются по составу. Так в трубке Интернациональная (Якутия) внутри октаэдрических кристаллов включения в ранней (более высокотемпературной) генерации волокнистого алмаза имеют существенно карбонатный состав [Скузоватов и др., 2011]. Однако более поздняя генерация кристаллов кубического габитуса из этой же трубки характеризуется иным, карбонатно-силикатным составом включений. Приведенные данные, по мнению авторов статьи, указывают, что состав среды кристаллизации алмаза трубки Юбилейная эволюционировал от преимущественно карбонатного на ранних до карбонатно-силикатного на более поздних этапах алмазообразования.

Весьма интересные новые данные получены Ф.В.Каминским с соавторами по включениям в алмазах района Жуина (Бразилия) [Kaminsky, Wirth, Schreiber, 2013]. В алмазах были выявлены одиннадцать новых минералов, идентифицированных как нижнемантийная первичная карбонатитовая ассоциация: два карбоната - магнезит и эителит $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$; два фосфата – смешанно-ионный фосфат $\text{Na}_4\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$; Fe-дифосфат $\text{Fe}_2\text{Fe}_5(\text{P}_2\text{O}_7)_4$; два фторида – оскарссонит AlF_3 и богатый барием фторид $(\text{Ba},\text{Sr})\text{AlF}_5$; три сульфида – пентландит $(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$, виоларит FeNi_2S_4 и миллерит NiS ; гематит и металлическое никелистое железо. В дополнение к приведенному списку в статье приводится перечень минералов, присутствующих в виде включений размером от 50 до 700 нанометров (доломит, анкерит, магнезит, брейнерит, галит, сильвин и др.). Отмечается, что никелистое железо и брейнерит характерны для железистых и углистых метеоритов соответственно, что может свидетельствовать о принадлежности этих включений к глубокой мантии. Как считают Ф.В. Каминский с соавторами (2013), формирование алмаза происходило в карбонатитовой, карбонат-галид-фосфат-фторидной среде, которая была обогащена летучими и представляла открытую систему. Минеральный состав проанализированных ультрамикровключений варьирует даже в масштабах нанометров, что указывает на вариабельность среды источника образования алмаза.

Диссертантом совместно с авторами работы [Kopylova e.a., 2008, 2011] исследованы алмазы в оболочке из трубок Конго. Кристаллы кубического, ромбододекаэдрического и октаэдрического габитуса имели октаэдрическую или кубическую прозрачную центральную зону и полупрозрачную внешнюю зону с волокнистым строением. По результатам проведенных исследований, было показано, что ультрамикровключения, содержащиеся в волокнистой оболочке, имеют сложный силикатно-карбонатный состав (рисунок 1.1).



Главные компоненты: $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (силикатный), $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5$ (карбонатный), $\text{K}_2\text{O} + \text{Cl}$ (солевой);

Области состава разных образцов показаны черными штриховыми линиями.

Рисунок 1.1. Тройная диаграмма состава флюидных включений в алмазах (7 образцов) из трубок Конго по данным работы [Kopylova, Navon, Dubrowinsky, Khachatryan, 2010]

Главные их компоненты - высококремнистые слюды (30-90%), карбонаты (5-70 %) и водный раствор, содержащий ионы K^+ , Cl^- , CO_3^{2-} и газообразный CO_2 . С помощью рентгеновского микроанализатора было установлено, что большинство микровключений в алмазе имеет силикатно-карбонатный состав. При этом в одном кристалле могут одновременно встречаются существенно силикатные и существенно карбонатные включения. Данные Рамановской спектроскопии и ИК-спектроскопии также свидетельствуют о наличии в алмазах примесей силикатов (слюды) и карбонатов, и, кроме того, воды, CO_2 и углеводородных метиленовых групп – CH_2 . С помощью рентгенографии в алмазах обнаружено более 30-ти кристаллических фаз, среди которых преобладают биотит, флогопит, Fe-флогопит, гидрослюды, хлориты, минералы группы, монтмориллонита, галлуазит, серпентин, глауконит, апатит, брусит, магнетит, гематит, ильменит, хромит, циркон, цеолит и другие минералы. Минералы группы карбонатов в подавляющем большинстве кристаллов алмаза не выявлены. На основании этого нами сделано заключение, что карбонаты присутствуют во включениях в виде аморфной фазы или в растворенной в воде форме.

Относительно происхождения вещества отмеченных ультрамикровключений в кристаллах алмаза с волокнистым строением существуют разные точки зрения. Одни исследователи [Navon e.a., 2008; Weiss e.a., 2008] объясняют состав микровключений взаимодействием водно-солевых и карбонатных флюидов с мантийными породами, другие [Wallce, Green, 1988; Yaxey, Green, 1994; Hammouda, 2003] считают, что вещество включений образовалось в результате частичного плавления карбонатизированных перидотитов и эклогитов.

С нашей точки зрения, обе эти трактовки источника вещества полифазных ультрамикровключений в алмазах дискуссионны. Не обсуждая критически первичный фазовый состав карбонатов, следует признать, что они являются постоянным компонентом включений в волокнистом алмазе. Это указывает на большое значение карбонатного вещества для образования природных кристаллов алмаза, причем углерод карбоната – один из вероятных источников углерода алмаза.

Представляет интерес вопрос: почему пирамиды роста октаэдра (послойное внутреннее строение) и куба (волокнистое внутреннее строение) в алмазе характеризуются разным типом и составом включений? В пирамидах роста октаэдра с послойным внутренним строением преимущественно распространены минеральные включения ультраосновной и эклогитовой ассоциаций, а в пирамидах роста куба и других граней с волокнистым внутренним строением, как правило, присутствуют водонасыщенные микровключения сложного состава, содержащие хлоридно-силикатно-карбонатные компоненты. В некоторых кристаллах наблюдается неоднократное чередование зон с послойно-октаэдрическим и волокнистым внутренним строением. Маловероятно, чтобы состав среды кристаллизации неоднократно повторно трансформировался в процессе роста одного и того же кристалла. Причина вероятнее другая. Как нами было показано [Барышев, Хачатрян, 2015], она состоит в том, что в субдукционной стрессовой ситуации наиболее подвижные компоненты (в данном случае хлоридные, карбонатные, обладающие относительно малой вязкостью) отжимаются в направлении наименьших сжимающих напряжений (подобно принципу Рикке, описанному в петрографии). В этом же направлении происходит нормальный рост алмаза. Обладающие большей вязкостью (менее подвижные) минеральные компоненты ультрабазитов и эклогитов задерживаются на поверхностях граней, подвергающихся наибольшему нормальному сжатию (препятствующему росту алмаза), и тангенциальным напряжениям (препятствующим нормальному, но способствующим тангенциальному росту). Этим объясняется не только разный состав фазовых примесей в пирамидах роста октаэдра и куба кристалла алмаза, но и разная концентрация соответствующих примесей.

Так, грани алмаза, образующиеся по тангенциальному (октаэдрические) и нормальному (кубические) механизмам роста обладают разной способностью захватывать примесные фазы

из среды кристаллизации. Быстро растущие по нормальному механизму волокнистые алмазы, не прекращая роста, захватывают включения различных типов (кристаллические, твердые аморфные, жидкие и газовые). Это происходит благодаря способности отдельных волокон огибать инородные включения в процессе роста кристалла алмаза. Особенностью медленного послойного роста является то, что грань при своем движении в направлении, параллельном уже сформировавшейся поверхности «срывает» инородные примеси и, в первую очередь, обладающие малой вязкостью. В связи с названными причинами в алмазах с послойно-октаэдрическим строением полифазные ультрамикровключения практически отсутствуют, а твердые сингенетичные включения относительно редки. Так, например, в трубках Якутии и Архангельской области на долю алмазов, содержащих сингенетичные включения ультраосновной или эклогитовой ассоциаций приходится обычно не более 5%.

Подводя итог вышеизложенному, следует отметить:

1. Специфической особенностью природных алмазов с волокнистым внутренним строением является наличие многочисленных ультрамелких включений карбонатно-силикатно-хлоридного составов, содержащих H_2O и CO_2 . Эта особенность волокнистых алмазов обусловлена нормальным механизмом их роста.

2. В разных месторождениях состав микровключений в алмазах разнообразен (существенно карбонатный, существенно силикатный, карбонатно-силикатный, существенно хлоридный, хлоридно-карбонатный). Состав микровключений в волокнистых алмазах разных генераций на одном месторождении также может меняться. Все эти изменения, по всей видимости, обусловлены тончайшим весьма неоднородным составом среды, в которой растут кристаллы алмаза.

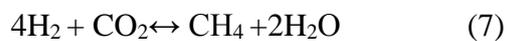
3. Карбонаты являются постоянным компонентом включений в волокнистом алмазе. Это указывает на большое значение карбонатного вещества для образования природных кристаллов алмаза.

1.3. «Газовые» включения в алмазе

В отличие от многих прозрачных минералов, природные алмазы обычно не содержат видимых газовой-жидких включений. Тем не менее, газовой-хроматографические исследования кристаллов алмаза позволили выявить в них ряд примесей, которые при нормальных условиях представляют собой газы. Так, в работе Кайзера и Бонда (1959) в результате графитизации при температуре порядка $2000^\circ C$ из кристаллов алмаза был выделен азот. Его концентрация прямо коррелировала с интенсивностью пика около 1282 см^{-1} , обусловленного структурной примесью азота в виде пары замещающих углерод атомов (А-центры). На основании этого авторы данной

работы сделали вывод, что весь выделившийся в эксперименте азот присутствовал в структурно связанной форме. Однако в дальнейшем помимо азота из алмаза путем раскалывания в глубоком вакууме были выделены другие газы: двуокись углерода, пары воды, метан и аргон [Melton, Salotti, Giardini, 1972]. Это позволило предполагать, что наряду с примесями, входящими в кристаллическую решетку, в алмазе имеются субмикроскопические фазовые неоднородности, содержащие флюидные компоненты.

Исследование африканских и южноамериканских кристаллов алмаза (раскалывание в вакууме при 200°C) позволило расширить представления о газовых примесях в алмазе [Melton, Giardini, 1974]. Наряду с упомянутыми выше двуокисью углерода, парами воды, метаном и аргоном в алмазах был обнаружены значительные количества молекулярного водорода (до 59 об.%), окиси углерода (до 45,8 об.%), а также небольшие содержания непредельных углеводородов: этена ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) и пропена ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$). При этом была выявлена корреляция между газовым составом алмазов, типом внутреннего строения и габитусом кристаллов. Так, в октаэдрических кристаллах с послойным внутренним строением главными примесями являются водород, пары воды, метан, окись и двуокись углерода. В кубах с волокнистым внутренним строением резко преобладает H_2O (63,6 и 85,1 об.%), а в подчиненном количестве присутствует двуокись углерода и метан. С.Мелтон и А.Жиардини (1974) полагают, что рост алмаза в мантии осуществлялся путем кристаллизации из газа или расплава. При этом включения газов в алмазах являются первичными, т.е. газы, выделенные из алмаза - это компоненты среды кристаллизации, участвующие в процессе алмазообразования по реакциям:



Последующие исследования С.Мелтона и А. Жиардини (1975, 1981) позволили выявить некоторые вариации в составе газов кристаллов алмаза различных алмазоносных провинций (таблица 1.2).

Таблица 1.2. Среднее значение объемных % газов, выделенных из алмазов разных провинций при 200°C в вакууме [Melton, Giardini, 1981]

Газовые компоненты	Арканзас	Африка	Индия
	(объемный %)	(объемный %)	(объемный %)
H ₂	19,4	37,4	61,3
CH ₄	3,7	6,5	7,0
H ₂ O	39,6	16,5	16,9
C ₂ H ₄	0	1,1	0
N ₂	15,9	0,3	0,7
CO	3,8	21,0	1,4
CH ₃ OH	1,0	0	0
CH ₃ CH ₂ OH	1,0	0,5	0
C ₃ H ₆	0	0,3	0
Ar	0	0,4	0
CO ₂	15,5	7,5	12,7

Так, североамериканские алмазы (Арканзас) оказались сходными по распределению газовых примесей с африканскими. В отличие от них индийские кристаллы (из докембрийских конгломератов района Панна) характеризуются менее разнообразным газовым составом.

В таблице приведены усредненные значения концентраций (объемн. %) газов в кристаллах алмаза с различным типом внутреннего строения из различных алмазоносных провинций мира [Melton, Giardini, 1981]. По мнению С.Мелтона и А.Жиардини (1981), важными характеристиками природных алмазов являются отношения концентраций отдельных компонентов :H₂/H₂O и CO/CO₂ в кристаллах.

Из таблицы видно, что одни компоненты - H₂, CH₄, N₂, H₂O, CO, CO₂ типичны для большинства кристаллов, а другие - непредельные углеводороды, спирты, O₂ и Ar – проявляются спорадически. Последние, характеризуют специфику локальных условий образования отдельных групп алмаза, причем, по-видимому, не все эти включения относятся к разряду первичных. Помимо аргона, из алмаза были выделены и другие инертные газы. [Такаока, Ozima, 1978 а, б].

Исследованию газовых включений в алмазах Сибирской и Восточно-Европейской платформ посвящены работы З.В.Бартошинского с соавторами (1987 а, б). По сравнению с предшествующими исследователями [Melton, Giardini, 1974, 1975, 1981], З.В. Бартошинским с соавторами была проанализирована более представительная коллекция кристаллов – 44 алмаза из якутских трубок Мир, Сытыканская и некоторых сибирских россыпей. Установлено, что

главной, преобладающей в количественном отношении примесью является азот, распространены также примеси воды, водорода, оксида и диоксида углерода, а также углеводородов. При этом примесные газовые компоненты по мере значимости образуют ряд:



Главными газовыми компонентами в алмазах из трубок месторождения им. М.В.Ломоносова Восточно-Европейской платформы (таблица 1.3), являются CO_2 и H_2O , тогда как CO не обнаружен [Бартошинский и др. 1987, б]. Вслед за С.Мелтоном и А.Жиардини (1981), З.В.Бартошинский с соавторами (1987,б) использовал отношение CO/CO_2 в кристаллах для характеристики окислительно-восстановительных условий в среде алмазообразования. По этому параметру алмазы из трубок Центральной Якутии заметно отличаются от алмазов месторождения им. Ломоносова Архангельской области. Это, по мнению З.В. Бартошинского с соавторами, отражает окислительные условия кристаллизации последних, по сравнению с алмазами Якутии.

Таблица 1.3. Состав газов, выделенных из кристаллов алмаза месторождения им. Ломоносова по данным З.В.Бартошинского с соавторами (1987, б)

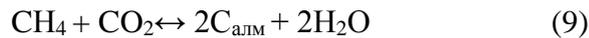
Состав газов	Содержание газов (объем. %) в морфологических группах кристаллов		
	Ряд октаэдр-додекаэдр	Додекаэроиды «уральского» типа	Ромбододекаэдры с блоковой скульптурой
H_2	1,21	1,03	0
H_2O	34,14	69,82	18,82
CO_2	90,12	25,26	77,81
CH_4	1,45	0,52	0,48
N_2	13,08	3,37	2,89

Суммируя вышеизложенное, можно заключить, что основными газовыми компонентами в алмазах из различных алмазоносных провинций мира являются H_2O , CO , CO_2 , CH_4 и N_2 . Эти соединения, по-видимому, наиболее часто присутствуют в среде кристаллизации алмаза и могут участвовать в реакции алмазообразования. С другой стороны, H_2 и Ar зафиксированы не во всех изученных пробах. Данные по алмазам Якутии, полученные З.В. Бартошинским с соавторами (1987, б), качественно сходны с результатами более поздних анализов якутских кристаллов, выполненных С.Б.Тальниковой (1991) и К.П.Аргуновым (2000). Однако распределение газовых компонентов во включениях в работах разных авторов отличается. В большинстве кристаллов, изученных С.Б.Тальниковой и К.П.Аргуновым, диоксид углерода преобладает над азотом, а по данным З.В. Бартошинского с соавторами, наоборот.

Углубленное исследование содержащихся в алмазе газовых компонентов и их генетической информативности проведено С.Б.Тальниковой [Тальникова, 1991; Буланова и др. 1993]. Были проанализированы кристаллы алмаза из трубок Удачная и Мир с включениями ультраосновной и эклогитовой ассоциаций, а также сравнивалось содержание газов в разных частях одного и того же кристалла – с минеральным включением и без него. Принципиальными выводами, сделанными в работе [Буланова и др., 1993] были наличие зависимости содержания газов в алмазе от наличия минеральных включений и их типа. По данным этой работы, участки кристалла алмаза, содержащие первичные минеральные включения обогащены газовыми примесями, по сравнению с подобными участками кристалла без включений. Г.П. Буланова с соавторами (1993) справедливо полагают, что данный эффект обусловлен дополнительным количеством газа, адсорбированного на поверхности минерального включения перед его консервацией кристаллом алмаза. Таким образом, речь идет о газах, присутствующих в среде кристаллизации алмаза.

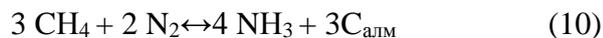
Вторым важным фактом является разделение по типу среды алмазов эклогитовой и ультраосновной ассоциаций в зависимости от типа среды. Существенно то, что алмазы с включениями эклогитовой ассоциации, кристаллизовавшиеся в среде базитового состава, существенно обогащены газовой составляющей по сравнению алмазами ультраосновной ассоциации, сформировавшимися среди бедных летучими перидотитов. Газовые компоненты, выделенные из алмаза, присутствуют внутри кристаллов в различных формах: структурной (N-, N₂-, N₄-, C₂H₂ – центры и др.) и фазовой (первичные и вторичные включения различного состава). При термическом разрушении алмаза, отдельные газовые компоненты, по-видимому, могут трансформироваться или вступать в химические реакции между собой. В этой связи наибольший интерес, с генетической точки зрения, представляют данные прямых определений состава флюидных включений в алмазе. В работе А.А. Томиленко с соавторами (1997) сообщается о находке микроскопических флюидных включений в алмазах размером от нескольких до 35 μm из россыпей Якутии. Они располагались внутри кристалла алмаза в залеченных трещинах, не выходящих на поверхность. Это позволяет считать, что при консервации включений процесс алмазообразования еще не был окончательно завершен, т.е. состав включений отражает состав среды кристаллизации алмаза. Авторы данной публикации с помощью комплекса физико-химических методов провели прямые определения состава включений и выделили среди них три группы: углекислотно-азотно-углеводородные, углекислотно-азотные и углеводородные. Не исключается присутствие во включениях небольшого количества H₂O. По мнению авторов, включения двух последних групп, расположенные в пределах одной залеченной трещины, образовались в результате вскрытия включений первой группы.

Итак, выявленные А.А. Томиленко с соавторами (1997) включения содержат газы, необходимые для осуществления реакции алмазообразования по типу:



Включения, содержащие двуокись углерода и молекулярный азот (углекислотно-азотные) были обнаружены в алмазах с послонным октаэдрическим внутренним строением [Smith, Kopylova, Frezzotti, Afanasiev, 2014].

Химически инертный азот либо является сопутствующим компонентом углеродсодержащих флюидов, либо при избытке углеводородов (CH_4) в среде вступает в реакцию с метаном, как это предполагалось нами ранее [Блинова, Симаков, Гуркина, Фролова, 1988]:



Таким образом:

1. В природных алмазах в составе микровключений присутствуют в различных соотношениях: диоксид и оксид углерода, углеводороды, азот, водород, H_2O и в подчиненных количествах инертные газы.

2. Состав газов, включенных в алмаз, характеризует состав среды кристаллизации. На первичный характер газовых включений в алмазах указывают следующие факты:

- нахождение включений внутри залеченных трещин в алмазе
- прямая взаимосвязь между содержанием газов в кристалле и наличием в нем прото- и сингенетических минеральных включений
- повышенное содержание газов в алмазе с включениями эклогитовой ассоциации по сравнению с алмазами с включениями ультраосновной ассоциации

3. Самыми распространенными газовыми компонентами, встречающимися во всех без исключения кристаллах алмаза, являются H_2O и CO_2 . Избыток этих компонентов в среде алмазообразования объясняет преобладание воды и карбонатов в составе ультрамикровключений в алмазах с волокнистым внутренним строением

4 Наличие в составе газов окисленной и восстановленной форм углерода свидетельствуют о вероятном участии этих газов в процессе алмазообразования, по реакции типа: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{C}_{\text{алм}} + 2\text{H}_2\text{O}$ (9).

1.4. Структурные примеси и другие дефекты в кристаллической решетке алмаза

Несмотря на простой химический состав алмаза, его реальная структура содержит многочисленные дефекты, природа которых различна. В настоящее время их известно более пятидесяти.

Весьма характерны для кристаллической решетки алмаза непримесные (собственные) дефекты, к которым относятся вакансии в разных зарядовых состояниях, скопления вакансий, смещенные атомы углерода, точечные и протяженные дислокации. Другая часть микродефектов имеет примесное происхождение и представляет собой отдельные чужеродные атомы (нейтральные или заряженные), несколько атомов и их объемные образования. Взаимодействуя с вакансиями, структурные примеси формируют новые оптически активные центры.

Примеси и непримесные дефекты кристаллической решетки алмаза, с нашей точки зрения, наиболее информативны в генетическом аспекте. Многие из них образуются непосредственно в процессе кристаллизации алмаза. При этом концентрация структурных примесей, согласно теории роста кристаллов [Чернов, Гиваргизов, 1980], определяется химическим составом среды, температурой и скоростью процесса. Все это служит предпосылкой для использования примесей и дефектов кристаллической решетки алмаза в качестве чувствительных индикаторов условий природного алмазообразования.

1.4.1. Классификация структурных дефектов и методы их изучения

Кратко охарактеризуем дефекты непримесной природы. Они представляют собой большое семейство центров от точечных - вакансий и междоузельных атомов до дислокаций различного типа. Исследование точечных дефектов проводится с использованием облучения алмазов различными высокоэнергетическими частицами (электронами, нейтронами и другими) с последующим анализом их электронно-оптических характеристик. Присутствие подобных дефектов в природных алмазах свидетельствует о радиационном облучении кристаллов в процессе их роста или в эпигенетический период. Один из наиболее изученных и распространенных точечных дефектов - нейтральная вакансия, проявляющаяся в спектрах поглощения и люминесценции в виде GR-системы линий [Clark, Mitchell, 1971; Clark, Walker, 1972].

Другая разновидность непримесных дефектов – дислокации, или одномерные нарушения структуры. В природных алмазах они представлены двумя основными типами: ростовыми и эпигенетическими. К эпигенетическим дислокациям в частности относятся широко распространенные пластические деформации, обуславливающие коричневую и дымчатую окраску кристаллов. [Соболев, 1978]. Ростовые дислокации имеют характерную форму пучков, расходящихся от центра к поверхности. Концентрация таких дислокаций варьирует: от единичных в кристаллах с совершенной структурой до многочисленных, когда пучки дислокаций как бы пронизывают кристалл по всему его объему.

В отличие от ростовых дислокаций эпигенетические дислокации, связанные с пластической деформацией, локализованы вдоль плоскостей скольжения, обычно вдоль граней октаэдра. Взаимное пересечение двух систем пластических деформаций обуславливает характерное блоковое строение кристаллов, рассмотренное ниже в главе 2. Повышенная плотность дислокаций в сочетании с блоковым строением кристаллов наиболее характерна для «безазотных» индивидов алмаза.

В природных алмазах из кимберлитов широко распространены пластинчатые дефекты в плоскости куба, получившие название «плейтлетс» (platelets), или B2 (B) - центры. Линейные размеры этих образований составляют от 5 до 100 нм, более редки «гигантские» пластинки до 10 мкм [Evans, Phaal, 1962; Hudson, Phakey, 1976]. Плейтлетс характерны лишь для азотсодержащих алмазов и существенно влияют на оптические и другие характеристики алмаза. При оценке концентраций этих дефектов, представленных основным максимумом 1358-1380 см^{-1} , а также 1430 и 330 см^{-1} первостепенную роль играет метод ИК-спектроскопии. Волновые числа главной полосы данной системы находятся в обратной зависимости от размера пластинок, а интенсивность максимума 1358-1380 см^{-1} взаимосвязана с содержанием структурного азота в кристалле [Woods, 1986]. Это позволило Е.В. Соболеву предположить, что плейтлетс представлены пластинчатыми агрегациями структурно-связанного азота в плоскости куба. Долгое время эта концепция являлась доминирующей в отечественной литературе, однако в последнее десятилетие она была переосмыслена. Эксперименты по ионному легированию алмаза с заменой ^{14}N на ^{15}N не привели к какому-либо изменению в положении и конфигурации максимума 1358-1380 см^{-1} , что указывает на то, что азот не является главным «строительным» элементом, формирующим плейтлетс [Zaitsev, 2001]. Согласно данным трансмиссионной электронной микроскопии, приведенным в работе [Evans, Kiflawi, Luyten, van Tendeloo, 1995], плейтлетс представлены преимущественно углеродными атомами, тогда как азот входит в их состав в подчиненном количестве. На основании этого, было высказано предположение, что плейтлетс представляют собой пластинчатые образования интерстициального характера (рисунок 1.2), обусловленные смещениями алмазной решетки [Evans, Kiflawi, Luyten, van Tendeloo, 1995].

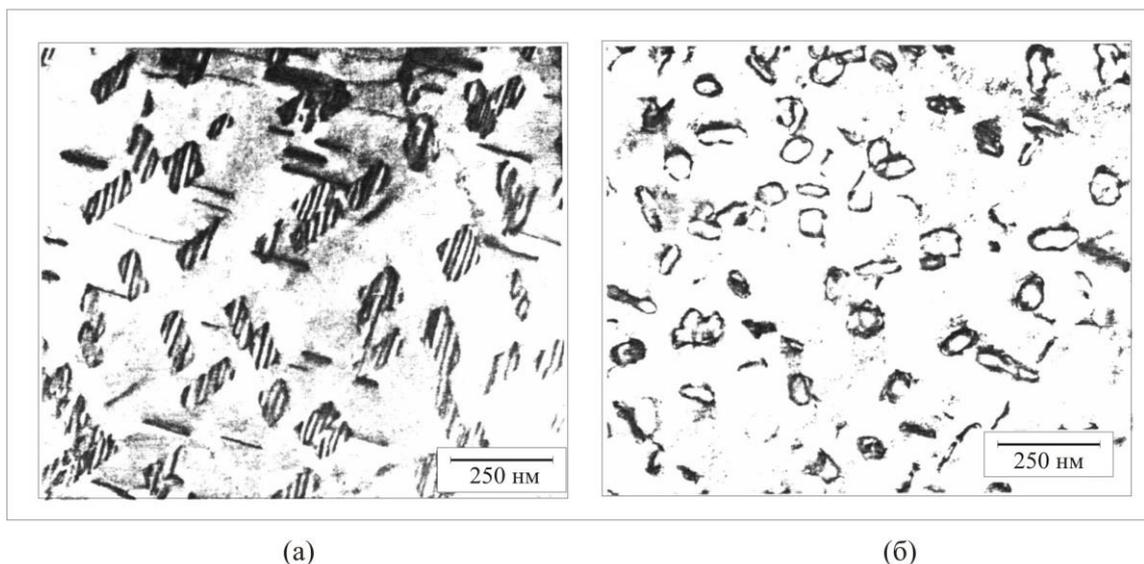
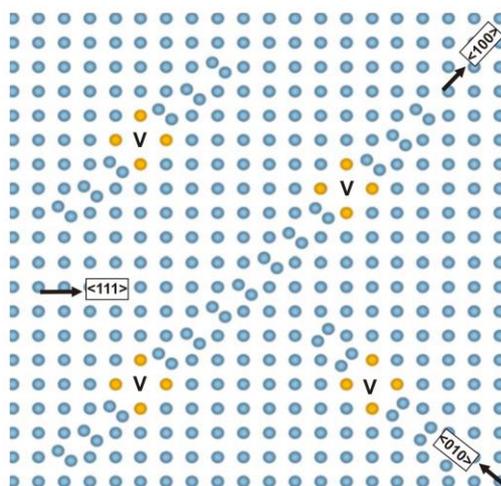


Рисунок 1.2. Электронные микрофотографии плейтлетс (а), дислокационных петель и воидитов (б) в алмазах [Evans e.a., 1995]

В результате термической обработки алмазов, содержащих структурную примесь азота, при температуре 2400-2700°C и давлении порядка 9 ГПа плейтлетс распадаются с образованием дислокационных петель и воидитов (рисунок 1.2) [Evans, Kiflawi, Luyten, van Tendeloo, 1995]. Концентрация плейтлетс в природных алмазах обнаруживает положительную корреляцию с содержанием азота В-форме. В этой связи предполагается [Dobrinez, Vins, Zaitsev, 2013], что азотные В-центры в алмазе способствуют конденсации междоузельных атомов углерода, представляющих собой плейтлетс (рисунок 1.3).



Синий – атомы углерода, желтый – атомы азота в составе В-дефектов, V-центральная вакансия в В-дефектах;
Стрелками указаны определенные направления в кристаллической решетке алмаза.

Рисунок 1.3. Модель плейтлетс по работе [Dobrinez, Vins, Zaitsev, 2013], представляющая две ближайшие плоскости (100), образованные междоузельным углеродом, окружающие В-дефекты. В-дефекты служат вероятными центрами конденсации междоузельных атомов углерода

С другой стороны, имеется большая группа алмазов, обладающих волокнистым внутренним строением, которые в значительных количествах содержат азот в В-форме, но не имеют плейтлетс [Kaminsky, Khachatryan, 2004]. Эти кристаллы характеризуются волокнистым внутренним строением и наиболее характерны для трубок Золотицкого поля Архангельской области [Хачатрян и др., 2008]. Из этого следует, что образование плейтлетс возможно лишь в кристаллах, имеющих послойно-октаэдрическое внутреннее строение.

В лонсдейлитсодержащих алмазах из метеоритов и импактитов [Ваганов и др., 1985] формируются дефекты, связанные с дислокационной структурой на границе кубической и гексагональной фаз, которые проявляются в ИК-поглощении (максимум около 1219 см^{-1}) и ЭПР-спектрах [Клюев и др., 1978; Блинова, Фролова, 1983; Каминский и др., 1985]. Концентрация этих дефектов, по данным ЭПР, составляет 1-60 at.ppm [Крайнюк, Бартошинский, 1971].

Другая группа структурных дефектов обусловлена примесями. Среди структурных примесей главную роль играет азот, изоморфно замещающий углеродные атомы в кристаллической решетке алмаза. Общее содержание структурной примеси азота в природных алмазах может достигать 5000 at.ppm [Scarratt, Fritsh, 1992]. Несмотря на многообразие азотных центров в алмазах, они не равноценны по степени распространенности и значениям концентраций. Азотные дефекты в природных и синтетических алмазах обычно подразделяют на основные и производные.

К основным относятся наиболее часто встречающиеся дефекты кристаллической решетки алмаза, отличающиеся тем, что могут присутствовать в кристалле самостоятельно без сопровождения других дефектов. К ним относятся N-, A-, и B-центры, представляющие собой, атомы азота, изоморфно замещающие углерод в решетке алмаза (рисунок 1.4).

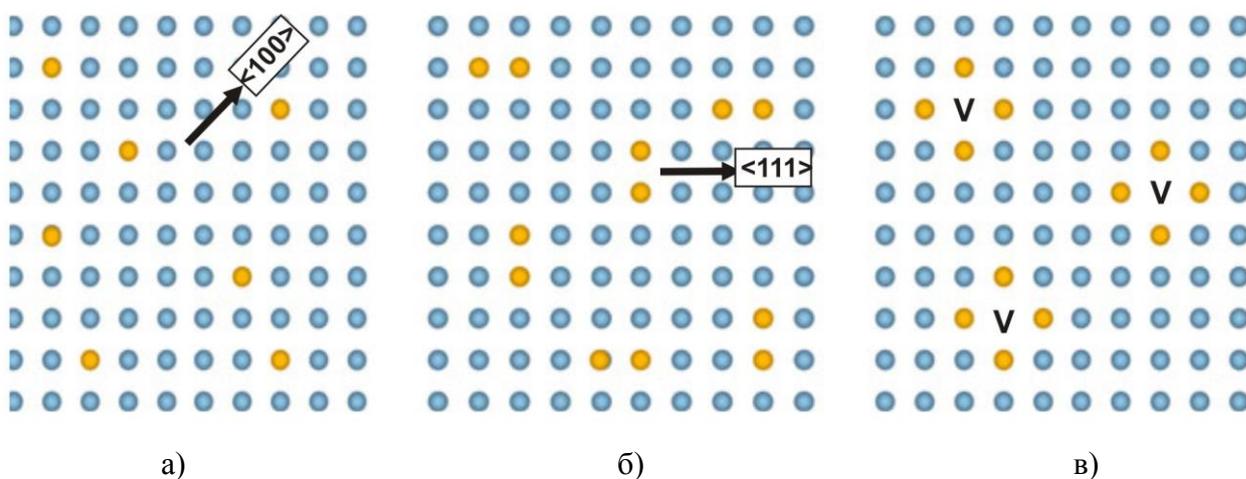


Рисунок 1.4. Атомные модели основных азотных дефектов по работе [Dobrinez, Vins, Zaitsev, 2013]: а) N– одиночный замещающий углерод (синий) атом азота (желтый), б) A– пара соседних замещающих углерод атомов азота, в) четыре замещающих углерод азотных атома, сгруппированные вокруг вакансии (V)

По основным азотным центрам алмазы разделяются на спектральные типы. Алмазы с индивидуальной системой поглощения, обусловленной N-центрами, относят к спектральному типу Ib. Если весь структурный азот в кристалле представлен исключительно A-центрами, то кристаллы этого спектрального типа обозначаются IaA. И, наконец, алмазы, содержащие только азот в форме B, принадлежат к типу IaB. Для обозначения алмазов смешанных типов, которые наиболее распространены среди природных кристаллов, приняты следующие обозначения: IaAB (комбинация A- и B-дефектов) и Iab (комбинация N- и A-дефектов). «Безазотные» алмазы, с общим содержанием структурного азота $<40 \text{ at.ppm}$ относят к спектральному типу II.

Производные дефекты присутствуют в кристаллах только в сочетании с основными. Значительная их часть образуется в результате взаимодействия примесных и собственных дефектов кристаллической решетки алмаза.

Более подробно основные и производные азотные центры будут рассмотрены ниже (1.4.2). Наряду с азотом в природном алмазе были выявлены и другие примеси, однако лишь некоторые из них содержатся в кристаллах в форме структурно связанных атомов (оптически активных центров). К последним, прежде всего, следует отнести водород и бор, вхождение которых в структуру алмаза достоверно установлено. В природных алмазах концентрация водорода достигает $\sim 100 \text{ at.ppm}$, а бора 2-3 at.ppm [Lightowers, Collins, 1976].

Методы изучения структурных дефектов в алмазах разнообразны. Обобщение экспериментальных данных по непримесным (собственным) дефектам в алмазе проведено в работе [Соболев, 1989].

Точечные собственные дефекты решетки алмаза – вакансии, группы вакансий, междоузельные атомы индуцируются в результате радиационного облучения «безазотных» кристаллов типа II. Последующее исследование наведенных дефектов с применением комплекса спектроскопических методов, электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и фотолюминесценции (ФЛ) позволяет расшифровать модели оптически активных центров. Характеристики некоторых из них и методов их изучения приведены в таблице 1.4.

Плейтлетс фиксируются в алмазах методами трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) в форме пластинок, параллельных граням куба (рис.1.3), диффузного рассеяния рентгеновских лучей в виде своеобразных шипов вдоль $[100]$, а также в спектрах люминесценции, ИК - и УФ-поглощения (таблица 1.4) [Woods, 1986; Соболев, 1978].

Дефекты, связанные с присутствием лонсдейлита в поликристаллических алмазах, возникающие на границе кубической и гексагональной фаз, проявляются на рентгенограммах неподвижных образцов (метод Лауэ), в спектрах фотолюминесценции - ЭПР - и ИК-поглощения [Клюев, Непша, Епишина и др., 1978; Каминский и др., 1985; Блинова, Гуркина, Фролова, 1985].

Ростовые и эпигенетические дислокации в кристалле алмаза наблюдаются с помощью прямых методов - электронной микроскопии и рентгенотопографии. Кроме того, в специально вырезанных алмазных пластинах дислокации могут быть зарегистрированы с использованием поляризационно-оптического метода и избирательного травления поверхности [Геншафт, Якубова, Волкова, 1977].

Таблица 1.4. Дефекты кристаллической структуры алмаза и методы их регистрации по данным работ [Соболев, 1989; Бокий и др., 1986; Геология и генезис..., 1989; Bursil, Glaischer, 1985; Woods, 1986].

Дефекты в кристаллической решетке алмаза		Методы изучения	
Кристаллохимическая характеристика	Обозначения (модель, формула)		
Непримесные	Вакансия	V (\square)	Радиационное облучение +люминесценция
	Междоузельный атом	I _c	Облучение электронами+ЭПР
	Плейтлетс	B', B2, P	ИК-, УФ-спектроскопия, ФЛ, ДР, ТЭМ
	Дислокация	D	ТЭМ, рентгенотопография, поляризационно-оптический, ЭПР
Примесные	Азот, изоморфно замещающий углерод	A (N ₂)	ИК-, УФ-спектроскопия
		B, B1 (N ₄ + \square)	ИК-, УФ-спектроскопия, ФЛ, ДР, ТЭМ
		C, N (N)	ЭПР, ИК-спектроскопия
		N3 (N ₃ + \square)	ФЛ, УФ-спектроскопия, ЭПР
		H4 (N ₄ + 2 \square)	ФЛ, ЭПР
		S1 (N+ \square)	ФЛ, ЭПР
	Водород, химически связанный с углеродом	H (C ₂ H ₂)	ИК-спектроскопия
	Бор, изоморфно замещающий углерод	(B)	ИК-спектроскопия, ЭПР

Г.А. Гуркиной было установлено, что часть кристаллов октаэдрической и округлой формы содержит относительно мало дислокаций [Каминский и др., 1988], в то же время алмазы кубического габитуса характеризуются высокой плотностью дислокации ($> 10^5 \text{ см}^{-1}$). Плотность дислокаций $> 10^6 \text{ см}^{-1}$ отмечается также в кристаллах различного габитуса, имеющих дымчатую, коричневую и розово-лиловую окраски. Было также показано, что однотипные по форме кристаллы из трубок одного и того же алмазоносного района различаются по степени дефектности. Вместе с тем метод рентгенотопографии трудоемок, требует длительной

экспозиции (несколько часов) и тщательного соблюдения геометрии съемки, существенно влияющей на качество топограмм. Поэтому он не может быть рекомендован для массовых исследований дефектности кристаллов алмаза. Сказанное относится и к методу электронной микроскопии.

Исследование дислокаций в алмазе с помощью поляризационно-оптического метода и избирательного травления осложняется необходимостью изготовления плоскопараллельных пластин. Как видно из таблицы 1.4, изучение примесных структурных дефектов осуществляется с помощью ряда физических методов.

Наиболее распространенными из них являются люминесцентные методы (прежде всего фотолюминесцентный), электронный парамагнитный резонанс и оптические абсорбционные методы (спектры ИК- и УФ-поглощения). В отличие от ЭПР и оптических абсорбционных методов, люминесцентные методы, как правило, не являются количественными из-за тушения одних центров другими. Например, азотные А-центры «гасят» голубую фотолюминесценцию (центр N3).

Метод ЭПР считается одним из наиболее эффективных методов для изучения дефектов кристаллической решетки алмаза. Его преимуществами является высокая чувствительность и большая информативность, основывающаяся на результатах анализа тонкой и сверхтонкой структуры спектров. Недостаток метода заключается в том, что он фиксирует лишь те элементы реальной структуры алмаза, которые содержат не спаренные электроны. Так, из трех основных азотных центров в алмазе в спектрах ЭПР активен лишь один – N (одиночный замещающий углерод атом азота).

Метод ЭПР позволяет количественно оценивать концентрации N-центров, причем чувствительность определения на 2-3 порядка выше по сравнению с соответствующей чувствительностью оптических абсорбционных методов.

В результате массовых исследований (более 3000 образцов) спектров ЭПР кристаллов алмаза кимберлитового типа Е.В. Соболевым было показано, что в бесцветных индивидах концентрация N-центров составляет 0,01-0,6 at.ppm, тогда как в желто окрашенных разновидностях она на два-три порядка выше и достигает значений 600 at.ppm. Для сравнения отметим, что в желтых и зеленовато-желтых алмазах из метаморфических пород отмечались содержания этой примеси 3500 at.ppm [Cartigny, De Corte, Shatsky, 2001]. В алмазах спектрального типа Па концентрация азота в форме N-центров не превышает 0,01 at.ppm [Каминский и др., 1988].

Помимо одиночного замещающего азота с помощью метода ЭПР можно исследовать ряд производных азотных центров N3, H3, S1 и другие.

Наряду с примесными азотными центрами, характеризующимися в спектрах ЭПР сверхтонким расщеплением на ядрах азота, метод ЭПР фиксирует также оборванные связи на

дислокациях (кристаллы с коричневой окраской), вакансии в ионизированном состоянии и другие радиационные дефекты (алмазы с пятнами пигментации), центры, связанные с бором (алмазы с голубой окраской).

Основой оптических абсорбционных методов является регистрация различий между спектрами наиболее «чистых» образцов (спектральный тип IIa) и спектрами реальных кристаллов.

В спектрах УФ-поглощения «безазотные» кристаллы прозрачны в вплоть до 225 нм. Азот в различных формах вносит дополнительное поглощение в области ниже 225 нм, причем каждая из форм характеризуется своим собственным поглощением, что позволяет диагностировать каждый из азотных центров в отдельности.

Метод УФ - спектроскопии успешно применяется для экспрессного количественного определения концентраций А- центров в алмазе. Он основан на прямо пропорциональной зависимости между содержанием азота в А-форме и коэффициентом поглощения полосы 306,5 нм:

$$N_A = K1 * \alpha_{306,5} \quad (11)$$

Для алмазов с индивидуальной системой В-центров концентрация азота может быть представлена в виде:

$$N_B = K2 * \alpha_{236,5} \quad (12)$$

В уравнениях (1) и (2) $\alpha_{306,5}$ и $\alpha_{236,5}$ – коэффициенты поглощения соответствующих максимумов, K1 и K2- коэффициенты пропорциональности.

Однако при наличии азота в А-форме ($N_A > 60$ at.ppm) определение содержания В-центров невозможно из-за взаимного наложения полос поглощения А- и В-систем. Так как в большинстве природных кристаллов алмаза из кимберлитов концентрация азота в форме А весьма значительна, метод УФ-спектроскопии не может быть рекомендован для количественной оценки распределения В-дефектов в них [Каминский и др., 1988].

Ошибки в определении содержания А-центров в алмазе могут быть связаны с неточным измерением толщины образца для кристаллов неправильной формы и составляют от 10 до 30%. Кроме того, возможны погрешности в определении коэффициентов поглощения спектральных максимумов, особенно существенные при низком общем уровне поглощения, например, при исследовании микрокристаллов.

В сравнении с рассмотренными методами при исследовании структурных дефектов в алмазах преимуществом обладает метод ИК-спектроскопии. Он явился базовым при получении данных, использованных в диссертации. Этот метод является количественным, универсальным (позволяет регистрировать 7 наиболее распространенных оптически активных центров в алмазах различных генетических типов), практически не требует специальной

пробоподготовки и разрушения образца, отличается экспрессностью и достаточно высокой чувствительностью.

Теоретически для идеального беспримесного алмаза, поглощение в ИК-области, обусловленное взаимодействием излучения с одним из колебаний решетки (фононом), является запрещенным. В результате этого алмаз типа IIa («безазотный», не содержащий бора) практически прозрачен в однофононной (волновые числа $< 1600 \text{ см}^{-1}$) области ИК-спектра (рисунок 1.5, а). Вместе с тем для всех алмазов этого спектрального типа наблюдается поглощение в диапазоне $1600\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$, связанное с одновременным взаимодействием двух фононов - продольных и поперечных оптических и акустических колебаний в разных сочетаниях [Hardy, Smith, 1961].

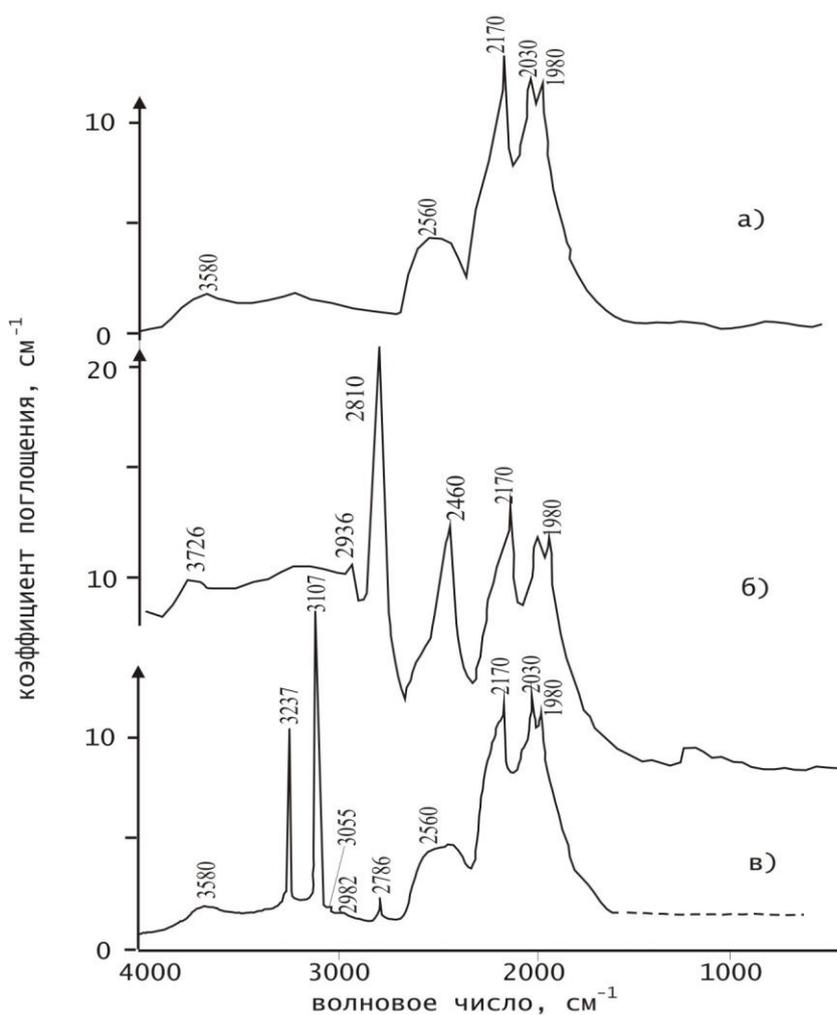


Рисунок 1.5. ИК-спектры алмаза типов IIa (а), IIb (б) и алмаза с высоким содержанием водородных центров (в)

«Безазотные» алмазы спектрального типа IIb содержат в кристаллической решетке атомы бора, изоморфно замещающие углерод. Примесь бора придает кристаллам характерную голубую окраску и полупроводниковые свойства. В двухфононном диапазоне ИК-спектры

таких кристаллов обнаруживают дополнительные линии 2460, 2810, 2936 см^{-1} , главная из которых около 2810 см^{-1} (рисунок 1.5,б). Алмазы, содержащие бор, очень редки в природе и были встречены только в южноафриканской трубке Премьер.

Из других дефектов, проявляющихся главным образом в двухфононной части ИК-спектра, следует отметить водородные центры. Зачастую они наблюдаются в кристаллах, содержащих значительные количества структурного азота, но могут быть встречены самостоятельно в алмазах типа Па. Характерный ИК-спектр кристалла с высоким содержанием водородных центров приведен на рисунке 1.5,в. Главный максимум системы «водородных» линий 3107 см^{-1} , который используется для оценки содержания данной примеси, всегда сопровождается пиком 1405 см^{-1} в однофононном диапазоне.

В отличие от алмазов типов Па и Пб, кристаллы, содержащие структурную примесь азота в различных формах, обнаруживают поглощение в однофононной области спектра, проявляющееся в виде систем характеристических линий и их комбинаций. На рисунках 1.6 и 1.7 приведены ИК-спектры алмазов «чистых» типов Пб, IaA, IaB.

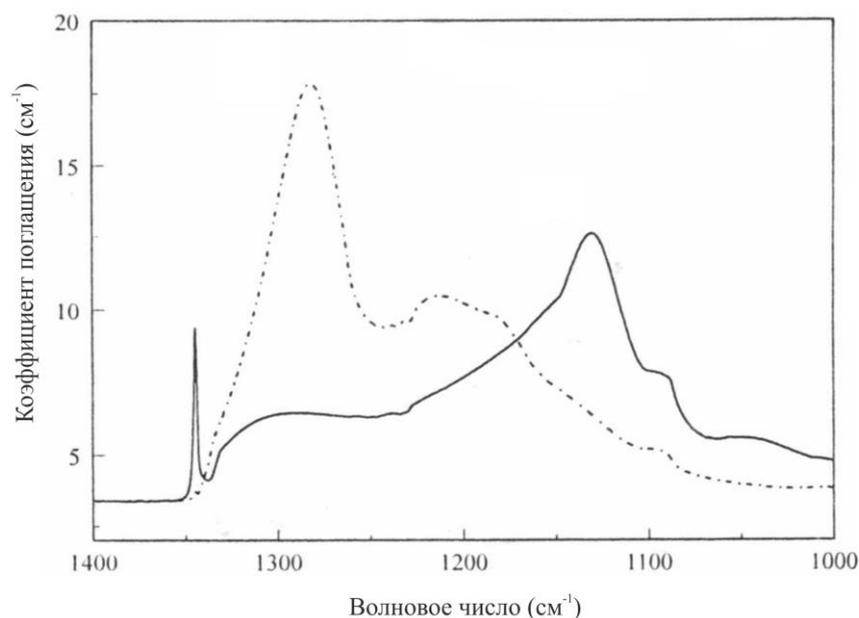


Рисунок 1.6. Характерные ИК-спектры азотсодержащих кристаллов алмаза типов IaA (пунктир) и Ib (сплошная линия) [Бокий и др., 1986]

Следует отметить, что в природных алмазах В-центры (линии 1010, 1100, 1175, 1332 см^{-1}) всегда сопровождаются «плейтлетс» (линии 1365 см^{-1} и 1430 см^{-1}). Однако последние представляют собой самостоятельные дефекты, которые в отличие от В-центров разрушаются при высокотемпературной обработке кристаллов (рисунок 1.7).

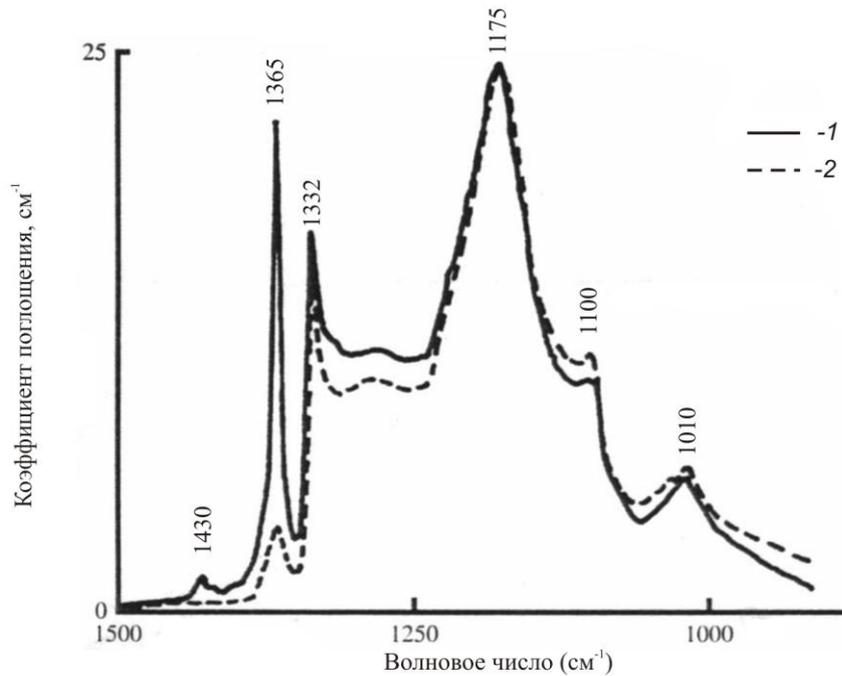


Рисунок 1.7. Характерные ИК-спектры алмаза типа IaB, содержащего азотные В-центры и плейтлетс до (1) и после (2) отжига по [Ewans e.a., 1995]

С учетом ИК-спектров алмазов «чистых» типов можно идентифицировать азотные центры в исследуемых образцах, а также по интенсивности соответствующих полос поглощения оценивать содержание различных дефектов в кристалле. Реальные кристаллы в большинстве случаев содержат одновременно несколько структурных дефектов, спектры которых перекрываются. В связи с этим для определения концентраций азота в различных формах необходимо предварительное разложение ИК-спектров алмаза. Более подробно методика интерпретации ИК-спектров алмаза изложена ниже в главе 2.

1.4.2. Азотные центры и их характеристика

В большинстве алмазов из кимберлитов, доминирует азот в А-форме. Максимальные значения концентраций этой примеси составляют 3000 at.ppm. А-центры представляют собой пару смежных, замещающих углерод атомов азота (рис. 1.4) [Соболев, Лисойван, 1972; Davies, 1976]. Они проявляются в ИК-спектрах алмазов в виде системы линий 480, 1100, 1212 cm^{-1} и 1282 cm^{-1} (главный максимум). Кроме того, эти центры фиксируются в спектрах УФ-поглощения алмазов (линии 330,2 и 315,6 нм), а также в видимой области спектра.

Если весь структурный азот в кристалле представлен лишь А-центрами, то концентрация азота прямо пропорциональна коэффициенту поглощения максимума 1282 cm^{-1} [Boyd, Kiflawi, Woods, 1994].

Азотные В- центры также широко распространены среди природных алмазов из кимберлитов. Однако они не характерны для алмазов из метаморфических и импактных пород. В-центры представляют собой тетраэдрически сгруппированные вокруг вакансии четыре атома азота (рисунок 1.4). Эти центры регистрируются в спектрах люминесценции и поглощения в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях [Bursill, Glaisher, 1986]. В ИК-спектрах они проявляются системой взаимосвязанных линий 1010, 1100, 1330 см^{-1} и главным максимумом 1175 см^{-1} [Соболев, Лисойван, 1972]. Среди природных алмазов нередко встречаются разновидности кристаллов, в которых весь структурный азот представлен В-центрами. В алмазах с индивидуальной системой линий В-центров концентрация азота вычисляется по методике, предложенной в работе [Boyd, Kiflawi, Woods, 1995]. По мнению некоторых зарубежных исследователей, пик поглощения около 1330 см^{-1} ($\sim 1324 \text{ см}^{-1}$) в ИК-спектре алмаза обусловлен самостоятельным D-дефектом, природа которого не выяснена [Clark, Davey, 1984; Woods, 1986]. D-дефект проявляется всего одной линией малой интенсивности и встречается лишь в алмазах содержащих значимые количества азота в В-форме. Не обсуждая правомерность выделения D-системы в качестве самостоятельной, отметим, что вклад D-системы в суммарный спектр алмаза настолько мал, что им можно пренебречь при количественной интерпретации ИК-спектра.

N-центры - одиночные замещающие углерод атомы азота (рисунок 1.4), являются основной формой вхождения структурного азота в алмазы из метаморфических пород [Блинова, 1986, 1989; Сухорукова и др., 1986] и в алмазы, синтезированные в условиях высоких температур и статических давлений [Бокий и др., 1986]. В алмазах из кимберлитов их максимальная концентрация обычно на 2-3 порядка ниже по сравнению с содержанием азота в А-форме. Исключение составляют алмазы из кимберлитовых и лампроитовых тел, имеющие ярко-желтую и зеленовато-желтую окраску, в которых N- и А- центры представлены примерно в равной пропорции.

Максимальная концентрация азотных N-центров в алмазах из метаморфических пород достигает 2850-3500 at.ppm [Cartigny, De Corte, Shatsky, 2001]. N-центры парамагнитны, проявляются в спектрах поглощения в УФ- и видимой области, а также в ИК-спектрах в виде системы линий 1345, 1290, 1130 (главный максимум), 1100 см^{-1} [Соболев, 1978]. Концентрация N-центров в алмазах может быть определена как методом ЭПР, так и по интенсивности поглощения максимума 1130 см^{-1} в ИК-спектре. Согласно работе [Boyd, Kiflawi, Woods, 1994], концентрация азота в форме N прямопропорциональна коэффициенту поглощения максимума 1130 см^{-1} .

Среди производных азотных центров весьма характерными для природных кристаллов алмаза являются также азотсодержащие дефекты N3, которые интерпретируют как три

замещающих углерод атома азота в комбинации с вакансией. Этот дефект обуславливает соломенно-желтую окраску кристалла и голубое свечение в УФ-лучах. N3-центры «ответственны» за поглощение в ультрафиолетовой (415 нм), видимой областях спектра, а также активны в спектрах люминесценции [Соболев, 1978]. Их предельная концентрация в кристаллах на 2-3 порядка ниже, чем максимальное содержание в алмазах одиночного замещающего азота (N-центр), а также азотных дефектов в агрегированной форме А- или В-центров.

Парамагнитные N3-центры, сформированы двумя атомами азота и вакансией [Davies, 1976]. Эти дефекты были выявлены в природных пластически деформированных азотсодержащих кристаллах алмаза и являются, по мнению Е.В. Соболева [Соболев, 1978], производными А-дефектов. С присутствием N3-центров связана зеленоватая окраска алмаза и желтая фотолюминесценция [Бокий и др., 1986]. Известны также дефекты N4, включающие четыре изоморфно замещающие углерод атома азота в сочетании с двумя вакансиями, рассматривающиеся [Соболев, 1978; Mainwood, 1993], как производные от В-центров.

S1-центры являются производными N-центров и обуславливают желтую фотолюминесценцию. Природа этого дефекта, представляющего собой комбинацию одиночного азота с вакансией –NV, установлена с помощью метода ЭПР [Соболев, 1978].

Представляют также интерес дефекты, содержащие никель в комбинации с двумя азотными атомами: 2N-Ni, являющиеся производными А-дефектов. Эти центры были выявлены в серо-голубых алмазах лампроитовой трубки Аргайл в Австралии [Yakubovsky, Adriaenssens, 2002].

Содержание структурной примеси азота в алмазах, фиксируемое электронно-оптическими методами, положено в основу физической классификации алмазов [Robertson, Fox, Martin, 1934]. Так, кристаллы с концентрацией этой примеси ≤ 20 at.ppm относятся к «безазотному» типу II алмаза, тогда как все остальные кристаллы классифицируются как алмазы спектрального типа I. В дальнейшем физическая классификация алмаза была детализирована. Безазотные кристаллы были подразделены на две группы IIa и IIb. В кристаллах последней группы присутствует структурная примесь бора.

1.4.3. Генетическая информативность азотных центров в кристаллах алмаза

Эксперименты по термической обработке природных алмазов в области их термодинамической стабильности при температурах свыше 1600°C и давлениях свыше 5,5 ГПа позволили выявить трансформации азотных центров $N \leftrightarrow A$ и $A \leftrightarrow B$. А-центры получены из N-центров при температуре отжига $\sim 1600^\circ\text{C}$ [Chrenko e.a., 1977]. Обратный переход $A \leftrightarrow N$

происходил при температуре свыше 1960 °С. Увеличение температуры отжига до 2200 °С привело к агрегации А-центров с образованием центров Н4, производных от В-дефектов [Allen, Ewans, 1981]. Эти данные хорошо согласуются с результатами термической обработки синтетических алмазов [Клюев и др., 1982], согласно которым при температуре отжига менее 1950° С в кристаллах доминируют одно-трехатомные азотные центры, при более высоких температурах – четырехатомные (В, Н4). Таким образом, экспериментальные данные по трансформациям азотных центров в кристаллах алмаза отчетливо показывают, что степень агрегации азота в алмазе возрастает с увеличением температуры отжига. Эта закономерность находится в соответствии с наблюдениями природных алмазов из различных месторождений. Так, согласно существующим представлениям, среди природных кристаллов алмаза одними из самых «низкотемпературных» являются микрокристаллы из метаморфических пород (например, месторождения Кумды-Коль). Именно они, в отличие от алмазов из кимберлитов и лампроитов, содержат преимущественно неагрегированный азот, или N-центры. В настоящее время систематически изучены минеральные включения в алмазах из кимберлитов и лампроитов большинства месторождений мира и оценены температуры кристаллизации этих включений, а на их основе приближенные температуры алмазообразования. Как известно, яркими примерами наиболее глубоких и высокотемпературных алмазов служат кристаллы из трубки Аргайл (Австралия) и трубок и россыпей района Жуина (Бразилия). Подавляющее большинство алмазов из названных месторождений содержат исключительно агрегированный азот в В-форме ($N_B > 90\%$). Отметим, что основная масса кристаллов алмаза из кимберлитов и лампроитов характеризуется сочетанием В- и А-азотных центров при преобладании последних и, одновременно, ничтожной долей N-центров ($\ll 1\%$ от общего содержания азота).

Изложенное выше указывает на возможность использования данных о распределении азотных центров в кристалле алмаза для геотермометрии. Попытки количественной оценки температуры по общему содержанию азота и степени его агрегации приведены в работах [Ewans, Harris, 1986; Taylor e.a., 1990, 1996]. В качестве моделей трансформаций азотных центров были взяты реакции по схеме:



Кинетика превращений азотных центров в работах [Ewans, Harris, 1986; Taylor e.a., 1990; Taylor e.a., 1996] описывается с помощью константы реакции (K_2) второго порядка. Например, для превращений $N+N \leftrightarrow A$ можно записать:

$$\ln(K_2) = \ln [(N_0/N_t - 1) / (N_0 - t)] \quad (15)$$

где N_0 и N_t – исходная и конечная концентрация азота в N-форме, t – продолжительность отжига в секундах. В данном случае $N_0 = N_{tot}$, т.к. изначально весь азот присутствовал в одной

форме – N. а $N_t = N$ – измеренной концентрации одиночного азота в кристалле. По уравнению Аррениуса после логарифмирования:

$$\ln(K_2) = \ln A - E_a / RT \quad (16)$$

где T – температура реакции в °К, $R \approx 8,31$ Дж/моль – универсальная газовая постоянная, $\ln A$ – постоянная реакции и E_a – энергия активации определяются экспериментально из графика линейной зависимости $\ln(K_2)$ от температуры ($1/T$).

Для его построения берутся данные экспериментов по отжигу синтетических и природных кристаллов алмаза. Зная постоянную $\ln A$, а также энергию активации, можно рассчитать константу скорости реакции при любой температуре. Расчеты кинетики трансформаций $N \rightarrow A$ проведены на основе экспериментов по отжигу нескольких десятков кристаллов алмаза (преимущественно синтетических) [Taylor e.a., 1990; Taylor e.a., 1996]. В работе [Taylor e.a., 1996] предложены графики зависимости $\%N_A$ в алмазах смешанного типа Ib-IaA от времени термического воздействия при фиксированных значениях температуры и содержания структурно связанного азота (рисунок 1.8). Из графика рисунка следует, что в кристалле, с концентрацией структурного азота 1000 at.ppm и, в том числе 80% в форме N_A , при 950°C превращение $N \rightarrow A$ происходит за $7 \cdot 10^6$ лет, при 1150°C за $2,1 \cdot 10^3$ лет, при 1350°C за 5 лет, при 1550°C за 0,044 года (пол-месяца) соответственно. Таким образом, главным фактором, влияющим на процесс агрегации азота, является температура. Повышение температуры на 600°C равноценно сокращению продолжительности отжига на 8 порядков.

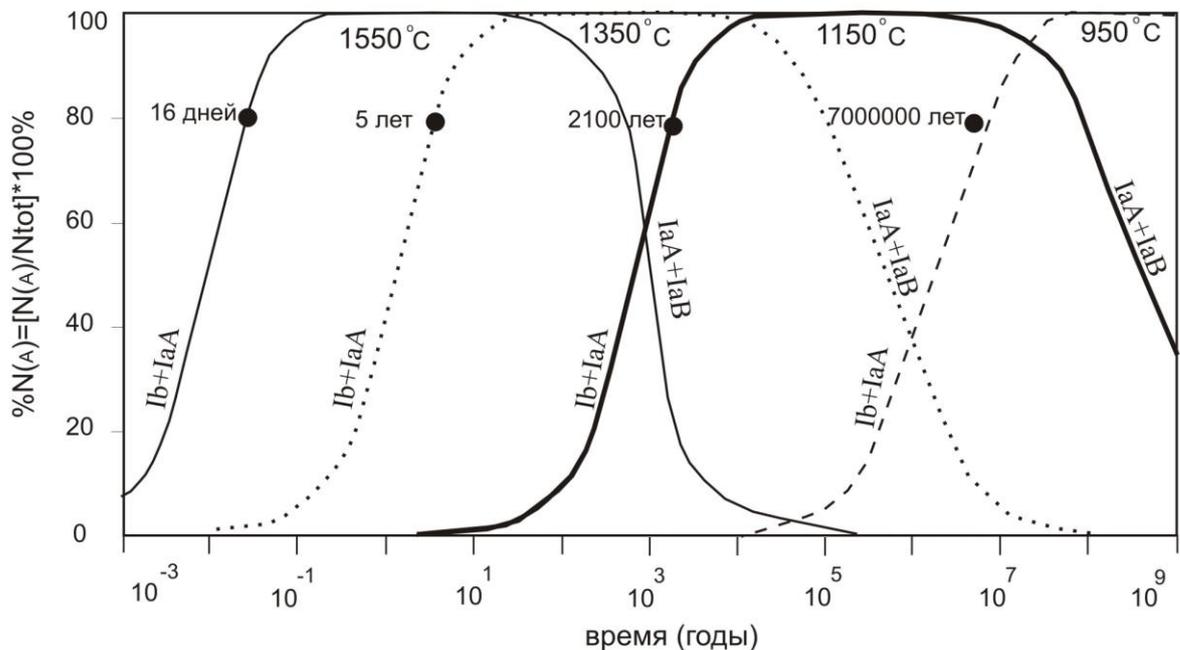


Рисунок 1.8. Зависимость между $\%N(A)$ в кристалле с $N_{tot} = 1000$ at.ppm от времени и температуры [Taylor, Canil, Milledge, 1996]

Применительно к кристаллам алмаза из кимберлитов и лампроитов была также описана кинетика превращений $A \leftrightarrow B$ [Ewans, Harris, 1986; Taylor e.a., 1990]. Эти расчеты основывались на данных экспериментов по отжигу ($T > 2200^\circ\text{C}$), в ходе которых в кристаллах осуществлялось превращение А-центров в В-центры. В природных условиях, судя по составам минеральных включений в алмазах, температура трансформаций $A \leftrightarrow B$ существенно ниже, а их продолжительность значительно больше. Например, для реакции превращения А-центров в В-центры в алмазах из трубок Аргайл и Финш температура и время определялись по минералам-узнакам и составили $1000\text{-}1300^\circ\text{C}$ и $1\text{-}3$ млрд.лет соответственно. Энергия активации этой реакции была оценена величинами $6,88\text{ eV}$ [Ewans, Harris, 1986] и $7,03\text{ eV}$ [Taylor e.a., 1990]. Вычисленное значение энергии активации было использовано В.Р.Тэйлором для построения диаграммы зависимости параметров распределения азота в кристаллах алмаза от температуры при фиксированном времени трансформаций (рисунок 1.9) [Taylor e.a., 1990; Taylor, Milledge, 1995]. Эта диаграмма имеет большую популярность и используется многими исследователями для представления данных по распределению азота в кристаллах алмаза разных месторождений. Диаграмма на качественном уровне отражает взаимосвязь между концентрацией трансформированного в ходе реакции азота, температурой и продолжительностью процесса.

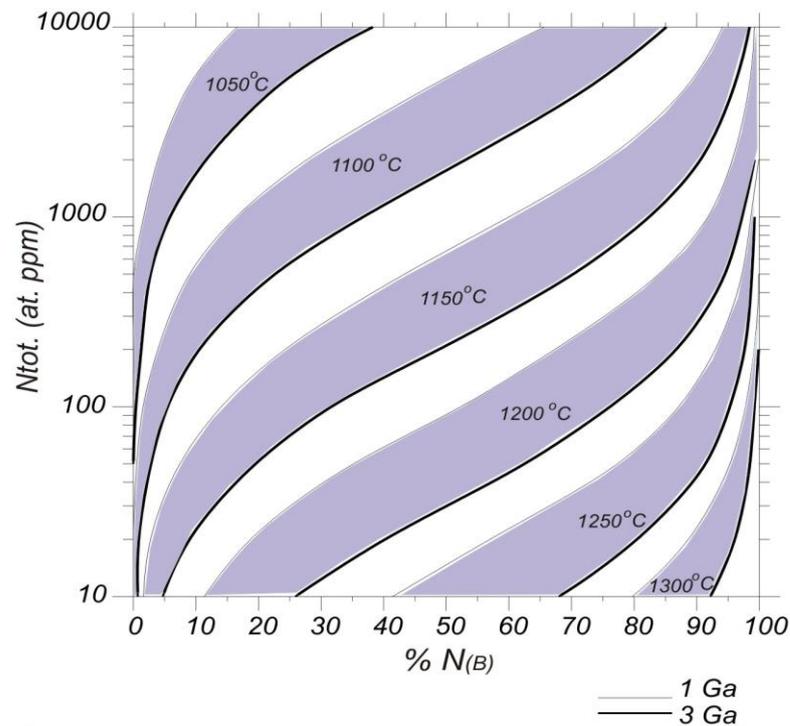


Рисунок 1.9. Соотношение содержания структурно связанного азота $-N_{\text{tot}}$ и степени его агрегации $-\%N(B)$ в зависимости от температуры и «условного возраста» алмаза 1 и 3 млрд. лет по работе [Taylor, Milledge, 1995]

Особо следует подчеркнуть, что диаграммы (рисунки 1.8 и 1.9), несмотря на всю свою наглядность и возможность сопоставлять между собой различные группы кристаллов алмаза, не позволяют количественно оценивать температуру и время (длительность) процесса алмазообразования. Это обусловлено целым рядом причин.

Прежде всего, в работе [Taylor e.a., 1996] показано, что в синтетических кристаллах в пирамидах роста октаэдра агрегация происходит значительно быстрее, чем в пирамидах роста куба. В результате этого величины энергии активации, вычисленные для одного и того же кристалла при постоянной температуре в секторах роста $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ существенно отличаются друг от друга и составляют $6,0 \pm 0,2$ eV и $4,4 \pm 0,3$ eV. Такое отличие приводит к большим погрешностям при оценке температуры трансформации азотных центров. Эти данные свидетельствуют о том, что температура и продолжительность отжига – не единственные факторы, влияющие на трансформации азота в кристаллах алмаза. Как показано в работе [Пальянов и др., 1997], доля агрегированного азота в А-форме зависит от скорости роста кристалла. При постоянной температуре медленно растущие синтетические кристаллы содержат преимущественно агрегированный азот (А-центры), а быстро растущие – в основном одиночные замещающие углерод атом азота – N-центры. В данном случае степень агрегации азота в алмазе определяется кинетическим фактором – соотношением скоростей роста и скорости агрегации азота на поверхности растущего кристалла. Сходный кинетический эффект выявлен нами в природных алмазах с волокнистым строением [Kaminsky, Khachatryan, 2004].

Другим фактором, влияющим на скорость превращений азотных центров в алмазе, является наличие вакансий в его кристаллической решетке. Так, при предварительном облучении алмазов электронами скорость превращений $N \leftrightarrow A$ в кристаллах значительно возрастает [Coolins, 1978].

По мнению авторов работы [Бокий и др., 1986], результаты экспериментов по высокотемпературным трансформациям азотных центров в алмазах не соответствуют второму порядку реакции, и могут быть более точно описаны с помощью уравнения кинетики распада пересыщенных твердых растворов [Фистуль, 1977].

Все отмеченное выше относительно количественного описания кинетики превращений $N \leftrightarrow A$ относится и к превращениям $A \leftrightarrow B$. Во втором случае ситуация еще более сложная. Во-первых, определение энергии активации и построение диаграммы, представленной на рисунке 1.9, делается на основе параметров алмаза, вычисленных по его минералам-узникам. Если эти включения протогенетические, параметры алмазообразования могут быть иными. Во-вторых, не известна основная форма первоначального вхождения азота в решетку алмазов типов IaA-IaB. Не ясна собственно и модель превращений: образуются ли B-центры из A-центров, либо из N-центров, либо из каких-то других азотных центров – промежуточных продуктов реакции.

Согласно господствующей отжиговой концепции, в кристалл первоначально встраиваются одиночные азотные атомы (N-центры), превращающиеся в дальнейшем в течение длительного времени в А-центры, которые в свою очередь объединяются, образуя В-центры.

Альтернативную точку зрения высказывали российские ученые Е.В. Соболев, Г.Б. Бокий с соавторами, Ю.Н. Пальянов с соавторами.

Е.В. Соболев обосновывал первоначальное вхождение азота в алмаз в форме молекулы N_2 , с образованием А-центров [Соболев, 1978]. Согласно точке зрения Г.Б. Бокия с соавторами (1986), а также Ю.Н.Пальянова с соавторами (1997), условия агрегации азота в алмазе соответствуют условиям роста кристалла. Иначе говоря, в каждый момент времени атомы азота встраиваются в узлы кристаллической решетки на растущей грани алмаза в той конфигурации (одиночные атомы, пары, тетраэдры) и в той пропорции различных конфигураций, которые энергетически выгодны при данных P-T условиях и содержании азота в среде. Подтверждением всех этих взглядов служат экспериментальные данные А.А.Ширяева с соавторами (2005). В алмазах, синтезированных в карбонатной среде при T 1600°C и давлении 7 ГПа в очень непродолжительном эксперименте (2-3 минуты) были обнаружены N- и А-центры в соизмеримых концентрациях (~480 и ~ 320 at. ppm соответственно). Столь значительное количество агрегированного азота в А-форме не могло образоваться практически «мгновенно» за счет диффузии одиночных атомов азота в твердом кристалле. В связи с этим авторы работы [Ширяев и др., 2005] предполагают, что азот встраивался в алмаз в виде пары атомов. При этом не следует забывать, что в синтезированных кристаллах алмаза центры А и N сосуществуют. Следовательно, надо принять предположение о вхождении азота в алмаз одновременно и в форме А, и в форме N.

Вопрос о механизме и последовательности образования разнообразных азотных центров в алмазе по существу сводится к вопросу, являются ли азотные центры сингенетичными алмазу, либо их концентрации определяются условиями посткристаллизационного отжига. От этого зависит интерпретация температур, оцененных по распределению азота в кристаллах, идет ли речь о температуре их роста, или о температуре посткристаллизационного отжига.

Вопрос этот до настоящего времени остается открытым. Вместе с тем, наблюдаемые нами особенности распределения азота в объеме кристаллов алмаза с различным типом внутреннего строения [Kaminsky, Khachatryan, 2004] согласуются с представлениями о ростовой природе азотных центров и не объяснимы с позиций отжиговой концепции.

Кратко остановимся на этих особенностях.

1. Длительный посткристаллизационный отжиг должен был бы привести к диффузии азота и его однородному распределению внутри кристалла алмаза. Однако из 50-ти кристаллов

с разным внутренним строением около половины характеризовались резко неравномерным (контрастно зональным) распределением структурной примеси азота (N_{tot}).

2. Даже если диффузия азота в кристалле была ограничена отдельными зонами его роста, имеющими поверхности раздела, температуры, оцененные в разных зонах кристалла, должны быть одинаковыми и соответствовать температуре посткристаллизационного отжига. В крайнем случае, если допустить, что ядро кристалла «древнее» оболочки на 1-2 млрд. лет, измеренные значения температуры [Taylor e.a., 1995] в ядре должны быть несколько выше, чем соответственно в оболочке. Однако для кристаллов с волокнистым внутренним строением (кубы, тетрагексаэдрониды) наблюдается противоположная тенденция, когда измеренная температура для внешней зоны на 40-85 °C выше, чем в ядре [Kaminsky, Khachatryan, 2004]. Это наиболее вероятно связано с кинетическими факторами [Пальянов и др., 1997; Kaminsky, Khachatryan, 2004].

Таким образом,

1. Соотношения концентраций общего азота и его агрегированной формы в алмазах отражают температуру алмазообразования и могут использоваться для ее полуколичественной оценки при сравнительной характеристике отдельных кристаллов и их групп. В то же время необходимы дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования трансформаций азотных центров в алмазе для количественной оценки условий природного алмазообразования в глубинах Земли.

2. Температура, оцененная по распределению азотных центров в кристалле, в большинстве случаев отражает температуру его роста. Лишь в однородных кристаллах (одинаковое распределение N_{tot} и значений температуры), можно допустить, что измеренные значения соответствуют температуре посткристаллизационного отжига.

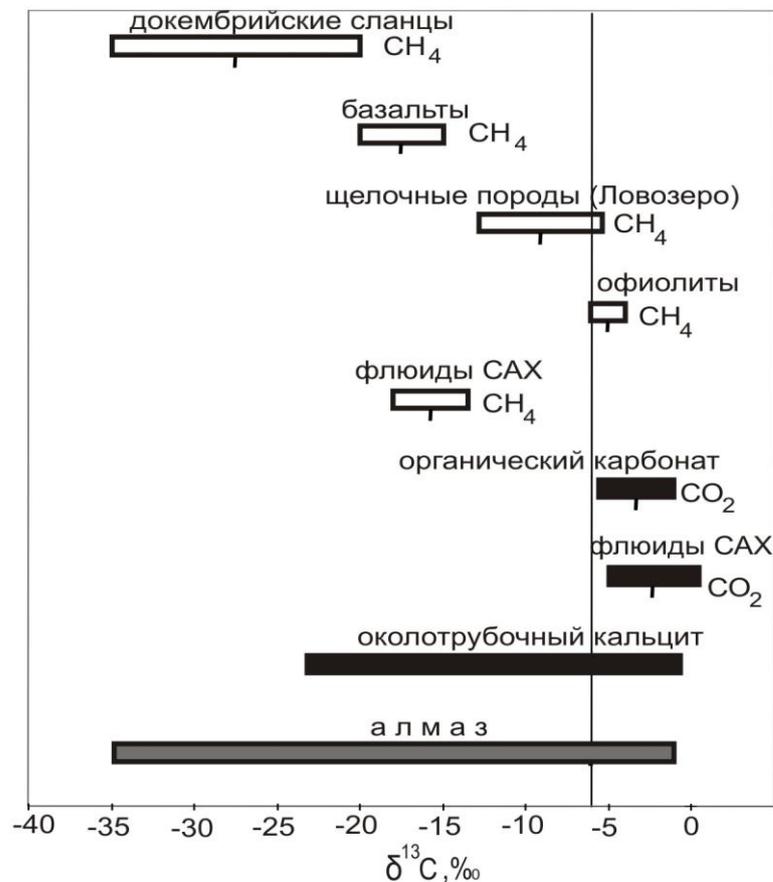
1.5. Изотопный состав углерода и иных элементов в алмазе

Изотопный состав является одной из фундаментальных характеристик вещества, традиционно используемых для выяснения его генезиса и первичных источников. Для алмаза наиболее информативным в этом плане является изотопный состав углерода. Дополнительную информацию дают изотопный состав азота (главная структурная примесь в алмазе), водорода, благородных газов, а также серы и кислорода, содержащихся в сульфидных и силикатных минералах-узниках алмаза.

Углерод Земли представлен стабильными изотопами ^{12}C и ^{13}C . Соотношение их концентраций в природном веществе может характеризовать источник углерода. В качестве международного стандарта принято соотношение изотопов углерода в кальците раковины

Belemnitella Americana. В настоящее время изотопный состав углерода алмаза измеряют величиной $\delta^{13}\text{C}$ - отношением $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, а точнее относительной величиной отклонения в промилле (‰) $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в конкретном веществе от $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ стандарта (0,0112372). Отрицательные значения $\delta^{13}\text{C}$ указывают на обогащенность вещества по отношению к стандарту легким изотопом углерода, а положительные – соответственно тяжелым.

Изотопия углерода рассмотрена в монографии Э.М. Галимова (1968). В ней обобщены определения изотопного состава углерода разнообразных проб атмосферы, океанической воды и осадков, а также осадочных и магматических пород земной коры и вулканических газов. Усредненные результаты этих определений, дополненные данными работ [Игнатов, Ильин, Штейн, 1998; Леин, 2000], приведены на рисунке 1.10.



САХ – срединно Атлантические хребты

Рисунок 1.10. Изотопный состав углерода CH_4 и CO_2 различного генезиса по данным работ [Галимов, 1968; Игнатов и др., 1998; Леин, 2000]

Из рисунка видно, что углерод углеводородных веществ биогенного происхождения, а также горючих ископаемых является изотопно легкими: $\delta^{13}\text{C}$ от -30 до -14 ‰. Вещества с окисленной формой углерода (CO , CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-}), содержащиеся в атмосфере, мировом океане и осадочных породах земной коры, напротив, обогащены изотопно-тяжелым углеродом

от +1,5 до -7%. Среди приведенных в таблице данных особое место занимают изотопный состав углерода магматических газов (CO_2 и CH_4), а также CH_4 , выделенного из закрытых пор в щелочных породах. Все эти вещества имеют «утяжеленный» состав углерода с $\delta^{13}\text{C}$ от - 5,3 до - 12,8%. Сходство этих величин с соответствующими параметрами такого глубинного минерала как алмаз, послужило основанием для предположения о существовании глубинного (мантийного) углерода Земли, характеризующегося относительно тяжелым изотопным составом со средним значением $\delta^{13}\text{C} \sim -5,5\%$. На раннем этапе исследований изотопного состава углерода были получены первые десятки определений, не имеющие больших отклонений от величины порядка -5,5 ‰ [Виноградов и др., 1965; Галимов, 1968]. Это значение было принято как характеризующее изотопный состав мантийного углерода.

Систематическое изучение изотопии углерода алмазов с различными свойствами (окраской, формой кристаллов, содержанием изоморфной примеси азота, составом минералов-узников) началось с работ Э. М.Галимова и его соавторов [Галимов и др., 1978; Галимов, 1984; Геология и генезис алмазных месторождений, 1989] в 70-х годах прошлого столетия. На статистически представительном материале (главным образом по алмазам месторождений Якутии и Урала) впервые было показано, что изотопный состав углерода алмаза взаимосвязан с его минералогическими характеристиками и, одновременно, демонстрирует различие алмазов из разных кимберлитовых трубок и россыпей. В работе [Геология и генезис алмазных месторождений, 1989] подчеркивается корреляция между изотопным составом углерода алмаза и типом содержащихся в нем минеральных включений, относящихся к ультраосновной или эклогитовой ассоциации. По данным Э.М.Галимова и Ф.В.Каминского (1989), алмазы с включениями ультраосновной ассоциации из разных месторождений мира характеризуются $\delta^{13}\text{C}$ от -1 до -11‰, «укладывающимися» в диапазон «мантийных» значений. В отличие от них для алмазов с включениями эклогитовой ассоциации величина $\delta^{13}\text{C}$ варьирует от +2 до -35‰. При этом большинство кристаллов (~65% от общего количества) составляют индивиды с $\delta^{13}\text{C} -6 \pm 2$ ‰. Алмазы с аномально изотопно-легким составом углерода, характеризующиеся $\delta^{13}\text{C}$ от -35 до -11‰, относящиеся преимущественно к эклогитовой ассоциации, нередко характеризуются кубической или округлой формой, а также наличием желтой или серой окраски.

К настоящему времени выполнено несколько тысяч определений изотопного состава углерода алмаза, причем многие исследователи: П.Динс (1984-1997), Ф.В.Каминский (1997-2009), П.Картины (1998-2003), Т.Штахель (1997-2003) с их соавторами и другие целенаправленно изучили углерод алмазов с минералами-узниками определенного состава. В этих работах были основно подтверждены результаты исследований Э.М.Галимова и Ф.В.Каминского (1989). Кроме того, было дополнительно обнаружено большое количество кристаллов с аномально легким изотопным составом углерода. Это позволило уточнить общую

картину распределения алмазов по содержанию в них изотопов углерода. В некоторых трубках, например, Отрицательная (Якутия), Орапа (Ботсвана), доля изотопно-легких кристаллов значительна и превышает 30%. По нашим данным, в трубке Коллиер-4 района Жуина (Бразилия) алмазы с $\delta^{13}\text{C}$ от -27 до -17‰ составляют примерно 35%, а среди алмазов, извлеченных из пластов кимберлитового состава в районе Гуаниамо (Венесуэла), доля изотопически легких кристаллов составляет около 90% [Kaminsky e.a., 2009; Kaminsky e.a., 2000]. Среди минералов-узников алмазов из этих пластов резко преобладают минералы эклогитовой ассоциации.

Подобная распространенность изотопно-легких алмазов позволила по-новому взглянуть на проблему источника углерода алмаза. Как отмечает Э.М.Галимов (1984), наличие изотопно-легких кристаллов с $\delta^{13}\text{C} < -10\text{‰}$ не объяснимо с позиций изотопного фракционирования мантийного углерода в закрытой системе. По оценкам Э.М.Галимова, максимальная расчетная величина изотопного фракционирования углерода при температуре выше 1000°C в закрытой системе $\text{CO}_2 - \text{C}_{\text{алмаз}} - \text{C}_{\text{графит}} - \text{CH}_4$ при любой ее химической эволюции составляет от 5 до 6‰. В экспериментах по синтезу алмаза ($T \geq 1400^\circ\text{C}$, $P \geq 5,5$ ГПа) величина изотопного фракционирования углерода зависит от состава среды [Реутский и др., 2015]. При этом в системе металл-углерод происходит «утяжеление» углерода алмаза на 4,5‰ по сравнению с раствором углерода в расплаве металлов, а в карбонатной среде, соответственно, «облегчение» на 2,6‰ по сравнению с углеродом карбонатного флюида.

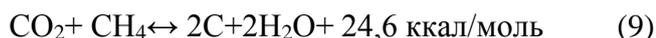
Для объяснения существования алмазов с аномально легкими значениями изотопного состава углерода Э.М. Галимов выдвигает три причины:

- 1 - наличие особого механизма фракционирования углерода в процессе алмазообразования;
- 2 - существование в мантии не одной, а двух (или более) концентрированных форм углерода – изотопно-легкой и изотопно-тяжелой;
- 3 - привнос в среду алмазообразования в результате субдукции изотопно-легкого органического углерода, содержащегося в земной коре.

На участие биогенного материала в процессе алмазообразования указывали В.В.Ковальский с соавторами (1972), В.С. и Н.В.Соболевы (1980), Ф.В. Каминский и Н.В. Соболев (1985). Наиболее детально геохимические и геодинамические аспекты этой концепции разработаны О.Г. Сорохтиным с соавторами (1981, 1987, 2004). Она базируется на том, что алмаз в мантии Земли образуется за счет субдуцированного вместе с океанической корой экзогенного углерода при реакции оксида и диоксида углерода с углеводородами. Источниками экзогенного углерода в мантии являются карбонаты, органическое вещество и абиогенный метан морских отложений, затянутые на большие глубины совместно с ультраосновными и основными породами

раннепротерозойской океанической коры. Под действием мантийных температур и давлений карбонаты разлагаются с выделением изотопно-тяжелых CO и CO₂ с положительными значениями δ¹³C, а органическое вещество – соответственно с образованием изотопно-легких (δ¹³C до –45 ‰) предельных углеводородов - CH₄ и его гомологов.

Образования алмаза в мантии с участием биогенного и абиогенного метана, по мнению О.Г. Сорохтина с соавторами (2004), осуществляется за счет экзотермических реакций, основными из которых являются:



Именно смешением изотопно-тяжелых и изотопно-легких форм углерода в процессе мантийного алмазообразования объясняется все многообразие вариаций изотопного состава углерода алмаза.

Концепция субдукции на большие глубины толщ земной коры с разными формами углерода в настоящее время имеет многочисленных сторонников в России и за рубежом. Вместе с тем имеются разные модели, развивающие эту концепцию. Не разбирая здесь особенности этих моделей, следует отметить, что многие трудно объяснимые свойства алмазов и разные черты их геологии могут быть вписаны в процессы, сопровождающие субдукцию. Например, глубинные алмазоносные породы - эклогиты и перидотиты, являются продуктом метаморфизма базитов и гипербазитов океанической коры. Как было показано выше, среди алмазов эклогитовой ассоциации, в значительных количествах присутствуют изотопно-легкие индивиды, тогда как алмазы ультраосновной ассоциации – преимущественно изотопно-тяжелые (δ¹³C от –2 до –8 ‰). Это объясняется тем, что в базитах океанической коры, послужившей исходной эклогитовой средой алмазообразования, присутствовали осадки, содержащие карбонаты и органическое вещество. Ультрабазиты океанической коры содержали преимущественно хемогенные карбонаты и метан, характеризующиеся более узким диапазоном вариаций и относительно тяжелым по сравнению с органикой изотопным составом углерода.

Как отмечалось выше, аномально изотопно-легкие кристаллы преимущественно распространены среди алмазов с включениями эклогитовой ассоциации. При этом последние делятся на две группы: первая - с обычным «мантийным» составом углерода, а вторая с изотопно-легким δ¹³C < -11‰. Интересно, что наличие двух групп алмаза эклогитовой ассоциации, различающихся по относительному содержанию тяжелого изотопа углерода, нередко отмечается даже в одной и той же трубке. Например, по данным работы [Harris, Spear, 1986], в трубке Робертс Виктор обнаружены две популяции алмаза с включениями эклогитовой ассоциации. Наиболее распространена популяция с «мантийным» изотопным составом углерода. Она характеризуется умеренным содержанием структурной примеси азота в

кристаллах 200-400 at.ppm. По распределению изотопов углерода и структурной примеси азота алмазы этой популяции близки к алмазам с включениями ультраосновной ассоциации из этой же трубки. Другая популяция представлена изотопно - легкими индивидами с $\delta^{13}\text{C}$ от -20 до -30% , которые относятся к «безазотному» спектральному типу Па. Эти данные указывают на различия источников углерода алмаза в эклогитовом алмазоносном субстрате. В одном из них, очевидно, в избытке присутствовали углеводороды органического происхождения.

Вариации изотопного состава углерода прослеживаются иногда внутри отдельно взятого зонального кристалла [Скузоватов и др., 2011, 2012], в котором имеется смена механизма роста (куб-октаэдр, кубооктаэдр-октаэдр). При этом центральные части кристаллов, как правило, обогащены легким изотопом углерода по сравнению с периферическими зонами. В большинстве случаев диапазон вариаций $\delta^{13}\text{C}$ не превышает 7%. Дискретность изотопного состава углерода в алмазах с включениями эклогитовой ассоциации, а также внутри отдельных кристаллов алмаза О.Г. Сорохтиным и его соавторами не рассматривалась (2004). Однако она так же легко объяснима на основе концепции смешения при алмазообразовании двух форм углерода земной коры. Генетическая интерпретация этой и других особенностей распределения изотопов углерода в алмазах будет рассмотрена в главе 3. В объеме одного кристалла встречаются и более значительные вариации величины $\delta^{13}\text{C}$ между центральной и периферической зонами, составляющие порядка 10% [Зедгенизов, 2011]. Такие вариации, по мнению ряда исследователей [Соболев, Соболев, 1980; Каминский, Н.Соболев, 1985; Kirkley e.a., 1991; Schulze e.a., 2004], могут отражать изменение роли корового (субдуцированного) или мантийного источника углерода в процессе роста алмаза. То есть в отличие от концепции О.Г. Сорохтина с соавторами (2004), изменение изотопного состава алмаза трактуется не как смешение двух разных коровых источников (например, карбонатов и биомассы), а как смешение одного корового и одного мантийного.

Следует отметить, что в редких случаях изотопно-легкие алмазы встречаются и среди индивидов с включениями ультраосновной ассоциации [Тэйлор и др., 2005]. Это, по мнению Л.А.Тейлора с соавторами (2005), указывает на то, что одним из источников алмаза, который традиционно считают мантийным минералом, является биогенный углерод.

Изотопный состав азота и иных химических элементов. Дополнительная генетическая информация может быть получена при анализе изотопного состава других химических элементов, содержащихся в алмазе в виде структурных и фазовых примесей – газовых и твердых включений. Большинство этих примесей относят к сингенетическим или протогенетическим.

Помимо углерода исследуется также изотопный состав входящего в алмаз азота, представленный изотопами ^{14}N и ^{15}N [Boyd, Matthey, Pillinger e.a. 1987; Boyd, Pillinger, 1994;

Cartigny, Harris, Javoy, 1998; Лаврова и др., 1999; Буланова и др., 2004; Cartigny e.a., 2004]. Изотопный состав азота в алмазе менее изучен по сравнению с изотопами углерода. По данным Д.С. Шелкова [Буланова и др., 2004], в алмазах из трубок Якутии с включениями ультраосновной ассоциации $\delta^{15}\text{N}$ варьирует от -34 до +9,5 ‰, а в алмазах с включениями эклогитовой ассоциации – соответственно от -10,1 до +23 ‰. При этом установлено, что алмазы с включениями ультраосновной ассоциации, характеризующиеся значениями $\delta^{13}\text{C}$ от -7,7 до -3,6‰, обладающие изотопным составом азота $\delta^{15}\text{N}$ от -5,9 до +9,5 ‰, относятся к одной генетической группе. Алмазы с включениями эклогитовой ассоциации образуют две группы. Одна из них близка по изотопному составу углерода и азота, к алмазам ультраосновной ассоциации. Вторая характеризуется легким изотопным составом углерода и положительными значениями $\delta^{15}\text{N}$. По мнению авторов работы [Буланова и др., 2004], эта группа алмазов образовалась за счет углерода пород земной коры, субдуцированных до глубин верхней мантии. Исследование зонального распределения изотопов азота и углерода внутри отдельных кристаллов в ряде случаев обнаружило значительные неоднородности изотопного состава: от положительных значений $\delta^{15}\text{N}$ в центре до отрицательных на периферии. Авторы предполагают, что на стадии зарождения алмазов вероятно участие корового азота. В процессе дальнейшего роста кристалла роль корового азота уменьшается. Аналогичное заключение о последовательной смене роли корового и мантийного источника делается по вариациям изотопов углерода внутри кристаллов алмаза в работах [Соболев, Соболев, 1980; Kirkley e.a., 1991; Schulze e.a., 2004]. В алмазах из метаморфических пород месторождения Кумды-Коль $\delta^{15}\text{N}$ варьирует от +8,9 до +25 ‰ [Лаврова и др., 1999]. Это сближает кумдыкольские алмазы с алмазами из кимберлитов, имеющими включения эклогитовой ассоциации. При этом среднее значение $\delta^{15}\text{N}$ для кумдыкольских алмазов составляет +10,9 ‰, тогда как для алмазов из кимберлитовых трубок около -2,1 ‰. Таким образом, алмазы из метаморфических пород в целом существенно обогащены тяжелым изотопом азота по сравнению с алмазами кимберлитов. На фоне относительно легкого изотопного состава углерода алмазов из метаморфических пород, составляющего в среднем -17,2 ‰, можно заключить, что одним из основных источников углерода кумдыкольских алмазов были органические соединения земной коры. Этот вывод согласуется с данными Ю.А.Шуколюкова и А.М.Плешакова по изотопному составу гелия кумыкольских алмазов. Гелий, подобно азоту, обнаруживает утяжеление изотопного состава по мере облегчения изотопного состава углерода алмазов [Лаврова и др., 1999].

Подводя итог, можно заключить, что в целом в образовании алмазов среди метаморфических пород роль органического вещества была более значительна, чем в образовании алмазов кимберлитов и лампроитов.

Помимо изучения изотопного состава углерода, азота и гелия в алмазе, рядом исследователей анализировался также изотопный состав кислорода и серы в минералах-узниках алмаза. Эти данные также информативны в генетическом плане, но необходимо учитывать, что минералы-узники могут быть протогенетическими или эпигенетическими. В этих случаях источники вещества минеральных включений могут быть иными, по сравнению с источниками алмазного вещества.

В ряде трубок кимберлитов изотопный состав кислорода в минералах эклогитовой ассоциации, заключенных в алмазах, аналогичен составу кислорода в океанических базальтах [Schulze e.a., 2003]. Л.А.Тейлор с соавторами (2005), исследуя $\delta^{18}\text{O}$ гранатов перидотитовой ассоциации, включенных в алмазы, обнаружил, что вариации $\delta^{18}\text{O}$ в этих гранатах находится за пределами принятого “мантийного диапазона”. Это служит указанием на то, что упомянутые эклогиты и перидотиты относились к породам океанической коры, субдуцированной в мантию.

В работе К. Эддриджа с соавторами (1991) приведены данные по изотопным отношениям серы и свинца сульфидных включений в алмазе из кимберлитовых трубок Африки. Данные по изотопии свинца свидетельствуют о привносе в глубинные области мантии корового материала, имевшего возраст 1-2 млрд. лет.

Таким образом,

1. В результате массового изучения изотопного состава углерода алмазов, содержащих минеральные включения была выявлена большая группа аномально изотопно-легких индивидов, относящихся к эклогитовой ассоциации.

2. Данные изотопии углерода, азота алмаза, а также кислорода включенных в алмаз минералов свидетельствуют о наличии в среде кристаллизации алмаза корового вещества и его участия в процессе алмазообразования.

3. По мнению большинства исследователей, коровый углерод участвует в процессе алмазообразования совместно с углеродом мантии.

2. Распределение азотных центров в кристаллах алмаза из кимберлитов и лампроитов, типы алмазных популяций

Как показано в главе 1, распределение азотных центров в алмазе является одним из важнейших индикаторов его генезиса. Соотношение между долей азота в В- или А-форме к общему содержанию этой примеси в кристалле зависит от температуры алмазообразования и может быть использовано при сравнительной характеристике групп алмазов из различных месторождений. Обобщение и анализ данных по распределению азота в алмазах из разных месторождений земного шара дает материал для выявления общих закономерностей природного алмазообразования, а также обоснования тех типоморфных свойств алмаза, которые можно использовать при решении прогнозно-поисковых задач.

Систематизация кристаллов по распределению в них азота была начата автором в 2001 г. на основе собственных исследований коллекций алмаза из 32-х месторождений Сибири, Архангельской области, Канады и Южной Америки. Однако дальнейшее сопоставление этих данных с фактическим материалом по азоту в алмазе, имеющимся в зарубежной литературе, оказалось затруднительным из-за отсутствия единой методики оценки концентраций азотных центров. В связи с этим возникла необходимость разработки унифицированной взаимно согласованной методики.

2.1. Унифицированная методика определения концентраций азотных центров в алмазе

Как отмечено в предыдущей главе, основным и наиболее информативным методом при массовых исследованиях структурных дефектов в алмазе, практически «вытеснившим» другие электронно-оптические методы, является ИК-спектроскопия. Этот метод не требует специальной пробоподготовки и позволяет количественно оценивать концентрации азотных А-, В-, N-центров, структурных примесей водорода-, бора и плейтелетс. Время анализа с помощью ИК-Фурье спектрометра, оснащенного микроскопом, как правило, не превышает нескольких минут, что позволяет использовать ИК-спектроскопию для массовых исследований алмазов и их минералов-спутников [Khachatryan, Kaminsky, Anashkina, 2012; Хачатрян, Щербакова, Колесникова, 2011]. В последние годы, благодаря появлению ИК-Фурье спектрометров, совместимых с компьютером, появилась возможность автоматического получения спектров и их математической обработки с последующим занесением результатов в базу данных.

В конце прошлого столетия наметился значительный прогресс в изучении оптически активных центров в алмазе. В работах [Boyd, Kiflawi, Woods, 1994, 1995] были уточнены аналитические зависимости, предназначенные для расчета концентраций азота в алмазах «чистых»

типов Ib, IaA и IaB. Утвердились новые представления о природе и строении В-дефектов [Bursill, Glaisher, 1985] и плейтлетс (центр B2) [Woods, 1986; Evans, Kiflawi, Luyten, Van Tendeloo, 1995]. Однако все эти данные в свое время не нашли отражения в большинстве отечественных публикаций, что привело к несопоставимости результатов, полученных разными авторами. В связи с этим возникла необходимость согласования разных методик определения концентраций азота в алмазе и выбор единого оптимального способа расчета содержания азотных центров.

В основе определения концентраций азота в алмазах «чистых» типов Ib, IaA и IaB лежит линейная зависимость содержания примеси от коэффициента поглощения соответствующих спектральных максимумов.

Согласно уточненным данным [Boyd, Kiflawi, Woods, 1994, 1995], эти уравнения имеют вид:

$$N_A = K_A \cdot \mu_{A1282} = [16.5 \pm 1 \text{ at.ppm} / \text{cm}^{-1}] \cdot \mu_{A1282} \quad (18)$$

$$N_B = K_B \cdot \mu_{B1282} = [79.4 \pm 8 \text{ at.ppm} / \text{cm}^{-1}] \cdot \mu_{B1282} \quad (19)$$

$$N_N = K_N \cdot \mu_{N1132} = [25 \pm 1 \text{ at.ppm} / \text{cm}^{-1}] \cdot \mu_{N1132} \quad (20),$$

где N_A , N_B , N_N – концентрации азота в формах А, В, N – соответственно в at.ppm, μ_{A1282} , μ_{B1282} и μ_{N1130} – коэффициенты поглощения индивидуальных А, В, N- систем в максимумах 1282 и 1132 cm^{-1} соответственно

Для сравнения отметим, что коэффициенты пропорциональности, предложенные Е.В. Соболевым, которые ранее использовались в отечественных разработках, заметно отличаются от приведенных выше: $K_N = 20 \text{ at.ppm} / \text{cm}^{-1}$, $K_A = 33,1 \text{ at.ppm} / \text{cm}^{-1}$ [Каминский, Бартошинский, Блинова, и др., 1988; Соболев, 1989].

По определению коэффициент поглощения μ равен оптической плотности $\mathcal{D} = \ln(I_0/I)$ нормированной к толщине образца (d, см), причем I_0 и I – пропускание излучения до и после прохождения через кристалл алмаза. Значения \mathcal{D} непосредственно определяются ИК-Фурье спектрометром, а толщину кристалла необходимо измерять в каждом эксперименте. Эта задача решается с помощью специального приема, позволяющего оценить некую усредненную эффективную толщину кристаллов, т.к. многие из них имеют неправильную форму. Эффективная толщина образца определяется путем нормирования оптических плотностей измеренных в ИК-спектре полос алмазной решетки около 3580, 2560, 2560, 2430, 2170, 2030, 1980 cm^{-1} к величинам коэффициентов их поглощения $\mu_{\text{алм}}$ (cm^{-1}), имеющимся в литературе (таблица 2.1) [Бокий, Безруков, Ключев и др., 1986].

Таблица 2.1. Интенсивности полос собственного поглощения алмазов в ИК-области

Волновые числа, cm^{-1}	3580	2560	2430	2170	2030	1980
Коэффициенты поглощения $\mu_{\text{алм}}$, cm^{-1}	1,7±0,3	4,6±0,3	4,6±0,3	12,8±0,3	12,8±0,3	12,8±0,3

2.1.1. Азотные центры в алмазах смешанного типа IaAB

Большинство алмазов из кимберлитов и лампроитов, согласно физической классификации алмаза (параграф 1.4.1), представляют собой непрерывный ряд от типа IaA до типа IaB, т.е. относятся к смешанному типу IaAB. В соответствии с этим, суммарная концентрация структурной примеси азота (N_{tot}) в таких алмазах практически на 100% определяется содержаниями азота в формах А и В – соответственно N_A N_B :

$$N_{tot}=N_A+N_B \quad (21)$$

Методика определения концентраций азота в алмазе разработана в 70-х годах прошлого столетия Е.В. Соболевым и Ю.А. Ключевым с соавторами. В работе [Бокий, Безруков, Ключев и др., 1986] для расчёта спектров алмаза смешанного IaAB типа, применяется предварительное разложение суммарного ИК-спектра с выделением контуров, соответствующих А- и В-системам полос. При этом предлагаются упрощённые формулы для расчёта коэффициентов поглощения μ_{A1282} , отвечающего индивидуальной А-системе, и μ_{B1175} , соответствующего В-системе:

для А-системы:

$$\mu_{A1282}=1,2 \cdot \mu_{1282}-0,49 \cdot \mu_{1175} \quad (22)$$

для В-системы:

$$\mu_{B1175}=1,2 \cdot \mu_{1175}-0,51 \cdot \mu_{1282} \quad (23),$$

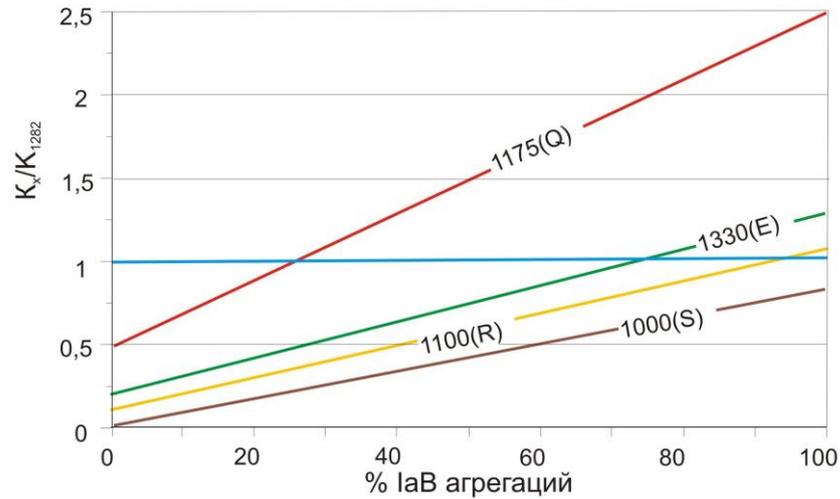
где μ_{1282} и μ_{1175} – коэффициенты поглощения полос 1282 и 1175 cm^{-1} соответственно.

Для последующего расчета концентраций азота в А- и В-формах в отечественных работах вслед за Е.В. Соболевым (1978) использовались соответственно коэффициенты пересчета $K_A \sim 33,1 \text{ at.ppm/cm}^{-1}$ [Kaiser, Bond, 1959] и $K_B \sim 43,3 \text{ at.ppm/cm}^{-1}$.

Зарубежными авторами для вычисления концентраций азота в формах А и В используется методика, подробно изложенная в работе [Mendelssohn, Milledge, 1995]. Согласно этой методике, по соотношению измеренных в ИК-спектре оптических плотностей (\mathcal{D}) в максимумах 1282 cm^{-1} , 1174 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} и 1000 cm^{-1} (рисунок 2.1), оценивается процентное содержание В-агрегаций (% $V_{изм.}$). Наряду с коэффициентом поглощения μ_{1282} (cm^{-1}), эта величина в дальнейшем используется для вычисления суммарной концентрации азота (N_{tot} , at.ppm) по формуле:

$$N_{tot} = \mu_{1282} \times [K'_A + (K'_A - K'_B) / 100\% \times \% V_{изм.}] \quad (24),$$

где $K'_A = 16 \text{ at.ppm/cm}^{-1}$, а $K'_B = 76 \text{ at.ppm/cm}^{-1}$.



K_x/K_{1282} – отношение коэффициентов поглощения полос спектра 1175, 1330, 1100 и 1000 см^{-1} , нормированных к 1282 см^{-1}

Рисунок 2.1. ИК-характеристики алмаза типа IaAB (ряда IaA-IaB) по данным [Mendelssohn, Milledge, 1995]

Далее с помощью графика (рисунок 2.2), приведённого в работе [Мейер, Милледж, Сазерленд, Кенвелл, 1997], по % В-агрегации определяется процентное содержание азота в форме В (%N_B). С учётом суммарного содержания азота N_{tot} (at.ppm) в образце рассчитывается концентрация азота в форме В – N'_B. Далее из уравнения (10) несложно вычислить концентрацию азота в форме А - N'_A.

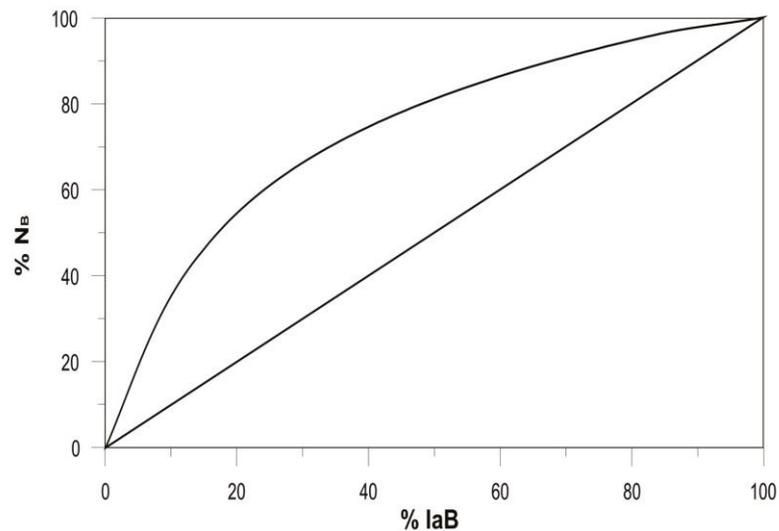


Рисунок 2.2. Зависимость относительного содержания азота в В-форме -% N_B от содержания агрегаций - % IaB по данным работы [Мейер и др., 1997]

Особенностью приведенных выше построений является то, что и концентрация азота в А-форме, и концентрация азота в В-форме оцениваются по коэффициенту поглощения полосы 1282 см^{-1} , являющейся главной спектральной линией А-системы. Это отличает рассмотренную

выше методику от способов расчета спектров, предложенных ранее Ю.А.Клюевым с соавторами (1986).

Для проверки соответствия данных, получаемых с применением двух изложенных методик, нами на представительном материале (более 500 кристаллов из разных месторождений) проведено сопоставление результатов, рассчитанных разными способами (рисунок 2.3).

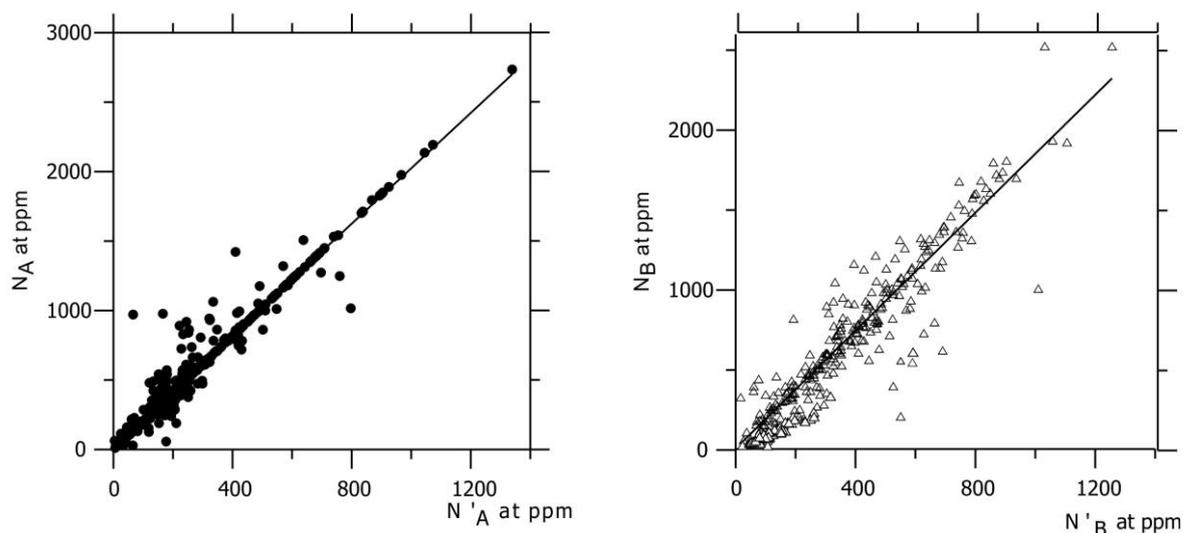


Рисунок 2.3. Корреляция содержаний азота в алмазе, рассчитанных с помощью разных методик: N_A , N_B – азот в А- и В-формах по работе [Бокий и др., 1986], N'_A , N'_B – по работе [Mendelsohn, Milledge, 1995] соответственно

На рисунке 2.3 видна хорошая корреляция между результатами двух методик, которая выражается линейными зависимостями:

$$N_A = 1.99N'_A + 32.3 \quad (R^2=0.94) \quad (25)$$

$$N_B = 1.84N'_B + 9.5 \quad (R^2=0.87) \quad (26),$$

где N'_A и N'_B – расчетные значения концентраций азота в А- и В-формах по методике [Mendelsohn, Milledge, 1995], а N_A и N_B – соответственно концентрации азота, рассчитанные по методике [Соболев, 1978; Бокий, Безруков, Клюев и др., 1986].

В то же время соответствующие концентрации азота в А- и В- формах, оцененные с помощью сопоставляемых методик отличаются друг от друга примерно вдвое. Это расхождение обусловлено уточнением коэффициента пересчета K_A в уравнении $N_A = K_A \cdot \mu_{1282} \sim 16,5 \text{ at.ppm/cm}^{-1}$ [Boyd, Kiflawi, Woods, 1994] вместо $\sim 33,1 \text{ at.ppm/cm}^{-1}$ [Kaiser, Bond, 1959]. Таким образом, сопоставимость аналитических данных по содержанию азота в кристаллах алмаза обеспечивается благодаря корректировке коэффициентов K_A и K_B , с учетом которой они принимают значения 16,5 и 21,6 at.ppm/cm⁻¹ соответственно [Хачатрян, 2003₁].

2.1.2 Азотные центры в алмазах типа Ib-IaA

В алмазах из метаморфических пород, а также в алмазах, синтезированных в условиях высоких температур и давлений, структурный азот представлен N- и A-центрами. Азот в агрегированной форме (B-центры) для них не характерен. Как правило, рассматриваемые кристаллы принадлежат к смешанному Ib-IaA типу. Методика оценки концентраций азота в таких алмазах изложена в работе [Taylor, Canil, Milledge, 1996].

Для определения общего содержания азота (N_{tot}) в алмазах смешанного Ib – IaA типа в работе [Taylor, Canil, Milledge, 1996] предлагается следующее уравнение:

$$N_{tot} (\text{at.ppm}) = \{25/[m \cdot x(C) + k]\} \cdot \mu \quad (27),$$

где μ - коэффициент поглощения любого из максимумов 1132, 1282, 1343 или 1234 cm^{-1} , $x(C)$ - относительное содержание в алмазе азота в форме N-дефектов от 0 до 1, m и k – параметры ИК-спектра, значения которых приведены в таблице.2.2.

Таблица 2.2 Значения параметров m и k для разных волновых чисел ИК-спектра алмаза типа Ib – IaA

Параметр	Волновые числа, cm^{-1}			
	1132	1282	1343	1234
m	0,660	-1,222	-0,466	-0,405
k	0,340	1,560	0,770	0,751

Воспользуемся для расчетов $x(C)$ коэффициентами поглощения главных линий N- и A-систем 1132 и 1282 cm^{-1} соответственно. Согласно уравнению (12), имеется равенство:

$$\mu_{1282} / \mu_{1132} = [1,56 - 1,222 x(C)] / [0,34 + 0,66 x(C)] \quad (28), \text{ откуда}$$

$$x(C) = (1,56 - 0,34 \mu_{1282} / \mu_{1132}) / (1,222 + 0,66 \mu_{1282} / \mu_{1132}) \quad (29)$$

Определив $x(C)$ и общее содержание азота, можно вычислить концентрацию азота в формах A (N'_A) и N (N'_N).

Для взаимного сравнения данных, нами дополнительно проведен обсчет тех же ИК-спектров по методике, используемой ранее отечественными исследователями [Бокий, Безруков, Ключев и др., 1986], но с уточненными коэффициентами [Boyd e.a., 1995, 1994]: $K_A = 16,5 \pm 1 \text{ at.ppm} / \text{cm}^{-1}$ и $K_N = 25 \pm 1 \text{ at.ppm} / \text{cm}^{-1}$ Согласно методике Ю.А. Ключева с соавторами (1986), коэффициенты поглощения спектральных линий, соответствующие индивидуальным A- (μ_{A1282}) и N- (μ_{N1132}) системам, вычисляются по формулам:

для А-системы:

$$\mu_{A1282}=1,1\cdot\mu_{1282}-0,3\cdot\mu_{1132} \quad (30),$$

для N-системы:

$$\mu_{N1132}=1,2\cdot\mu_{1132}-0,2\cdot\mu_{1282} \quad (31),$$

где μ_{1282} и μ_{1132} – коэффициенты поглощения максимумов 1282 и 1132 см^{-1} соответственно.

На рисунке 2.4, видна высокая сходимость результатов, полученных с использованием двух различных методик, что позволяет использовать в исследованиях любую из них.

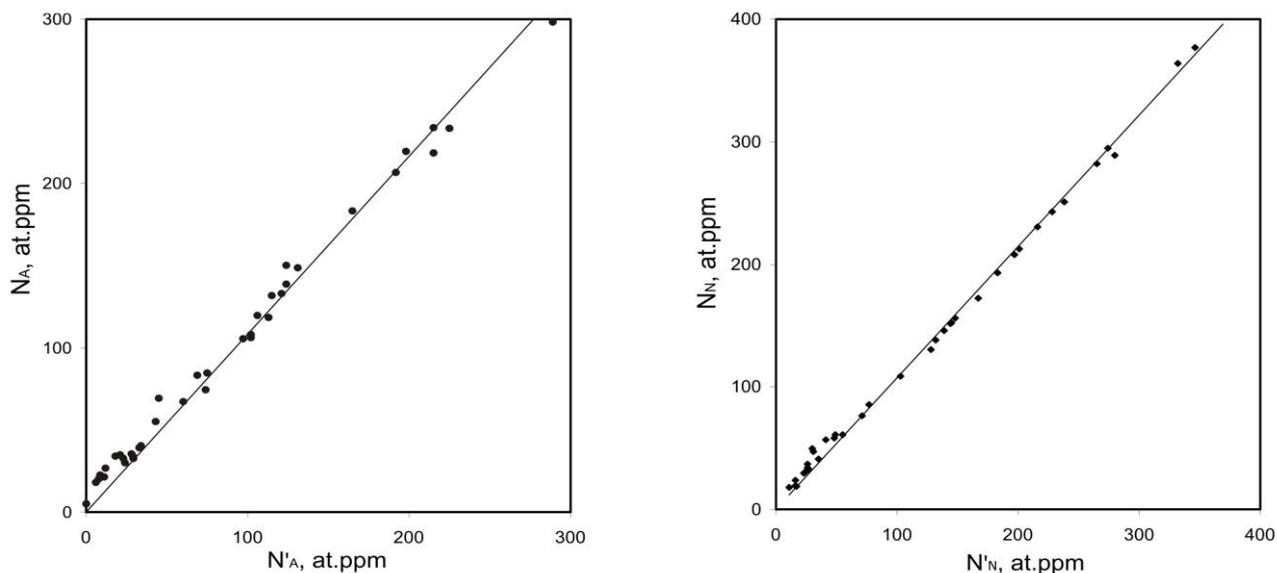


Рисунок 2.4. Корреляция содержаний азота в алмазе, рассчитанных с помощью разных методик: N_A , N_N – азот в А- и N-формах по работе [Бокий и др., 1986], N'_A , N'_N – по работе [Taylor, Canil, Milledge, 1996] соответственно

2.1.3. Другие структурные дефекты

В связи с отсутствием методических разработок по количественной оценке концентраций водородных центров и плейтлетс в настоящей работе предлагается определять только их относительные содержания. Эти величины также являются информативными числовыми характеристиками, позволяющими сравнивать алмазы между собой. В соответствии с законом Ламберта-Бугера [Казицына, Куллетская, 1971], определив эффективную толщину алмаза и оптическую плотность максимума, связанного с тем или иным структурным дефектом, можно оценить его относительную концентрацию, которая будет выражаться коэффициентом поглощения соответствующей спектральной линии. На основании этого концентрацию плейтлетс и водорода предлагается оценивать по коэффициентам поглощения (μ) главных спектральных линий Р(В2)- и Н-системы около 1365 см^{-1} и 3107 см^{-1} соответственно.

2.2. База данных по распределению азотных и водородных центров в кристаллах алмаза из кимберлитов и лампроитов

На первом этапе обобщения и систематизации авторских и имеющихся в литературе материалов по распределению азота в природных кристаллах алмаза была создана база данных. База данных способствует решению многих геологических задач: выявлению групп кристаллов, сходных между собой по распределению азотных центров и, следовательно, по термодинамическим условиям алмазообразования в глубинах Земли; по пространственному размещению алмазов этих групп; по определению типоморфных свойств алмазов из разных месторождений, полей, районов и провинций; идентификации и предварительной оценке качества кристаллов алмаза из россыпей, коренные источники которых не известны, а так же по другим аспектам.

2.2.1. Разработка рациональной структуры базы данных

База данных обеспечивает возможность сбора, хранения и обработки информации, необходимой для решения геолого-генетических и прогнозно-поисковых задач с помощью имеющихся математических методов. Главным ее структурным элементом является объект исследования - кристалл алмаза. Структура базы данных включает 13 полей, характеризующих свойства алмаза и объединяющих три группы признаков: геологическую позицию образца, его внешние легко диагностируемые признаки (размер, окраска, форма) и данные по содержанию структурных дефектов в алмазе.

Первая группа характеризует геологическую позицию изученного кристалла и включает 5 текстовых полей:

1. алмазоносная провинция (древняя платформа);
2. алмазоносный район;
3. алмазоносное поле;
4. название месторождения с указанием типа проявления (коренное или россыпное) ;
5. тип алмазоносных пород (кимберлиты, лампроиты и другие).

Естественные группировки алмазоносных пород образуют различные минерагенические таксоны, иерархическая система которых отличается от системы, разработанной в рамках классической рудной геологии, отражая специфику формирования алмазных месторождений. По мнению В.И. Ваганова (2000), возможно выделение следующих таксонов: алмазоносная провинция – субпровинция - минерагеническая алмазоносная зона – алмазоносный район – алмазоносное поле - куст алмазоносных тел – месторождение. Однако эта схема не является в

настоящее время общепринятой и, прежде всего, среди зарубежных исследователей. В этой связи для характеристики геологической позиции месторождения при разработке структуры базы данных предпочтительно использовать не все из вышеприведенных таксонов, а лишь общепринятые, исторически сложившиеся или географические характеристики.

Как известно, месторождения алмаза кимберлитового типа приурочены к территориям древних платформ. Алмазоносные кимберлиты либо лампроиты в настоящее время выявлены на всех древних платформах мира. Понятию «древняя платформа», согласно работе [Ваганов, 2000] эквивалентно понятие *алмазоносная провинция*, которое необходимо включить в структуру создаваемой базы данных. Таким образом, можно выделить восемь алмазоносных провинций: Сибирская, Восточно-Европейская, Африканская, Индостанская, Хино-Корейская, Северо-Американская, Южно-Американская и Австралийская. С этой точки зрения, часто употребляемый термин «Архангельская алмазоносная провинция» является не вполне корректным, так как он относится лишь к части территории Восточно-Европейской платформы.

В геологической практике под термином *алмазоносный район* понимают обособленные территории, включающие коренные, россыпные месторождения, проявления, единичные находки алмазов и минералов-индикаторов, сформировавшиеся в близких геологических обстановках и обладающие общностью характеристик кимберлитов по возрастным, петрологическим, а также минералогическим свойствам и признакам [Ваганов, 2000].

Алмазоносное поле - естественная группировка пространственно сближенных кимберлитовых тел, связанных происхождением в единой вертикальной «стволовой» зоне повышенной проницаемости - флюидно-магматической колонне [Ваганов, 2000]. По данным [Цыганов и др., 1991], для *алмазоносного поля* характерны также специфические тектонические признаки и геофизические аномалии.

Следующим таксоном в этом ряду является *месторождение, которое сопоставляется с промышленно значимыми отдельной или группой сближенных трубок, россыпями*. Как показано нами ранее [Каминский и др., 1988], алмазы каждого из коренных месторождений обладают характерным распределением в них структурных дефектов. Эти свойства алмазов могут играть важную роль при прогнозе алмазоносных территорий и поисках месторождений. Россыпи алмаза могут формироваться за счет одного или нескольких коренных источников. В базе данных *название месторождения* сопровождается указанием его типа (коренное или россыпное).

Согласно мнению большинства исследователей, кимберлиты и лампроиты рассматриваются в качестве магматических образований, транспортирующих алмазы к земной поверхности. При этом свойства кристаллов алмаза из кимберлитов и лампроитов очень близки между собой, отличаясь лишь в небольших деталях [Траутман и др., 1997]. Тем не менее, в

соответствии с общепринятой геолого-генетической классификацией коренных месторождений [Харькив и др., 1998], алмазы из кимберлитовых и лампроитовых проявлений относят к разным типам.

Вторая группа текстовых полей в базе данных включает описание внешних, легко диагностируемых особенностей алмаза:

- 1-размер или класс крупности;
- 2- форма кристаллов и агрегатов;
- 3-окраска.

Размер кристаллов - одна из важных характеристик алмазов кимберлитового и лампроитового типов. Детальное сравнение морфологических особенностей мелких (< 1 мм) и более крупных кристаллов в пределах отдельно взятой кимберлитовой или лампроитовой трубки Сибири, Архангельской и Австралии показало, что сопоставляемые группы кристаллов обычно отличаются друг от друга по габитусу и ряду физических свойств [Квасница, 1985; Захарченко и др. 1991; Траутман и др.1997].

Как известно, *форма* или габитус кристаллов алмаза отражает условия заключительного этапа их формирования. Октаэдрическая форма, как принято считать, свидетельствует о медленной кристаллизации алмаза в области его термодинамической стабильности, а кубическая - соответственно о быстром росте в неравновесных условиях [Клюев и др., 1973]. Округлые кристаллы образуются как в результате растворения, так и при росте в относительно неравновесных условиях [Геншафт, Якубова, Волкова, 1977]. В связи с этим наблюдается взаимосвязь между морфологическими особенностями кристаллов и распределением в них структурных дефектов [Блинова, Гуркина, 1982; Блинова, 1985, 1987; Khachatryan, Kaminsky, 2003]. На основе морфологических особенностей кристаллов было разработано несколько различных классификаций природных алмазов. В наши дни среди исследователей предпочтение отдается классификация Ю.Л.Орлова (1984). В то же время более детальной является минералогическая классификация З.В.Бартошинского, основанная на внешних характеристиках кристаллов и некоторых их физических свойствах (1983) Опираясь на эту классификацию, мы выделяем по внешней форме 11 групп алмазов, 7 из которых относятся к кристаллическим индивидам, а 4 - к поликристалльным сросткам и агрегатам (рисунок 2.5).

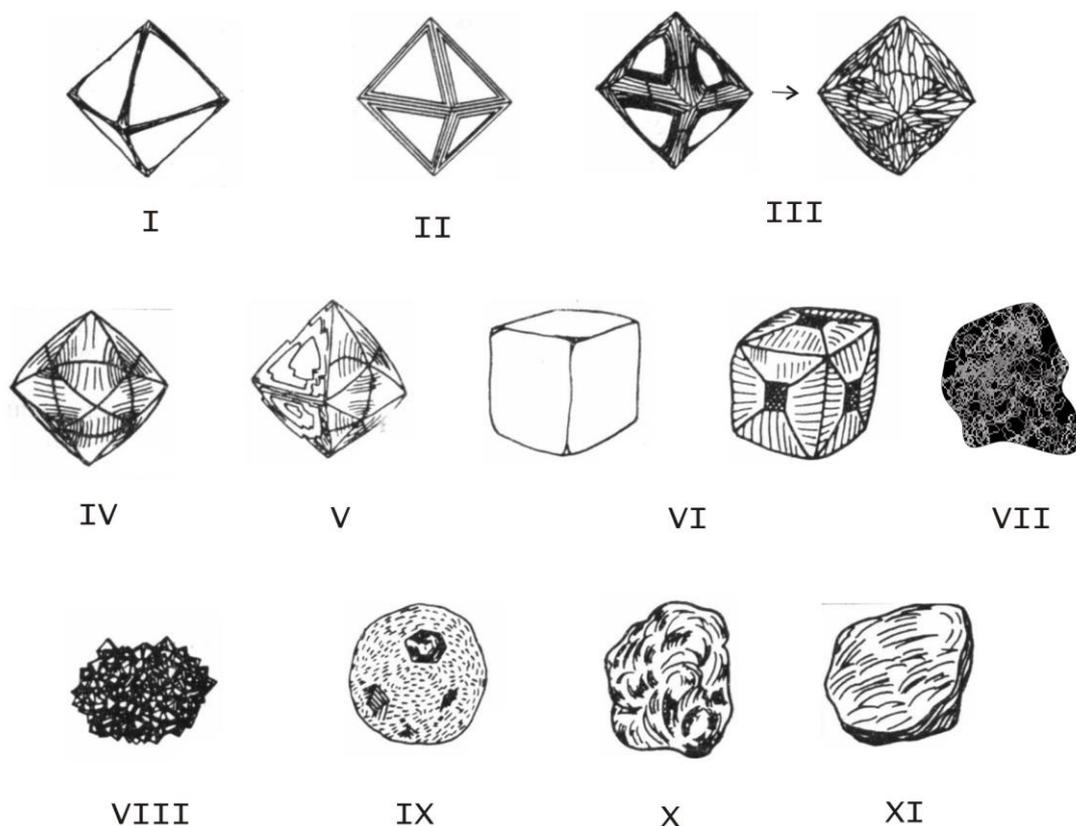


Рисунок 2.5. Типы кристаллов алмаза и его агрегатов по З.В. Бартошинскому (1983), охарактеризованные в разработанной базе данных

Ниже приводится краткая характеристика этих групп.

- I - октаэдры с острыми и слегка притупленными ребрами;
- II - комбинационные кристаллы ряда октаэдр-ромбододекаэдр с тригональной формой граней $\{111\}$;
- III - полукруглые комбинационные кристаллы ряда октаэдр-ромбододекаэдр с дитригональной формой граней $\{111\}$;
- IV - округлые алмазы - додекаэдрониды;
- V - псевдогемиморфные кристаллы, одна половина которых имеет округлую форму, а вторая - октаэдрическую;
- VI - кристаллы кубического габитуса и тетрагексаэдрониды;
- VII - бесформенные кристаллы и индивиды с неясной формой;
- VIII - поликристалльные сростки и агрегаты из хорошо различимых индивидов;
- IX - шаровидные агрегаты со слабо выраженной радиально-лучистой текстурой (баллас);
- X - криптокристаллические шлакоподобные бесформенные зерна (карбонадо);
- XI - криптокристаллические уплощенные и таблитчатые зерна (импактные алмазы или «якутит»).

Все перечисленные выше группы алмаза, за исключением группы XI, типичны для кимберлитовых и лампроитовых проявлений.

Окраска алмазов, как правило, связана с различными дефектами структуры кристалла. Так, например, ярко-желтая и желто-зеленая связываются с изолированными, замещающими углерод атомами азота, голубая - с изоморфной примесью бора, розовая, дымчато-коричневая и бурая - с пластической деформацией [Соболев, 1989].

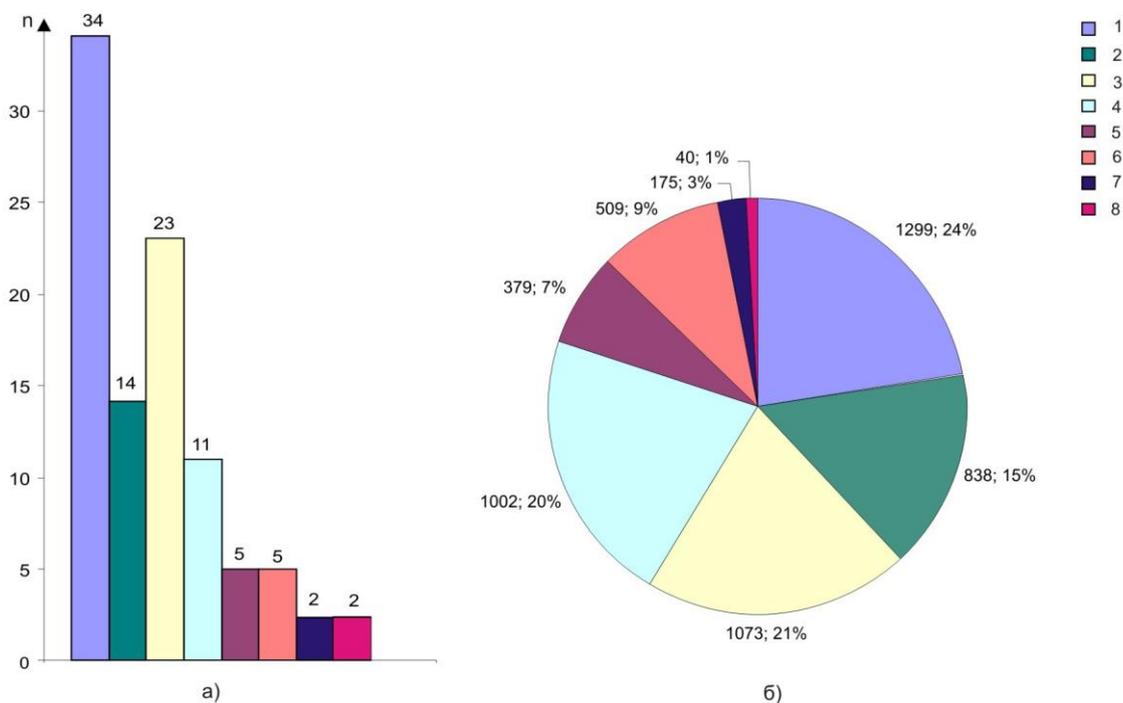
Третья группа текстовых полей базы данных включает сведения по содержанию дефектов в алмазах. Типы дефектов, характеризующиеся в базе данных, должны удовлетворять следующим критериям: распространенность; возможность количественного или полуколичественного определения концентраций структурных дефектов; значимые концентрации дефектных центров, находящиеся в пределах спектральной чувствительности применяемого метода; генетическая информативность. Как показано выше в параграфах 1.4 и 2.1, этим требованиям отвечают азот в N-, A-, B-формах, а также плейтлетс и водородные центры. Генетически информативный параметр - общее содержание структурной примеси азота в кристалле N_{tot} может быть определен путем суммирования концентраций азота (N+ A+ B), поэтому введение N_{tot} в базу данных соответствующего поля излишне.

Несмотря на то, что суммарная концентрация структурной примеси азота для большинства алмазов из кимберлитов и лампроитов определяется содержаниями азота в формах A и B, в трубках и россыпях встречаются кристаллы с ярко-желтой окраской (разновидность II по Ю.Л.Орлову), содержащие в значительных количествах «одиночный» азот (N-центры). Кристаллы II-ой разновидности с одиночным азотом весьма распространены, например, в трубках месторождения им. Ломоносова в Архангельской области. В связи с этим одиночный азот в N-форме необходимо учитывать в структуре базы данных. Наряду с азотными центрами, в алмазах из кимберлитов и лампроитов широко распространены плейтлетс и водородные центры, которые являются индикаторами механизма, условий и скорости роста кристаллов алмаза. Без учета всего этого характеристика алмаза была бы неполной.

2.2.2. Общая характеристика базы данных

Разработанная база данных (рисунок 2.6) содержит характеристику 5435 образцов алмаза кимберлитового и лампроитового типов из 96 трубок и россыпей. База характеризует алмазы Сибирской, Восточно-Европейской, Южно-Американской, Северо-Американской, Африкано-Аравийской, Австралийской, Индостанской, и Хино-Корейской платформ. В базе данных наиболее полно представлены алмазы из трубок и россыпей Сибирской платформы (1299

кристалл из 34-х объектов), Восточно-Европейской платформы (Урал и Архангельская область – 838 кристаллов из 14-ти объектов), Южно-Американской платформы (1073 кристалла из 23-х объектов).



Платформы: 1 - Сибирская, 2 - Восточно-Европейская, 3 - Южноамериканская, 4 - Африканская, 5 - Австралийская, 6 - Североамериканская, 7 - Хино-Корейская, 8 - Индостанская

Рисунок 2.6. Структура базы данных по распределению структурных дефектов в алмазе: а) по количеству объектов – трубок или россыпей (n), б) по количеству кристаллов алмаза и их доле в % от общего числа образцов

Данные по большинству алмазов получены лично автором в ЦНИГРИ (таблица 2.3). Регистрация ИК-спектров проводилась на спектрофотометре Specord M-80 фирмы Carl Zeiss, Jena, а с 2006 г. на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 380 с микроскопом Centaurus компании THERMO Scientific. В ИК-спектрах образцов определялись концентрации азотных центров N-, A-, B-, водорода, плейтлетс. Концентрации структурных примесей и дефектов оценивались с использованием унифицированной методики, изложенной выше (2.1). Остальные (около 40% от общего количества) данные по месторождениям Северо-Американской, Африкано-Аравийской, Австралийской, Индостанской, Хино-Корейской платформ заимствованы преимущественно из литературы, опубликованной за период с 1979 г. по настоящее время. Характеристика алмазов всех объектов приведена в таблице 2.3.

Таблица 2.3. Характеристика и тип популяций алмаза в трубках и россыпях

Район, поле	Объект (Т - трубка, Р - россыпь)	n	N _{tot} , ppm	% N _B	Ассоциация	Тип
1	2	3	4	5	6	7
<i>Восточно-Европейская платформа</i>						
Средний Урал	1. Р. Койво-Вижайского района	44	958±99	26±10		IV
			474±61	52±18		VI
Северный Урал	2. Р. Вишерского района	32	826±143	33±10	Э+y ⁽¹⁾	IV
Зимний Берег, Золотицкое поле	3. Т. Кольцовская	42	561±125	49±7		VI
	4. Т. Снегурочка	36	547±123	50±8		VI
	5. Т. им. Ломоносова	102	186±132	32±20	y ⁽²⁾	III
			892±159	19±11	Э	(IV)
	6. Т. им. Карпинского-1	77	599±120	38±21	y>Э ⁽²⁾	IV
			1365±145	23±8		(V)
	7. Т. Архангельская	39	1402±162	22±12	Э ⁽²⁾	V
	8. Т. Поморская	159	1396±170	25±11	Э ⁽²⁾	V
9. Т. Первомайская	62	539±140	50±6		VI	
Зимний Берег, Верхотинское поле	10. Т. Волчья	57	859±168	26±19		IV
			70±47	43±31		(III)
	11. Т. им. Гриба	78	233±133	32±16	y ⁽³⁾	III
Зимний Берег, Кепинское поле	12. Т. Юрасская	30	857±142	30±12		IV
			33±8	78±37		(II)
	13. Т. Степная	49	112±89	70±32		II
Терский Берег	14. Т. Ермаковская-7	31	907±281	30±18		IV
<i>Сибирская платформа</i>						
Нижнеленский	15. Р. Булкур	30	1472±91	29±6	Э ⁽⁴⁾	V
			543±183	50±9		(VI)
	16. Р. Усат-Хая	30	404±211	50±14	Э ⁽⁴⁾	VI
			1315±214	28±6		(V)
17. Р. Ольховый	33	462±163	48±13	Э ⁽⁴⁾	VI	
Приленский	18. Р. Конгломератовый	32	254±141	23±11	y ⁽⁴⁾	III
	19. Р. Верх. Молодо	31	156±109	39±22	y ⁽⁴⁾	III
			573±93	47±15		(VI)
Анабарский	20. Р. Холомолоох	17	1600±164	25±4		V
	21. Р. Верх. Биллях	19	503±101	48±12		y ⁽⁴⁾
	22. Р. Верх. Маят	57	959±139	27±4		IV
			430±120	51±15		VI
	23. Р. Средн. Маят	81	1446±278	30±11		(V)
			456±157	33±14		IV
	24. Р. Хас-Сарара	32	1547±201	29±18		(V)
			417±199	37±20		IV
25. Р. Кычкын	36	1380±240	29±10		(V)	
		732±111	19±15		IV	
Мало- Ботуобинский	27. Т. им. XXIII съезда КПСС	62	752±118	19±5	y+Э ^(4,5)	IV
	28. Т. Спутник	34	589±110	26±10	y+Э ⁽⁴⁾	IV

Продолжение таблицы 2.3

1	2	3	4	5	6	7
Мало- Ботуобинский	29. Т. Интернациональная	57	743±114	24±4	y ⁽⁴⁾	IV
	30. Т. Мир	30	413±75	35±11	y+э ^(4,5)	IV
	31. Р. Солур	30	402±108	26±15		IV
	32. Р. Ирелях	30	415±157	15±8		IV
	33. Р. Горный	30	432±146	24±12		IV
Далдыно- Алакитский	34. Т. Зарница	36	203±123	31±19	y ⁽⁴⁾	III
			587±81	32±15		(IV)
	35. Т. Удачная	39	172±93	42±17	y ⁽⁴⁾	III
			688±131	28±14		(IV)
	36. Т. Айхал	35	133±44	38±10	y ⁽⁴⁾	III
	37. Т. Молодость-I	30	185±95	48±20	y ⁽⁴⁾	III
	38. Т. Сытыканская	32	184±104	38±18	y ⁽⁴⁾	III
	39. Т. Дальняя	35	122±70	41±19		III
	40. Т. Прогнозная	40	223±80	50±21	y ⁽⁴⁾	III
	41. Т. Краснопресненская	43	259±147	41±13	y>э ⁽⁴⁾	III
42. Т. Комсомольская	39	242±103	40±17	y>>э ⁽⁴⁾	III	
43. Т. Юбилейная	90	105±74	38±23	y ⁽⁴⁾	III	
		486±187	25±20		(IV)	
Среднеоленинский	44. Т. Ленинград	28	280±150	27±18	y ⁽⁴⁾	III
Муно-Тюнгский	45. Р. Средн. Муна	30	221±96	41±34	y ⁽⁴⁾	III
	46. Р. Тюнг	30	114±76	33±14	y ⁽⁴⁾	III
			515±100	33±19		(IV)
	47. Т. Заполярная	31	95±52	29±19	y ⁽⁴⁾	III
48. Т. Поисковая	30	71±33	66±17	э>y ⁽⁴⁾	II	
Африканская платформа						
Ботсвана	49. Т. Орапа ⁽⁶⁾	118	175±88	66±10	э>>y ⁽⁶⁾	II
			919±98	13±10		э ⁽⁶⁾
	50. Т. Джваненг ⁽⁷⁾	40	284±168	71±21	э ⁽⁷⁾	II
850±200			24±12	(IV)		
Поле Венеция, ЮАР	51. Т. Венеция ⁽⁸⁾	271	175±125	66±21	y>>э ⁽⁸⁾	II
			919±121	13±10		э ⁽⁸⁾
Поле Претория, ЮАР	52. Т. Премьер ^(9,10)	131	105±101	47±22	э.y ^(9,10)	III
			801±210	35±17		э ^(9,10)
Поле Постмасбург, ЮАР	53. Т. Финш ^(9,10)	89	59±27	34±12	y>> э ^(9,10)	III
Поле Ягерсфонтейн, ЮАР	54. Т. Робертс Виктор ⁽¹¹⁾	99	66±36	36±13	y>э ⁽¹¹⁾	III
	55. Т. Ягерсфонтейн ⁽¹²⁾	65	123±107	68±24	э>y ⁽¹²⁾	II
			114±109	39±29		y ⁽¹²⁾
56. Т. Коффифонтейн ⁽¹²⁾	61	76±45	68±34	y>э ⁽¹²⁾	II	
Гана	57. Р. Биррим ⁽¹³⁾	99	102±33	36±15	y ⁽¹³⁾	III
Намибия	58. Р. Намибии ⁽¹⁴⁾	56	865±173	23±10	э>>y ⁽¹⁴⁾	IV
			752±235	75±11		VI
			252±96	26±14		III

Продолжение таблицы 2.3

1	2	3	4	5	6	7
Гвинея	59. Р. Канкан ⁽¹⁵⁻¹⁷⁾	91	25 \pm 20	81 \pm 23	СГМ, Э \approx у ⁽¹⁵⁻¹⁷⁾	II
Австралийская платформа						
Северные Территории	60. Т. Эктор ⁽³²⁾	47	148 \pm 80	32 \pm 21		III
Новый Южный Уэльс	61. Р. Веллингтон ^(18,19)	112	687 \pm 214	60 \pm 29	у>Э ^(18,19)	VI
	62. Р. Бингара ^(18,19)	75	399 \pm 242	60 \pm 34	Э>у ^(18,19)	VI
	63. Р. Коуптон ^(18,19)	31	141 \pm 42	29 \pm 20	Э>у ^(18,19)	III
Западная Австралия	64. Т. Аргайл ⁽²⁰⁾	114	250 \pm 202	88 \pm 41	Э>>у ⁽²⁰⁾	I
Северо-Американская платформа						
Северо - Западные Территории	65. Т. ДО-27	186	661 \pm 122	39 \pm 20	Э>у ⁽²¹⁾	IV
			280 \pm 153	51 \pm 14		(III)
	66. Т. Панда ⁽²²⁾	105	41 \pm 23	34 \pm 19	у>>Э ⁽²²⁾	III
			363 \pm 215	85 \pm 39		(II)
67. Т. Пойнт Лейк ⁽³³⁾	68	194 \pm 109	61 \pm 29		II	
		811 \pm 99	11 \pm 3		(IV)	
Онтарио	68. Вулканиды Вава ⁽³⁴⁾	37	102 \pm 30	51 \pm 40	Э>у ⁽³⁴⁾	III
			419 \pm 30	24 \pm 30		(IV)
Альберта	69. Т. К-252 ⁽²³⁾	113	122 \pm 95	79 \pm 55	Э>>у ⁽²³⁾	II
			1504 \pm 236	29 \pm 13		(V)
Южно-Американская платформа						
Коромандель, Бразилия	70. Р. Криминоза	32	504 \pm 119	57 \pm 9	у>>Э ⁽²⁴⁾	VI
	71. Р. Эспирито Санто	32	535 \pm 89	51 \pm 12	у>>Э ⁽²⁴⁾	VI
	72. Р. Грота до Пимпим	34	532 \pm 139	55 \pm 11	у>>Э ⁽²⁴⁾	VI
	73. Р. Имбе	32	504 \pm 131	63 \pm 11	у>>Э ⁽²⁴⁾	VI
Юж. Диамантина, Бразилия	74. Р. Жекитонья с притоками, Абаете ⁽³⁵⁾	65	436 \pm 149	24 \pm 14		IV
			72 \pm 36	35 \pm 19		(III)
Сев. Диамантина, Бразилия	75. Р. Каете - Мирим ⁽³⁵⁾	12	521 \pm 189	19 \pm 8		IV
Лоскокитос, Венесуэла	76. Р. Лоскокитос	52	778 \pm 143	67 \pm 12	Э>>у ⁽²⁵⁾	VI
Гуаниамо, Венесуэла	77. Силлы Гуаниамо	51	768 \pm 180	69 \pm 19	Э>>у ⁽²⁶⁾	VI
	78. Р. Сентелья	40	601 \pm 172	73 \pm 8	Э>>у ⁽²⁶⁾	VI
	79. Р. Чиуауа	33	772 \pm 58	72 \pm 10	Э>>у ⁽²⁶⁾	VI
	80. Р. Кебрада Гранде	40	802 \pm 70	70 \pm 8	Э>>у ⁽²⁶⁾	VI
	81. Р. Ринхи-Ринхи	33	692 \pm 67	63 \pm 3	Э>>у ⁽²⁶⁾	VI
Жуина, Бразилия	82. Р. Цикора	34	51 \pm 25	92 \pm 19	СГМ ⁽²⁷⁾	I
	83. Р. Сорисо ⁽²⁸⁾	36	31 \pm 15	87 \pm 11	СГМ ⁽²⁸⁾	I
	84. Р. Сан Луис	31	93 \pm 21	92 \pm 12	СГМ ⁽²⁷⁾	I
	85. Р. Вермельо	33	111 \pm 29	90 \pm 21	СГМ ⁽²⁷⁾	I
	86. Т. Пандрэа-1	59	65 \pm 55	92 \pm 14	СГМ ⁽²⁹⁾	I
	87. Т. Пандрэа-2	106	61 \pm 45	91 \pm 12	СГМ ⁽²⁹⁾	I

Продолжение таблицы 2.3

1	2	3	4	5	6	7
Жуина, Бразилия	88. Т. Пандреа-3	53	53 \pm 35	90 \pm 14	СГМ ⁽²⁹⁾	I
	89. Т. Пандреа-6	85	56 \pm 38	89 \pm 13	СГМ ⁽²⁹⁾	I
	90. Т. Пандреа-7	60	47 \pm 36	90 \pm 17	СГМ ⁽²⁹⁾	I
	91. Т. Колльер-4	60	78 \pm 35	67 \pm 19	СГМ ⁽²⁹⁾	II
	92. Т. Арипуана-1	60	69 \pm 44	85 \pm 12	СГМ ⁽²⁹⁾	I
Индостанская платформа						
Южная Индия	93. Т. группа Вайракарур	26	439 \pm 82	30 \pm 11		IV
			108 \pm 60	47 \pm 15		(III)
Восточная Индия	94. Т. группа Бехердих	16	669 \pm 197	36 \pm 8		IV
Хино-Корейская платформа						
Мьянма	95. Р. Момейк и Зейндо ⁽³⁰⁾	114	736 \pm 136	32 \pm 19	y>>Э ⁽³⁰⁾	IV
Фусянь	96. Тр. №50 ⁽³¹⁾	61	383 \pm 129	70 \pm 14	y ⁽³¹⁾	VI

Обозначения: n- количество образцов, N_{tot} - среднее значение общего содержания азота и его среднеквадратическое отклонение в кристаллах данной популяции; % N_B – среднее значение относительного содержания азота в В-форме и его среднеквадратическое отклонение; в графе «тип популяции» указаны основные и второстепенные (в скобках), СГМ-«сверхглубинные минералы», Э-и У-минералы эклогитовой-и ультраосновной ассоциаций соответственно. Данные заимствованы из публикаций: ⁽¹⁾- [Захарченко, Хачатрян, Гречишников, 2006], ⁽²⁾-[Захарченко, Махин, Хачатрян, 2002], ⁽³⁾ – [Палажченко, 2008], ⁽⁴⁾ – [Зинчук, Коптиль, 2003], ⁽⁵⁾ – [Гаранин, Кудрявцева, 1990], ⁽⁶⁾ – [Deines., Harris Gurney, 1993], ⁽⁷⁾ – [Cartigny, Harris, Javoy, 1998] ⁽⁸⁾ – [Viljoen, 2002], ⁽⁹⁾ – [Deines, Harris, Gurney, 1984], ⁽¹⁰⁾ – [Deines e.a., 1989], ⁽¹¹⁾ – [Deines, Harris, Gurney, 1987], ⁽¹²⁾ – [Deines, Harris, Gurney, 1991], ⁽¹³⁾ – [Stachel, Harris, 1997], ⁽¹⁴⁾ – [Cartigny e.a., 2003], ^(15,16) – [Stachel e.a., 2000, 2002], ⁽¹⁷⁾ – [Stachel Brey, Harris, 2000], ⁽¹⁸⁾ – [Davies, 1998], ⁽¹⁹⁾ – [Davies, O'Reilly, Griffin 1999], ⁽²⁰⁾ – [Yakubovsky, Adriaenssens, 2002], ⁽²¹⁾ – [Stachel e.a., 2003], ⁽²²⁾ – [Cartigny e.a., 2009], ⁽²³⁾ – [Banas e.a., 2005], ⁽²⁴⁾ – [Kaminsky, Zakharchenko, Khachatryan, Shiryaev, 2001], ⁽²⁵⁾ – [Kaminsky, Zakharchenko, Khachatryan, 2006], ⁽²⁶⁾ – [Kaminsky e.a., 2000] ⁽²⁷⁾ – [Kaminsky e.a., 2001] ⁽²⁸⁾ – [Hayman, Kopylova, Kaminsky, 2003], ⁽²⁹⁾ – [Kaminsky e.a., 2009] ⁽³⁰⁾ – [Win e.a., 2001], ⁽³¹⁾ – [Cartigny e.a., 1997], ⁽³²⁾ – [Ли и др., 1997], ⁽³³⁾ – [Taylor, Gurney, Milledge, 1995], ⁽³⁴⁾ – [De Stefano, Lefebvre, Kopylova, 2006], ⁽³⁵⁾ – [Chaves e.a., 2001].

Природный алмаз - уникальный по свойствам и редкий минерал. Так, доля промышленно алмазоносных трубок составляет лишь около 2% от общего числа кимберлитовых и лампроитовых тел [Гаранин, Кудрявцева, 2006]. Далеко не всегда исследователи располагают представительными выборками, кристаллов, всесторонне характеризующими алмазы того или иного объекта. Это нашло отражение и в разработанной базе данных, в которой кристаллы одних месторождений представлены сотнями образцов, а других – лишь первыми десятками. С этой точки зрения важно рассмотреть вопрос о **представительности** коллекций алмазов, включенных нами в разработанную базу данных. Безусловно, она зависит от той задачи, которую мы хотим решить на основе базы данных. Среди этих задач одной из главных является общая характеристика алмазов конкретного месторождения по распределению в них азотных и водородных центров. Охарактеризовав и сопоставив между собой алмазы из разных месторождений, мы можем выявить их типоморфные свойства, необходимые при решении прогнозно-поисковых задач. Как известно, распределение структурных дефектов в статистически представительных выборках алмазов является индивидуальным для кристаллов

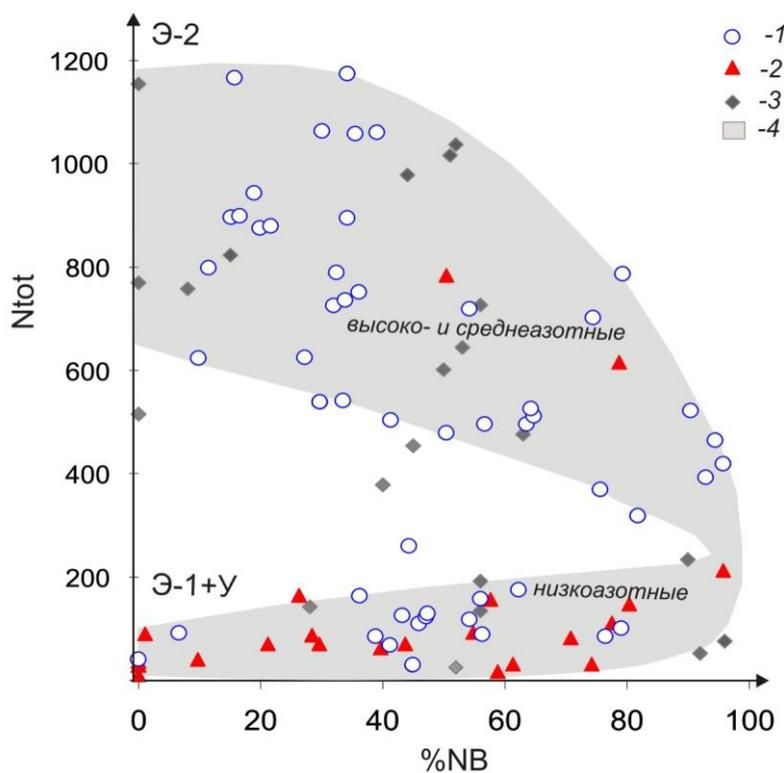
каждого из месторождений, что позволяет идентифицировать алмазы кимберлитовых трубок и россыпей [Соболев, Ленская, 1965; Блинова и др., 1991; Хачатрян, 2001, 2003², 2005; Хачатрян и др., 2004-2006, 2008, 2009]. Ранее Ю.А.Клюевым с соавторами [Бокий и др., 1986] было экспериментально установлено, что представительной является *случайная* выборка из 50-100 кристаллов определенного месторождения. При дальнейшем увеличении количества образцов характер распределения структурных дефектов в алмазах существенно не меняется. На практике, в особенности на ранних этапах геологоразведочных работ, исследователи не всегда располагают таким количеством кристаллов. Нами было показано [Каминский и др., 1988], что воспроизводимые результаты по распределению структурных дефектов в алмазах какого-либо месторождения могут быть получены на основе анализа 30-ти случайных образцов.

В ряде публикаций, авторы исследовали не случайную выборку алмазов, а подбирали образцы по определенному принципу: по *крупности, окраске, наличию сингенетических включений*. Выбранные таким образом образцы не характеризуют объект в целом, т.е. распределение структурных дефектов в такой выборке не может рассматриваться в качестве типоморфного признака алмазов месторождения. С другой стороны крупность, окраска, прозрачность, наличие включений служат важнейшими геммологическими характеристиками кристаллов и могут использоваться как базовые параметры для оценки качества алмазов

Ранее на примере якутских алмазов было сделано заключение об отсутствии зависимости распределения азотных центров в алмазах от их крупности [Соболев, Лисойван, 1978; Бокий и др., 1986]. Однако позднее наши исследования [Блинова и др., 1989] показали, что концентрация азота в мелких (-1+0,5 мм) алмазах из трубок Архангельской области в среднем в 2-3 раза ниже, чем в более крупных индивидах. Сходная тенденция увеличения содержания азота с увеличением размерности кристаллов отмечается и для алмазов классов крупности -2+1 и -4+2 мм из трубки Мир Мало-Ботуобинского района Якутии [Хачатрян, 2003,б]. С другой стороны, в трубках Юбилейная, Комсомольская, Айхал Далдыно-Алакитского района Якутии более крупные индивиды (-4+2 мм) обеднены азотом по сравнению с алмазами класса крупности -2+1 мм [Зинчук, Коптиль, 2003]. Исходя из этого, сравнительный анализ алмазов из различных месторождений необходимо проводить с учетом их крупности.

Другим внешним признаком кристалла алмаза, взаимосвязанным с составом и концентрацией структурных примесей в кристаллах, является их окраска. Например, в серо-голубых кристаллах алмаза из трубки Аргайл (Австралия) наблюдаются экстремально высокие содержания водородных центров [Yakubovsky, Adriaenssens, 2002], примерно на порядок, превышающие среднюю концентрацию водорода в коричневых алмазах, доминирующих в этом месторождении [Джейкс, Луис, Смит, 1989].

В ряде публикаций по алмазам месторождений Африканской платформы приводятся данные по структурным дефектам в алмазах, содержащих минеральные включения эклогитового и перидотитового парагенезисов (ассоциаций). Ранее Ю.М.Биленко было установлено, что распределение азота в А-форме в подобных кристаллах несколько отличается от такового в алмазах, не содержащих видимых включений [Биленко, 1982]. Это подтверждается при анализе результатов исследований алмазов южноафриканской трубки Премьер (рисунок 2.7), обобщенных нами в базе данных.



- 1 – с включениями эклогитовой ассоциации;
 2 – с включениями ультраосновной ассоциации;
 3 – без включений;
 4 – область алмазов эклогитовой ассоциации.

Рисунок 2.7. Распределение азотных центров в кристаллах алмаза из трубки Премьер [Deines e.a., 1984, 1989]

Так, в трубке Премьер кристаллы с включениями различного типа характеризуются различным содержанием азота. Алмазы с включениями ультраосновной (У) ассоциации – преимущественно низкоазотные с $N_{tot} < 200$ at.ppm. Алмазы с включениями эклогитовой (Э) ассоциации по содержанию азота распадаются на две группы. Первая группа (Э1) низкоазотных индивидов по общему содержанию примеси сходна с алмазами У-типа, а вторая (более многочисленная) объединяет высоко- и среднеазотные кристаллы с N_{tot} 400-1200 at.ppm. Как видно из рисунка 2.7, алмазы, не содержащие видимых включений по распределению азота

сходны с преобладающими в трубке Премьер кристаллами с включениями эклогитовой ассоциации (Э1+Э2).

Следует подчеркнуть, что для решения вопроса о представительности выборки алмазов того или иного месторождения, необходимо учитывать их кристалломорфологические особенности в соответствии с распространенностью основных морфологических типов в этом месторождении [Бартошинский, 1986; Каминский и др., 1988]. Как видно из таблицы 2.4, кристаллы различной формы (октаэдры с тригональной формой граней, октаэдры и комбинационные формы с дитригональной формой граней, кубы и тетрагексаэдровиды из трубки им. Карпинского-1 (Архангельская область) различаются распределением структурных дефектов. Это в равной мере относится и к морфологическим разновидностям кристаллов из трубки им. Гриба (Архангельская область) [Хачатрян, 2006]. Характерно, что алмазы сходной кристалломорфологии из разных трубок, также различаются по содержанию в них азотных центров и водорода (таблица 2.4).

Таблица 2.4 Распределение азотных и водородных центров в морфологических разновидностях алмаза из трубок им. В. Гриба и А. Карпинского-1

Форма кристаллов и их граней	трубка им. В. Гриба				трубка им. А.Карпинского-1			
	n	N _A	N _B	H	n	N _A	N _B	H
октаэдр с тригональной формой граней	13	<u>200</u> 0-463	<u>133</u> 0-402	<u>0,3</u> 0-1,5	12	<u>329</u> 8-786	<u>103</u> 0-209	<u>1,2</u> 0-3,6
кристалл ряда октаэдр- додекаэдровид с дитригональной формой граней	26	<u>491</u> 35-1391	<u>396</u> 24-1417	<u>1,0</u> 0-4,4	19	<u>768</u> 326-1210	<u>317</u> 121-513	<u>2,2</u> 0,1-4,3
куб, кубовид, тетрагексаэдровид	5	<u>994</u> 687-1357	<u>254</u> 228-283	<u>1,7</u> 0,9-2,3	17	<u>1346</u> 571-2121	<u>242</u> 122-362	<u>5,3</u> 2,1-8,5

Обозначения. N_A и N_B – концентрации азота в формах А-и В соответственно в at.ppm; H-концентрация водорода в условных единицах; n-количество образцов; В числителе дроби-среднее значение параметра, в знаменателе-диапазон его вариаций

Таким образом, при анализе материалов по структурным дефектам в кристаллах, необходимо учитывать внешние характеристики алмазов: крупность, форму, окраску, а также наличие и состав минеральных включений.

2.3. Обобщенная характеристика типоморфных свойств алмазов в месторождениях алмазоносных провинций мира на основе базы данных

Сопоставление кристаллов алмаза из отдельных коренных источников и россыпей в алмазоносных полях, районах и провинциях проводилось на основе разработанной базы данных. Из базы данных следует, что концентрации азота в кристаллах алмаза в одной трубке или россыпи существенно (на 1-2 порядка) варьируют, но преобладают обычно индивиды с содержаниями азота, характерными для конкретного месторождения. Совокупность этих индивидов мы именуем популяцией, в соответствии с одним из её определений как «...совокупности предметов, элементов, индивидов, единиц, на которых строятся статистические выводы» [Словарь иностранных слов, 1989]. В трубках обычно выделяется одна (главная), реже две (главная и второстепенная) популяции кристаллов. Для характеристики кристаллов разных объектов по распределению в них азота нами использовалось одновременно два переменных параметра кристалла алмаза: общее содержание примеси- N_{tot} и степень ее агрегации - $\%N_B$. Доля кристаллов основных популяций в трубке, как правило, составляет 50-75%, иногда больше. В россыпях наличие более двух популяций кристаллов может быть обусловлено множественностью их коренных источников.

Выделение популяций проводилось с помощью построения кривых распределения алмазов одной выборки по общему содержанию азота ($N_{tot}=N_A+N_B$) и степени его агрегации ($\%N_B$), а также диаграмм в координатах N_{tot} - $\%N_B$. Если распределение каждого из параметров одномодальное, то к одной популяции относилась совокупность кристаллов, группирующаяся вокруг модальных значений N_{tot} и $\%N_B$, составляющая не менее половины от всей выборки. При двумодальном распределении кристаллов выборки по двум названным параметрам выделить две популяции с взаимно согласованными значениями содержания азота и степени его агрегации можно графическим способом по областям наибольшей плотности фигуративных точек с координатами N_{tot} - $\%N_B$. В результате выделялись главная и второстепенная популяция, причем доля последней в выборке обычно не ниже 25% от общего количества кристаллов. Характеристика алмазов из всех объектов приведена в таблице 2.3.

При общей характеристике кристаллов алмаза из месторождений разных платформ мира дополнительно использованы авторские и литературные данные по изотопному составу углерода, минеральным включениям в кристаллах, а также по их внутреннему строению. Это позволило выявить общность и различие типоморфных свойств алмаза разных территорий.

Как будет показано ниже, в разных алмазоносных провинциях мира имеются популяции алмаза, сходные между собой по распределению азотных центров, типу внутреннего строения

кристаллов и состава минеральных включений. Это указывает на сходные обстановки формирования соответствующих групп кристаллов в глубинах Земли.

Алмазы Восточно-Европейской платформы

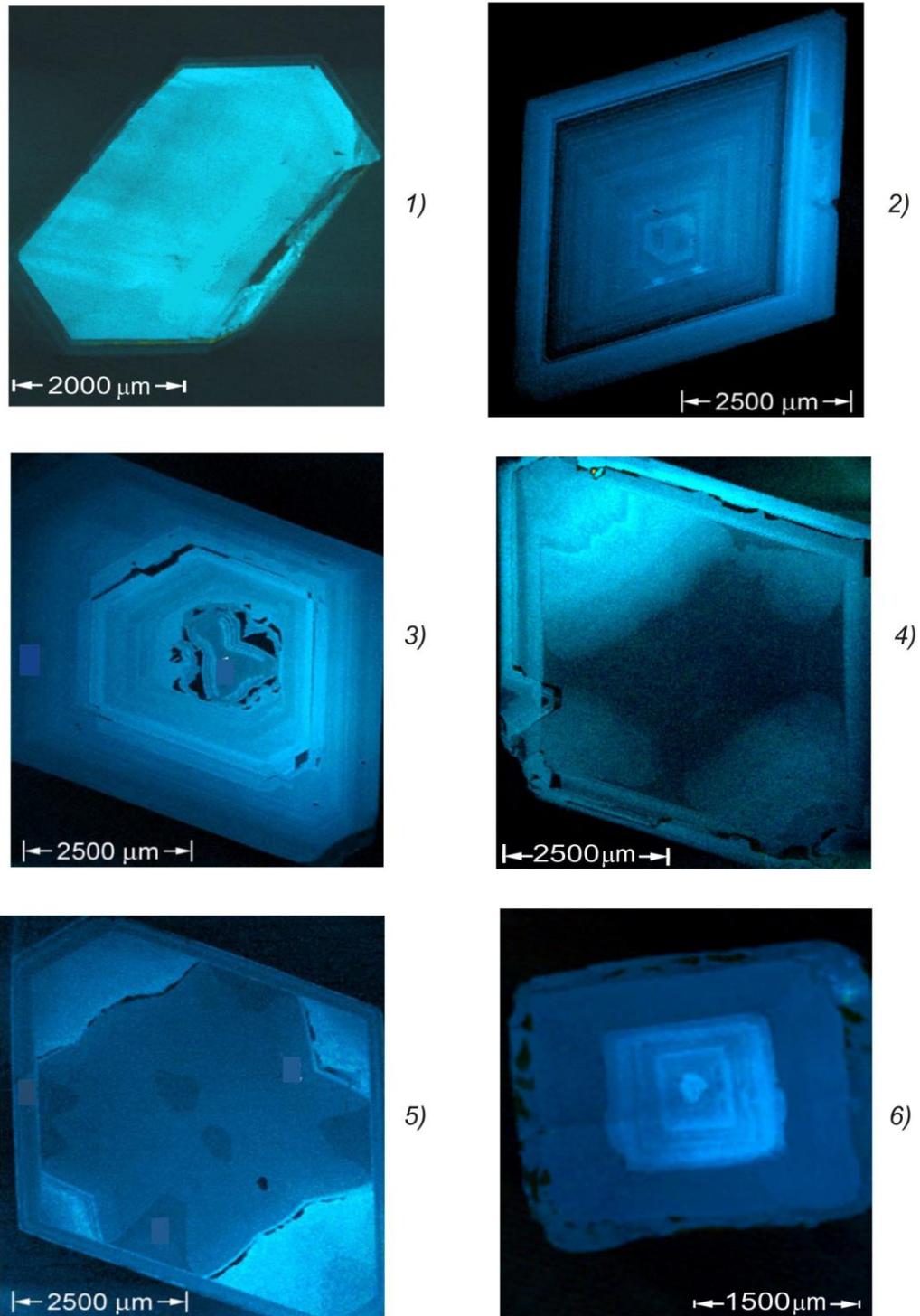
Автором изучены кристаллы алмаза из основных месторождений Восточно-Европейской платформы: трубок Зимнего Берега Архангельской области и россыпей Урала. Кроме того, для сравнения проанализированы небольшие выборки кристаллов из россыпей Северного, Среднего Тимана, а также слабоалмазоносной трубки Кольского полуострова Ермаковская-7 (Терский Берег) [Блинова и др., 1989; Захарчено и др., 1990; Захарченко, Махин, Хачатрян, 2002; Веричев и др., 2005; Захарченко, Хачатрян, Гречишников, 2006; Zakharcheko, Galimov, Khachatryan, 1992; Zakharcheko, Votova, Khachatryan, 1995; Kaminsky, Khachatryan, 2001; Khachatryan, Kaminsky, 2004; Хачатрян и др., 2004, 2006, 2008, 2009; Palazhenko, Khachatryan, Garanin, 2008].

По распределению азотных центров (таблица 2.3), алмазы Зимнего Берега очень разнообразны и представлены пятью основными разновидностями популяций:

Три из них с пониженной степенью агрегации азота $\%N_B < 45$ обладают различным суммарным содержанием азота N_{tot} : пониженным (< 250 ppm) средним (390-900 ppm) и высоким (> 1300 ppm). Четвертая популяция и пятая популяции - низко ($N_{tot} < 250$ ppm) и - среднеазотная ($N_{tot} 400-1000$ ppm) характеризуются повышенной долей В-дефектов $\%N_B \geq 49$.

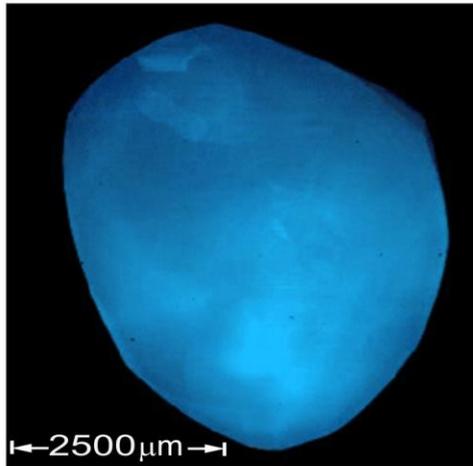
Как видно из таблицы 2.3, алмазы низкоазотных популяций распространены в трубках всех алмазоносных полей Зимнебережного района Архангельской области. При этом кристаллы с пониженной степенью агрегации азота характерны для трубок Верхотинского (им. Гриба, Волчья) и Золотицкого (им. Ломоносова) полей, а кристаллы с повышенной степенью агрегации азота - для трубок Кепинского поля (Степная, Юраская).

Алмазы низкоазотных популяций представлены октаэдрами или додекаэдрами с послойным октаэдрическим (иногда практически однородным) внутренним строением (рисунок 2.8.1), что указывает на их медленный рост в условиях термодинамической стабильности алмаза [Бокий и др., 1986]. Среди этих кристаллов встречены индивиды, содержащие минеральные включения, относящиеся к ультраосновной ассоциации. Пониженное содержание азота и легкого изотопа углерода ($\delta^{13}C \sim -3,5\%$) в кристаллах этих популяций [Захарченко, Махин, Хачатрян, 2002] указывает на медленный рост в среде, обедненной биогенной органикой и азотом. Выше было показано, что кристаллы алмаза, содержащие одинаковое количество структурной примеси азота, но различающиеся по степени его агрегации сформировались при разных температурах. Из этого следует, из двух низкоазотных популяций более высокотемпературной является популяция алмазов с преимущественно агрегированной формой азота.

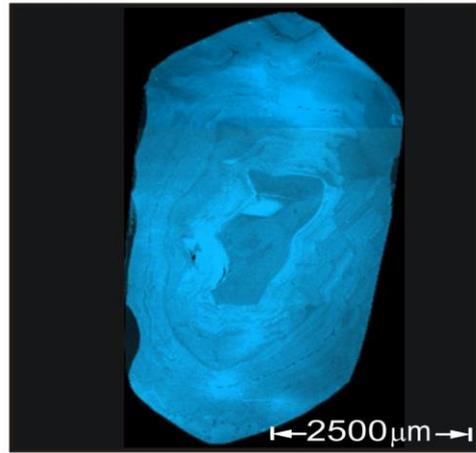


1 – квазиоднородного послойно-октаэдрического, №G1, трубка им. В. Гриба, 2 – послойно-замкнутого октаэдрического, №M1, трубка Мир, 3 – с центральной кубоидной областью, №M4, трубка Мир, 4 и 5 – с центральной секториальной структурой, №U2 и №U3 соответственно, трубка Удачная, 6 – с чередованием зон с послойным и волокнистым строением и центральным зародышем-обломком №G2, трубка им. В.Гриба;

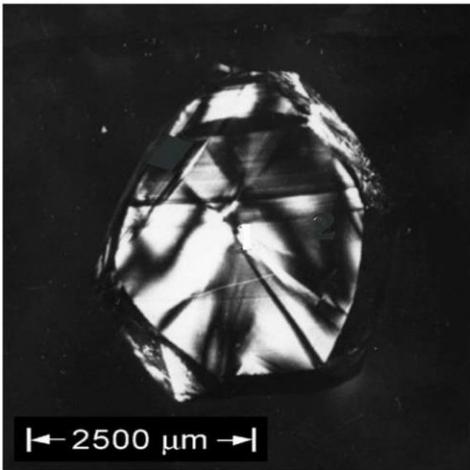
Рисунок 2.8. Характерные картины внутреннего строения кристаллов алмаза октаэдрического (1-6), ромбододекаэдрического (7-12) и кубического (13-18) габитусов из трубок и россыпей Якутии, Архангельской области, Урала



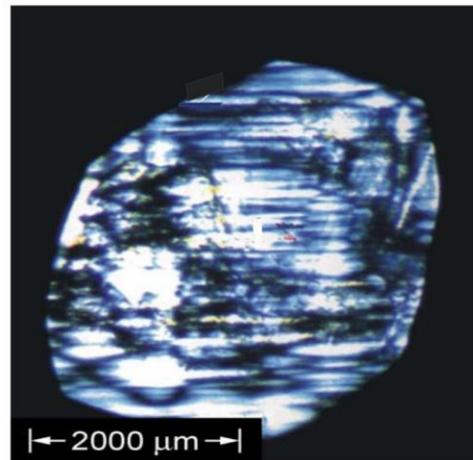
7)



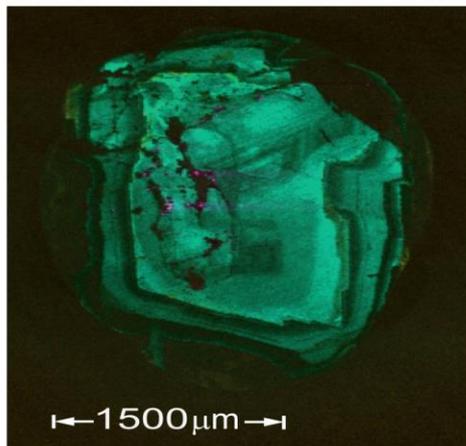
8)



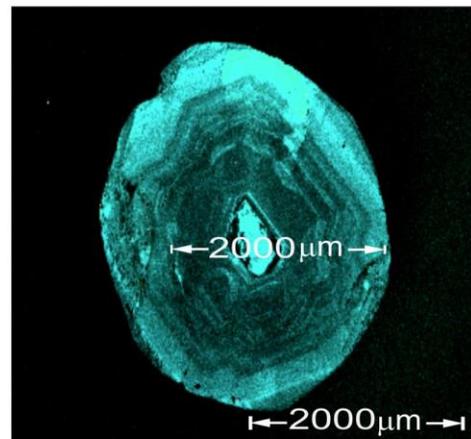
9)



10)



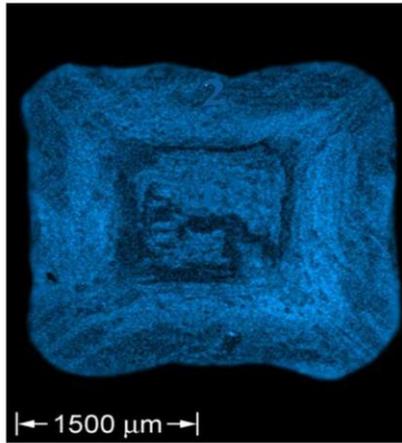
11)



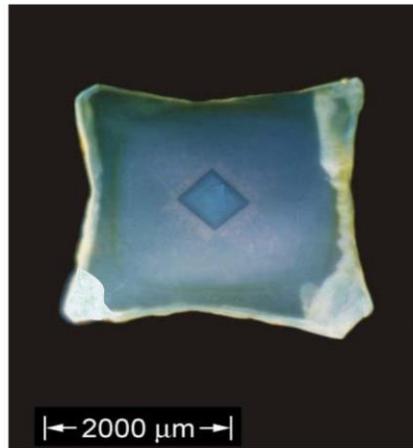
12)

7 – квазиоднородного послойно-октаэдрического, №NU11, С.Урал, 8 – волокнистого с волнистой границей фронта роста №NU19, С.Урал, 9 – секторального, №NU15, С.Урал, 10 – блокового, №К3, трубка им. Карпинского-1, 11 – преимущественно послойного полицентрического, №К7, трубка им. Карпинского-1, 12 – с чередованием зон послойным и волокнистым строением и центральным включением обломка алмаза, №К6, трубка им. Карпинского-1 Архангельской области;

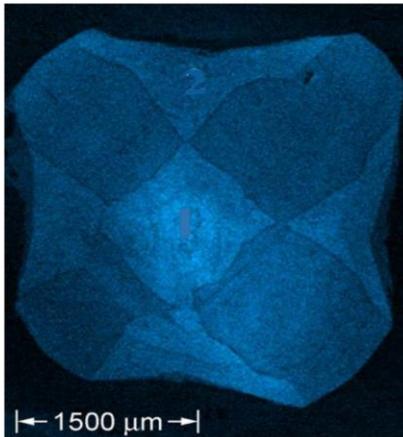
Рисунок 2.8. (продолжение)



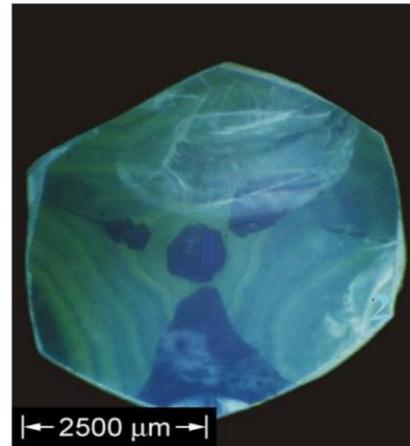
13)



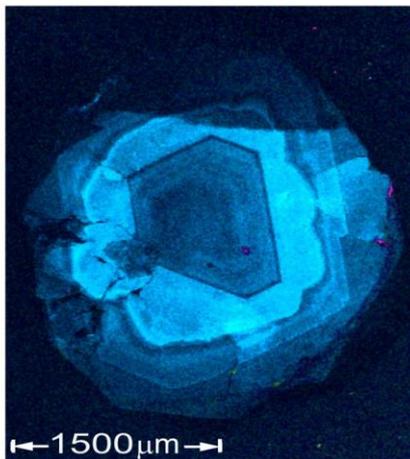
14)



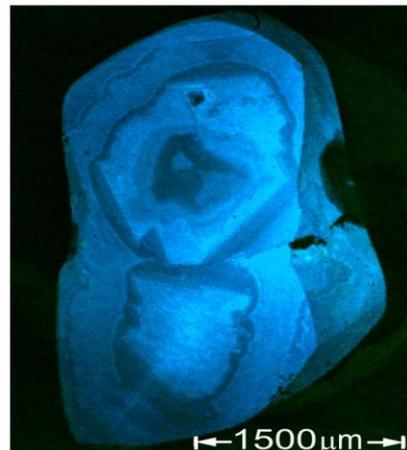
15)



16)



17)



18)

13 – волокнистого зонального, №U6, трубка Удачная, 14 – волокнистого с центральной послойно-октаэдрической областью, №K4, трубка им. Карпинского-1, 15 – комбинированного – волокнистого в центральной области и секториального (волокнистое + послойно октаэдрическое) на периферии, №U8, трубка Удачная, 16 – секториального, №K5, трубка им. Карпинского-1, 17 – с неоднократным чередованием зон с послойным и волокнистым строением, №K20 трубка им. Карпинского-1, 18 – волокнистого по периферии и с центральными включениями «алмаз в алмазе», №K22, трубка им. Карпинского-1.

Рисунок 2.8. (продолжение)

Средне- и высокоазотные кристаллы алмаза в основном распространены в трубках Золотицкого поля. При этом высокоазотные кристаллы типичны для трубок Поморская и Архангельская, а среднеазотные – соответственно для трубок им. Ломоносова, Первомайская, Кольцовская, Снегурочка, им. Карпинского-1. Характерно, что алмазы из промышленно значимых трубок: им. Ломоносова, им. Карпинского-1, Поморская и Архангельская обладают преимущественно пониженной степенью агрегации азота $\%N_B < 35$, тогда как алмазы из непромышленных трубок Золотцкого поля: Первомайская, Кольцовская, Снегурочка – повышенной ($\%N_B \geq 49$).

Среднеазотные кристаллы в основном представлены октаэдрами с дитригональной формой граней, додекаэдроидами и переходными между октаэдром и додекаэдроидом формами, внутреннее строение всех этих кристаллов – послойно-октаэдрическое [Хачатрян, Веричев и др., 2006; Хачатрян и др., 2008]. В отличие от низкоазотных кристаллов, среднеазотные кристаллы относительно обогащены легким изотопом углерода ($\delta^{13}C$ от -4 до -10%) при этом иногда они содержат минеральные включения эклогитовой ассоциации [Захарченко, Махин, Хачатрян, 2002]. Высокоазотные кристаллы – тетрагексаэдроиды и додекаэдроиды характеризуются чрезвычайно разнообразным внутренним строением. Для них типично преимущественно волокнистое внутреннее строение, обусловленное нормальным механизмом роста. Весьма характерны секториальные структуры - результат смешанного механизма роста (рисунок 2.8.16), либо специфическое зональное строение, образовавшееся в результате неоднократной смены механизма роста кристалла (рисунок 2.8.17). Нередко также отмечается наличие октаэдрических индивидов более ранней генерации внутри кристаллов с волокнистым строением (рисунок. 2.8.18), что указывает на двухэтапный рост этих кристаллов. По составу минеральных включений и изотопному составу углерода высокоазотные кристаллы близки к среднеазотным [Захарченко, Махин, Хачатрян, 2002]. Можно предположить, что кристаллы обеих сопоставляемых групп сформировались в базитовых средах, но при разных температурах. При этом среднеазотные алмазы являются относительно высокотемпературными по сравнению высокоазотными.

Кристаллы алмаза из россыпей Северного Урала, обнаруживают сходство со среднеазотными кристаллами из трубок Зимнего Берега. Это сходство проявляется не только в распределении азотных центров, но и во внешней форме (додекаэдроиды, реже комбинационные кристаллы ряда октаэдр-додекаэдроид) и внутреннем строении – преимущественно послойно октаэдрическом (рисунок 2.8.7). Для части округлых алмазов Северного Урала также как и алмазов Архангельской области характерно сочетание зон с прямолинейным и волнистым фронтом роста (рисунок 2.8.8), а также секториальное строение (рисунок 2.8. 10), обусловленное смешанным механизмом роста.

Согласно нашим данным [Захарченко, Хачатрян, Гречишников, 2006], среди алмазов из уральских россыпей преобладают (>92%) кристаллы с изотопно-тяжелым составом углерода ($\delta^{13}\text{C}$ от -10 до -4‰). Состав минеральных включений в алмазах Урала соответствует эклогитовой (40% от всех алмазов с включениями) и ультраосновной ассоциациям. На основании всего вышеизложенного можно заключить, что основная популяция алмазов Северного Урала сформировалась в эклогитовой и ультраосновной средах, содержащих умеренные количества органического вещества и азота. Рост кристаллов происходил относительно медленно по тангенциальному механизму с образованием октаэдрических форм.

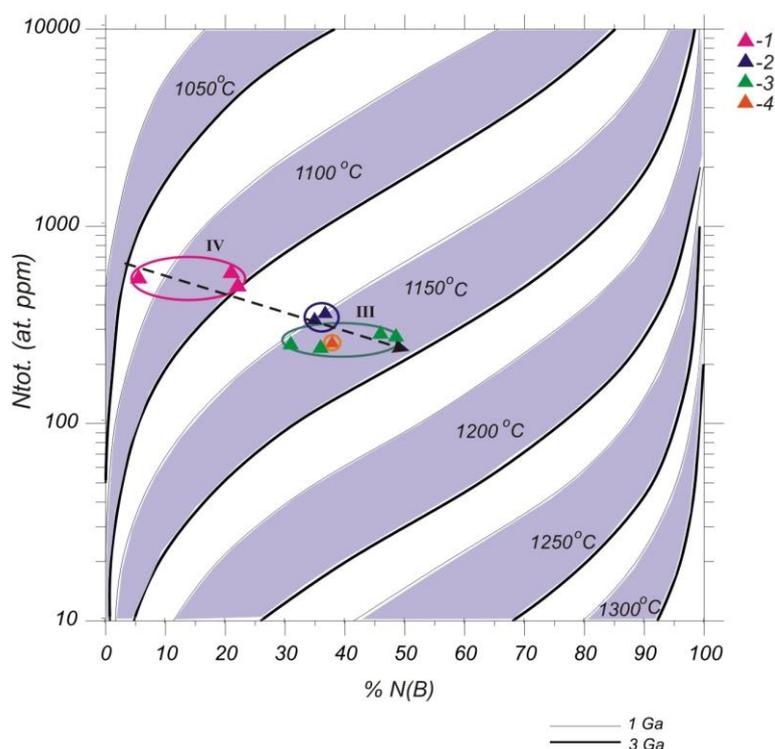
В россыпях Среднего Урала также доминируют среднеазотные алмазы, но они представлены двумя популяциями: кристаллами с пониженной агрегированностью азота (аналог главной популяции алмазов Северного Урала) и специфической популяцией алмазов с повышенной степенью агрегированности азота. Последняя характеризуется значениями N_{tot} 410-540 at.ppm и $N_{\text{в}}$ от 50 до 70%. По характеру распределения азота алмазы этой популяции сходны с главной популяцией алмаза из трубок Первомайская, Кольцовская и Снегурочка Золотицкого поля Архангельской области. Как показано нами в работе [Хачатрян и др., 2004], подобные алмазы распространены в россыпях района Коромандель (Бразилия) и района Гуаниамо (Венесуэла). Данная популяция алмазов Среднего Урала более высокотемпературная по сравнению с алмазами основной популяции Северного Урала. Так же нами исследовались небольшие выборки (менее 30-ти кристаллов) из россыпей Северного и Среднего Тимана [Захарченко, Хачатрян, Гречишников, 2006; Хачатрян и др., 2009] и из трубки Ермаковская-7 (Терский Берег), [Khachatryan, Kaminsky, 2004]. По распределению азотных центров в кристаллах, алмазы Северного Тимана сходны с алмазами из трубок им. М. Ломоносова и В. Гриба, а алмазы Среднего Тимана – с алмазами из непромышленных трубок Золотицкого поля (Первомайская, Кольцовская, Снегурочка) [Khachatryan, Kaminsky, 2004]. Алмазы из трубки Ермаковская-7 (Терский Берег), по распределению азота близки к высокоазотным алмазам из трубок Золотицкого поля Поморская и Архангельская [Khachatryan, Kaminsky, 2004].

Таким образом, по распределению азотных центров и другим типоморфным свойствам, среди алмазов из трубок Зимнего Берега можно выделить пять популяций кристаллов. Большинство из них (за исключением высокоазотной популяции) распространены в россыпях Северного и Среднего Тимана, а также Северного и Среднего Урала. Это свидетельствует о неоднородных условиях образования алмаза в глубинных источниках под Восточно-Европейской платформой.

Алмазы Сибирской платформы

На Сибирской платформе изучены алмазы из трубок и россыпей Центрально-Сибирской субпровинции: Малоботуобинского, Далдыно-Алакитского, Муно-Тюнгского районов, а также Лено-Анабарской субпровинции: Анабарского, Приленского, Среднеоленинского и Нижнеленинского районов (таблица 2.3). Алмазы разных районов в пределах Центрально-Сибирской субпровинции четко различаются по комплексу типоморфных признаков. В трубках и россыпях Мало-Ботуобинского района преобладают кристаллы с умеренными содержаниями азота (400-750 at.ppm) и пониженной степенью агрегации примеси $N_B \sim 25\%$. Это, главным образом, октаэдрические индивиды с ритмичным послойным октаэдрическим (рисунок 2.8.2) и зонально-секториальным (рисунок 2.8.4-5) внутренним строением (таблица 2.3). Небольшая часть из них (<10%) содержит минеральные включения ультраосновной и эклогитовой ассоциаций. В трубках другого, Далдыно-Алакитского района преимущественно распространены низкоазотные (N_{tot} 170-300 at.ppm) кристаллы с относительно повышенной степенью агрегации примеси (N_B 30-50%) (таблица 2.3). Они представлены по большей части слоистыми ромбододекаэдрами с послойно-октаэдрическим нередко слабоконтрастным внутренним строением. Доля минералов ультраосновной ассоциации во включениях значительно выше, чем соответственно эклогитовой. Хотя в целом алмазы двух самых крупных промышленно алмазоносных районов Якутии Мало-Ботуобинского и Далдыно-Алакитского отличаются по распределению азотных центров, между популяциями кристаллов из сопоставляемых районов имеется сходство. Так, второстепенная популяция алмазов из трубок Мало - Ботуобинского района, представленная низкоазотными индивидами, сходна с главной популяцией алмазов Далдыно-Алакитского района. С другой стороны, в трубках Далдыно-Алакитского района присутствует второстепенная популяция среднеазотных кристаллов, сходных с алмазами распространенными в Мало-Ботуобинском районе. Например, среди алмазов из четырех эклогитовых ксенолитов трубки Удачная (коллекция А.В. Уханова) автором обнаружены обе вышеупомянутые популяции кристаллов (рисунок 2.9). Так, кристаллы из ксенолитов №№ Ud 25, 28 и 31 относятся к низкоазотной популяции с $N_{tot} < 300$ at.ppm, а кристаллы из ксенолита № Ud67 –соответственно к среднеазотной с N_{tot} 400-750 at.ppm.

Выделенные популяции алмаза характеризуются не только различным распределением азота в кристаллах, но и отличаются друг от друга по гранулометрии, морфологии, внутреннему строению, составу минеральных включений в кристаллах. Например, в трубке Мир среди кристаллов размером $-2+1$ мм доля алмазов низкоазотной популяции составляет около 50% при крайне незначительном их количестве среди кристаллов $-4+2$ мм той же трубки.



1–4 — №№ образцов Ud 67-1, Ud 28-2, Ud 31-3, Ud 25-4.

Рисунок 2.9. Распределение азотных центров в кристаллах алмаза из эклогитовых ксенолитов трубки Удачная

Среди алмазов из трубки Удачная Далдыно-Алакитского района нередко встречаются кристаллы зонально-секториальным внутренним строением, сформировавшиеся в результате смешанного механизма роста (рисунок 2.8.5). Такие кристаллы относятся к среднеазотной популяции, широко проявленной среди алмазов из трубок Мало-Ботуобинского района.

Основные популяции алмазов из трубок Мало-Ботуобинского и Далдыно-Алакитского районов Якутии характеризуются различными условиями образования: температурой и составом среды кристаллизации. Если принять условный возраст формирования алмазов сопоставляемых популяций равным 1 млрд. лет (температура нормируется к условному возрасту), то кристаллы главной популяции Далдыно-Алакитского района характеризуются максимальными температурами 1175-1225⁰С, а главной популяции Мало-Ботуобинского района – соответственно 1125⁰С.

По распределению азотных центров, внутреннему строению и ультраосновному составу минеральных включений преимущественно ромбододекаэдрические кристаллы из трубки Заполярная и россыпей Муно-Тюнгского района сходны с кристаллами главной популяции алмаза из трубок Далдыно-Алакитского района. В то же время кристаллы трубки Поисковая обладают специфическими свойствами – высокой долей «безазотных» индивидов ($N_A, N_B < 20$

ppm), повышенной долей В-дефектов и преобладанием минеральных включений эклогитовой ассоциации (таблица 2.3).

На Северо-Востоке Сибирской платформы в Лено-Анабарском междуречье располагается самый крупный в России регион россыпной алмазоносности. По разнообразию азотных популяций россыпи Северо-Востока Сибирской платформы сопоставимы с трубками Зимнего Берега. Так, в россыпи р. Верхнее Молодо Приленского района преобладают низкоазотные алмазы ромбододекаэдрического габитуса с пониженной степенью агрегации азота (N_{tot} 50-320 at.ppm, % N_B 15-45). В Анабарском районе в россыпи р. Верхний Маят, а также в трубке Малокуонапская преобладают среднеазотные кристаллы с пониженной степенью агрегированности примеси. И те, и другие характеризуются ромбододекаэдрическим габитусом (ромбододекаэдр, додекаэдроид) и минеральными включениями преимущественно эклогитовой ассоциации.

С другой стороны, в россыпях Северо-Востока Сибирской платформы выделяются еще две популяции кристаллов, которые по распределению азотных центров не имеют аналогов среди кристаллов, распространенных в известных трубках Якутии. Обе специфические популяции кристаллов обнаружены в верхнетриасовых отложениях (вторичный коллектор) Нижнеленского района, а также в россыпях Анабарского района. Одна из этих популяций представлена среднеазотными алмазами с N_{tot} 390-580 at.ppm и повышенной степенью агрегации азота ($N_B \sim 50\%$), другая - соответственно высокоазотными кристаллами $N_{tot} > 1100$ at.ppm с пониженной степенью агрегации примеси ($N_B \leq 35\%$). Общими особенностями алмазов обеих популяций и в особенности высокоазотной является изотопно-легкий состав углерода с $\delta^{13}C$ от -17,8 до -25,0 ‰ [Уханов и др., 2005] и доминирование минеральных включений эклогитовой ассоциации [Зинчук, Коптиль, 2003]. Все это свидетельствует о кристаллизации алмазов рассматриваемых популяций преимущественно в базитовом субстрате, относительно обогащенном биогенной органикой и азотом.

Алмазы Африканской платформы

Африканская платформа – крупнейшая алмазоносная провинция мира. К числу наиболее известных месторождений принадлежат трубки ЮАР, Ботсваны, Лесото, Анголы, Зимбабве, Конго, а также россыпи Намибии, Гвинеи, Ганы и некоторые другие. Самым алмазоносным и промышленно значимым регионом является южная часть Африки. Распределение азота в алмазах этой территории хорошо изучено и детально охарактеризовано в работах [Смирнов, Клюев, Каминский, 1986; Cartigny e.a, 2003, 1998; Chinn e.a., 2003; Deines e.a., 1984, 1987, 1989, 1991, 1993; Stachel, Harris, 1997; Taylor, Milledge, 1995; Stachel e.a., 2002; Bulanova e.a., 2012]. В диссертации нами использованы литературные данные по распределению азотных центров, изотопному составу углерода, внутреннему строению и составу минеральных включений в

алмазах из трубок Премьер, Венеция, Финш, Ягерсфонтейн, Коффифонтейн, Робертс Виктор (ЮАР), Орапа, Джваненг (Ботсвана), Сесе и Мулова (Замбия), и из россыпей Намибии (Южная Африка), Ганы (Западная Африка), Гвинеи.

По типоморфным особенностям кристаллов из коренных месторождений: концентрациям азотных центров, внешней форме и составу минеральных включений, можно выделить четыре основные разновидности популяций алмаза (таблица 2.3).

К первой и самой распространенной из них относятся кристаллы с пониженным средним значением общей концентрации азота ($N_{tot} < 285 \text{ at.ppm}$) и соответственно повышенным - степени агрегации азота $\%N_B \sim 66-81$. Большинство из них представлено округлыми индивидами или осколками неопределенной формы. Среди включений в алмазе присутствуют минералы как ультраосновной, так и эклогитовой ассоциаций. Подобные алмазы преобладают в трубках Ягерсфонтейн, Коффифонтейн, Премьер, Венеция, Орапа и Джваненг. К кристаллам этих популяции можно также отнести алмазы из россыпи Канкан (Гвинея, Центральная Африка). По данным работы [Stachel e.a., 2002], в большинстве своем округлые кристаллы алмаза из россыпи Канкан характеризуются изотопно-тяжелым составом углерода ($\delta^{13}C$ от 0 до -5 ‰) и содержат три группы минеральных включений, представленных примерно в равной пропорции: «сверхглубинные» минералы (феррипериклаз, мейжорит и другие), минералы эклогитовой ассоциации и ультраосновной ассоциации).

Вторая разновидность популяций преимущественно представлена низкоазотными кристаллами октаэдрического габитуса. Основной формой вхождения азота в алмаз являются А-центры ($N_A > N_B$). Для алмазов характерны средние значения $N_{tot} < 252 \text{ at.ppm}$ и $\%N_B < 34$. Среди включений в кристаллах наиболее распространены минералы ультраосновной ассоциации. Подобные алмазы наиболее часто встречаются в трубках Финш, Робертс Виктор, россыпях Намибии (одна из трех популяций) и россыпи Биррим (Гана, Западная Африка). В россыпи Биррим присутствуют «безазотные» (около 40% от общего количества) и низкоазотные кристаллы с включениями ультраосновной ассоциации, характеризующиеся изотопно-тяжелым составом углерода с $\delta^{13}C$ от 0 до -5 ‰ [Stachel e.a., 2002].

К популяциям третьей разновидности относятся среднеазотные кристаллы с пониженной степенью агрегации примеси, которые содержат минеральные включения преимущественно эклогитовой ассоциации. Они представляют собой второстепенные популяции алмазов в трубках Орапа, Джваненг, Премьер, Венеция, а также часть алмазов из россыпей Намибии (таблица 2.3). Согласно литературным данным, [Vulanova e.a., 2012], кристаллы этих популяций, представленные октаэдрами и ромбододекаэдрами и переходными формами, в значимых количествах присутствуют в трубках Зимбабве Сесе и Мулова. При этом последние характеризуются сложным внутренним строением, связанным с дискретностью условий роста

алмаза. Она проявляется сменой механизма роста кристалла нормального на тангенциальный, либо смешанного на тангенциальный [Vulanova e.a., 2012].

Алмазы четвертой разновидности популяций – среднеазотные кристаллы с $N_{tot} 752 \pm 235$ at.ppm и $\%N_B 75 \pm 11$ (таблица 2.3), содержащие включения эклогитовой ассоциации встречаются только среди алмазов из россыпей Намибии, при этом в кимберлитовых трубках Африки такие кристаллы не установлены. По комплексу свойств они близки к соответствующей популяции кристаллов, выявленной в россыпях Среднего Урала, Нижнеленского района Якутии, которая была охарактеризована нами выше.

Самые распространенные в месторождениях Африканской платформы низкоазотные кристаллы с высокой степенью агрегации этой примеси ($N_B > 50\%$) сформировались преимущественно в эклогитовой обедненной азотом среде, при относительно высоких температурах (1100-1200⁰C, нормированных на условный возраст кристаллов 1 млрд. лет) [Taylor, Milledge, 1995].

Низкоазотные кристаллы с пониженной степенью агрегации азота сформировались преимущественно в ультраосновной обедненной азотом среде при более низких температурах 1050-1100⁰C (при том же условном возрасте)

Среднеазотные кристаллы с пониженной степенью агрегации этой примеси образовались в азотсодержащей эклогитовой, реже ультраосновной среде при еще более низких температурах (менее 1050⁰C/1млрд. лет) по сравнению с алмазами низкоазотных популяций.

При сопоставлении популяций алмаза Африканской платформы с охарактеризованными выше популяциями алмаза Восточно-Европейской платформы и Сибири отмечаются черты сходства и отличия. С одной стороны, в трубках и россыпях Африканской платформы распространены низкоазотные и среднеазотные популяции алмаза, характерные для месторождений Восточно-Европейской и Сибирской платформ. С другой стороны, в отличие от последних среди алмазов Африки не выявлена высокоазотная популяция алмаза. Кроме того, в месторождениях Африканской платформы низкоазотные алмазы в высокой степени агрегации азота распространены гораздо больше, чем в месторождениях Восточно-Европейской и Сибирской платформ.

Алмазы Австралийской платформы

Первые находки алмазов на территории Австралии были сделаны еще в XIX веке и связаны с россыпями Нового Южного Уэльса (Юго-Восточная Австралия). В этом районе алмазы добываются в небольших количествах до настоящего времени в россыпях Бингара, Коуптон, Велингтон и некоторых других. Кристаллы алмаза из этих россыпей детально изучены в работах Р.Дэвис [Davies, 1998]. В конце прошлого столетия в Западной Австралии была открыта богатейшая в мире алмазоносная лампроитовая трубка Аргайл. В настоящее

время в результате поисково-разведочных работ, которые интенсивно ведутся на территории всей Австралии, открыты десятки кимберлитовых и лампроитовых трубок в Западной Австралии, Новом Южном Уэльсе, Северной и Южной Австралии. Данные по распределению азота и другим свойствам алмазов ряда трубок отражены в серии публикаций [Ли и др., 1997; Мейер и др., 1997; Davies, 1998, 1999; Taylor e.a., 1990; Yakubovsky, Adriaenssens, 2002; Tappert e.a., 2009].

В лампроитовой трубке Аргайл преобладают кристаллы с коричневой окраской, нередко содержащие включения эклогитовой ассоциации. Среди кристаллов размером более 0,8 мм, извлекаемых при промышленной отработке, подавляющее большинство представлено додекаэдроидами [Харькив и др., 1998].

Содержание структурного азота в алмазах значительно варьирует N_{tot} от 0 до 2000 at.ppm и более. Однако в целом, в трубке доминируют низкоазотные индивиды с общим содержанием этой примеси не более 260 ppm. При этом доля кристаллов типа Па не превышает первых процентов. Спецификой алмазов трубки Аргайл является значительное преобладание концентраций В-центров по отношению к А-дефектам (% N_B в среднем ≈ 88). В трубке Аргайл по распределению азота выделяется одна главная популяция кристаллов (таблица 2.3).

Среди алмазов из кимберлитовых тел К2, К3 и К7 в Южной Австралии (Eurelia) преобладают низкоазотные и «безазотные» типа Па индивиды с $N_{tot} < 200$ ppm [Tappert e.a., 2009], из которых порядка 50% близки по распределению азота к алмазам трубки Аргайл. При этом в некоторых из безазотных кристаллов обнаружены включения «сверхглубинных» минералов (феррипериклаз + MgSi перовскит).

Кимберлитовая трубка Эктор расположена в восточной части Северо-Австралийского кратона. В трубке в основном обнаружены мелкие кристаллы алмаза размером менее 1 мм, среди которых преобладают бесцветные октаэдры, тогда как в более крупном классе водрастает доля додекаэдроидов. Для этих кристаллов типично повышенное относительное содержание «безазотных» индивидов (9%). По распределению структурных примесей (таблица 2.3) выделяется одна главная низкоазотная популяция алмаза, характеризующаяся пониженной долей азота в В-форме (32%).

Алмазы из россыпей Нового Южного Уэльса разнообразны по свойствам. В россыпях Бингара и Веллингтон наиболее распространены среднеазотные алмазы с N_{tot} 200-900 ppm и повышенной степенью агрегации примеси % $N_B \sim 60$, содержащие минеральные включения эклогитовой и ультраосновной ассоциаций. В россыпи Коуптон алмазы преимущественно низкоазотные (N_{tot} 100-190 ppm) и характеризуются пониженным содержанием азота в агрегированной форме % $N_B \sim 29\%$, а также преобладанием минеральных включений эклогитовой ассоциации.

Итак, среди алмазов из месторождений Австралии значительную часть составляют кристаллы с повышенной степенью агрегации азота. Алмазы лампроитовой трубки Аргайл (Западная Австралия) и кимберлитовых тел К2, К3 и К7 (Южная Австралия) преимущественно низкоазотные и, соответственно, самые высокотемпературные ($T > 1225^\circ\text{C}/1$ млрд. лет) по сравнению с алмазами других месторождений континента [Taylor, Milledge, 1995]. Судя по наличию включений феррипериклаза и MgSi перовскита, часть их этих алмазов сформировалась на очень больших глубинах. В других районах Австралии распространены среднеазотные индивиды с относительно повышенной ($N_{\text{B}} 40\text{-}80\%$) степенью агрегации азота в кристаллах (россыпи Веллингтон и Бингара, Новый Южный Уэльс) и низкоазотные кристаллы с пониженной степенью агрегации примеси $\sim 10\text{-}50\%$ (россыпь Коуптон, Новый Южный Уэльс, трубка Эктор, Северная Австралия). Температура образования алмазов обеих популяций, нормированная к 1 млрд. лет, составляет $\sim 1075^\circ\text{C}$ [Taylor, Milledge, 1995].

В отличие от алмазов Восточно-Европейской и Сибирской платформ на Австралийской платформе более распространены алмазы с высокой степенью агрегации азота (низкоазотная и среднеазотная популяция) при отсутствии высокоазотной популяции. В этом отношении популяции алмаза Австралийской и Африканской платформ обнаруживают определенное сходство.

Алмазы Северо-Американской платформы

Основные месторождения алмаза Северной Америки сосредоточены на территории Канады. Нами изучено распределение азота в алмазах трубки ДО-27 провинции Слейв. Данные по алмазам трубок Пойнт Лейк и Панда этой провинции, а также по алмазам из расположенных в южной части Канады трубки К-252 (Альберта) и вулканитов Вава (Онтарио), заимствованы из работ [Davies e.a., 2003; Stachel e.a., 2003; Tappert e.a., 2004; Taylor, Gurney, Milledge, 1995; Westerlund, Hauri, Gurney, 2003; Cartigny, e.a., 2009]. Трубки Панда, Пойнт Лейк и ДО-27 находятся в центральной части провинции, причем Панда – севернее, а ДО-27 – южнее трубки Пойнт Лейк. Среди кристаллов каждой из этих трубок преобладают октаэдрические индивиды, но в трубках Пойнт Лейк и ДО-27 довольно распространены додекаэдрониды. Алмазы трубок Панда и ДО-27 отличаются друг от друга также по составу минеральных включений. В трубке Панда подавляющее большинство включений представлено минералами ультраосновной ассоциации, а в трубке ДО-27 доминируют алмазы с включениями эклогитовой ассоциации. По распределению азотных центров алмазы всех трех трубок отличаются. В трубке Пойнт Лейк доминируют низкоазотные кристаллы ($N_{\text{tot}} 194 \pm 109$ at.ppm) с повышенной степенью агрегации азота, а в подчиненном количестве отмечаются среднеазотные кристаллы ($N_{\text{tot}} 811 \pm 99$ at.ppm) с пониженной степенью агрегации азота (табл.2.3). В трубке Панда главная популяция кристаллов представлена низкоазотными индивидами ($N_{\text{tot}} 20\text{-}65$ at.ppm) с пониженной

степенью агрегации азота, а второстепенная – низкоазотными ($N_{tot} 363 \pm 215$ at.ppm) алмазами с высокой степенью агрегации азота. В трубке ДО-27 преобладают среднеазотные индивиды ($N_{tot} 661 \pm 122$ at.ppm) с пониженной степенью агрегации азота, а второстепенная популяция представлена низкоазотными индивидами ($N_{tot} 280 \pm 153$ at.ppm) с более высокой по сравнению с предыдущей степенью агрегации азота ($\%N_B 51 \pm 14$). Согласно имеющимся в литературе данным [Cartigny e.a., 2009] алмазы главной популяции трубки Панда по распределению азота и по составу минеральных включений сходны с алмазами трубки Диавик, также расположенной в центральной части провинции (между Пойнт Лейк и ДО-27). Кроме того, по кристалломорфологии и распределению азота алмазы главной популяции трубки Панда сопоставимы с алмазами трубки Джеричо, находящейся в северной части провинции Слейв. Наряду с этим алмазы Джеричо обладают специфическими типоморфными свойствами: минеральными включениями преимущественно эклогитовой ассоциации и аномально легким изотопным составом углерода $^{13}\delta C$ от -41 ‰ до -23 ‰ [De Stefano, 2009].

Алмазы из вулканитов Вава на юге Канады по распределению азота в целом сходны с алмазами трубок Панда (главная популяция) (таблица 2.3).

На юге Канады (Альберта) также расположена трубка К-252, содержащая преимущественно округлые алмазы с включениями эклогитовой ассоциации. В трубке доминируют низкоазотные кристаллы с высокой степенью агрегации азота ($N_{tot} 30-220$ at.ppm, $N_B \sim 79\%$). Подобные кристаллы распространены в трубках Пойнт Лейк (главная популяция) и Панда (второстепенная популяция). Второстепенная популяция алмазов трубки К-252 – высокоазотная ($N_{tot} 1278-1740$ at.ppm, $N_B 16-42\%$). Как отмечалось выше, кристаллы высокоазотной популяции присутствуют в трубках Золотицкого поля Архангельской области и в россыпях Севера Якутии.

Итак, в трубках Канады нами выявлено четыре основных разновидности популяций алмаза: 1) низкоазотные алмазы с высокой степенью агрегации примеси, 2) низкоазотные алмазы с пониженной степенью агрегации примеси, 3) среднеазотные кристаллы с пониженной степенью агрегации примеси, 4) высокоазотные кристаллы с пониженной степенью агрегации примеси.

Первая из них наиболее широко представлена среди алмазов из трубок Африканской платформы, последняя (относительно редкая) встречена в трубках Восточно-Европейской и россыпях Севера Сибирской платформ. Остальные две популяции распространены среди алмазов большинства изученных объектов.

Алмазы Южно-Американской платформы

На протяжении многих десятилетий в Южной Америке разрабатываются многочисленные россыпные месторождения алмазов. Значительная их часть сосредоточена на территории

Бразилии и Венесуэлы. За последние 20 лет в ряде районов россыпных проявлений были открыты алмазонасные кимберлитовые и лампроитовые трубки и силлы. К числу наиболее известных месторождений Бразилии принадлежат россыпи района Коромандель, россыпи и кимберлитовые трубки районов Жуина, расположенные в нескольких сотнях километров к северо-западу от района Коромандель и некоторые другие. Один из крупнейших промышленно алмазонасных районов Южной Америки Гуаниамо находится в Венесуэле.

Автором лично изучено распределение структурных примесей в алмазах (около тысячи кристаллов) многих из этих месторождений, что нашло отражение в серии публикаций [Kaminsky e.a., 1997, 1998, 2000, 2001₁, 2001₂, 2004, 2006, 2008, 2009].

В целом для изученных нами алмазов из крупных промышленно-алмазонасных районов Южной Америки Гуаниамо, Лос Кокитос, Коромандель и Жуина характерна повышенная степень агрегации азота в кристаллах ($\%N_B > 50$). Средние значения степени агрегации азота в кристаллах из россыпей возрастают от алмазов района Коромандель ($\%N_B$ от 51 до 63) к алмазам района Гуаниамо и Лос Кокитос ($\%N_B$ от 63 до 73) и далее к кристаллам из россыпей и кимберлитовых трубок района Жуина ($\%N_B$ от 85 до 92). Большинство алмазов районов Коромандель и Гуаниамо среднеазотные с общим содержанием этой примеси 450-600 и 600-800 at. ppm соответственно. Алмазы района Жуина выделяются среди всей совокупности не только высокой степенью агрегированности азота в кристаллах, но крайне низким общим содержанием азота, не превышающим 100 at. ppm. При этом во всех трубках и россыпях этого района преобладают «безазотные» индивиды типа IIa. Выделение «безазотной» специфической популяции алмаза подтверждается всем комплексом типоморфных свойств алмазов района Жуина. Кристаллы алмаза этой популяции из трубок и россыпей района Жуина характеризуются изотопно-тяжелым «мантийным» составом углерода $\delta^{13}C$ от -7 до -2‰. Их специфическими особенностями также являются необычный состав минеральных включений и своеобразное внутреннее строение. Значительная часть включений представлена мейджоритовым гранатом, феррипериклазом, кальциевым и магниевым силикатами со структурой перовскита и другими «высокобарическими» минералами, которые, вероятно, образовались на очень больших глубинах. Внутреннее строение кристаллов - послойно-октаэдрическое или волокнистое характеризуется блоковыми, «брекчиевидными» структурами (текстурами) и многочисленными полосами пластической деформации (рисунок 2.10). Все это говорит о специфических условиях образования этих популяции «безазотных» алмазов в эклогитовой и ультраосновной среде, бедной органическим веществом.

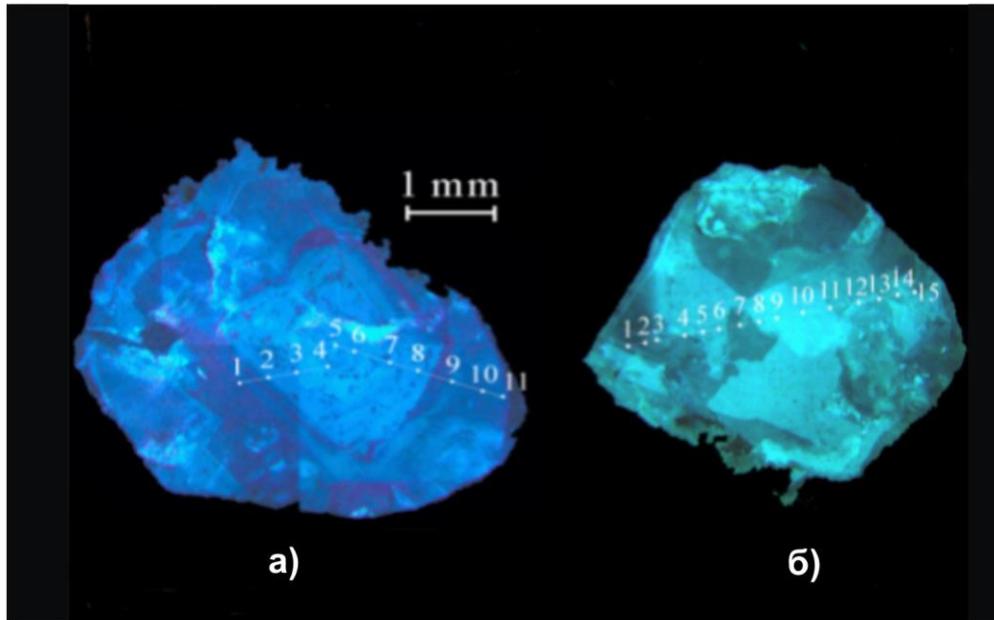


Рисунок 2.10. Внутреннее строение кристаллов алмаза из россыпей Рио Сорисо, района Жуина, Бразилия: а) преимущественно послойное, б) волокнистое, блоковое по данным работы [Hayman, Kopylova, Kaminsky, 2003]

Несмотря на то, что по распределению азота алмазы Коромандель и Гуаниамо отнесены нами к одному типу, они различаются по составу минералов-узников и изотопному составу углерода. Так, минеральные включения в кристаллах из россыпей района Коромандель в основном относятся к ультраосновной ассоциации, а алмазах из россыпей района Гуаниамо и Лос Кокитос – соответственно к эклогитовой. Изотопный состав углерода алмазов района Коромандель – «нормальный мантийный», а алмазов районов Гуаниамо и Лос Кокитос – аномально изотопно-легкий. Это указывает на то, что сопоставляемые алмазы сформировались в сходных термодинамических условиях, но в разных средах – соответственно ультраосновной с умеренным содержанием биогенных углеводородов и основной, обогащенной биогенными углеводородами.

На крайнем западе Бразилии, в штате Рондония известны россыпи Мачадо Ривер, расположенные в 200 км западнее района Жуина. В этих россыпях распространены округлые алмазы, содержащие включения сверхглубинных минералов, а также минералов типичных для эклогитовой и ультраосновной ассоциаций. Все три группы включений представлены примерно в равной пропорции [Vulanova e.a., 2008]. При этом кристаллы первой группы представлены безазотными индивидами, а второй и третьей – среднеазотными. Кристаллы алмаза с включениями сверхглубинных минералов характеризуются специфическим внутренним строением и обогащенностью тяжелым изотопом углерода $\delta^{13}\text{C}$ от $-1,7$ до $-0,3\%$. Наличие трех популяций алмаза в россыпях Мачадо Ривер свидетельствует об отличии их глубинных источников. Один из этих источников подобен источнику алмазов района Жуина.

Помимо охарактеризованных популяций алмаза, согласно литературным данным, [Hunt e.a., 2008] к западу от района Жуина в кимберлитовых трубках кластера Каролина (штат Рондония) распространены алмазы среднеазотной популяции с N_{tot} 500-800 at.ppm и агрегацией азота в В-форме от 20 до 55%. Среди них преобладают округлые кристаллы алмаза, из которых около трети имеет изотопно-легкий состав углерода ($\delta^{13}C$ до -27‰). Сходные по распределению азота кристаллы встречены в россыпях района Диамантина [Chaves, 2001], расположенного восточнее района Коромандель.

Итак, в россыпях и трубках Южноамериканской платформы выявлено три основных разновидности популяций алмаза: 1) Практически безазотные и низкоазотные индивиды с азотом в агрегированной форме ($N_B \sim 90\%$), 2) среднеазотные алмазы с повышенной степенью агрегации азота, 3) среднеазотные кристаллы с пониженной степенью агрегации азота.

При этом следует отметить, что на территории Южно-Американской платформы аномально изотопно-легкие алмазы распространены наиболее широко по сравнению с другими алмазоносными провинциями. Такие кристаллы обычно содержат минеральные включения эклогитовой ассоциации и особенно характерны для среднеазотных популяций алмаза районов Гуаниамо и Лос Кокитос (Венесуэла), а также кластера Каролина (Бразилия). Эти данные свидетельствуют о том, что значимая часть алмазов Южноамериканской платформы сформировалась в эклогитовой, обогащенной азотом и биогенными углеводородами среде.

Алмазы Хино-Корейской (Китайско-Корейской) платформы

Литературные данные по алмазоносности и свойствам алмазов из месторождений Китая немногочисленны. Большая часть алмазоносных кимберлитов (залегających в форме трубок, даек, силлов) и лампроитов приурочена к его северным областям (Северо-Китайская платформа). Главные алмазоносные трубки локализованы здесь в северо-восточной части провинции Лаонин (трубка Бинхай) и в провинции Шаньдун (трубка Шенгли). На юго-востоке Китая, в провинции Фусянь так же имеются кимберлитовые тела. Данные по распределению азота и некоторым свойствам алмазов одной из трубок этой провинции, охарактеризованные нами в базе данных, заимствованы из работы [Cartigny e.a., 1997].

По данным работы [Гао Сяоин, 2008], среди алмазов высокоалмазоносной трубки Шенгли преобладают додекаэдриды «уральского» типа, составляющие около 70% от общего числа кристаллов. В среднеалмазоносной трубке Бинхай помимо додекаэдридов распространены комбинационные кристаллы переходной от октаэдра к ромбододекаэдру формы (около 30% от общего количества) и ламинарные октаэдры (около 10% от общего количества). Алмазы Бинхай росли преимущественно по тангенциальному механизму, а часть алмазов Шенгли сформировалась в результате смены (иногда неоднократной) тангенциального и нормального механизмов роста [Lu e.a., 2012]. На нормальный механизм указывают извилистые границы зон роста во внешней

области кристалла (рисунок 2.11, а). Алмазы Шенгли и Бинхай характеризуются «мантийным» изотопным составом углерода $\delta^{13}\text{C}$ от $-5,8$ до $-2,4\text{‰}$ [Lu e.a., 2012]. Среди включений в алмазах преобладают минералы ультраосновной ассоциации.

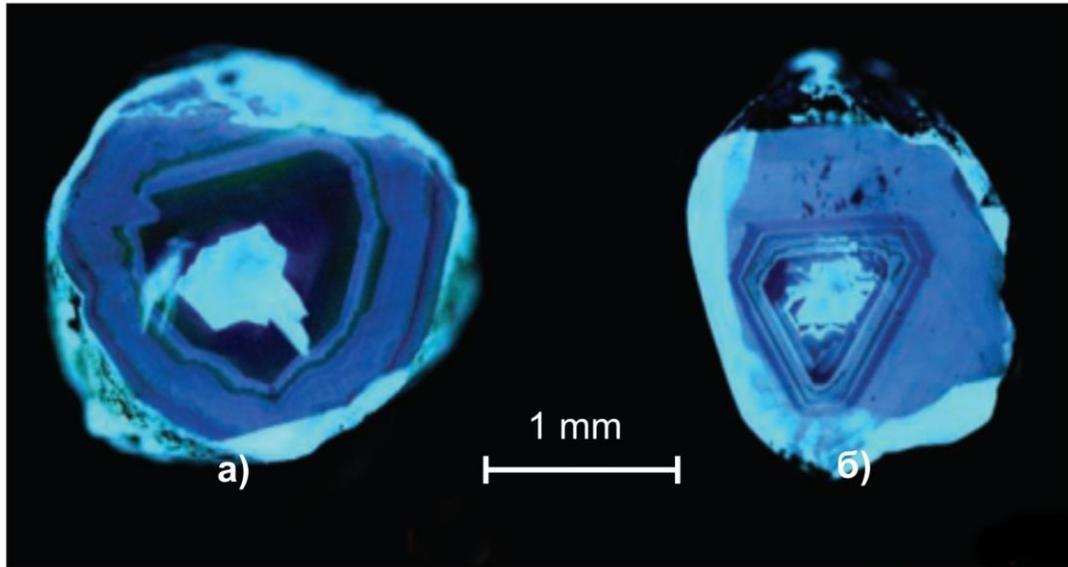


Рисунок 2.11. Внутреннее строение кристаллов алмаза из трубок Китая: а) Шенгли, провинция Шаньдун, б) Бинхай, провинция Лаонин по данным [Lu e.a., 2012]

По распределению азота намечается две популяции кристаллов: высокоазотная (N_{tot} 1500-2000 ppm) с низкой степенью агрегации азота (N_{B} 20-30%) и среднеазотная (N_{tot} 700-900 ppm) с N_{B} 40-50%. В целом по комплексу свойств алмазы трубок Шенгли и Бинхай близки к алмазам Золотицкого поля Архангельской области [Гао Сяоин, 2008].

По изотопному составу углерода ($\delta^{13}\text{C}$ от -7 до $+1\text{‰}$) и по типу минеральных включений (преимущественно ультраосновная ассоциация) алмазы трубки №50 провинции Фусянь близки к алмазам Северного Китая из трубки Бинхай и Шенгли [Cartygni e.a., 1997]. Однако по распределению азота сопоставляемые кристаллы отличаются друг от друга. В трубке №50 преобладают относительно низкоазотные индивиды с N_{tot} 100-400 ppm и повышенной долей кристаллов типа Па $\sim 23\%$. Степень агрегации азота в алмазах – высокая N_{B} от 52 до 82%. На основании этого можно предположить, что, несмотря на сходный по химизму состав среды кристаллизации, алмазы из трубки №50 более высокотемпературные ($1175-1225^\circ\text{C}/1$ млрд. лет), по сравнению с алмазами трубкой Бинхай и Шенгли ($1075-1125^\circ\text{C}/1$ млрд. лет).

На территории Мьянмы (Бирма) алмазы были найдены в 70-ых годах прошлого столетия. Первоначально алмазы были обнаружены в россыпи Момейк на севере страны – в 200 км к северо-востоку от города Мандалай. Позже были открыты россыпи Тонко (центральная Мьянма) и россыпи Зейндо на юге Мьянмы. По данным работы [Win e.a., 2001], в россыпях Момейк и Зейндо преобладают среднеазотные кристаллы (N_{tot} 400-800 ppm) с относительно

пониженной долей азота в В-форме N_V от 13 до 53%. Они представлены преимущественно округлыми кристаллами ромбододекаэдрического габитуса. Среди включений в этих алмазах преобладают минералы ультраосновной ассоциации. Согласно предварительным данным, по распределению азота, габитусу и преобладанию включений ультраосновной ассоциации эти кристаллы близки к алмазам среднеазотной популяции из кимберлитовых трубок Шенгли и Бинхай Северного Китая.

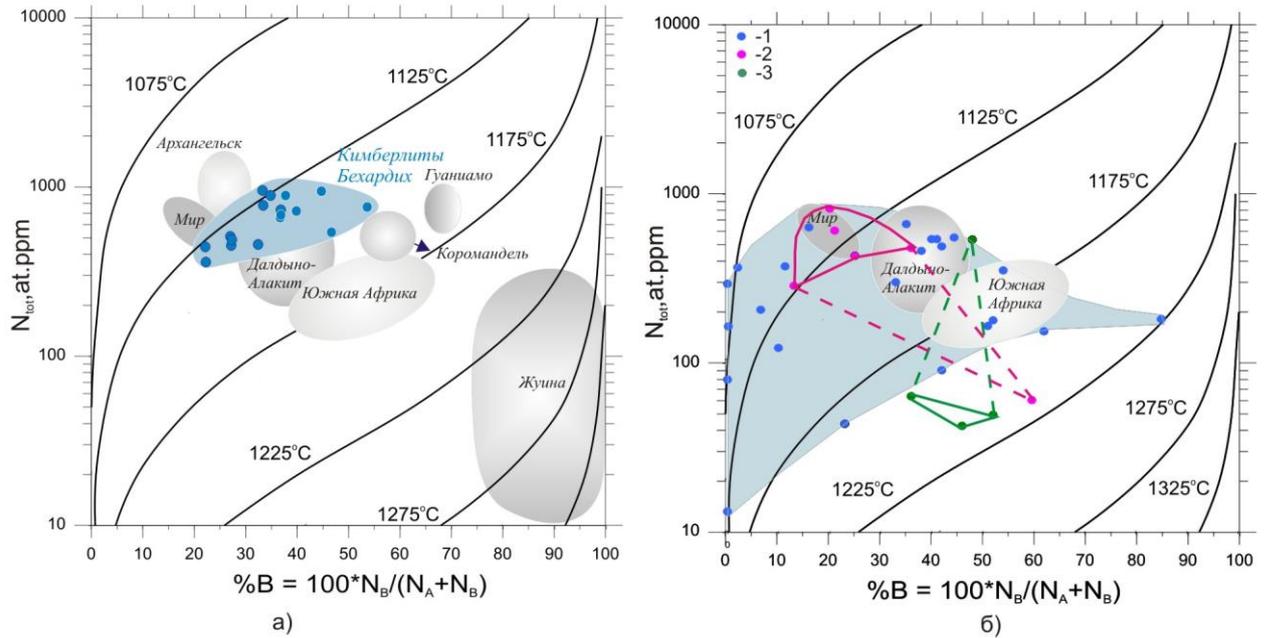
Обобщая сравнительно немногочисленные данные по алмазам Хино-Корейской платформы, среди них можно выделить, по крайней мере, три основные популяции: 1) низкоазотные алмазы с повышенной степенью агрегации азота, 2) среднеазотные алмазы с относительно пониженной степенью агрегации азота, 3) высокоазотные алмазы с низкой степенью агрегации азота. Подобные алмазы (таблица 2.3) распространены в трубках Зимнего Берега (Архангельская область), что может свидетельствовать о сходных условиях образования соответствующих алмазов в глубинах земли.

Алмазы Индостанской платформы

Алмазоносные россыпи в Индии разрабатываются с доисторических времен, тогда как коренные алмазоносные породы обнаружены лишь в прошлом столетии. Алмазоносные кимберлиты и лампроиты на Индостанской платформе локализованы в трех провинциях Центральной (CIDP), Восточной (EIDP) и Южной (SIDP). Известным месторождением алмаза в CIDP является лампроиовая трубка Маджгаван. Нами исследовались алмазы кимберлитового кластера Бехардих, находящегося в кимберлитовом поле Майнпур (EIDP), а также алмазы кимберлитового поля Вайракарур (SIDP) на основе коллекций, предоставленных индийскими геологами [Mainkar e.a., 2012₁; Ravi e.a., 2012₂].

Свойства алмазов Индостанской платформы, судя по малому числу публикаций на эту тему, сравнительно мало изучены. Сведения, касающиеся распределения азотных центров в алмазах из трубок кимберлитовых полей Майнпур и Вайракарур ранее ограничивались данными по единичным кристаллам. Наши исследования несколько расширяют имеющиеся представления и позволяют сравнить алмазы из месторождений Индии с алмазами из других регионов.

Кластер Бехардих состоит из 6-ти кимберлитовых тел, алмазы которых в зависимости от гранулометрии разделяются на две группы. Кристаллы размером более 2 мм представлены в основном обломками додеаэдров, шпинелевых двойников октаэдров, кристаллов неправильной формы и осколками. Мелкие кристаллы размером менее 1 мм – в основном октаэдры. Нами исследовано 16 макрокристаллов и их обломков. Кристаллы эти, главным образом, среднеазотные (N_{tot} 470-870 ppm) с пониженной степенью агрегированности примеси N_V (28-44 %).



Изотермы проведены с учетом условного возраста алмазов 1 млрд. лет. Для сравнения приведены усредненные параметры распределения азота в алмазах из различных регионов мира

Рисунок 2.12. Распределение азотных центров в алмазах из кимберлитов Бехардих (а) и из кимберлитов (1), конгломератов (2) и гравеллитов (3) Вайракарур (б)

Поле Вайракарур включает 4 группы кимберлитовых тел, из которых были отобраны 26 кристаллов алмаза. Среди них додекаэдровиды и октаэдры представлены примерно в равной пропорции при значительном относительном содержании (27%) индивидов неправильной формы. Как видно из рисунка 2.12 и таблицы 2.3 по распределению азота среди алмазов поля Вайракарур преобладают среднеазотные кристаллы с пониженной степенью агрегации примеси, сопоставимые с главной популяцией алмазов Бехардих. Такие же среднеазотные популяции с относительно пониженным содержанием азота в В-форме распространены среди алмазов в трубках Центральной Якутии, Архангельской области, Канады (рисунок 2.12, таблица 2.3).

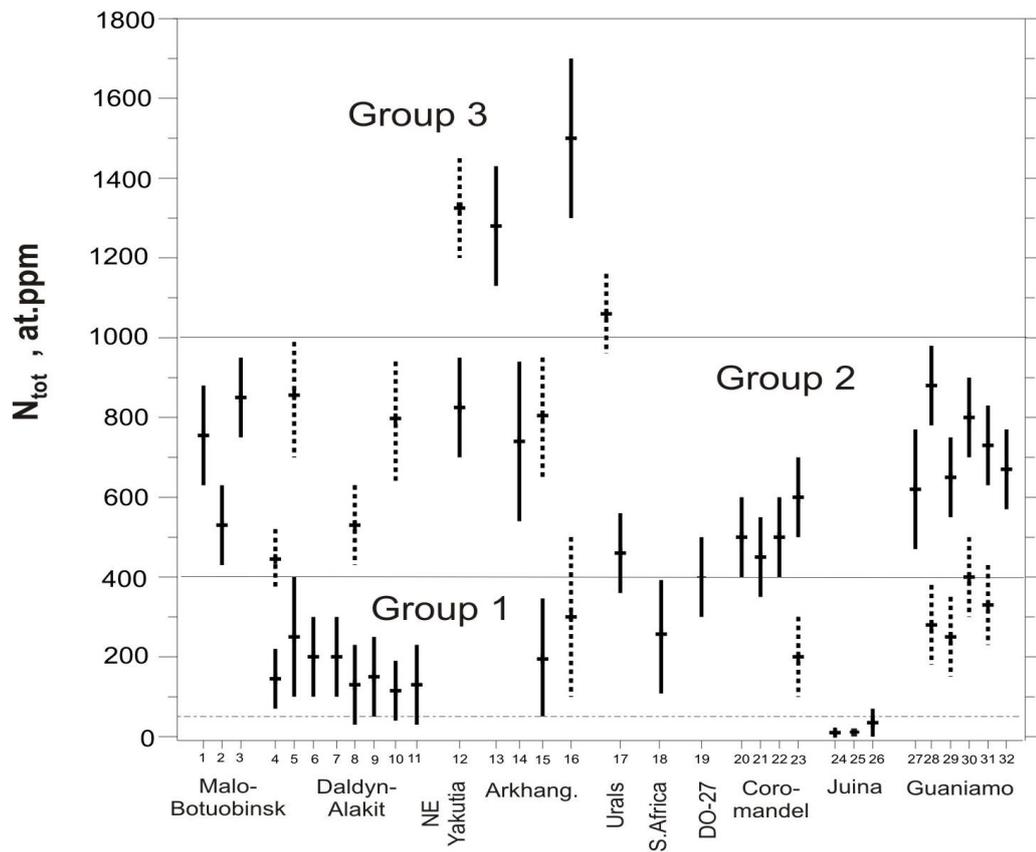
Приведенное выше описание типоморфных свойств и распределения азота в алмазах из трубок и россыпей различных алмазоносных провинций мира служит основанием для обоснованной типизации алмазов по распределению в них азотных центров.

2.4. Систематизация алмазов по среднему содержанию структурных дефектов в выборках кристаллов алмаза из разных месторождений мира

Впервые обобщение данных по содержанию азотных, водородных центров и плейтелетс проведено нами на основе собственных данных по алмазам из кимберлитовых тел и россыпей

Якутии, Архангельской области, Бразилии и Венесуэлы, Южной Африки и Канады. Первоначально было изучено 1624 кристалла алмаза из 32 объектов. При этом случайная выборка алмазов, характеризующая каждый из объектов, составляла от 30 до 200 штук кристаллов. Первичная статистическая обработка данных по каждому из объектов заключалась в изучении характера распределения кристаллов по содержанию в них структурной примеси азота. Кроме того, определялись модальные и средние значения содержания структурных дефектов в алмазах и их среднеквадратические отклонения. Большая часть выборок алмаза из трубок Мало-Ботубинского и Далдыно-Алакитского районов Якутии, а также россыпей районов Коромандель и Жуина в Бразилии, характеризовались одномодальным распределением кристаллов по содержанию азота, а остальные – двумодальным. На рисунке 2.13 нанесены модальные значения N_{tot} , а так же интервалы его вариаций для 70% кристаллов каждой выборки. Жирной линией обозначена главная мода, а более тонкой штриховой – второстепенная. Рисунок демонстрирует группирование модальных значений содержания азота в кристаллах из разных месторождений. Подавляющее большинство изученных выборок кристаллов (>80%), характеризуется модальными значениями N_{tot} от 50-1000 at.ppm, образуя группу 2. Группа 2 подразделяется на две подгруппы: 2a - «низкоазотную» с $N_{tot} < 400$ at.ppm и 2b - «среднеазотную».

Согласно имеющимся в литературным данным, алмазы группы 2a – соответствуют кристаллам алмаза с включениями ультраосновной или эклогитовой ассоциаций, а группы 2b - кристаллам алмаза с включениями эклогитовой ассоциации. Выборки алмаза из месторождений района Жуина, Бразилия – группы 1 характеризуются крайне низкими модальными значениями концентраций азота в кристаллах: $N_{tot} < 50$ at.ppm. Вместе с тем в кристаллах алмаза из этих месторождений наблюдаются включения так называемых «сверхглубинных» минералов (глава 1). Исходя из этого сделано предположение, что алмазы группы 1 сформировались в более глубоких условиях по сравнению с алмазами группы 2. Высокоазотные алмазы группы 3 с $N_{tot} > 1000$ at.ppm нередко обладают волокнистым строением и содержат минеральные включения преимущественно эклогитовой ассоциации. Можно предположить, что они кристаллизовались в верхней мантии в эклогитовой среде непосредственно перед образованием кимберлитов.

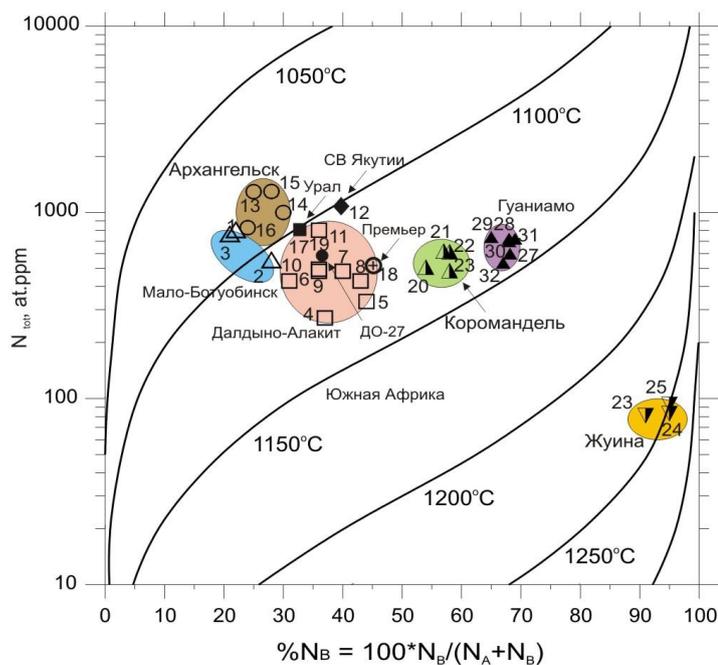


Вертикальные линии демонстрируют вариации N_{tot} для большинства (70%) кристаллов главной (сплошная) и второстепенной (штриховая) популяций алмаза каждой выборки.

Трубки Мало-Ботуобинского района: 1 – Интернациональная (57), 2 – Спутник (34), 3 – им. 23 партсъезда (62); Трубки Далдыно-Алакитского района: 4 – Айхал (35), 5 – Дальняя (35), 6 – Комсомольская (39), 7 – Краснопресненская (43), 8 – Прогнозная (40), 9 – Сытыканская (32), 10 – Удачная (38), 11 – Зарница (36); Россыпи СВ Якутии: 12 – Тас-Ары (43); Трубки Архангельской области: 13 – Архангельская (39), 14 – им. Карпинского-1 (77), 15 – им.Ломоносова (102), 16 – Поморская (159); Россыпи Урала: 17 – Койво-Вижайский район (55); 18 – трубка Премьер, ЮАР (19); 19 – ДО-27, Канада (201); Россыпи р-на Коромандель, Бразилия: 20 – грота до Пимпим (34), 21 – Эспирито Санто (32), 22 – Имбе (32), 23 – Криминоза (32); Россыпи района Жуина, Бразилия: 24 – Сан Луис (31), 25 – Вермельо (33), 26 – Цикора (34); Силлы и россыпи Венесуэлы: 27 – силлы (51), 28 – Кебрада Гранде (40), 29 – Гуаниамито (52), 30 – Чиуауа (33), 31 – Ринги-Ринги (33), 32 – Сентелья (40). В скобках – количество кристаллов в каждой выборке.

Рисунок 2.13. Модальные значения общего содержания азота (N_{tot} , at.ppm) для выборок алмаза из различных месторождений

Группировки выборок кристаллов алмаза разных месторождений просматриваются и на диаграммах, построенных по средним значениям концентраций общего содержания азота N_{tot} , плейтлетс (P), водорода (H) и степени агрегации азота в кристаллах (%B) в координатах N_{tot} -% N_B , P-% N_B и H-% N_B (рисунки 2.14-2.16).



Изотермы проведены для «возраста» алмазов 3 млрд. лет по работе [Taylor, Milledge, 1995]. Название района «Жуина» эквивалентно «Джуина». Обозначения те же, что и на рис. 2.13

Рисунок 2.14. Усредненные значения содержания азота (N_{tot}) и степени его агрегированности ($\%N_B$) в алмазах из трубок и россыпей различных районов мира

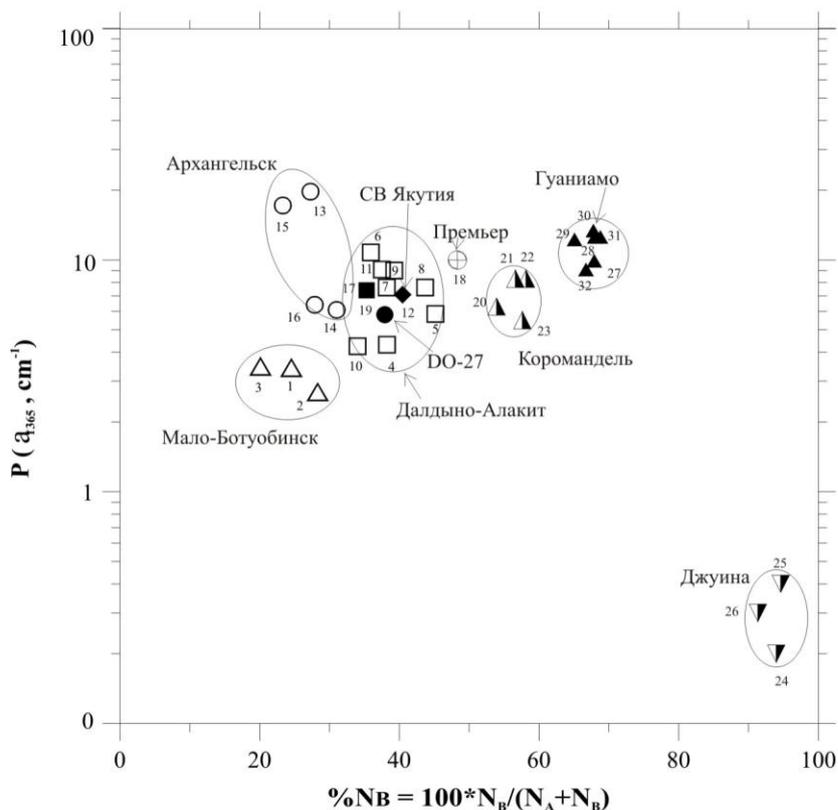


Рисунок 2.15. Усредненные относительное содержание плейтлетс (P) и степень агрегации азота ($\%N_B$) в алмазах из различных регионов. Обозначения те же, что и на рис. 2.13

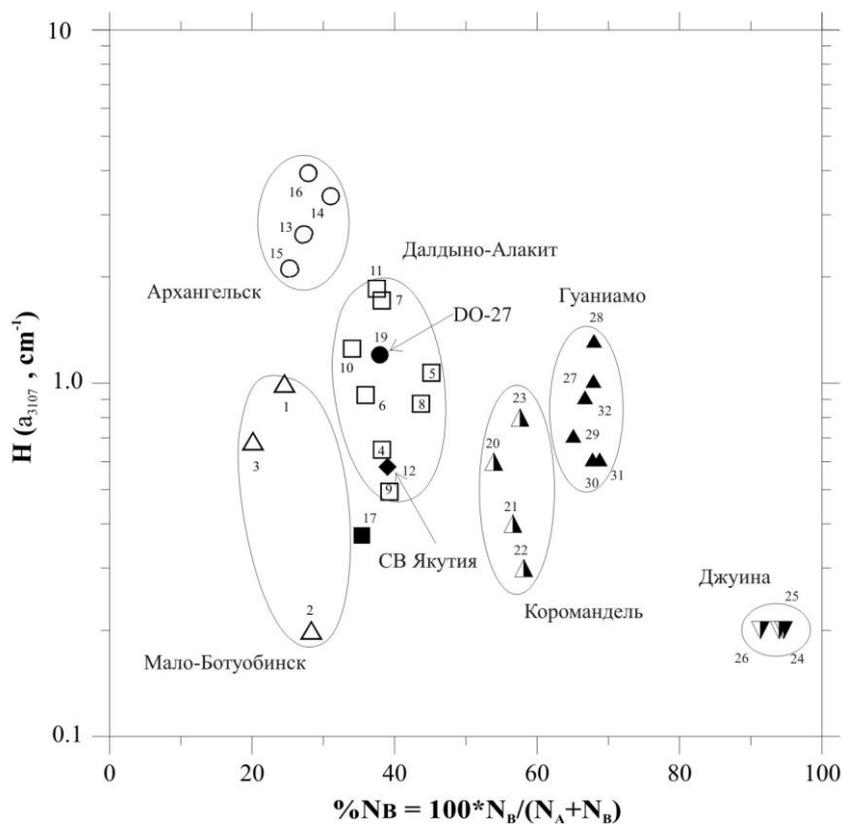


Рисунок 2.16. Усредненное относительное содержание водорода и степень агрегации азота (%N_v) в алмазах из различных регионов. Обозначения те же, что и на рис. 2.13

Каждая точка на этих рисунках соответствует средним значениям указанных параметров для выборки кристаллов алмаза (30-200 шт.) определенного месторождения. Согласно диаграмме (рисунок 2.14), совмещенной с диаграммой Тэйлора-Милледж (1995), алмазы группы 1, по сравнению с алмазами группы 2, являются наиболее «высокотемпературными», а алмазы группы 3 соответственно «низкотемпературными».

Диаграммы, построенные в координатах N_{tot} -%N_v, P-% N_v и H-% N_v демонстрируют типоморфизм кристаллов алмаза по распределению в них азота, водорода и пленчатых структур. Выборки кристаллов алмаза каждого из 32-х взятых месторождений характеризуются на диаграммах самостоятельной фигуративной точкой, что имеет большое значение для идентификации выборок алмаза из россыпей с неизвестными коренными источниками. Кроме того, показательно, что алмазы из месторождений одного и того же района образуют на диаграммах не перекрывающиеся поля. Таким образом, по распределению структурных дефектов в алмазе выявляется типоморфизм алмаза двух уровней: для отдельно взятого месторождения и для групп месторождений в пределах одного района, что важно при решении прогнозно-поисковых задач. Из сопоставления рисунков 2.14-2.16 видно, что наиболее значимые отличия между алмазами из разных объектов прослеживаются по средним значениям степени агрегации азота (% N_v) и содержанию водорода (H).

Вместе с тем в разных пространственно разобщенных месторождениях были выявлены выборки алмаза, сходные между собой. Например, из рисунка 2.13 можно видеть совпадение модальных значений N_{tot} для выборок из трубок Мало-Ботуобинского района Якутии и некоторых трубок Архангельской области. Это может свидетельствовать о сходных условиях образования алмазов из пространственно разобщенных месторождений.

2.5. Типизация популяций алмаза по распределению азотных центров в кристаллах и распространённость популяций разного типа в алмазоносных провинциях мира

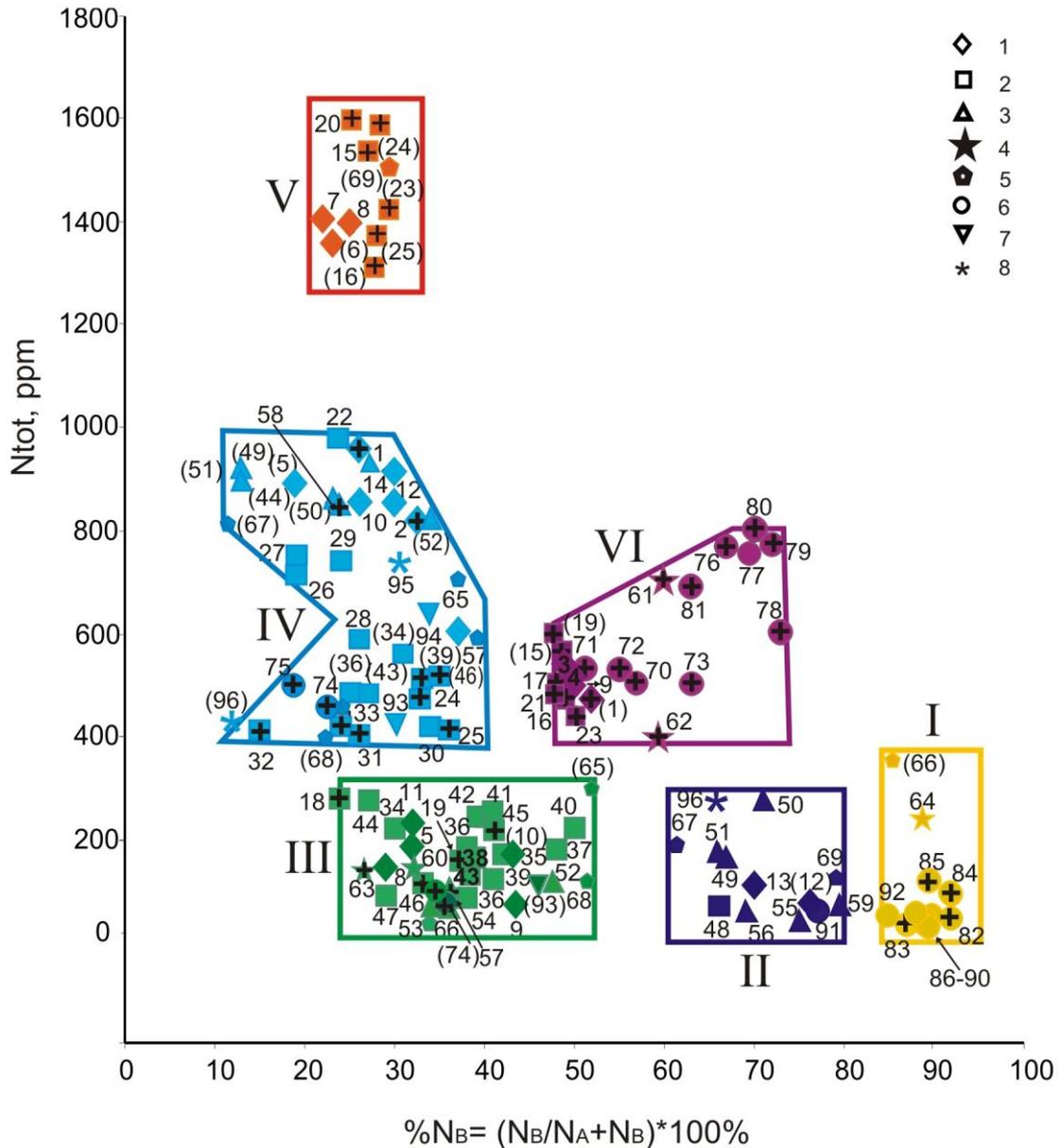
Данные по распределению азотных центров в основных популяциях алмаза и ряд других информативных в генетическом аспекте свойств кристаллов из изученных объектов приведены в таблице 2.3. При описании кристаллы трубок и россыпей разделены по платформам – алмазоносным провинциям и районам или полям.

Для сопоставления кристаллов из разных объектов по распределению азотных центров нами выделялись группы кристаллов - популяции, доминирующие среди индивидов каждой трубки или россыпи. Одномодальное распределение кристаллов по содержанию азота N_{tot} и % N_B -формах, указывает на наличие одной главной популяции, а двумодальное, соответствует двум популяциям. Определение понятия «популяция» и способ ее выделения приведены выше (2.3).

Данные по распределению азота в кристаллах основных популяций алмаза из трубок и россыпей разных регионов были сведены вместе на диаграмме (рисунок 2.17). На диаграмме выделяется шесть обособленных областей, соответствующих разным типам популяций алмаза.

По распределению азота и другим типоморфным характеристикам алмазы типов I - VI отличаются друг о друга, что свидетельствует о различии их генезиса. В настоящее время большинство исследователей придерживается концепции «ксеногенной» природы алмаза, согласно которой алмаз образуется в глубинных зонах Земли и выносится на поверхность вместе с кимберлитами и лампроитами. В связи с этим, следует ожидать, что распределение азота в разных типах популяций алмаза во многом должно определяться условиями его кристаллизации в глубинных источниках.

Если общее содержание структурной примеси азота (N_{tot}) и состав минеральных включений в алмазах отражают свойства среды кристаллизации, то можно полагать, что алмазы первых пяти типов сформировались в различных глубинных источниках. Так, алмазы типа I, характеризующиеся включениями «сверхглубинных» минералов, кристаллизовались в специфическом субстрате, обедненном азотом (таблица 2.3).

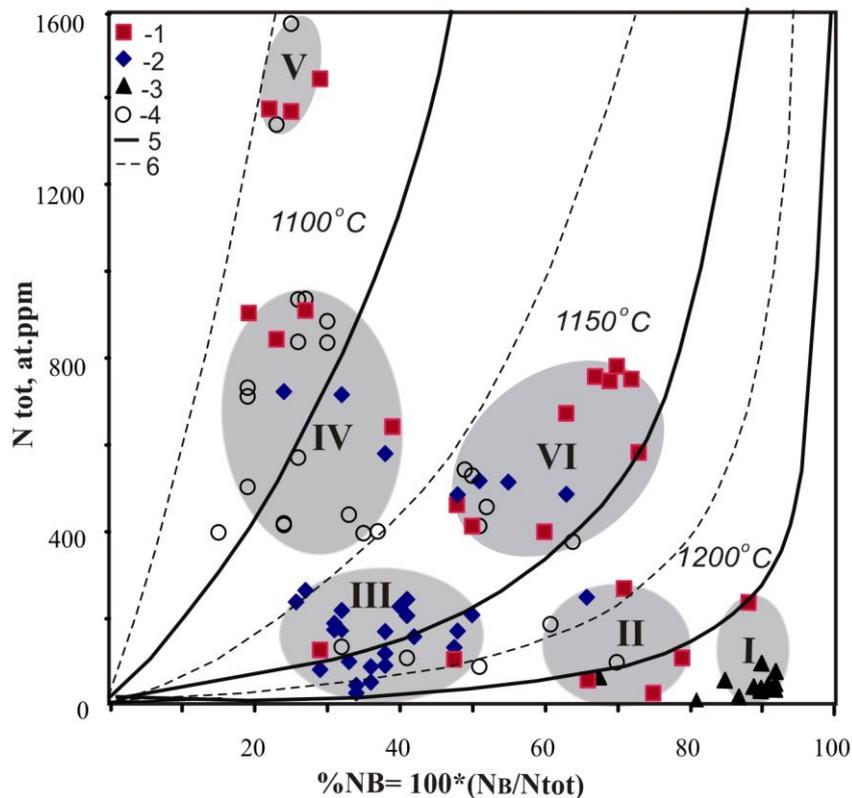


Значки разной формы соответствуют популяциям алмаза из трубок и россыпей (с крестиком) Восточно-Европейской (1), Сибирской (2), Африканской (3), Австралийской (4), Северо-Американской (5), Южно-Американской (6), Индостанской (7), Хино-корейской (8) провинций; нумерация главных и второстепенных (в скобках) популяций та же, что и в таблице 2.3. Типы популяций I-VI и их условные границы показаны разным цветом.

Рисунок 2.17. Типизация популяций алмаза из месторождений различных алмазоносных провинций мира по усредненным значениям общего содержания азота (N_{tot} , ppm) в кристаллах и степени его агрегации ($\%N_{\text{в}}$)

В его составе присутствует широкий спектр минералов больших глубин: мейджоритовый гранат, гранат гроссуляр-пироп-альмандинового состава, тетрагональная альмандин-пироповая фаза, стишовит, магнезиальный и кальциевый силикаты со структурой перовскита, феррипериклаз и другие.

Алмазы типов II и III, по-видимому, образовались в обедненной азотом среде, причем тип II - в эклогитовой, а типа III - в гипербазитовой (таблица 2.3). Как показано выше, в месторождениях, где минералы-узники в алмазе относятся преимущественно к эклогитовой ассоциации, доминируют кристаллы типа II. В свою очередь преобладание в составе включений в алмазах минералов ультраосновной ассоциации коррелирует с широкой распространенностью в месторождении кристаллов типа III (таблица 2.3, рисунок 2.17). Распределение азотных центров в выборках алмаза с различным типом включений также подтверждает предположение о разном составе среды кристаллизации алмазов типов II и III (рисунок 2.18). Кроме того, кристаллы типа IV сопоставимы со среднеазотной популяцией алмаза эклогитовой ассоциации (рисунок 2.18), и, вероятно, образовались в обогащенном азотом эклогитовом субстрате.



Преимущественный состав минеральных включений в алмазах разных популяций:

1 – эклогитовый, 2 – ультрабазитовый, 3 – «сверхглубинные минералы», 4 – нет данных, 5 и 6 – изотермы для условного возраста алмаза 3 и 1 млрд. лет соответственно

Рисунок 2.18. Относительные температуры формирования главных популяций алмаза из трубок и россыпей разных платформ по модели [Taylor, Milledge, 1995]

Алмазы популяций типа V, также сформировались в эклогитовом субстрате, но в результате быстрого роста по нормальному механизму в пересыщенной азотом и углеродом среде. Различное суммарное содержание азота в кристаллах типов IV и V может быть

обусловлено главным образом двумя факторами: 1) эклогитовый субстрат кристаллов типа V мог быть обогащен азотом по сравнению с субстратом алмазов типа IV; 2) кристаллы, растущие по разным механизмам и с разной скоростью, обладают различной способностью захватывать примесь.

Менее ясен вопрос об условиях кристаллизации алмазов популяций типа VI. Алмазные популяции типа VI – за исключением алмазов из трубок Золотицкого поля Архангельской области представлены преимущественно кристаллами из россыпей.

На основе экспериментальных данных с использованием уравнения Аррениуса рассчитаны количественные соотношения между параметрами распределения азота в кристаллах, температурой и продолжительностью термического воздействия [Taylor, Jaques, Ridd, 1990; Evans, 1992] (параграф 1.4.3). В работе [Taylor, Milledge, 1995] предложена диаграмма для оценки температуры алмазообразования при фиксированных значениях «условного возраста» кристаллов. При этом временной фактор оказывает относительно малое влияние: изменение температуры на 10-15 °C равносильно изменению времени термического воздействия на 1 млрд. лет [Taylor, Jaques, Ridd, 1990; Taylor, Milledge, 1995]. Исходя из этого, можно полагать, что температуры кристаллизации алмазов типов I-VI варьируют в интервале ~ 200 °C. Температура алмазообразования последовательно уменьшалась от типа I к типу V (рисунок 2.18). При этом температура формирования алмазов среднеазотной популяции VI с повышенной долей азота в В-форме сопоставима с температурой формирования алмазов низкоазотной популяции III.

Как видно из рисунка 2.18, для алмазов популяций типов I – V характерно последовательное уменьшение общего содержания азота в кристаллах с увеличением температуры алмазообразования. Данная тенденция не вытекает из уравнения Аррениуса, а может быть объяснена закономерностями природного алмазообразования, а именно уменьшением общего содержания азота в среде с глубиной. Действительно, согласно диаграмме В.Р. Тейлора (рисунок 1.6), одинаковая степень агрегации азота в высокоазотном алмазе достигается при меньшей температуре, чем в низкоазотном. Например, за один и тот же период времени 1 млрд. лет 50% - ная агрегация А-центров в В-центры в высокоазотном алмазе с $N_{tot} \sim 2000$ at.ppm произойдет при более низкой температуре, чем в низкоазотном кристалле с $N_{tot} \sim 100$ at.ppm 1120 и 1200 °C соответственно. С другой стороны, уменьшение общего содержания азота в сторону увеличения температур кристаллизации алмаза вплоть до максимально высоких температур, при которых появляются включения высокобарических минералов, свидетельствует о том, что главная причина нарастания температур кристаллизации связана с естественным глубинным температурным градиентом. То есть изменение температуры косвенным образом указывает на изменение литостатического давления.

В качестве одной из причин уменьшения содержания азота в кристаллах можно рассматривать уменьшение изоморфной смесимости азот-углерод в кристаллах алмаза с глубиной. Если допустить образование алмаза с участием биогенной органики, как это рассмотрено в главе 1, ее погружение на большие глубины сопровождается деструкцией с отщеплением азота, серы и других «гетероатомов». Иначе говоря, процесс погружения углеродсодержащих толщ в более нагретые недра сопровождается динамотермальным метаморфизмом, «очищением» алмаза от примесей азота и одновременным увеличением степени его агрегации в кристаллах.

Типы популяций I-VI отличаются друг от друга не только по распределению азота в кристаллах и другим типоморфным свойствам, но и по распространенности в разных алмазоносных провинциях мира.

По состоянию изученности на сегодняшний день типы I и V можно считать редкими, проявляющимися локально, либо в относительно небольших количествах. Типы II-IV и VI распространены на территориях разных платформ. На Африканской, Северо-Американской, Восточно-Европейской и Сибирской платформах встречены популяции алмазов трех основных типов: II-IV. Помимо этого, популяции алмаза типа III проявлены на Австралийской платформе, а типа IV на Хино-Корейской. Популяции алмаза типа VI распространены среди алмазов из россыпей во многих алмазоносных провинциях мира.

Подводя итог изложенному выше, кратко охарактеризуем основные типы популяций алмаза.

Тип I - с N_{tot} 30-250 ppm и N_B 85-95 % включает главные популяции алмаза из трубки Аргайл (Австралия) и месторождений района Жуина в Южной Америке. В алмазах из трубок и россыпей этого района распространены включения «сверхглубинных» минералов: мейджорита, феррипериклаза и других. По данным работы [Науман, Корулова, Каминский, 2003] кристаллы типа I характеризуются в основном послойно-октаэдрическим и блоковым внутренним строением.

Тип II - с N_{tot} 25-290 ppm и N_B 61-81 %. Кристаллы этого типа широко распространены в трубках Южной Африки, причем в тех из них, где включения в алмазах представлены преимущественно минералами эклогитовой ассоциации (трубки Орапа, Джваненг, Премьер, Ягерсфонтейн). Большинство алмазов типа II имеют послойно-октаэдрическое внутреннее строение.

Тип III - с N_{tot} 40-280 ppm и N_B 23-52 %. наиболее характерен для трубок Далдыно-Алакитского района Якутии. В месторождениях, где распространены кристаллы этого типа, алмаз ассоциирует главным образом с включениями минералов гипербазитов. Для кристаллов алмаза типа III свойственно преимущественно послойно-октаэдрическое квазиоднородное или зональное внутреннее строение.

Тип IV - с N_{tot} 400-960 ppm и N_B 10-40 % широко представлен в месторождениях Мало-Ботуобинского района Якутии и на Урале. Алмазы из этих месторождений содержат включения как ультраосновной, так и эклогитовой ассоциаций. При этом нередко в алмазах одной трубки или россыпи включения ультраосновной и эклогитовой ассоциаций присутствуют в сопоставимых количествах (таблица 2.3). Наиболее часто кристаллы типа IV имеют послойно-октаэдрическое или секториально-зональное внутреннее строение.

Тип V - с N_{tot} 1390-1600 ppm и N_B 20-30%. Из всех изученных коренных месторождений кристаллы алмаза этого типа доминируют только в нескольких трубках Золотицкого поля Архангельской области. Минеральные включения в высокоазотных алмазах типа V из этих трубок очень редки, но все они по данным [Захарченко, Махин, Хачатрян, 2002] относятся к эклогитовой ассоциации. Большинство кристаллов типа V имеет волокнистое внутреннее строение. В россыпях кристаллы типа V встречены на Севере Якутии, при этом все они содержат минеральные включения эклогитовой ассоциации [Зинчук, Коптиль, 2003].

Тип VI – с N_{tot} 380-810 ppm и $N_B \sim 48-75\%$ часто встречается в россыпях Южной Америки. Кристаллы с подобным распределением азота сравнительно редки в кимберлитовых и лампроитовых трубках. Основные популяции алмаза типа VI отличаются по составу минеральных включений. В россыпях района Коромандель (Бразилия) алмазы с включениями ультраосновной ассоциации преобладают над алмазами эклогитовой, а в россыпях районов Гуаниамо и Лос Кокитос в Венесуэле, напротив, доминируют кристаллы эклогитовой ассоциации.

Распределение алмазных популяций различных типов в пространстве неравномерное. Выше показано, что в одной трубке одновременно могут присутствовать кристаллы сразу двух популяций – главной и второстепенной. В трубках одного кимберлитового поля в одних случаях доминируют популяции одного типа, а в других – наоборот, наблюдается контрастная смена популяций разных типов. Например, в Якутии в трубках Мирнинского кимберлитового поля преимущественно распространены популяции алмаза IV типа, а в трубках Далдынского и Алакит-Мархинского полей – соответственно III типа (таблица 2.3). С другой стороны, в трубках из кимберлитовых полей Зимнебережного района отмечается контрастное распределение популяций. Из рисунка 2.19 и таблицы 2.3 видно, что в Золотицком поле алмазы из трубок месторождения им. М.В. Ломоносова (Карпинского-1, Поморская и Архангельская, Ломоносова) характеризуются популяциями алмаза III-V типов, тогда как трубки с забалансовыми запасами, расположенные на его флангах, - популяциями типа VI.



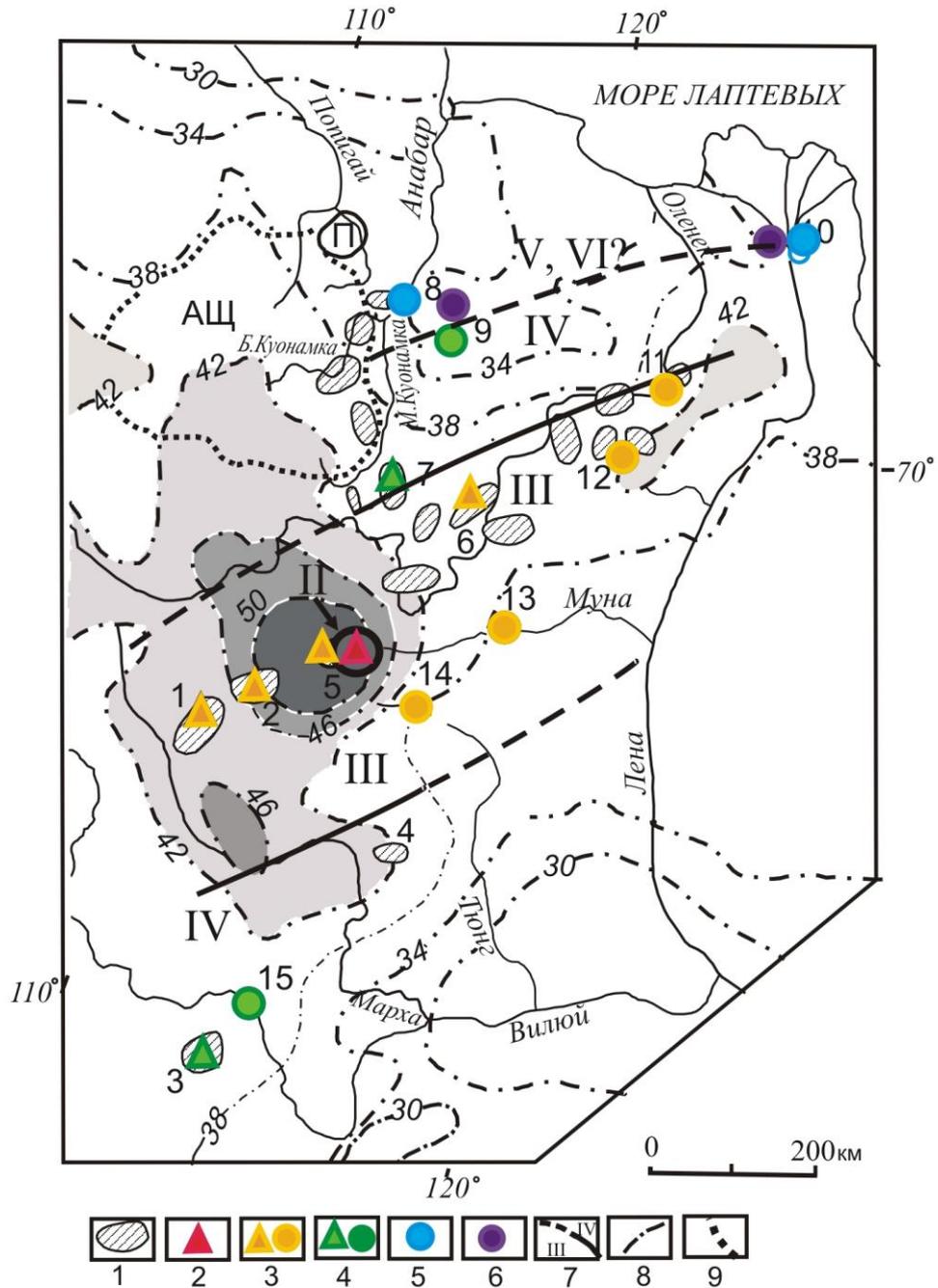
Трубки, относящиеся к месторождению им. Ломоносова показаны розовым цветом, остальные – серым;

III-VI – типы главных и второстепенных (в скобках) популяций.

Рисунок 2.19. Неоднородное распределение алмазных популяций разных типов в трубках Золотицкого поля Архангельской области

В масштабах кимберлитовой провинции популяции также распределены неоднородно. Так, на Сибирской платформе в Муно-Тюнгском районе популяция II типа доминирует в трубке Поисковая, а популяция III типа в трубке Заполярная (рисунок 2.20).

Популяции III и IV типа обнаружены нами также в трубках, расположенных к северу от Муно-Тюнгского района. В убогоалмазоносной трубке Ленинград Среднеоленковского района – популяция типа III и еще севернее в полупромышленной трубке Малокуонапская Анабарского района – популяция типа IV (рисунок 2.20). К юго-востоку и к югу от трубок Поисковая и Заполярная в трубках Далдыно - Алакитского района также распространены популяции типа III и далее в трубках Малоботуобинского района - популяции типа IV (рисунок 2.20).



1 – контуры кимберлитовых полей по данным [Зинчук, Коптиль, 2003]; 2-5 – типы популяций алмаза в трубках (треугольники) и в россыпях (кружки): 2 – II, 3 – III, 4 – IV, 5 – V, 6 – VI типы; 7 – условные границы зон с разными типами популяций алмаза; 8 – изопохиты земной коры по работе [Ротман, Манаков, 2007]; 9 – контур Анабарского щита (АЩ). П – Попигайская структура взрывных брекчий;

Кимберлитовые поля: 1 – Алакит-Мархинское, 2 – Далдынское, 3 – Мирнинское, 4 – Накынское, 5 – Мунское, 6 – Укукитское (Восточно-Укукитское), 7 – Куранахское;

Поля россыпей: 8 – Нижнеэбеляхское, 9 – Верхнеэбеляхское, 10 – Нижнеленское, 11 – Кютюнгинское, 12 – Молодо-Далдынское, 13 – Среднемунское, 14 – Верхнетюнское, 15 – Ботубинско-Виллюйское;

Оттенками серого цвета выделены области с повышенной мощностью земной коры.

Рисунок 2.20. Зональное размещение главных популяций алмаза и мощность кристаллической земной коры Якутии

Алмазные популяции разных типов алмаза по-разному распределены в разных кимберлитовых провинциях Мира. Самые «высокобарические» и «высокотемпертурные» кристаллы типа I доминируют лишь в некоторых месторождениях Южно-Американской и Австралийской платформ. Кристаллы типа II наиболее распространены на Африканской платформе. В Якутии, Архангельской области и Канаде более обычны кристаллы III и IV типов. Алмазы популяций V и VI в коренном залегании представлены главным образом в трубках Архангельской области.

Обобщая все приведенные выше данные, можно отметить, что популяции I, II, VI, характеризующиеся высокой степенью агрегации азота $N_B > 50\%$, преимущественно распространены в трубках и россыпях Африканской, Южноамериканской и Австралийской платформ, которые относят к материковой литосфере Гондваны. Популяции алмаза с пониженной степенью агрегации азота, более типичны для месторождений Сибирской, Восточно-Европейской и Североамериканской платформ, относящихся к Лавразии.

3. Водородные центры в кристаллах алмаза и их генетическая информативность

Водородные центры проявляются в ИК-спектрах природных алмазов главным образом в виде узких линий 3107 см^{-1} и 1405 см^{-1} , обусловленных колебаниями СН-связей. В отличие от азотных центров, в которых азот изоморфно замещает углеродные атомы, водород химически связан с углеродом алмазной решетки. Предполагаемые структурные модели водородных центров следующие: $\text{H} > \text{C} = \text{C} < \text{H}$ [Соболев, Лисойван, 1971] или $> \text{C} = \text{C} < \text{H}$ [Woods, Collins, 1983]. По оценкам Е.В. Соболева, концентрация водородных центров достигает значений 100 at.ppm [Соболев, 1978]. Водородные центры фиксируются как в кристаллах алмаза из кимберлитов, так и из метаморфических пород [Блинова, 1987]. В целом в большинстве алмазов из кимберлитовых месторождений отмечаются относительно невысокие содержания структурной примеси водорода. Исключение составляют кристаллы из трубок Золотицкого поля Архангельской области [Kaminsky, Khachatryan, 2001], а также лампроитовой трубки Аргайл (Австралия) [Scarrat, Frich, 1992; Yakubovskii, Adriaenssens, 2002].

3.1. Водородные центры – индикаторы механизма роста кристаллов алмаза и эволюции среды алмазообразования

3.1.1. Вариации содержания водородных центров в морфологических разновидностях кристаллов алмаза

Структурная позиция водородных центров и корреляция их содержания с формами роста кристаллов алмаза свидетельствует о том, что формирование водородных центров происходило непосредственно в процессе роста кристалла. При этом и содержание водородных центров в кристаллах, и механизм их роста, определяются физико-химическими параметрами среды алмазообразования. Подтверждением этому служит закономерное распределение водорода в морфологических разновидностях кристаллов алмаза, сформировавшихся за счет тангенциального (послойного), нормального роста и их комбинаций [Блинова, 1987].

Как показано в работе [Бокий и др., 1986], наиболее типичными формами роста кристаллов природного алмаза являются грани октаэдра. Это следует из распространенности кристаллов алмаза октаэдрического габитуса в трубках кимберлитов и лампроитов разных алмазоносных провинций мира. Октаэдрические грани, как правило, формируются в результате тангенциального послойного роста. Тангенциальный механизм роста реализуется посредством

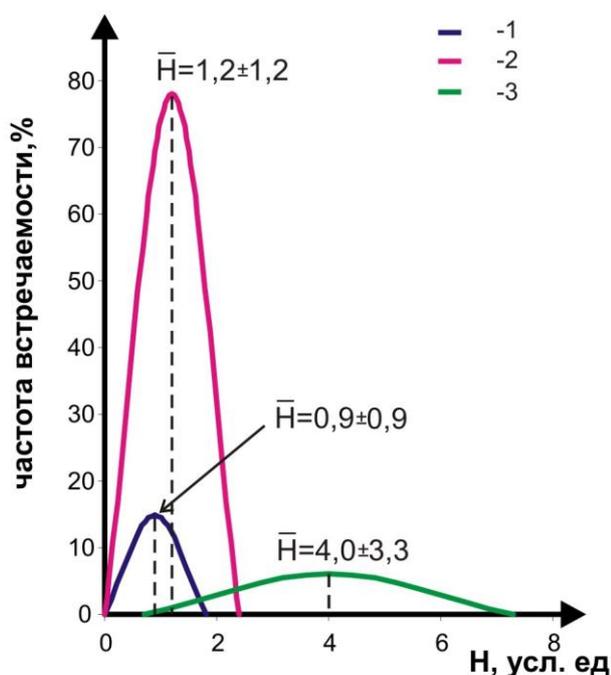
двумерного зародышеобразования или с помощью винтовых дислокаций [Современная кристаллография, 1980].

Более редкие в кимберлитовых и лампроитовых трубках алмазы кубического габитуса сформировались преимущественно за счет нормального механизма роста. Эти кристаллы имеют волокнистое строение, при котором направление роста и оси волокон совпадают (Moore & Lang, 1972). При этом концентрическая зональность, параллельная сторонам куба, объясняется не послойным ростом в направлении $\langle 100 \rangle$, а фронтом кристаллизации столбчатой структуры, иногда имеющим волнистую извилистую форму. При нормальном (непрерывном) росте присоединение частиц алмазного вещества к грани происходит равновероятно в любой ее точке [Современная кристаллография, 1980].

Внешняя форма кристаллов, также как и концентрация водородных центров, отражают физико-химические условия среды алмазообразования. В этом случае можно ожидать наличия корреляции между морфологическими характеристиками кристалла и содержанием в нем структурной примеси водорода.

Проведенные нами исследования около двух тысяч кристаллов алмаза из разных кимберлитовых трубок и россыпей Сибирской и Восточно-Европейской платформ позволили выявить определенные тенденции распределения водородных центров в морфологических разновидностях кристаллов. Оказалось, что минимальные концентрации водорода (обычно не более 2 усл. ед.) типичны для октаэдров с тригональной формой граней, а максимальные (6-8 усл. ед. и более) характерны для кубов, кубоидов и тетрагексаэдроидов. При этом для кристаллов кубического габитуса характерен значительно больший разброс содержаний водородных центров, по сравнению с октаэдрическими индивидами. В октаэдрах с дитригональной формой граней, додекаэдроидах, комбинационных кристаллах ряда октаэдр–додекаэдроид предельная концентрация водорода несколько выше, чем в октаэдрах с тригональной формой граней, но ниже, чем в кристаллах кубического габитуса (рисунок 3.1). Важно отметить, что одинаковые по форме кристаллы алмаза из разных месторождений могут отличаться по распределению водородных центров. Например, Архангельской области в трубке им. Карпинского –1 они содержат значительно больше водородных центров, чем аналогичные по форме кристаллы из трубки им. Гриба (таблица 2.4).

Таким образом, взаимосвязь между морфологией кристаллов алмаза и содержанием в них водородных центров существует, но она не прямая, так как определяется целым рядом факторов. С одной стороны, разное распределение водорода в одинаковых по форме кристаллах может быть обусловлено разнообразной историей их роста и, соответственно, специфическим внутренним строением каждого из этих кристаллов.



- 1 – октаэдры с тригональной формой граней;
 2 – октаэдры и кристаллы ряда октаэдр - додекаэдроид с дитригональной формой граней;
 3 – кубы, кубоиды и тетрагексаэдроиды.

На оси ординат указана доля каждой из морфологических групп в выборке.

Рисунок 3.1. Средние значения содержаний водородных центров и их среднеквадратические отклонения в кристаллах алмаза (1680 шт.) различного габитуса из месторождений Сибири и Архангельской области

С другой стороны, естественно ожидать, что содержание водорода в среде кристаллизации алмазов разных месторождений было различным, а также могло меняться в процессе роста алмаза. Об этом свидетельствует распределение структурных примесей внутри отдельных кристаллов по зонам их роста.

3.1.2. Неоднородное распределение структурного водорода в объеме природных кристаллов алмаза

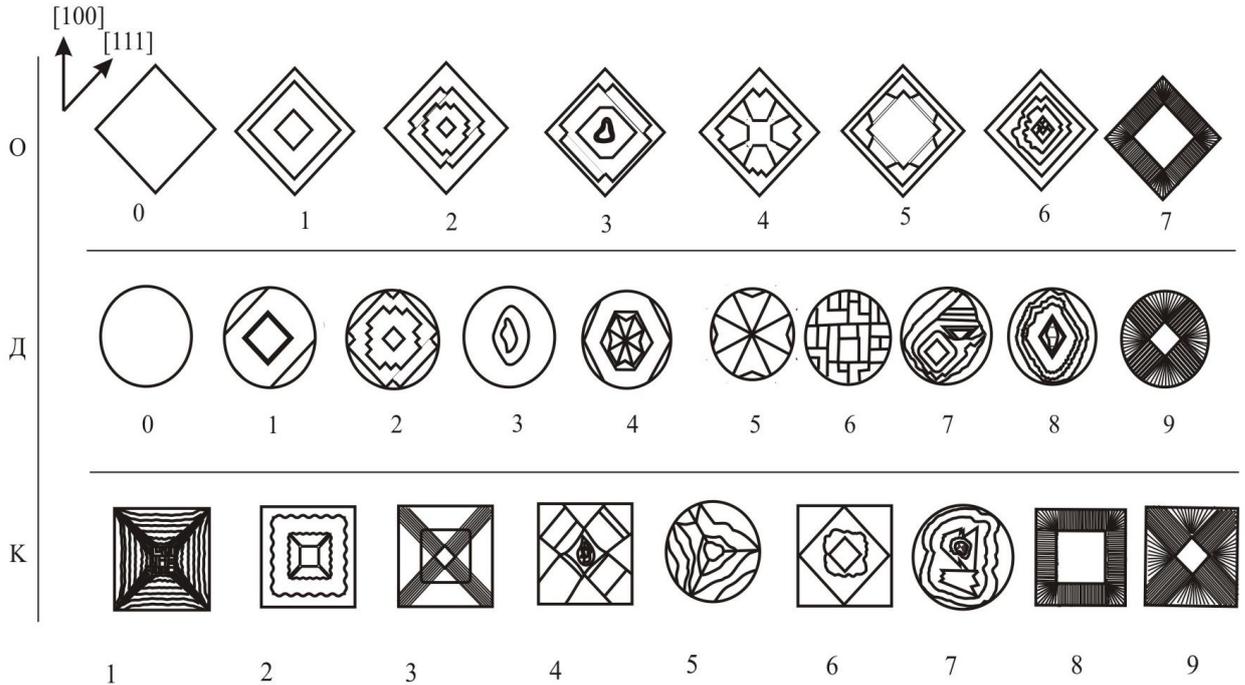
Впервые распределение водородных центров в объеме кристалла рассмотрено нами на примере пяти алмазных пластин в работе [Блинова, 1987]. Их внутреннее строение было предварительно исследовано Г.А.Гуркиной методами рентгенотопографии, поляризационной микроскопии и фотолюминесценции. Нами установлено, что в пирамидах роста граней октаэдра, имеющих послойное строение, содержание водородных центров существенно ниже, чем в пирамидах роста куба с волокнистым строением. Кроме того, центральные области всех

изученных кристаллов обогащены водородом по сравнению с периферическими. Позже, данные о неоднородности распределения азота и водорода в алмазе были дополнены в результате изучения более представительных коллекций специально подобранных кристаллов из месторождений разных регионов мира [Khachatryan, Kaminsky, 2003; Kaminsky, Khachatryan, 2004; Хачатрян и др., 2006, 2008].

Для выяснения закономерностей распределения водородных центров по зонам роста кристаллов необходимо предварительно охарактеризовать внутреннее строение и механизм роста кристаллов. Исследования внутреннего строения проводятся на плоскоскопараллельных пластинах, вырезанных из целого кристалла в определенных кристаллографических направлениях. Такие исследования имеют определенные ограничения, так как предполагают разрушение кристаллов алмаза и сложную подготовку образцов.

Анализируемые нами зональные алмазы были взяты из разных месторождений Якутии (трубки Мир, им. XXIII съезда КПСС, Юбилейная, Прогнозная и Удачная), Архангельской области (трубки им. В. Гриба, Ломоносова, Карпинского-1 и Поморская), Присяянья (россыпи Удинского и Туманшет-Бирюсинского районов) и Северного Урала (россыпи Вишерского района), Конго (трубка Мбууи Мауу). Большая часть образцов (50 шт.) взята из коллекции ЦНИГРИ, остальные - предоставлены Г.П. Кудрявцевой и В.К. Гараниным (МГУ) и М. Копыловой (Университет Британской Колумбии, Ванкувер). Образцы представляли собой пластины, вырезанные из кристаллов октаэдрического, округло-ромбододекаэдрического и кубического габитусов. Всего было изучено 94 кристалла, среди которых 25 октаэдров, 48 додекаэдров, 21 куб + тетрагексаэдр.

Внутреннее строение этих кристаллов исследовалось с помощью метода цветной катодолюминесценции и поляризационно-оптическим методом (небольшая часть кристаллов). Анализ картин катодолюминесценции и аномального двупреломления кристаллов алмаза, наиболее типичные из которых представлены на рисунках (рисунок 2.8. 1-18), позволил выделить основные типы внутреннего строения изученных образцов (рисунок 3.2). Подобная типизация проведена для удобства сопоставления большого объема данных по распределению водорода и других структурных дефектов по зонам роста кристаллов алмаза. Выделенные 27 типов не охватывают всего многообразия внутреннего строения природных алмазов, а характеризуют лишь изученные нами кристаллы. При этом многие из типов (рисунок 3.2) соответствуют типам, выделенным ранее в работах [Геншафт и др., 1977; Зезин и др., 2001].



Октаэдры: О-0 – квазиоднородный (рис. 2.8-1), О-1 – с послойно-замкнутой зональностью (рис. 2.8-2), О-2 – с послойно-незамкнутой зональностью, О-3 – с центральной кубоидной областью (рис. 2.8-3), О-4,5 – с центральной секториальной структурой (рис. 2.8-4,5), О-6 – с чередованием зон с послойным и нормальным механизмом роста (рис. 2.8-6), О-7 – с оболочкой волокнистого строения;

Додекаэдрюиды: Д-0 – квазиоднородный (рис. 2.8-7), Д-1 – с послойно-замкнутой октаэдрической зональностью, Д-2 – с послойно-незамкнутой октаэдрической зональностью, Д-3 – с волокнистым строением и с волнистой границей фронта роста (рис. 2.8-8), Д-4,5 – с секториально-зональным и секториальным (рис. 2.8-9) строением соответственно, Д-6 – с блоковым строением (рис. 2.8-10), Д-7 – преимущественно послойным полицентрическим строением (рис. 2.8-11), Д-8 – с чередованием зон с послойным и нормальным ростом и центральным включением обломка алмаза (рис. 2.8-12), Д-9 – с полупрозрачной волокнистой оболочкой и октаэдрическим ядром;

Кубы, кубоиды, тетрагексаэдрюиды: К-1,2 – с волокнистым зональным строением (рис. 2.8-13), К-3 – со сменой послойного механизма роста на нормальный (рис. 2.8-14), К-4 – со сменой нормального роста на смешанный (рис. 2.8-15), К-5 – с секториальным строением (рис. 2.8-16), К-6 – с неоднократным чередованием послойного и нормального механизмов роста (рис. 2.8-17), К-7 – с включениями «алмаз в алмазе» (рис. 2.8-18), К-8 и 9 – алмазы в оболочке с соответственно кубическим и октаэдрическим ядром.

Рисунок 3.2. Основные типы внутреннего строения изученных кристаллов алмаза

Изученные кристаллы (рисунок 3.2) обладают разным внутренним строением: однородным или квазиоднородным, концентрически-зональным, секториальным и зонально-секториальным. Для части образцов (квазиоднородных, концентрически зональных) отмечается соответствие между внешней формой и их внутренним строением. Характеристика выделенных

типов внутреннего строения кристаллов основных габитусных групп – октаэдров (О-0 – О-7), ромбододекаэдров (Д-0 – Д-9) и кубов+тетрагексаэдроидов (К-1 – К-9) дана в подрисуночной подписи и в таблице 3.2, а детальное описание большинства из этих типов также приводится в работе [Kaminsky, Khachatryan, 2004].

Неоднородность строения кристаллов алмаза, отражающая изменения условий их роста, сопровождается изменениями концентрации примесных азотных и водородных центров в разных зонах кристалла. Значения концентраций азотных и водородных центров, а также плейтлетс в объеме кристаллов алмаза приведены в таблице 3.1. Как видно из этой таблицы, общее содержание азота и водорода в алмазах имеет частичные отличия в образцах, одинакового габитуса, но принадлежащих к тому или иному месторождению. Например, октаэдр № К1 типа О-1 из трубки им. Карпинского-1 Архангельской области характеризуется пониженной величиной N_{tot} и более высокой концентрацией водорода по сравнению с октаэдрами того же типа из трубки Мир (№№ М1 и М2). Додекаэдроиды №№ Р1 и L1 (типов Д-1 и Д-2 соответственно) из трубок Архангельской области в целом более обогащены азотом и водородом по сравнению с додекаэдроидами этих же типов №№ NU1-NU11 из россыпей Северного Урала (таблица 3.1). Эти данные дополнительно подтверждают точку зрения о том, что концентрации оптически активных центров в алмазах служат специфической характеристикой («fingerprinting») алмазов из различных месторождений [Kaminsky, Khachatryan, 2001].

В изученных кристаллах *октаэдрического* габитуса концентрация водорода меняется 0 до $13,7 \text{ см}^{-1}$, при этом в зональных кристаллах она ниже, чем в зонально-секториальных (таблица 3.1). В кристаллах типов О-0, О-1, О-2, сформировавшихся исключительно за счет тангенциального роста, содержание водородных центров в $\langle 111 \rangle$, как правило, низкое и не превышает 0,6 усл. ед. Исключение составляет лишь один октаэдр № К1 из трубки им. Карпинского-1 ($H = 4,7$ усл. ед.). Низкие концентрации водородных центров ($< 0,5$ усл. ед.) присущи также внешним октаэдрическим зонам кристаллов других типов О-3 (№ М-4), О-4 (№№ М-5, U-2, G-10), О-5 (№U-3), О-6 (№G-7), центральные зоны которых сформировались за счет нормального или смешанного механизмов роста. Кроме того, центральные зоны кристаллов данных типов и, прежде всего пирамиды роста $\langle 100 \rangle$, имеющие волокнистое строение, обладают аномально высокими концентрациями структурной примеси водорода (до $13,7$ усл. ед.). Например, в центральной части кристалла № U2 концентрация водорода в $\langle 111 \rangle$ примерно на порядок ниже, чем в $\langle 100 \rangle$ (таблицы 3.1). Во внешней октаэдрической зоне этого же кристалла концентрация водорода составляет 0,3 усл. ед., то есть ниже, чем в центральной части кристалла.

Таблица 3.1. Распределение структурных дефектов в объеме кристаллов алмаза с различным внутренним строением

№. обр.	Трубка, россыпь	Характеристика кристалла и его участков					
		Внутреннее строение		Содержание примесей и дефектов			
		Тип	Зона, пирамида роста	N _{tot} , at.ppm	%Nв, at.ppm	плейтлгс, см ⁻¹	H, см ⁻¹
1	2	3	4	5	6	7	8
<i>Октаэдры</i>							
M1	Т. Мир, Якутия	О-1	центр< 111> край< 111>	1008 1018	39 24	15,8 3,3	0,6 0
M2	Т. Мир, Якутия	О-1	центр< 111> край< 111>	555 528	18 20	9,5 8,4	0,6 0,2
M3	Т. Мир, Якутия	О-2	центр< 111> край< 111>	808 390	43 32	18,9 2,8	- -
M4	Т. Мир, Якутия	О-3	центр< 111> край< 111>	491 827	31 20	6,6 2,4	1,7 0,1
M5	Т. Мир, Якутия	О-4	центр< 111> центр< 100> край< 111>	- 812 696	- 23 23	- 2,3 5,1	- 2 0
X1	Т.им.ХХІІІ партсъезда	О-1	центр< 111> край< 111>	51 448	50 5	0 1,5	0 0,2
U1	Т.Удачная, Якутия	О-1	центр< 111> край< 111>	285 64	67 33	12,7 1	0,2 0,3
U2	Т.Удачная, Якутия	О-4	центр< 111> центр< 100> край< 111>	- 852 845	- 33 30	6,6 7,7 2	1 13,7 0,3
U3	Т.Удачная, Якутия	О-5	центр< 111> центр< 100> край< 111>	1257 29 1141	39 7 24	13,9 5,9 9,5	1,1 0,3
A1	Т.Айхал, Якутия	О-1	центр< 111> край< 111>	382 345	27 25	9,2 3,3	0,1 0
K1	Т.им.Карпинского-1, Архангельская обл.	О-1	центр< 111> край< 111>	499 131	96 82	16,6 4	4,7
K2	Т.им.Карпинского-1, Архангельская обл.	О-1	центр< 111> край< 111>	1711 1276	20 14	2,6 1,6	0,8 0,5
MM1	Mbuyu Mayo, Kongo	О-7	центр< 111> край< 100>	444 440	18 0	4,4 0	0,2 0,8
K3	Т.им.Карпинского-1, Архангельская обл.	О-1	центр< 111> край< 111>	137 29		1,9 0	0,2 0,2
G1	Т. им. Гриба, Архангельская обл.	О-0	центр< 111> край< 111>	413 361	34 36	6,8 5,9	0,6 0,4
G2	Т. им. Гриба,	О-6	край< 111>	1443	21	2,0	0,4
G3	Т. им. Гриба, Архангельская обл.	О-5	центр< 111> центр< 100>	325 195	34 23	8,6 1,5	0,0 0,0
G4	Т. им. Гриба, Архангельская обл.	О-1	центр< 111> край< 111>	254 79	39 14	8,6 1,6	0,1 0,2
G5	Т. им. Гриба, Архангельская обл.	О-1	центр< 111> край< 111>	347 211	35 42	8,4 8,7	0,3 0,3
G6	Т. им. Гриба	О-1	край< 111>	239	28	6,6	0,2
G7	Т. им. Гриба, Архангельская обл.	О-6	центр< 111> промежуточная < 100>+< 111> край< 111>	799 1387 448	57 52 28	20,3 13,0 6,6	5,5 0,5

продолжение таблицы 3.1.

1	2	3	4	5	6	7	8	
G8	Т. им. Гриба	О-5	промежуточная < 100>+< 111>	1107	77	35,1	2,2	
G9	Т. им. Гриба	О-1	центр< 111>	204	6	0,8	0,0	
G10	Т. им. Гриба, Архангельская обл.	О-4	центр	606	34	10,9	1,2	
			< 100>+< 111>					
			промежут< 111>	207	18	5,2	0,3	
			край< 111>	147	10	0,8	0,3	
G11	Т. им. Гриба	О-6	край< 111>	235	14	1,9	0,4	
<i>Додекаэдронды</i>								
U4	Т.Удачная, Якутия	Д-1	центр< 111>	482	72	18,2	0,4	
			край< 111>	238	67	9	1,5	
Yu1	Т.Юбилейная, Якутия	Д-1	центр< 111>	710	13	0	0,2	
			край< 111>	853	8	0	0,8	
Pr1	Т. Прогнозная, Якутия	D-2	центр< 111>	343	88	22,5	0,3	
			край< 111>	57	61	0,9	0,4	
Pr2	Т. Прогнозная, Якутия	Д-2	центр< 111>	576	77	24,1	0	
			край< 111>	135	44	5,5	0,8	
NU1	Р. Северного Урала	Д-1	центр< 111>	507	41	13,4	1,6	
			край< 111>	549	42	14,6	1,3	
NU2	Р. Северного Урала	Д-1	центр< 111>	903	16	11	0	
			край< 111>	390	3	5,8	0	
NU3	Р. Северного Урала	Д-1	центр< 111>	213	17	2,8	0,2	
			край< 111>	528	15	2,7	0	
NU4	Р. Северного Урала	Д-1	центр< 111>	396	27	7	0,7	
			край< 111>	958	13	5,5	0	
NU5	Р. Северного Урала	Д-1	центр< 111>	500	65	15,6	1,3	
			край< 111>	570	32	15,7	0,5	
NU6	Р. Северного Урала	Д-1	центр< 111>	421	18	3	0,5	
			край< 111>	431	14	2,5	0,3	
NU7	Р. Северного Урала	Д-2	центр< 111>	368	38	11,7	0,6	
			край< 111>	340	38	10,8	0,5	
NU8	Р. Северного Урала	Д-2	центр< 111>	37	6	4,1		
			край < 111>	-	-	-	2,7	
NU9	Р. Северного Урала	Д-2	центр< 111>	332	49	9	0	
			край< 111>	476	29	11	0	
NU10	Р. Северного Урала	Д-2	центр< 111>	531	17	7,1	0,5	
			край< 111>	539	10	5,1	0	
NU11	Р. Северного Урала	Д-0	центр< 111>	89	70	2,8	0	
			край< 111>	46	54	1,8	0	
NU12	Р. Северного Урала	Д-4	центр< 111>	1069	30	13,4	3,6	
			центр< 100>	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	
			край< 111>	182	34	2,6	0,8	
NU13	Р. Северного Урала	Д-3	центр < hhl>?	509	28	7,5	1,5	
			край < 100>< hhl> < hhl>	633	30	7,4	1,6	
NU14	Р. Северного Урала	Д-5	центр< 111>	1040	18	11,7	4,7	
			центр< 100>	658	20	2,6	9,4	
			край< 111>	260	25	2,3	0,9	
NU15	Р. Северного Урала	Д-5	центр< 111>	1581	21	11,4	0,9	
			центр< 100>	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	
			край< 111>	886	42	4	0,2	

продолжение таблицы 3.1.

1	2	3	4	5	6	7	8
NU16	Р. Северного Урала	Д-6	центр ?	101	43	2,1	0
			край ?	82	40	1,9	0
NU17	Р. Северного Урала	Д-6	центр ?	44	75	0	0
			край ?	69	72	0	0,2
NU18	Р. Северного Урала	Д-6	центр ?	430	18	3,9	0
			край ?	437	14	2,4	0,3
NU19	Р. Северного Урала	Д-3	центр< 100>	160	44	0	0
			край< 100>	125	23	2,7	0
L1	Т. им.Ломоносова, Архангельская обл.	Д-2	центр< 111>	878	22	2,2	7,6
			край< 111>	721	22	1,8	6,5
L2	Т. им. Ломоносова Архангельская обл.	Д-5?	центр	1373	24	15,4	15
			< 111>+< 100> край< 111>	1222	23	12	10
K4	Т. Карпинского-1, Архангельская обл.	?	центр ?	1151	20	10,9	4,9
			край ?	531	16	7,1	0
K5	Т. Карпинского-1, Архангельская обл.	Д-6	центр ?	293	17	4,5	0
			край ?	209	13	2,3	0
K6	Т. Карпинского-1, Архангельская обл.	Д-8	центр< 111>	2217	24	6,4	1,3
			край> < 111>+< 100	2221	18	3,3	1
P1	Т.Поморская, Архангельская обл.	Д-1	центр< 111>	1491	46	19,5	1
			край< 111>	916	36	17,1	6,7
S1	Р. Присяянье	D-6?	центр ?	39	39	1,3	0,6
			край ?	70	39	0	0
V3	?	Д-1	центр< 111>	743	39	20,9	0,5
			край< 111>	713	41	14,9	0,9
V61	?	Д-2	центр< 111>	460	10	0,3	0
			край< 111>	556	13	0,4	0
V68	?	Д-1	центр< 111>	804	31	11	0
			край< 111>	765	29	10,3	0
MM2	Мбууу Мауо, Конго	Д-9	центр< 111>	390	32	6,6	0,5
			край< 100>	861	11	≤3,9	≤0,5
MM3	Мбууу Мауо, Конго	Д-9	центр< 111>	2000	0	≤4,3	1,2
			край< 100>	1200	0	0	0,7
MM4	Мбууу Мауо, Конго	Д-9	центр< 111>	2300	0	4	0,8
			край< 100>	728	2	0	0,6
K7	Т. Карпинского-1, Архангельская обл.	Д-7	центр< 111>	1604	38	1	н.о.
			край< 100>	1253	0	0	0,7
K8	Т. Карпинского-1, Архангельская обл.	Д-5	центр	1111	11	2,5	0
			< hhl> < 111>? край < hhl> < 111>?	971	10	2	0,1
K9	Т. Карпинского-1, Архангельская обл.	Д-2	центр< 111>	1446	23	1,8	1,2
			край< 111>	675	0	2,5	0
K10	Т. Карпинского-1	Д-7	центр< 111>	1676	21	1,7	2,2
K11	Т. Карпинского-1, Архангельская обл.	Д-0	центр< 111>	265	10	4,7	0,1
			край< 111>	251	12	4	0
K12	Т. Карпинского-1, Архангельская обл.	Д-1	центр< 111>	1264	23	2,7	0,6
			край< 111>	1153	17	2,4	0,3
K13	Т. Карпинского-1, Архангельская обл.	Д-0	центр< 111>	268	13	3,2	0
			край< 111>	234	13	3	0

продолжение таблицы 3.1

1	2	3	4	5	6	7	8
K14	Т. Карпинского-1	Д-7	центр< 111>	1692	20	3,3	н.о.
K15	Т. Карпинского-1, Архангельская обл.	Д-3	центр< 100> край< 100>	1137 987	0 0	0 0	0,5 0,3
K16	Т. Карпинского-1, Архангельская обл.	Д-3	центр< 100> край< 100>	1411 1599	0 20	0 0	5,4 4,4
K17	Т. Карпинского-1	Д-3	центр< 100>	1404	0	0,7	н.о.
G12	Т. им. Гриба Архангельская обл.	Д-1	центр< 111> край< 111>	458 425	47 47	11 8,0	0,1 0,0
Кубы, кубоиды, тетрагексаэдровиды							
U5	Т.Удачная, Якутия	К-1	центр< 100> край< 100>	439 142	5 12	0 0,1	2,3
U6	Т.Удачная, Якутия	К-1	центр< 100> край< 100>	1033 692	30 27	1,1 2,9	2,2 4,6
U7	Т.Удачная, Якутия	?	центр< 100> край< 100>	1102 643	0 26	1,5 0	3,2 2,6
U8	Т.Удачная, Якутия	К-4	центр<hhl><111>? край< 100>	566 741	0 42	2,2 2,7	2 0
L3	Т. им.Ломоносова, Архангельская обл.	К-2	центр< 100> край< 100>	1090 757	9 12	1,4 0	5,6 0
K18	Т. Карпинского-1 Архангельская обл.	К-3	центр< 111> край< 100>	1439 540	5 6	0 0	0 0
K19	Т. Карпинского-1, Архангельская обл.	К-5	центр < hhl> край < hhl>	1046 596	11 11	0 0	2,4 3
MM5	Мбууу Мауо, Конго	К-8	центр< 100> край< 100>	563 474	6 18	$\leq 2,4$ $\leq 2,7$	1,6 $\leq 0,5$
MM6	Мбууу Мауо, Конго	К-9	центр< 111> край< 100>	449 415	55 13	6,9 $\leq 2,5$	1,3 0,5
MM7	Мбууу Мауо, Конго	К-9	центр< 111> край< 100>	969 374	23 14	$\leq 0,6$ $\leq 2,0$	0,6 0
MM8	Мбууу Мауо, Конго	К-8	край< 100>	547	45	$\leq 4,4$	$\leq 0,7$
MM9	Мбууу Мауо, Конго	К-9	центр< 111> край< 100>	1647 2579	30 32	$\leq 0,6$ 0	1,3 1,9
MM10	Мбууу Мауо, Конго	К-8	центр< 100> край< 100>	1069 1009	0 0	0 0	0,9 0,5
MM11	Мбууу Мауо, Конго	К-9	центр< 111> край< 100>	635 890	22 0	2,3 0	0 0,9
MM12	Мбууу Мауо, Конго	К-8	центр< 100> край< 100>	560 819	9 0	$\leq 2,4$ 0	0,7 0
MM13	Мбууу Мауо, Конго	К-9	центр< 111> край< 100>	565 768	28 3	7,8 0	0,5 0,5
K20	Т. Карпинского-1, Архангельская обл.	К-6	центр< 111> край< 100>	2605 2193	20 18	1,7 0,3	2,1 1,3
K21	Т. Карпинского-1, Архангельская обл.	К-5	центр < hhl>или <100> центр< hhl> или <100>	1208 1469	0 20	0 0	4 4,2
K22	Т. Карпинского-1, Архангельская обл.	К-7	центр1< 100> центр1< 111> центр2< 111> край< 100>	1460 1122 1543 1438	0 20 19 0	0 4,8 2,8 0	3,9 2 1,4 1,5
K23	Т. Карпинского-1	К-5	центр< 100>	1372	22	0	5,5
G13	Т. им. Гриба	К-1	край< 100>	540	0	0,7	0,0

Содержание водорода в *додекаэдроидах* меняется от 0 до 15 см⁻¹, что в среднем приближается к соответствующим значениям этой величины в октаэдрах (таблица 3.1). По характеру распределения оптически активных центров в кристаллах додекаэдроиды довольно схожи с октаэдрами. Додекаэдроиды с зональным внутренним строением (типы Д-0, Д-1, Д-2 Д-6.), как правило, содержат относительно небольшие количества водородных центров, концентрация которых обычно не превышает 1,5 условных единиц. Исключениями являются несколько кристаллов из трубок Архангельской области и кристалл NU-8 из россыпей Северного Урала. Концентрация водорода в них варьирует от 1 до 7,6 усл. ед. (таблица 3.1). В целом в додекаэдроидах с центральной кубоидной (D-3) и кубооктаэдрической зонами (типы Д-4, Д-5) концентрация водородных центров выше, чем с послойно-октаэдрических индивидах (типы Д-0, Д-1, Д-2). Например, в кристалле NU-14 (Д-5) она составляет 9,4 усл. ед. (таблица 3.1). Для додекаэдроидов и, прежде всего типов Д-4, Д-5, так же, как и для соответствующих октаэдров (О-4, О-5), намечается тенденция обеднения водородом внешней оболочки по сравнению с внутренними частями кристалла (таблица 3.1).

Особую группу составляют относительно низкоазотные (N_{tot} 50-450 ppm) кристаллы типа Д-6. Им свойственны крайне низкие концентрации водородных центров, не превышающие 0,3 усл. единиц. Это, по-видимому, отражает корреляцию между содержанием азота и водорода в алмазе, обнаруженную нами ранее [Блинова, Симаков, Гуркина, 1988]. Алмазы в оболочке типа Д-9 характеризуются относительно невысокими содержаниями водорода (не более 2 усл. ед.) как в октаэдрическом центре, так и в волокнистой оболочке (таблица 3.1). В целом для додекаэдроидов, также как и для октаэдров, типично преимущественное вхождение водорода в пирамиды роста куба в центральной секториальной структуре кристалла (таблица 3.1).

По содержанию оптически активных центров изученные *кубы и тетрагексаэдроиды* заметно отличаются от октаэдров и зональных додекаэдроидов. Многие кубы и тетрагексаэдроиды характеризуются повышенным (≥ 2 усл. ед.) содержанием водородных центров (таблица 3.1). Кроме того, важной особенностью кристаллов алмаза кубического габитуса, имеющей индикаторное значение, является резко пониженное содержание в них плейтлетс: во многих из этих образцов (№№ К18, К19 К21 и ММ10) этот структурный дефект вообще не зафиксирован. Важно отметить, что максимальное содержание плейтлетс (2,7 см⁻¹) среди всех изученных нами кристаллов кубического габитуса зафиксировано в образце №U8, сформировавшемся, как было показано выше, за счет смешанного (нормального + тангенциального) механизмов роста (таблица 3.1, рисунок 2.8-14). Иначе говоря, плейтлетс сопровождают тангенциальный механизм роста кристалла.

Кристаллы кубического габитуса, подобно октаэдрам и додекаэдроидам обнаруживают тенденцию обеднения внешней зоны кристаллов водородом. Значимые вариации содержания водорода выявлены в образцах №№U8, L3 и K22.

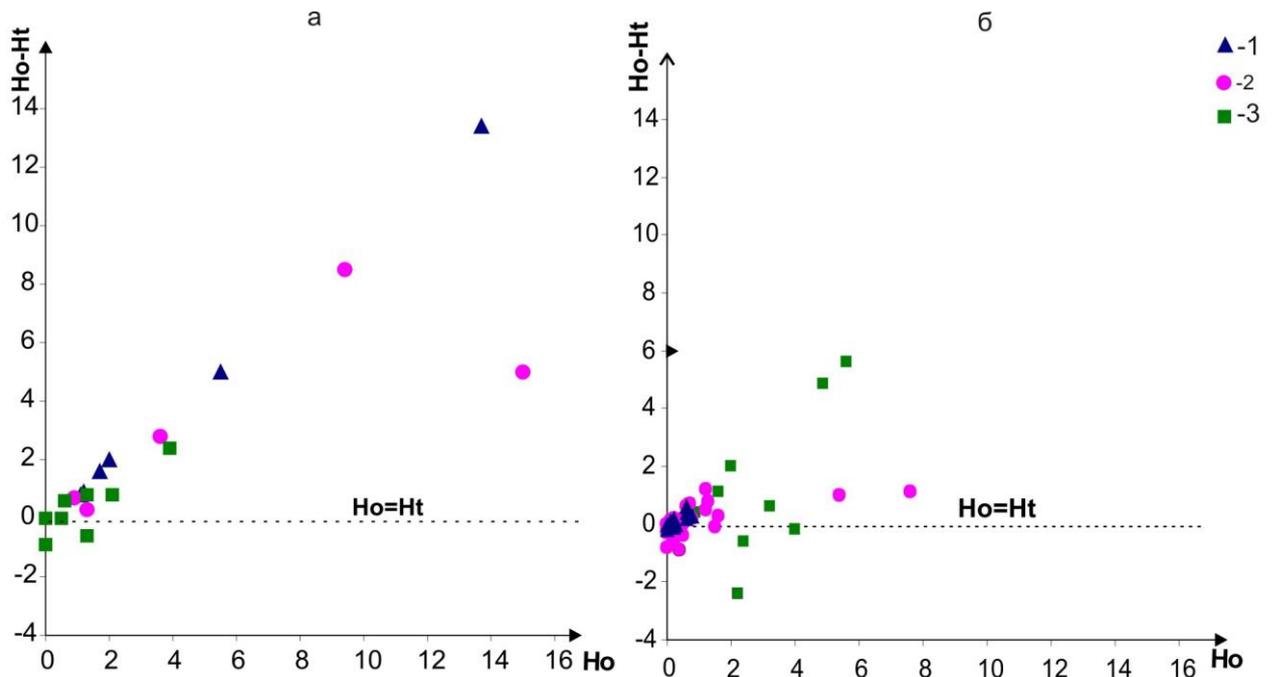
Как показало обобщение полученных данных (таблица 3.1), они согласуются с результатами более ранних наших исследований [Блинова, 1987]. Несмотря на многообразие типов внутреннего строения природных кристаллов алмаза, распределение в них водородных центров носит закономерный характер, проявляющийся двумя важными тенденциями:

1) в кристаллах алмаза структурная примесь водорода предпочтительнее входит в пирамиды роста, сформировавшиеся по нормальному механизму, по сравнению с пирамидами роста, сформировавшимися по тангенциальному (послойному) механизму.

2) независимо от механизма роста в объеме отдельных кристаллов имеется тенденция уменьшения содержания структурной примеси водорода от центра к периферии

Первое подтверждается тем, что в отдельных кристаллах при смешанном механизме роста концентрация структурного водорода в $\langle 100 \rangle$, как правило, существенно выше, чем в $\langle 111 \rangle$. Кроме того, самые низкие содержания водородных центров (обычно не более 2 усл. ед.) отмечаются в послойно-октаэдрических зонах октаэдрических и ромбододекаэдрических кристаллов. Сходными, но несколько более высокими содержаниями водорода характеризуются пирамиды роста октаэдрических граней в кристаллах с центральной секториальной структурой (О-4, О-5 и Д-4). Зоны с волокнистым внутренним строением в октаэдрах (О-7, О-8, додекаэдроиды (Д-3, Д-7,8,9), тетрагексаэдроиды (К-5, К-7) и кубах (К-1-К-4, К-6, К-8, К-9) обладают повышенными концентрациями водорода (преимущественно 1,8-5,8 усл. ед.) Максимально высокая концентрация водородных центров, достигающая 9-16 усл. ед., типична для пирамид роста куба в центральной секториальной структуре.

Второе подтверждается уменьшением концентраций водорода от центра к периферии кристаллов разного габитуса и типа внутреннего строения, независимо от механизма роста кристалла. Особенно отчетливо данная тенденция прослеживается для кристаллов со сменой механизма роста. Около 90% таких кристаллов обнаруживают уменьшение содержания водородных центров от центра к периферии (таблица 3.1). В кристаллах без признаков смены механизма роста соответствующее снижение концентрации водорода наблюдается в большинстве случаев ($>70\%$ от общего количества). Выявленную тенденцию снижения концентрации структурной примеси водорода от центра кристалла (H_0) его периферии (H_t) наглядно демонстрирует рисунок 3.3.



H_o и H_t – концентрации структурной примеси водорода в условных единицах в центральной и внешних зонах кристалла соответственно.

Рисунок 3.3. Распределение водородных центров в объеме кристаллов алмаза октаэдрического (1), ромбододекаэдрического (2) и кубического (3) габитуса со сменой механизма роста (а) и без (б)

Из рисунка видно, что наиболее контрастное уменьшение концентраций водорода ($H_o - H_t$) прослеживается в кристаллах октаэдрического и ромбододекаэдрического габитусов со сменой механизма роста нормального на тангенциальный и смешанного на тангенциальный (рисунок 3.3, а). Тренд уменьшения содержания структурной примеси водорода $H_o > H_t$ прослеживается даже для кристаллов со сменой тангенциального механизма роста на нормальный. Эти данные подтверждаются детальными исследованиями С.Ю.Скузоватова (2012) и Д.А. Зедгенизова (2013). Так, в кристаллах, сформировавшихся в результате смены механизма роста октаэдр - куб и кубоид-октаэдр, центральная область (октаэдрическая или кубоидная) всегда обогащена структурным водородом по сравнению с внешней. Вместе с тем содержания этой примеси в кубоидной центральной зоне в несколько раз выше, чем соответствующей октаэдрической.

В кристаллах с однородным или зональным послойно-октаэдрическим или волокнистым внутренним строением содержание структурной примеси водорода также уменьшается от центра к периферии (рисунок 3.3, б). Однако, разброс концентраций водорода $H_o - H_t$ в таких кристаллах меньше, чем в кристаллах со сменой механизма роста. Таким образом, максимальное вхождение водорода в структуру алмаза на начальном этапе роста кристалла,

вероятно, отражает эволюцию состава среды алмазообразования: постепенного обеднения ее водородом от момента зарождения кристалла до завершающего этапа роста.

Принимая за основу реакцию (9), можно предположить, что водородные центры формируются за счет алмазообразующих углеводородов, концентрация которых в среде на этапе зарождения кристалла алмаза максимальна и уменьшается со временем, в результате чего реакция затухает.

Помимо общих закономерностей в распределении водородных центров в кристаллах алмаза, между кристаллами из разных месторождений прослеживаются отличия, что указывают на множественность факторов, влияющих на содержание водородных центров в алмазе. Эти отличия являются проявлением типоморфизма алмаза по распределению водородных центров в кристаллах, что может быть использовано при прогнозировании коренных месторождений алмаза.

3.2. Факторы, влияющие на содержание водородных центров в алмазе

В генетическом аспекте водородные центры в алмазе мало изучены. Впервые вопрос о генетической информативности водородных центров был рассмотрен нами ранее в работах [Блинова, 1987, 1989].

Механизм роста кристалла алмаза

Как показано выше, содержание водородных центров коррелирует с формой и механизмом роста кристаллов. При прочих равных условиях минимальные концентрации водородных центров наблюдаются в пирамидах роста октаэдра, сформировавшихся в результате тангенциального роста, а максимальные – соответственно в пирамидах граней куба, сформировавшихся по нормальному механизму роста. Подобная закономерность объяснима с позиций теории роста кристаллов [Современная кристаллография, 1980]. В процессе послойного роста кристалла примесь водорода, химически адсорбированная гранью октаэдра, может блокировать ее послойное разрастание вплоть до полного прекращения [Блинова, 1987]. Кроме того, грани алмаза $\langle 100 \rangle$, образовавшиеся в результате нормального механизма роста, в большей степени способны захватывать структурный водород. Это обусловлено тем, что их наращивание происходит иным способом, чем в послойно-октаэдрических индивидах. При нормальном росте присоединение частиц алмазного вещества происходит равновероятно в любой точке грани, причем волокна способны как бы огибать инородные примеси. Иначе говоря, высокая концентрация водорода в среде может повлиять на механизм роста кристалла, а механизм роста кристалла в свою очередь «лимитирует» количество водородных атомов, входящих в структуру алмаза. При этом существует некоторая предельная концентрация

водородных центров, характерная для кристаллов с послойно-октаэдрическим строением (C_T) и соответственно для кристаллов с волокнистым строением (C_N), причем $C_T \leq C_N$.

Содержание водорода в среде

Выявленная тенденция уменьшения содержания водорода в кристалле от его центра к периферии, с нашей точки зрения, отражает уменьшение концентрации (химического потенциала) водорода от момента зарождения кристалла до завершения его роста. В связи с тем, что наиболее вероятным источником структурной примеси водорода в алмазе (см. далее), являются алмазообразующие углеводороды, можно говорить об их исчерпании в среде кристаллизации на завершающем этапе роста алмаза. Именно это, по-видимому, и является причиной затухания реакции алмазообразования.

Как показано выше, сходные между собой по форме и внутреннему строению кристаллы из разных, пространственно разобщенных месторождений могут значительно различаться по содержанию водородных центров. Например, морфологические разновидности алмаза из трубки им. Карпинского-1 Архангельской области существенно обогащены водородными центрами, по сравнению с соответствующими разновидностями кристаллов из трубки им. Гриба, расположенной в Верхотинском поле в 25-ти км от Золотицкого поля (таблицы 2.4 и 3.1). Из таблицы 2.4 видно, что в ряду октаэдр с тригональной формой граней – октаэдр с дитригональной формой граней – куб-тетрагексаэдроид наблюдается увеличение содержания водорода в алмазах из сопоставляемых трубок. При этом алмазы всех морфологических групп трубки им. Карпинского-1 обогащены водородными центрами (примерно в 2,5-3 раза) по сравнению с алмазами соответствующих групп из трубки им. В. Гриба. Более детально сравнение кристаллов из двух названных трубок проведено с учетом внутреннего строения морфологических разновидностей алмаза. Для этого подбирались кристаллы с одинаковым типом внутреннего строения и сходным распределением азотных центров, но разным содержанием водородных центров. Для примера взяты октаэдрические кристаллы с послойным внутренним строением (тип О-1) из трубок им. Карпинского-1 (№ К1) и им. Гриба (№ G5) (таблица 3.1). Данные кристаллы сходны между собой по распределению азотных центров. При этом кристалл № К1 в несколько раз обогащен водородными центрами по сравнению с кристаллом № G5.

Подобные отличия кристаллов алмаза из трубок разных кимберлитовых полей, имеющих одинаковый механизм и историю роста, а также сходный температурный режим формирования с большой долей вероятности обусловлены особенностями химизма среды алмазообразования. При этом среда кристаллизации алмазов из трубки им. Карпинского-1 была относительно обогащена водородом (углеводородами) по сравнению с алмазами из трубки им. Гриба соответственно.

Температура

Температура среды также играет определенную роль при образовании и разрушении примесных дефектов в структуре алмаза. Исходя из экспериментальных данных [Куприянов и др., 2006], отжиг в течение 2-х часов при температуре от 1800 до 2000°С при стабилизирующем давлении 7 ГПа приводит к разрушению или трансформации водородных центров в коричневых кристаллах алмаза с пластической деформацией. При этом водородные центры в бесцветных не деформированных кристаллах в тех же экспериментах остаются неизменными. В природных условиях температура и условия разрушения водородных центров могут быть иными, т.к. время температурного воздействия на кристалл может быть очень значительным. За счет длительного воздействия температура разрушения центров может быть существенно ниже, чем 1800° С. С другой стороны, повышение температуры, по данным работы [Бокий и др., 1986] стабилизирует октаэдрическую форму роста кристалла алмаза, т.е. с увеличением температуры алмазообразования доля октаэдрических кристаллов по отношению к кубическим возрастает. В свою очередь октаэдрические кристалла, образовавшиеся преимущественно за счет послойного (тангенциального) механизма роста в меньшей степени способны захватывать примесь водорода по сравнению с кубическими кристаллами, сформировавшимися за счет нормального механизма роста. Это наглядно иллюстрирует диаграмма, отражающая корреляцию содержания водорода ($\ln H$) и температуры алмазообразования, оцененной согласно модели [Taylor, Milledge, 1995], в кристаллах алмаза с различным типом внутреннего строения и условным возрастом 1 млрд. лет (рисунок 3.4).

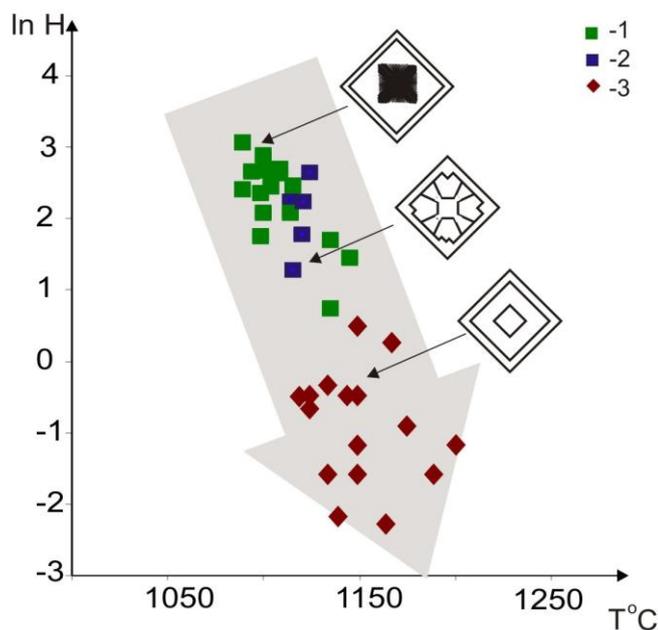


Рисунок 3.4. Соотношение относительного содержания водородных центров ($\ln H$) во внутренних зонах кристаллов с волокнистым (1), секториальным (2), послойным (3) строением и температуры алмазообразования по модели [Taylor, Milledge, 1995] для условного возраста алмаза 1 млрд. лет

На диаграмме каждая точка отвечает локальным измерениям содержаний водорода и азота в центральной части алмазной пластины. Центральные области кристаллов взяты в качестве примера потому, что содержание водорода в них максимально, а его вариации наиболее значимы. В отличие от этого, во внешних зонах кристаллов алмаза концентрация водорода, как правило, низкая (близка к пороговой чувствительности метода).

Для кубоидных ядер в октаэдрических кристаллах с учетом данных [Скузоватов и др., 2011] и пирамид роста куба в центральной секториальной структуре выявлена тенденция уменьшения содержания водородных центров в кристаллах по мере увеличения температуры (рисунок 3.4). Наблюдаемая тенденция может быть обусловлена посткристаллизационным термическим разрушением водородных центров в природных алмазах, подобным тому, которое наблюдается в экспериментах [Куприянов и др., 2006]. На основе рисунка 3.4 можно предположить, что в природных условиях разрушение центров, происходит при более низких температурах, чем в экспериментах (около 1170°C при условном возрасте кристаллов 1 млрд. лет). Во внутренних зонах кристаллов с послойным октаэдрическим строением содержание водородных центров невелико, что определяется тангенциальным механизмом роста кристаллов. При этом оно также уменьшается с увеличением температуры при большем разбросе результатов измерений.

3.3. Соотношение концентраций структурных примесей водорода и азота в алмазе

Несмотря на разную кристаллохимическую сущность примесей водорода и азота, в природных кристаллах алмаза они почти всегда сосуществуют. «Безазотные» алмазы спектрального типа Па, как правило, имеют незначительные концентрации водородных центров, которые в большинстве случаев не удается зарегистрировать с помощью метода ИК-спектроскопии. В высокоазотных алмазах, с суммарной концентрацией структурного азота свыше 1000 at.ppm, содержание водорода может варьировать от 0 до 20 (и более) условных единиц. Таким образом, часть высокоазотных кристаллов обладает значительными концентрациями водорода, тогда как для «безазотных» индивидов это не характерно.

При рассмотрении вопроса об источниках азота в мантии Земли (области термодинамической стабильности алмаза) высказывается предположение, что азот, так же, как и водород, находился в древние эпохи Земли в составе ювенильных флюидов. Однако геохимические данные по распределению азота в оболочках Земли, в породах и отдельных минералах мантии не вполне согласуются с этим предположением. С одной стороны, в составе древних глубинных минералов азот очень редок или присутствует в ничтожных количествах. В перидотитовых ксенолитах, оливине, клинопироксене из этих ксенолитов разных регионов

мира содержание азота не превышает 0,1-0,8 ppm [Yokochi e.a., 2009]. С другой стороны, азот - типичный элемент атмосферы, гидросферы и биосферы [Иванов, 1994], а в кристаллах алмаза из кимберлитов и лампроитов концентрация структурной примеси азота достигает 3000-5000 ppm. Это позволяет допускать присутствие экзогенного азота в среде алмазообразования.

Особенности распределения азота (N_{tot}) и водорода (LnH) в отдельных кристаллах из трубок Юбилейная и им. Карпинского-1 (рисунок 3.5) показывают, что положительная корреляция между азотом и водородом в природных кристаллах алмаза носит довольно сложный нелинейный характер [Хачатрян, 2009]. Если же рассматривать распределение средних значений азота и водорода в выборках (>30 шт.) алмазов из разных месторождений, то между ними наблюдается вполне отчетливая положительная корреляция. Она впервые обнаружена автором на примере алмазов из 13 трубок Якутии и Архангельской области [Блинова, Симаков, Гуркина, Фролова, 1988].

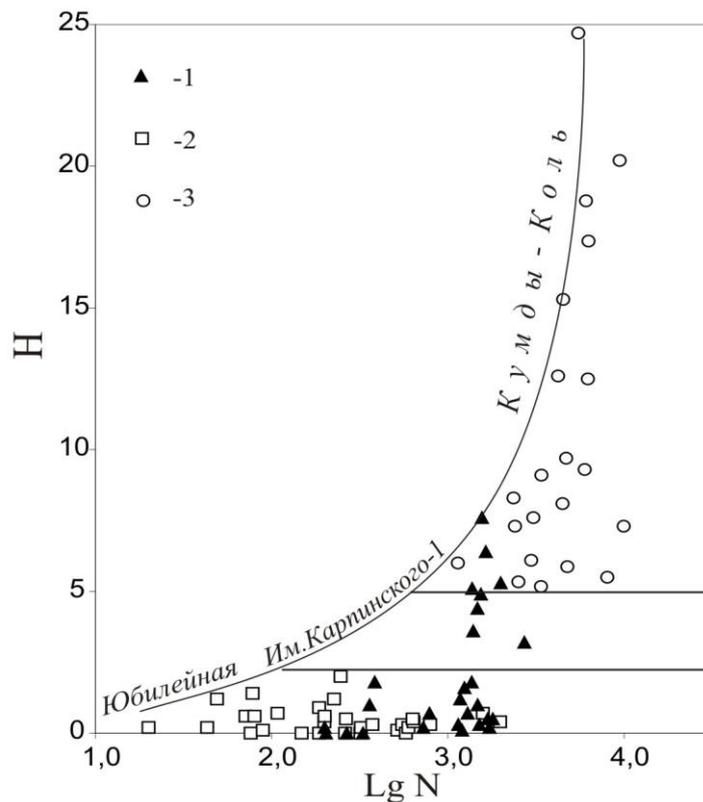
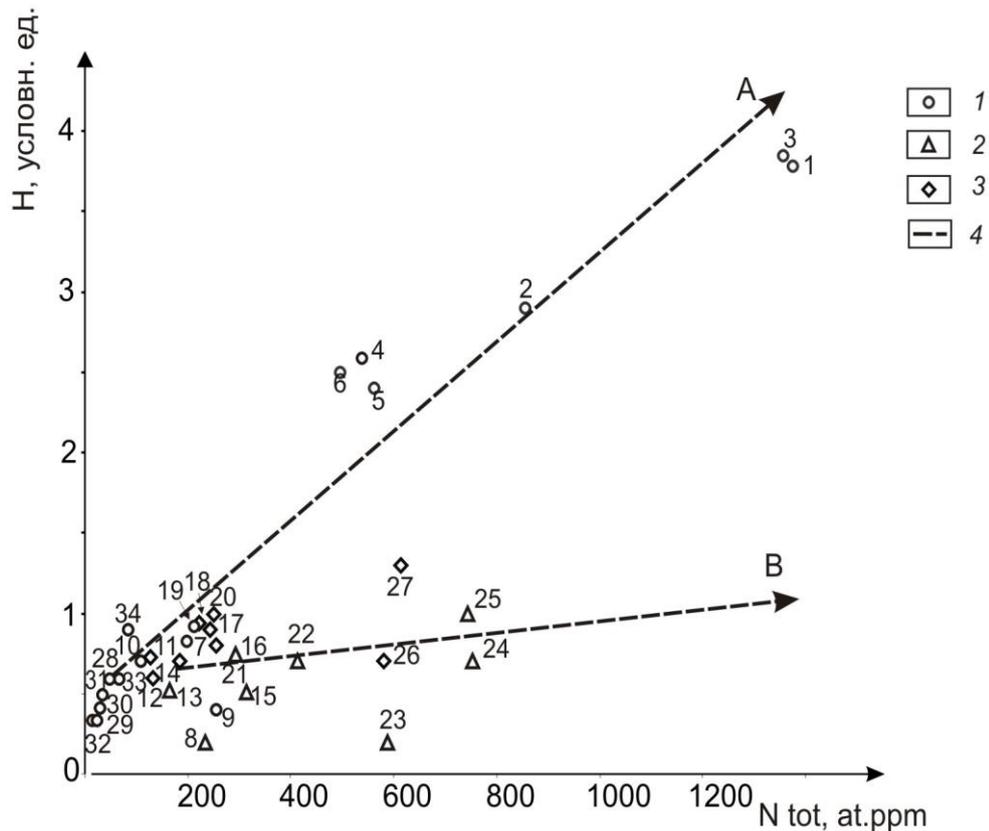


Рисунок 3.5. Соотношения общего содержания азота ($\ln N$) и водорода (H , усл. един.) в кристаллах алмаза из трубки им. Карпинского-1 Архангельской области (1), Юбилейная Якутии (2) и из метаморфических пород Кумды-Коля (3)

Новые фактические материалы позволили подтвердить и детализировать полученные ранее результаты (рисунок 3.6). Так, алмазы из месторождений, где преобладают округлые кристаллы, характеризуются более высокими средними значениями концентраций водорода, по сравнению с алмазами из месторождений, где присутствуют преимущественно октаэдрические кристаллы. Таким образом, зависимость между усредненными

концентрациями азота и водорода в кристаллах алмаза из разных месторождений как бы распадается на две ветви. Эти различия в распределении азота и водорода в кристаллах в зависимости от их формы указывают, вероятнее всего, на разные условия образования округлых и плоскогранных октаэдрических кристаллов алмаза. Следовательно, формирование округлых алмазов не является результатом простого растворения плоскогранных октаэдров, а зависит и от истории роста кристалла. К аналогичному заключению ранее пришел В.В.Бескрованов (1992).



Архангельская область: Поморская (1), им. Карпинского-1 (2), Архангельская (3), Снегурочка (4), Первомайская (5), Кольцовская (6), им. Ломоносова (7), им. Гриба (8);
 Якутия: Заполярная (9), Поисковая (10), Дальняя (11), Айхал (12), Сытыканская (13), Удачная (14), Юбилейная (15), Молодость-1 (16), Комсомольская (17), Прогнозная (18), Зарница (19), Краснопресненская (20), Ленинград (21), Мир (22), Спутник (23), им. XXIII съезда КПСС (24), Интернациональная (25), Малокуонапская (26);
 Канада: ДО-27 (27);
 Бразилия: Пандреа-1,2,3,6,7 (28-32 соответственно), Арипуана (33), Коллиер (34).

1,2,3 – доминантная форма кристаллов в трубках: округлые додекаэдриды, слоистые ромбододекаэдры, октаэдры соответственно;
 4 – линии трендов А и В

Рисунок 3.6. Усредненные содержания азота (N_{tot} , at.ppm) и водорода (H, условн. ед.) в выборках алмаза (30-100 штук) из трубок разных регионов [Хачатрян, Зинчук, Коптиль, 2006], (Анашкина, Хачатрян, 2015)

Линейная положительная корреляция концентраций азотных и водородных центров в кристаллах отмечается лишь в отдельных случаях. Примером служат данные по алмазам из трубок района Жуина в Бразилии, а также из австралийской трубки Аргайл [Kaminsky e.a., 2009; Yakubovsky, Adriaenssens, 2002]. Прямая линейная корреляция концентраций азота и водорода обнаружена нами в алмазах из некоторых трубок кластера Пандреа района Жуина (рисунок 3.7). Подобная корреляция свидетельствует о том, что азот и водород – сопутствующие компоненты в среде кристаллизации алмаза, либо непосредственно участвующие в реакции алмазообразования (10), либо находящиеся в составе одного химического соединения. С учетом биогенной природы источника части природных алмазов и сложных соотношений концентраций азота и водорода в кристаллах, можно предположить, что азот и водород могли входить как в состав азотсодержащей органики, так и ассоциирущих с ней солей аммония. Редкость линейной корреляции между концентрациями азота и водорода в кристаллах можно объяснить тем, что не все органические вещества в среде алмазообразования содержали азот.

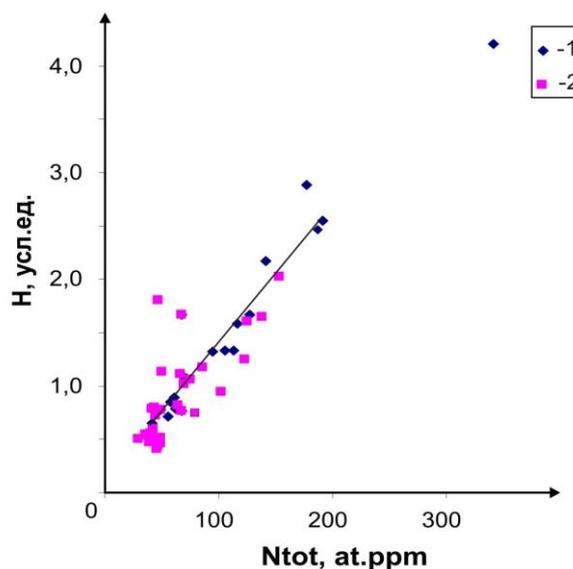


Рисунок 3.7. Линейная корреляция общего содержания азота (N_{tot}) и водорода (H) в кристаллах алмаза из трубок Пандреа-2 (1) и Пандреа-6 района Жуина, Бразилия

3.4. Примеси органического вещества в природных алмазах и его роль в образовании водородных центров

Как отмечено в главе 1, предельные углеводороды (метан, реже его гомологи) и непредельные углеводороды (этилен и некоторые другие) обнаружены в составе флюидных включений в алмазе. Более сложные полиароматические углеводороды во включениях в минералах-спутниках алмаза – оливине, гранате и цирконе описаны В.К. и К.В. Гараниными (2008). Наличие органического вещества в карбонадо и монокристаллах алмаза из кимберлитов

рассматривалось в работах Ф.В. Каминского с соавторами (1985). Согласно их данным, органические вещества в алмазе представлены синегенетичными алмазу полиароматическими углеводородами ПАУ, являющимися продуктами поликонденсации простейших ароматических углеводородов типа бензола. При этом для образцов карбонадо установлено, что и алмазное вещество, и ассоциирующая с ним органика имеют изотопно-легкий практически одинаковый состав углерода, и, следовательно, единые источники [Каминский и др. 1985]. Следует отметить, что работ, посвященных изучению примесей органического вещества в алмазе крайне мало. Данные по присутствию в алмазе ПАУ не нашли дальнейшего подтверждения. Тем не менее, примеси ОВ в алмазе с нашей точки зрения, играют ключевую роль в решении проблемы генезиса алмаза и входящих в его структуру водородных центров. Уже сам факт присутствия ОВ в алмазе в сочетании с изотопно-легким изотопным составом углерода алмаза свидетельствует об участии биогенных углеводородов в алмазообразовании по реакции типа (9). При этом обратная корреляция между содержаниями ОВ и структурной примеси водорода в кристаллах указывает на то, что алмазообразующие углеводороды одновременно служат источником водородных центров в алмазе.

Факторами, способствующими захвату растущим кристаллом ОВ, являются: его избыток в среде кристаллизации, а также быстрый рост кристалла и его структурное несовершенство. На избыток биогенных углеводородов в среде кристаллизации указывает изотопно-легкий состав углерода алмаза, содержащего ОВ (глава 1).

Чувствительным методом, позволяющим фиксировать органическое вещество в алмазе, является ИК-спектроскопия. В ИК-спектрах природных алмазов нередко проявляется характеристическая система полос поглощения около 2860, 2930 и 2960 см^{-1} , которая согласно работе [Казицына, Куплетская, 1971] связана с колебаниями CH_3 - и CH_2 -групп алифатических структур (предельные углеводороды или их фрагменты). Однако обнаружить примеси органического вещества в целом кристалле без его разрушения довольно сложно. Это связано с тем, что концентрация органических примесей обычно ниже порога чувствительности метода. Тем не менее, в алмазах с темной окраской органические вещества могут быть обнаружены при локальном ИК-зондировании плоскопараллельных пластин, вырезанных из целого кристалла, либо в его мелких осколках.

3.4.1. Алмаз из кимберлитов

Наши многолетние исследования кристалломорфологических разновидностей алмаза из разных месторождений мира показали, что указанные углеводородные группы особенно характерны для алмазов с серой, черной, бурой окраской, относящихся к V и VII

разновидностям по Ю.Л. Орлову (1983). Темная окраска этих алмазов обусловлена многочисленными включениями графита и углеродистого вещества [Зинчук, Коптиль, 2003]. Спецификой большинства из этих алмазов является аномально изотопно-легкий состав углерода $\delta^{13}\text{C}$ менее -20% , что указывает на их кристаллизацию с участием углеводородов биогенной природы. Эти углеводороды, находившиеся в избытке в среде кристаллизации, вероятно, захватывались алмазом V и VII разновидностей в процессе их роста. Помимо кристаллов этих разновидностей, линии поглощения CH_3 - и CH_2 - групп обнаружены нами в «алмазах в оболочке», из трубок Конго, при этом не исключено, что соответствующие углеводороды имеют вторичное происхождение [Kopylova, Navon, Dubrovinsky, Khachatryan, 2010].

Для выяснения роли органического вещества (ОВ) в образовании алмаза и содержащихся в нем водородных центров с помощью ИК-спектроскопии были изучены составы ОВ и сосуществующих с ним примесных фаз, его распределение в объеме кристалла, а также соотношения между ОВ и водородными центрами.

Один из кристаллов, в котором обнаружено ОВ – из трубки Юбилейная, Якутия (коллекция В.К. Гаранина). Это кристалл с несколько «облегченным» по сравнению со средними мантийными значениями изотопным составом углерода (табл. 3.2), ромбододекаэдрического габитуса с прозрачным ядром и полупрозрачной оболочкой темно-серого цвета, переполненной включениями графита. В плоскопараллельной пластине, изготовленной из этого кристалла, по данным ИК-спектроскопии, ОВ содержится только в оболочке (таблица 3.2, рисунок 3.8, а).

Таблица 3.2. Вариации состава примесей и изотопов углерода в объеме кристалла алмаза из трубки Юбилейная (1) и из россыпи района Жуина (2)

Свойство	1		2	
	Области кристалла		Области кристалла	
	центр	край	центр	край
N_{tot} , ppm	700-900	~700	~1000	<20
H, усл. ед.	9-16	2-12	10-20	1-3,5
ОВ, карбонат	Не обнаружено	ОВ+карбонат	Следы ОВ	ОВ
$\delta^{13}\text{C}$, ‰	-9,6	-8,3	-22,0	-18,5

Ядро кристалла представлено почти чистым алмазом спектрального типа IaAB, содержащего структурные примеси азота в А-форме (главная линия $\sim 1280\text{ см}^{-1}$), В-форме (главная линия $\sim 1175\text{ см}^{-1}$), плейтлетс (главная линия $\sim 1365\text{ см}^{-1}$) и водородные центры (главная линия $\sim 3107\text{ см}^{-1}$). При этом общее содержание азота N_{tot} составляет 700-900 at.ppm, доля азота в агрегированной форме $\%N_{\text{B}} \sim 65$, относительное содержание плейтлетс 30-40 усл. ед.,

водородных центров 9-16 усл. ед. Во внешней зоне, обладающей темной окраской, распределение структурных примесей иное. При сходном общем содержании структурного азота в зонах кристалла, существенно уменьшается доля его агрегированной формы ($\%N_B \sim 45$) и плейтлетс - менее 25 усл ед. Обнаруживается тенденция уменьшения содержания водородных центров (2-12 условных единиц). Изменение распределения азотных центров в кристалле указывает на то, что графитизированная оболочка кристаллизовалась при более низкой температуре (глава 1), чем прозрачное ядро.

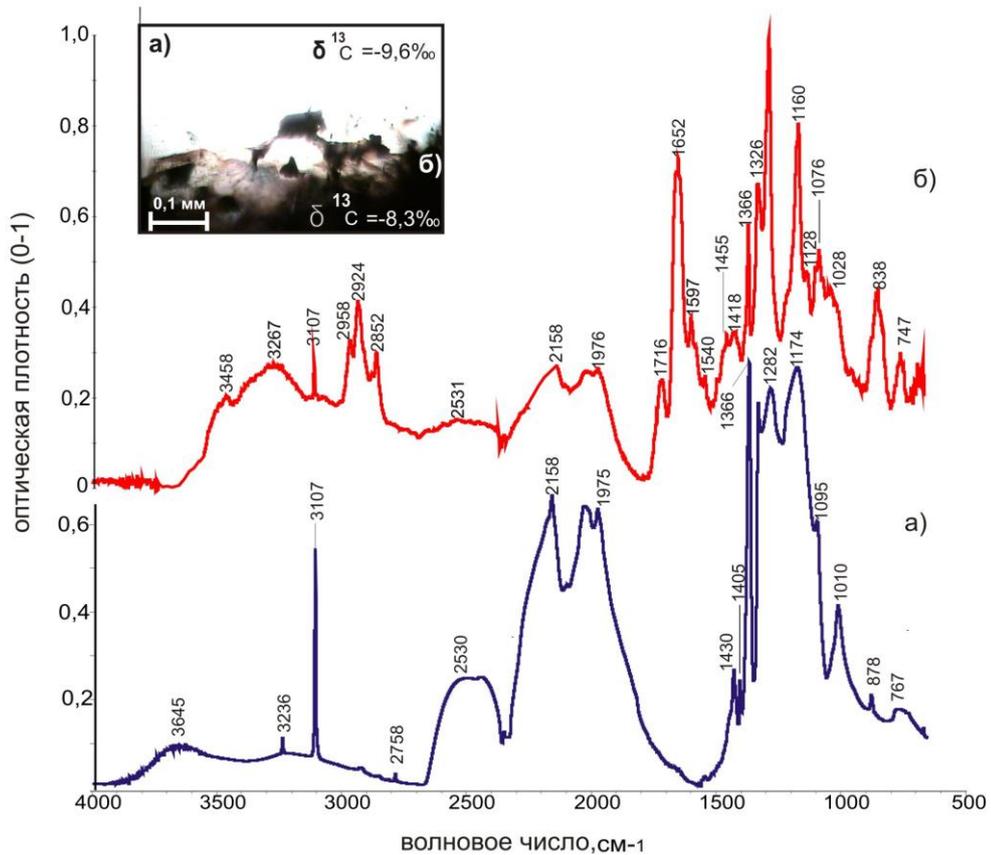


Рисунок 3.8. ИК-спектры алмаза из трубки Юбилейная: а) – прозрачное ядро, б) – черная оболочка

Наличие ОВ во внешней части (рисунок 3.8, б) изученного кристалла однозначно подтверждается присутствием интенсивного поглощения с максимумами $\sim 2920 + 2850 \text{ см}^{-1}$ и более слабых линий, $\sim 2960 + 2870 \text{ см}^{-1}$, обусловленных колебаниями метиленовых (CH_2) и метильных (CH_3) групп в алифатических структурах (предельные углеводороды). Эти спектральные линии имеют характерную конфигурацию, что позволяет уверенно судить о химическом составе и строении углеводородных группировок. В области $1460\text{-}1350 \text{ см}^{-1}$ располагаются линии деформационных колебаний метиленовых и метильных групп, но они частично перекрываются линиями плейтлетс ($1380\text{-}1350 \text{ см}^{-1}$) и линиями примесных карбонатов ($1460\text{-}1420 \text{ см}^{-1}$).

В дальнейшем кристалл был раздроблен, и анализировались отдельные бесцветные и окрашенные осколки, содержащие в ИК спектрах линии $\sim 2920 + 2850 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 2960 + 2870 \text{ см}^{-1}$.

Оптические плотности линий около 2920 и 2850, а также 2960 + 2850-2870 см^{-1} , значимо коррелируют между собой (рисунок 3.9 а, б). Соответствующие коэффициенты

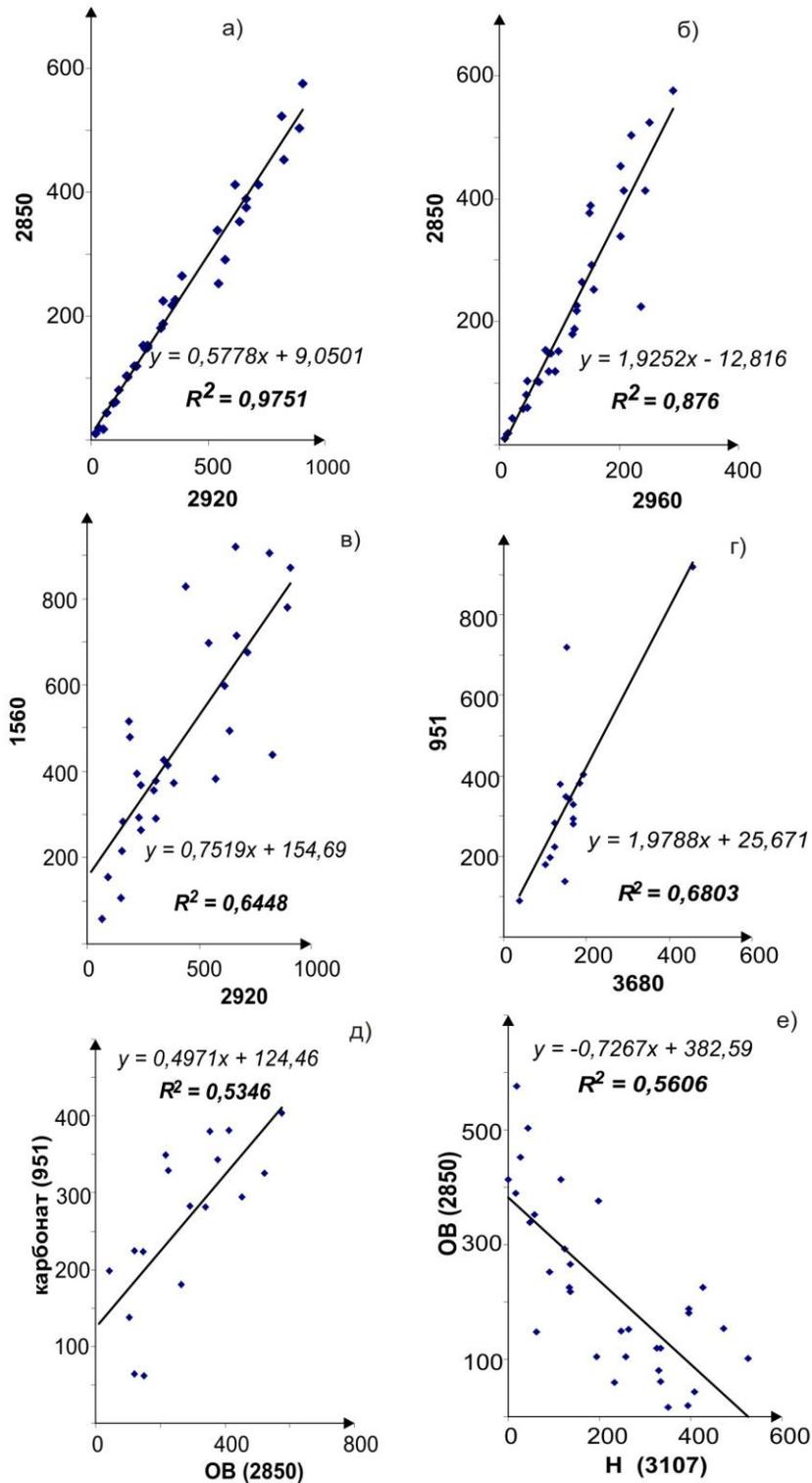


Рисунок 3.9. Корреляция оптических плотностей линий 951, 1560, 2850, 2920, 2960 и 3680 см^{-1} в ИК-спектре алмаза из трубки Юбилейная. Пояснения в тексте

корреляции составляют 0,99 и 0,88. Кроме того, имеется линейная корреляция ($R^2=0,73$) между оптическими плотностями линий 2850 и около 1560-1590 см^{-1} (рисунок 3.9, в). Это позволяет отнести последнюю линию к колебаниям структурных групп, входящих в состав ОВ. Визуально примесь ОВ в осколках алмаза фиксируется в виде тонких буроватых или коричневых пленок на поверхности осколков. Помимо линий, обусловленных примесью ОВ, в ИК-спектрах черной оболочки кристалла присутствуют полосы 3680-3600, а также полоса $\sim 3300-3200 \text{ см}^{-1}$, сопряженная с линией около 1640-1610 см^{-1} . Все они соответствуют колебаниями ОН-групп, входящих в структуру минералов или в составе адсорбированной H_2O . Кроме упомянутого, в спектрах осколков алмаза часто присутствуют линии 970-950, 890-850 и 770-740 см^{-1} .

Расшифровать полученные спектры удалось, благодаря находке тончайших частиц и пленок бурого цвета, распределенных крайне неравномерно, и содержащих ОВ (рисунок 3.10). В спектрах этих пленок полосы, связанные с алмазом практически не проявлены.

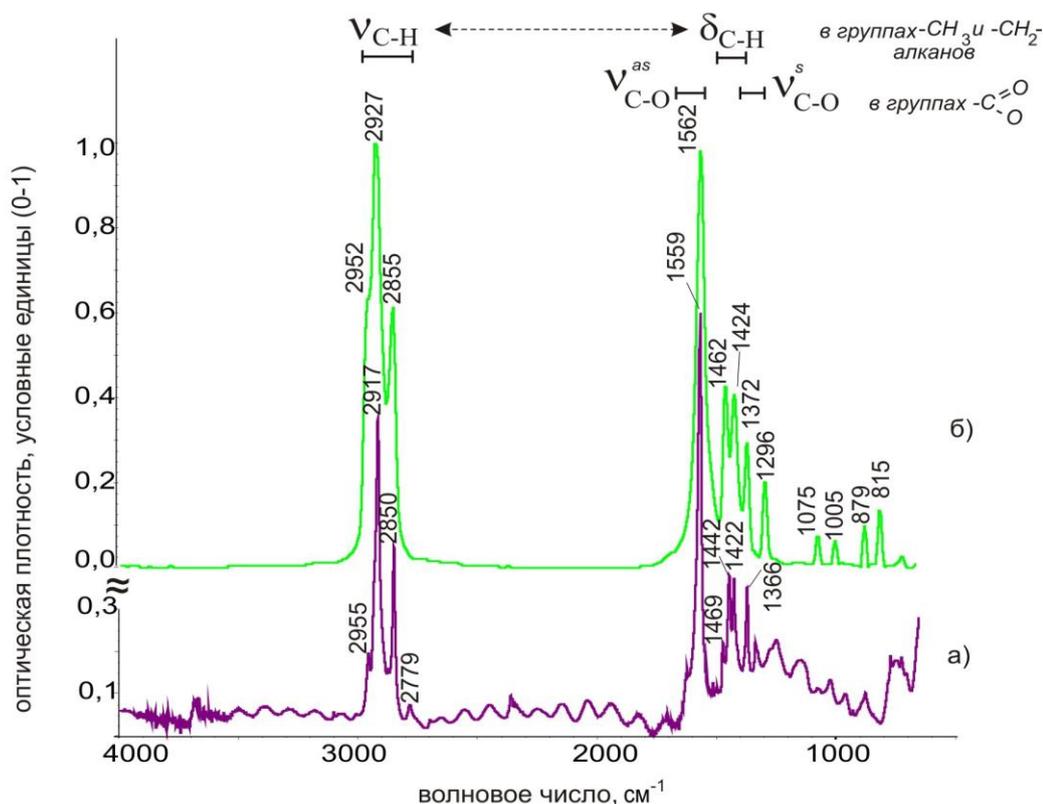


Рисунок 3.10. Интерпретация ИК-спектров фрагмента алмаза из трубки Юбилейная (а) и соли пропионовой кислоты (б)

Точно определить состав ОВ только по данным ИК-спектроскопии невозможно, однако по набору и относительной интенсивности линий спектры ОВ, наиболее близки к спектрам солей карбоновых кислот (пропионовой, масляной) (рисунок 3.10). Как видно из рисунка 3.9 ОВ часто ассоциирует с водным карбонатом – бруньятеллитом с формулой $\text{Fe,MgCO}_3(\text{OH})_{14}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Этот карбонат идентифицирован с помощью электронной библиотеки спектров HR-Minerals,

прилагающейся к программе OMNIC. Правильность такой интерперетации подтверждается линейной положительной корреляцией ($R^2 = 0,68$) оптических плотностей линий около $3690\text{-}3680\text{ см}^{-1}$ и около 950 см^{-1} (рисунок 3.9, г). Обе эти линии характеристичны для бруньятеллита (рисунок 3.11). Установлено, что бруньятеллит всегда ассоциирует с ОВ. Как видно из рисунка 3.9, д, между концентрациями этих компонентов существует прямая линейная положительная корреляция ($R^2 = 0,53$). Это указывает на то, что ОВ и карбонат первоначально могли находиться в составе одного органического соединения, либо быть компонентами реакции алмазообразования по типу:

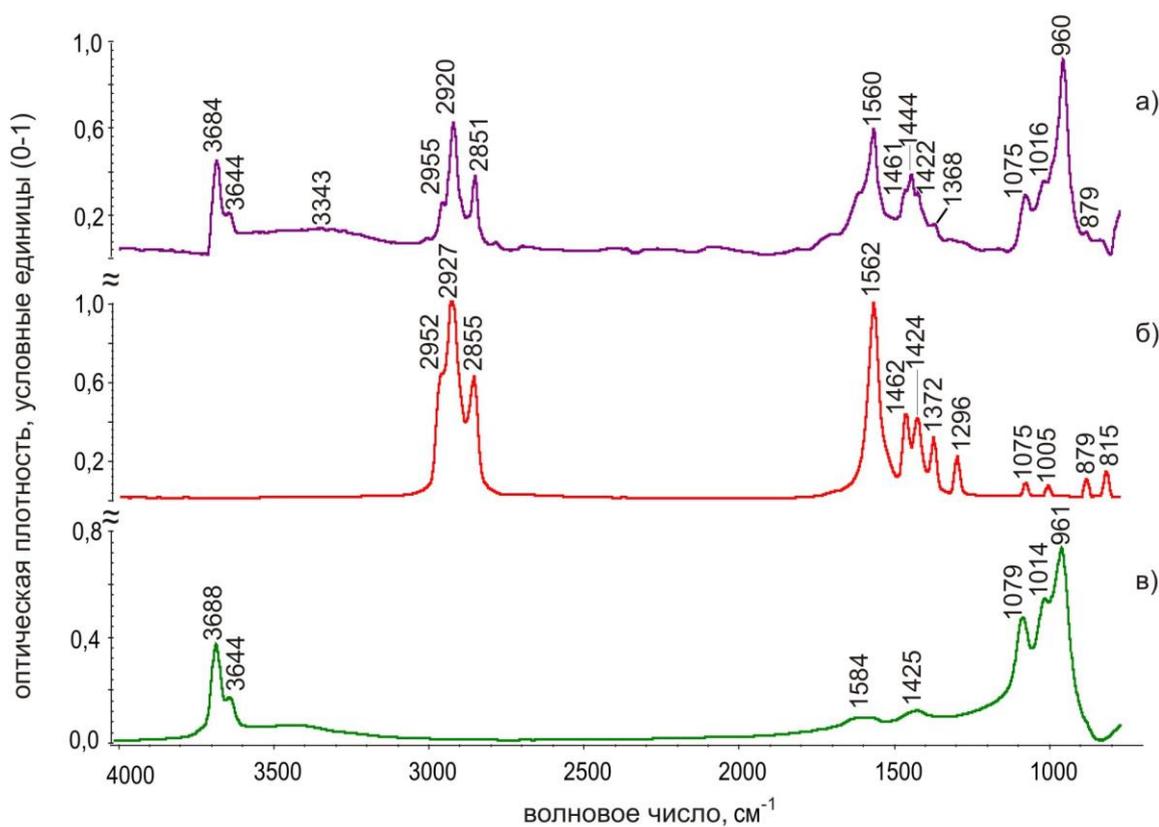


Рисунок 3.11. Расшифровка состава примесных фаз в алмазе из трубки Юбилейная по ИК-спектрам: (а) – суммарному, б) – и соли пропионовой кислоты, в) – бруньятеллита

Если бруньятеллит всегда ассоциирует с карбонатом, то ОВ иногда присутствует как самостоятельная фазовая примесь в алмазе.

Концентрация водородных центров в алмазе находится в обратной линейной зависимости ($R^2 = 0,56$) от относительного содержания фазовых примесей ОВ (рисунок 3.9, е). Это может быть результатом того, что водородные центры вместе с алмазом образовались за счет ОВ и водного карбоната при их реакции (33).

Органическое вещество было обнаружено нами также в темноокрашенном кристалле алмаза из россыпей района Жуина в Бразилии (коллекция В.П. Афанасьева). По данным масспектрометрии углерод этого алмаза изотопно-легкий: $\delta^{13}\text{C}$ от $-22,0\%$ до $-18,5\%$, что свидетельствует о том, что одним из источников вещества данного кристалла были биогенные ОВ. При пробоподготовке образца были получены мелкие осколки, неоднородные по цвету, прозрачности и содержанию ОВ. В одном и том же кристалле встречаются и совершенно прозрачные, бесцветные, и содержащие ОВ темноокрашенные, почти черные фрагменты (рисунок 3. 12).

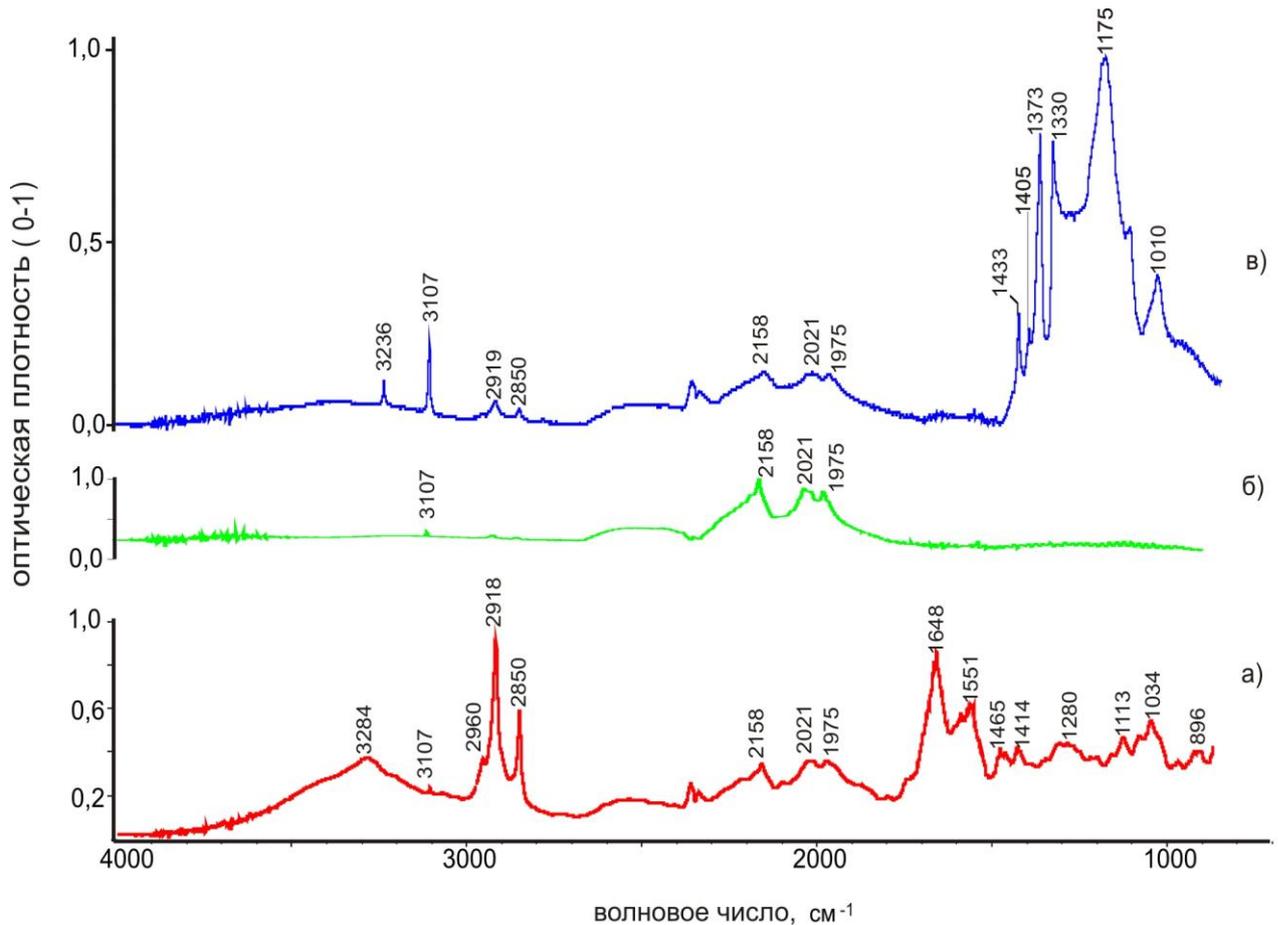


Рисунок 3.12. ИК спектры фрагментов кристалла алмаза из района Жуина: а) серый осколок из внешней зоны с примесью ОВ, б) бесцветный осколок из внешней зоны, в) бесцветный осколок из центральной зоны

Так же, как и в описанном выше кристалле из трубки Юбилейная, наличие ОВ в алмазе района Жуина подтверждается наличием интенсивного поглощения с максимумами $\sim 2920 + 2850\text{ см}^{-1}$ и характерной конфигурацией полос в ИК-спектре. Эти полосы обусловлены колебаниями групп $(-\text{CH}_2-)$ в алифатических структурах. Кроме этого, имеется слабая линия около 2960 см^{-1} , которая связана с группами (CH_3-) в алифатических структурах. При этом помимо фазовой примеси ОВ имеется фазовая примесь H_2O (полосы 3284 и 1648 см^{-1}). В целом органические вещества изученного алмаза района Жуина, по-видимому, сходны с ОВ алмаза

трубки Юбилейная (пики около 2960, 2920, 2850 и 1550 cm^{-1}). Однако ОВ алмаза Жуина, судя по ИК-спектрам, несколько отличается от ОВ алмаза трубки Юбилейная. При сопоставлении спектров алмазов из трубки Юбилейная и из россыпи района Жуина видно, что в последних практически отсутствуют водные карбонаты (линии 3690-3680 и $\sim 961 \text{ cm}^{-1}$). Распределение ОВ и структурных примесей азота и водорода внутри одного и того же кристалла неоднородно. Среди осколков кристалла обнаружены фрагменты «безазотного» алмаза (тип Па), как содержащие ОВ, так и без него (рисунок 3.12 а,б). Кроме того, среди фрагментов центральной части кристалла обнаружены осколки без ОВ с высоким содержанием структурных примесей азота (преимущественно в В-форме) и водорода (рисунок 3.12 а, б). Такая гетерогенность одного кристалла может свидетельствовать о существенной гетерогенности очень малого объема алмазообразующей среды, что не характерно для флюидов и расплавов, но обычно для среды твердофазной. В кристалле района Жуина, так же, как и в алмазе из трубки Юбилейная Якутии, прослеживается тенденция взаимосвязанного распределения ОВ и водородных центров. Максимальное содержание водородных центров ($\text{H} \sim 10\text{-}20$ усл. ед.) отмечается в центральной прозрачной области кристалла, имеющего также высокие концентрации структурного азота ($\text{N}_{\text{tot}} \sim 1000 \text{ at.ppm}$). В «безазотном» фрагменте кристалла, не содержащим ОВ, концентрация водородных центров несколько ниже - $\sim 3,5$ усл. ед., а во фрагменте с органикой – еще ниже - $\sim 1,2$ усл. ед.

Таким образом, оба проанализированных кристалла представляют собой индивиды с прозрачным бесцветным ядром и графитизированной оболочкой, обогащенной примесями ОВ. Судя по изотопному составу углерода алмаза, кристалл из трубки Юбилейная ($\delta^{13}\text{C} = -9,6\text{‰}$) сформировался при преобладании карбоната в среде, а алмаз района Жуина ($\delta^{13}\text{C} = -22,0\text{‰}$) – соответственно при избытке биогенных углеводородов.

Общей чертой генезиса изученных кристаллов является смена Р-Т параметров в процессе роста: на раннем этапе кристаллизация проходила в области термодинамической стабильности алмаза, а на завершающем - соответственно равновесия графит – алмаз. На раннем этапе углеводородный компонент реакции (9) полностью расходовался с образованием алмаза и водородных центров. На заключительном этапе роста происходит совместная кристаллизация алмаза и графита. При этом неоднородное внутреннее строение образовавшегося графит-алмазного агрегата, по-видимому, благоприятствует захвату вещества среды кристаллизации (ОВ, карбоната, H_2O).

В качестве модели образования водородных центров в алмазе можно рассматривать процесс НРТ–облагораживания (высокие давления и температуры) темноокрашенных алмазов (Kononov, Vins, 2003). В результате этих экспериментов происходит обесцвечивание – превращение графита в алмаз с образованием большого количества водородных центров. Эти

центры образуются за счет многочисленных углеводородных групп, частично входивших в структуру графита.

3.4.2. Алмаз из метаморфических пород

ИК-спектроскопическое изучение распределения структурных и фазовых примесей в микроалмазах из метаморфических толщ месторождения Кумды-Коль (Казахстан) позволяет понять механизм и оценить температурный режим формирования водородных центров в этих кристаллах. Было изучено несколько десятков микрокристаллов размером от 50 до 100 мкм, разнообразных по форме: от октаэдров и кубооктаэдров к кубам и скелетным кристаллам, по окраске (желтая, зеленовато-желтая, серовато-зеленая) и по степени прозрачности (прозрачные и полупрозрачные) (рисунок 3.13, I-III).

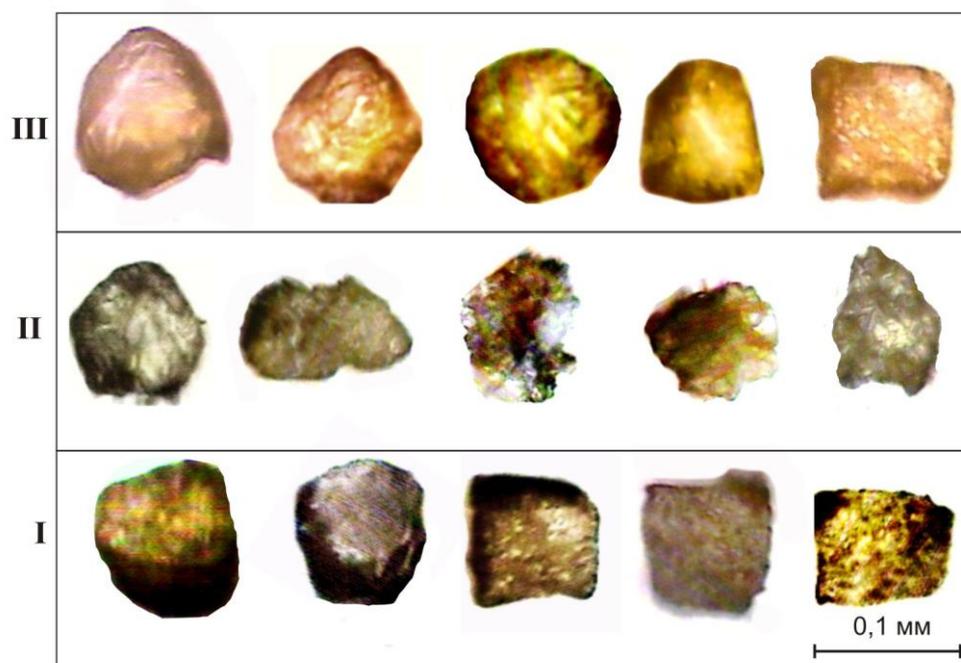


Рисунок 3.13. Внешний вид микрокристаллов алмаза (группы I-III) из метаморфических пород Кумды-Коля. Фото под ИК-микроскопом

Проведенные нами исследования микроалмазов месторождения Кумды-Коль позволили обнаружить фазовые примеси органических веществ (рисунок 3.14). В ИК-спектрах части проанализированных кристаллов помимо линий, обусловленных присутствием адсорбированной воды и структурных примесей азота и водорода, выявлен ряд дополнительных полос поглощения около 3380, 3270, 2965, 2920, 2850–2840, 1430, 1360, 1320 см^{-1} . Комбинации этих пиков в спектрах кумдыкольских алмазов, согласно литературным данным [Казицына, Куплетская, 1971], обусловлены фазовыми примесями органических веществ (ОВ). Одна группа линий: ~ 2965 , ~ 2920 , 2850–2840, 1430, 1360 см^{-1} связана с колебаниями метильной CH_3 - и метиленовой CH_2 групп в предельных углеводородах.

Подобные полосы нередко встречаются в алмазах кимберлитового типа, обладающих волокнистой структурой (II-IV разновидности по Ю.Л.Орлову). Вторая группа линий ~ 3380 , ~ 3280 , ~ 1320 см^{-1} может быть связана как с валентными (ν) и деформационными (δ) колебаниям OH-групп, так и с соответствующими колебаниями N-H -групп (например, в производных аммиака - растворах солей аминов). Близким аналогом кумдыкольским кристаллам, согласно литературным данным [Cartigny e.a., 2004], являются метаморфогенные алмазы дайки Аклуилак в Канаде.

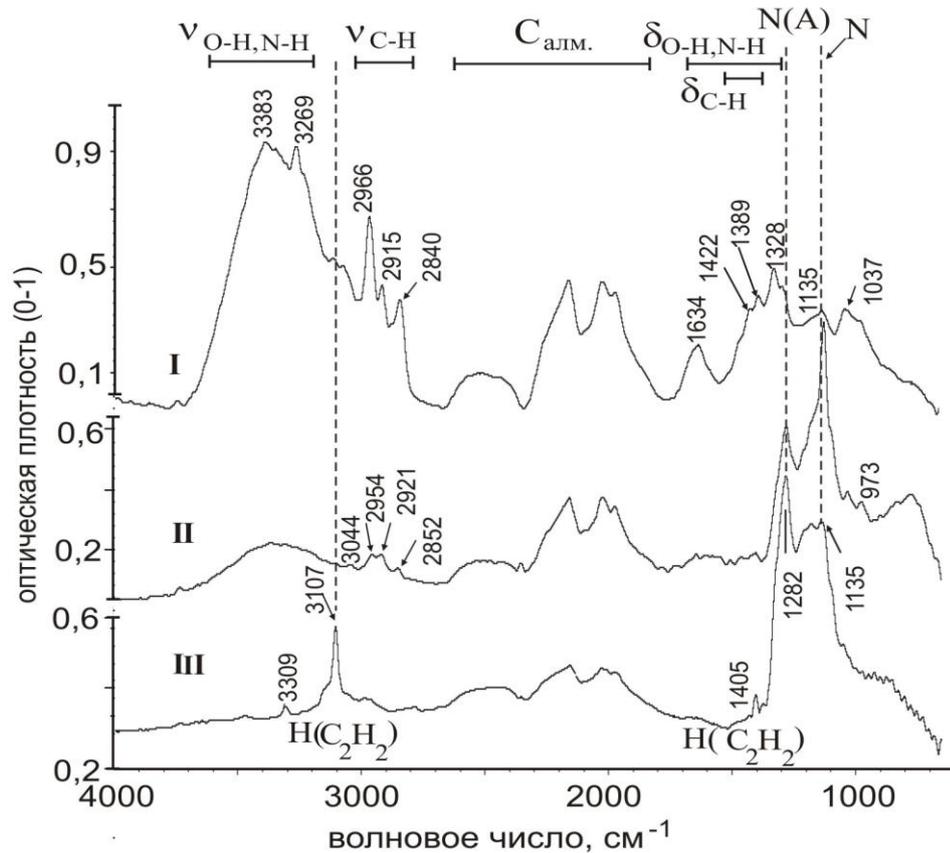


Рисунок 3.14. ИК-спектры микрокристаллов алмаза групп I-III из метаморфических пород Кумды-Коля

По характеру ИК-спектров среди изученных кристаллов размером 0,05 – 0,1 мм выделяется три группы (рисунок 3.14). Первая группа представлена серо-зелеными и серовато-желтыми полупрозрачными индивидами кубического габитуса и неопределенной формы. Группа характеризуется присутствием в кристаллах значимых концентраций фазовых примесей воды, ОВ и пониженным содержанием структурного азота преимущественно в форме N-центров (спектральный тип Ib). Структурный водород в алмазах данной группы не зафиксирован (рисунок 3.14).

Вторая группа представлена, главным образом, полупрозрачными скелетными кристаллами желтого цвета. Эта группа отличается от первой более значительной

концентрацией азотных центров в алмазе и, одновременно, более низким содержанием фазовых примесей, представленных в основном предельными углеводородами (рисунок 3.14). Водородные центры в кристаллах не зафиксированы.

Третья группа состоит из прозрачных желтых кубических, октаэдрических и комбинационных кристаллов. Алмазы принадлежат к смешанному спектральному типу Ia_b и содержат структурные примеси азота в А- и N- формах ($N_A > N$) и водорода (C_2H_2) при отсутствии значимых концентраций фазовых примесей органического вещества (рисунок 3.14).

Согласно данным работы [Taylor, Canil, Milledge, 1996], температура формирования кристаллов вышеупомянутых групп последовательно увеличивается от первой к третьей. При минимальных температурах, предположительно, не достаточных для образования водородных центров, ОВ захватывается кристаллами преимущественно в форме фазовых примесей. По мере увеличения температуры ОВ полностью преобразуется в алмаз и содержащиеся в нем структурные примеси водорода и азота. При этом водород входит в структуру кристаллов при максимальной температуре, соответствующей массовому образованию азотных пар - А-центров [Хачатрян, 2013]. Совместное образование водородных и азотных А-центров в микроалмазах Кумды-Коля подтверждается прямой линейной корреляцией ($R^2 = 0,73$) между концентрациями этих структурных примесей в кристаллах (рисунок 3.15).

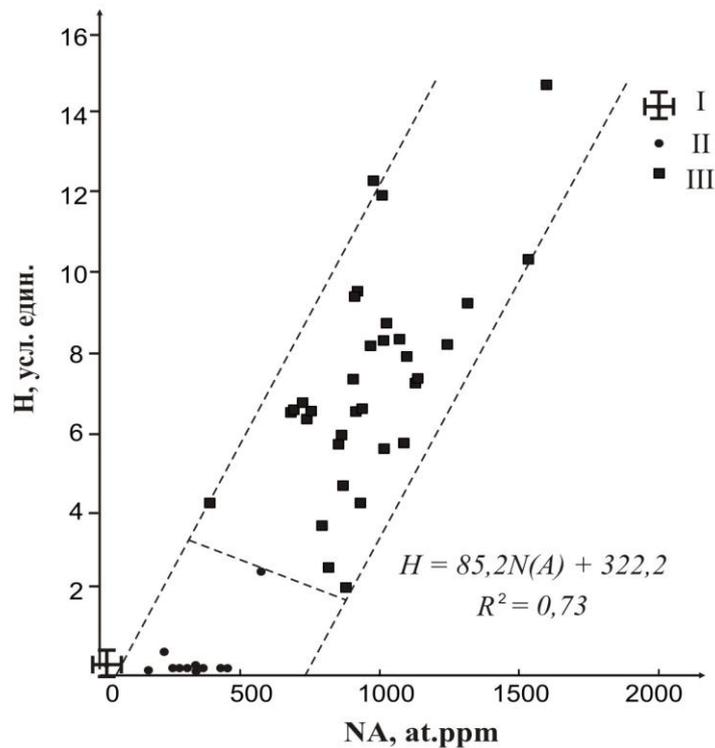


Рисунок 3.15. Корреляция содержаний азота в А-форме (N_A) и водорода (H) в алмазах групп I-III из метаморфических пород Кумды-Коля. Пояснения в тексте

Приведенные данные свидетельствуют о присутствии ОВ в среде кристаллизации алмаза из метаморфических пород, его участии в формировании алмаза и содержащихся в нем азотных и водородных центров. Эти особенности алмазогенеза сближают алмазы из метаморфических пород с алмазами из кимберлитов. При этом по сравнению с алмазами из кимберлитов, алмазы из метаморфических пород характеризуются более низкими температурами образования, преимущественно эклогитовым состав среды, обогащенной ОВ, что проявляется в изотопно-легком составе углерода алмаза ($\delta^{13}\text{C}$ = от -12 до -20%).

Учитывая все вышеизложенное, можно предположить, что механизм возникновения водородных центров, представленных группировками $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{H}$ и $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$, в алмазах из кимберлитов и из метаморфических пород может быть сходным и обусловлен окислением CH_4 и его гомологов, а также с взаимодействием свободных радикалов $-\text{CH}_2$ с углеродом алмаза.

3.5. Взаимосвязь распределения водородных центров и изотопов углерода в объеме кристаллов алмаза – свидетельство участия биогенных углеводородов в реакции алмазообразования

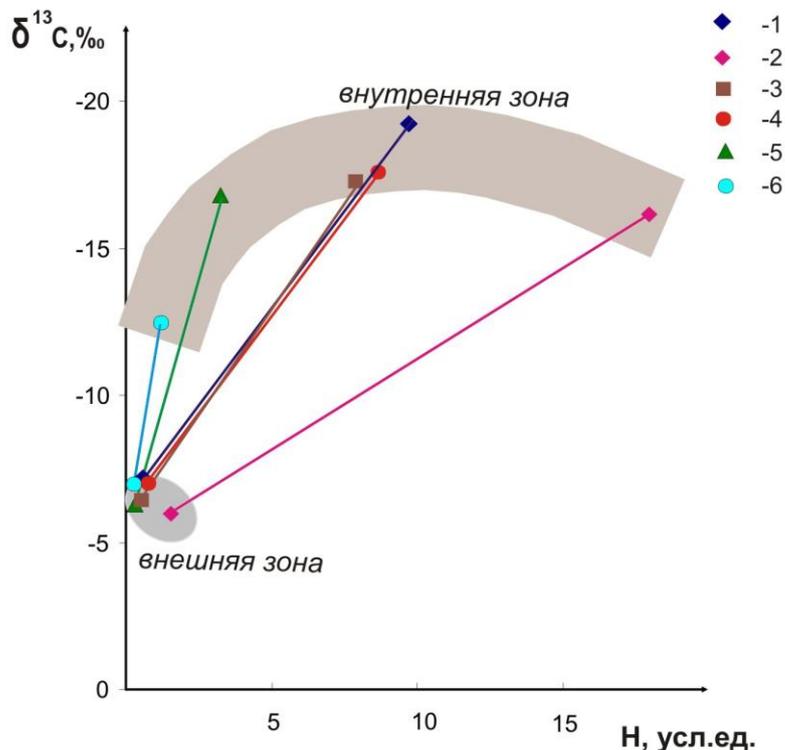
Изотопный состав углерода алмаза является одним из важных критериев, позволяющих судить о природе источников вещества этого минерала. Как было показано в главе 1, среди природных алмазов нередко встречаются индивиды с аномально низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$ (менее -15 – 20%), происхождение которых может быть связано с изотопно-легким углеродом органического вещества осадков, погруженных совместно с толщами океанической коры на большие глубины, где происходило алмазообразование [Соболев, Соболев, 1980].

При решении вопроса об источниках углерода алмаза особый интерес представляют тонкие исследования распределения изотопов углерода в объеме отдельно взятого кристалла. Обычно кристаллы природных алмазов относительно однородны по изотопному составу углерода, однако имеются исключения из этого правила. В большинстве случаев неоднородность изотопного состава отмечается у кристаллов с контрастной зональностью, обусловленной наличием в одном кристалле двух и более генераций алмаза. Как показали исследования [Shulze e.a., 2004; Скузоватов и др., 2011, 2012], внутри одного и того же кристалла алмаз ранней генерации часто обогащен легким изотопом углерода по сравнению с алмазом поздней генерации. Иначе говоря, на ранних этапах алмазообразования содержание биогенного органического вещества в среде было больше, чем, соответственно, на заключительных. Выше (3.1.2) было показано, что распределение водородных центров в кристаллах алмаза с контрастным внутренним строением также неоднородно. Центральные

области кристаллов, относящиеся к более ранней генерации, независимо от механизма роста обогащены структурной примесью водорода по сравнению с периферическими (таблица 3.1). Причиной этому, согласно 3.2, является снижение концентрации углеводородов в среде на заключительной стадии алмазообразования. Важно, что этот эффект зафиксирован двумя независимыми друг от друга методами. В дополнение к этому изотопия углерода алмаза указывает на биогенную природу алмазообразующих углеводородов.

На основе литературных данных [Скузоватов и др., 2011, 2012] рассмотрим вариации изотопного состава углерода и концентрации водородных центров по зонам роста отдельных кристаллов.

Согласно работе С.Ю.Скузоватова с соавторами (2012), из 9 алмазов в оболочке (IV разновидность по Ю.Л.Орлову), отобранных из трубки Сытыканская, 6 имеют легкий изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}$ до $-19,7\text{‰}$). В них легким изотопом богаты лишь октаэдрические ядра, а волокнистые оболочки имеют $\delta^{13}\text{C}$ от $-5,9\text{‰}$ до $-7,2\text{‰}$. При этом октаэдрические ядра кристаллов содержат примерно на порядок больше водородных центров по сравнению с оболочками. Относительное содержание водорода в ядрах составляет 2,7-18,5, а в оболочках - соответственно 0,4-1,6 усл.ед. При этом между содержанием водородных центров и изотопным составом углерода в ядрах кристаллов намечается корреляция (рисунок 3.16).



1—6 – номера кристаллов.

Рисунок 3.16. Соотношение содержания водородных центров и изотопного состава углерода в объеме кристаллов алмаза из трубки Сытыканская. Данные заимствованы из работы С.Ю. Скузоватова с соавторами (2012)

Столь резкие изменения изотопного состава углерода в объеме одного кристалла приводят к предположению о том, что основой кристаллизации ядра был мельчайший объем концентрированной биомассы. Окружающая его среда могла состоять из смеси карбонатного и органического веществ. Иначе говоря, кристаллизация алмаза начинается с участка биомассы, богатой изотопно-легкими углеводородами, с вхождением их водорода в качестве структурной примеси в алмаз. После образования ядра рост кристалла алмаза происходит за счет карбонатно-углеводородной смеси, относительно обедненной легким изотопом углерода и водородом. Очень высокая концентрация водородных центров в ядрах кристаллов алмаза, несмотря на их послойный механизм роста, препятствующий вхождению водорода в структуру алмаза, дополнительно указывает на экстремально высокое содержание водорода (биогенных углеводородов) на начальном этапе роста кристалла. Вторая генерация алмаза обладает относительной низкой концентрацией водородных центров, несмотря на нормальный механизм роста.

Корреляция между содержанием водородных центров и изотопным составом углерода в алмазе прослеживается и в послойно-октаэдрических кристаллах алмаза с центральной кубоидной зоной, отобранных из трубки Интернациональная [Скузоватов и др., 2011]. Кубоидные ядра кристаллов значительно обогащены водородными центрами (4,6 - 48,6 усл. ед.), по сравнению с периферическими частями (0-2,3 усл. ед.). Изотопный состав углерода так же становится более тяжелым от центра к периферии. Однако, разница содержаний $\delta^{13}\text{C}$ в ядре и оболочке не так велика, как в алмазах трубки Сытыканская, составляя лишь 2-3‰. При этом все значения $\delta^{13}\text{C}$, измеренные внутри кристаллов, соответствуют «нормальным мантийным». В данном случае кристаллизация кубоидного ядра и октаэдрической оболочки происходила в существенно карбонатной среде, несколько обогащенной ОВ в начальный период роста. Высокая концентрация водородных центров в центральной кубоидной зоне соответствует нормальному механизму ее роста, который способствует существенно большей концентрации структурной примеси водорода, чем при послойно-октаэдрическом росте, «лимитирующем» содержание водородных центров в алмазе.

3.6. Основные источники вещества природного алмаза, их оптимальные пропорции и изотопный состав углерода алмаза

Относительно источника химических элементов, входящих в кристаллы алмаза, нет единой точки зрения. Большинство гипотез опирается на представления о мантийных флюидах, мигрирующих в мантии с очень больших глубин, как главным источнике углерода и заключенных в алмазе водорода, азота, сульфидов [Haggerty, 1986]. Основным доводом для таких утверждений служат представления о весьма больших давлениях, необходимых для

кристаллизации алмаза, и достаточно узкий интервал изотопного состава углерода подавляющей массы алмазов, не свойственный ни карбонату, ни органике. Такой углерод получил название «мантийный». При наличии вариаций изотопного состава он характеризуется резким пиком (модой) в области δC^{13} от -4 до -6 ‰ [Геология и генезис..., 1989]. При рассмотрении концепции природы углерода как результата мантийной дегазации недостаточно внимания уделялось присутствию азота и водорода в кристаллах алмаза.

В последние десятилетия все большее число исследователей обосновывает иную концепцию, согласно которой одним из основных источников алмаза являются углеводороды и минералы группы карбонатов, присутствовавшие в толщах земной коры, субдуцированных в архее и раннем протерозое на уровень современного фундамента платформ [Sharp, 1974; Сорохтин и др., 2004]. Поддерживая эти представления, следует подчеркнуть, что постоянное присутствие в алмазе ассоциации углерода, азота и водорода, характерной для биомассы, а также существенная доля легких изотопов углерода, могут служить основанием для заключения о сочетании углеводородов и иных компонентов биогенного происхождения с карбонатной средой в качестве главного источника алмаза. Как отмечено в предыдущих разделах диссертации, общее содержание структурного азота в алмазе кимберлитов и лампроитов может достигать нескольких десятых долей (0,1-0,3) процента, а в алмазах из метаморфических пород – 0,5 %. Такие большие концентрации азота в глубинах Земли трудно представить без участия биогенной массы. Не противоречит этому и весьма распространенное присутствие сульфидов в кристаллах алмаза. Как известно, современному накоплению сульфидов на глубоком дне океанов сопутствует развитие колоний животных.

Косвенным свидетельством органического источника вещества алмазов из кимберлитов и лампроитов является весьма неравномерное распределение или практически полное отсутствие алмазов в трубках. Как известно, трубки с промышленным содержанием алмазов составляют лишь около 2 %. Даже рядом расположенные трубки в соседних кустах, сложенные петрохимически сходными кимберлитами, резко различаются алмазоносностью: например, Айхал – крупное месторождение, а соседние трубки (Заря, Подтрапповая) практически пустые [Ваганов, 2005]. Такая неоднородность может быть обусловлена колониальным распределением биомассы в алмазоносном протолите. Более широкое распространение азота и водорода в алмазах, связанных с обогащенными органикой метаморфизованными осадочными толщами (месторождение Кумды-Коль), служит еще одним обоснованием заимствования этих элементов из биогенной массы.

Широкое присутствие органического вещества в осадочных породах докембрия обосновано в трудах С.А. и А.В.Сидоренко (1975). Роль биомассы в древнейших породах особо акцентирована А.Э.Конторовичем в связи с эволюцией нафтидогенеза [Конторович, 2004]. Опираясь на фундаментальные работы по биохимии, А.Э.Конторович указывает, что весьма легкий изотопный

состав углерода в докембрийских толщах обусловлен тем, что живое вещество при своем строительстве, фотосинтезе избирательно концентрирует ^{12}C и потому обогащено им.

Весьма важно, что в непосредственной близости к Якутской алмазоносной провинции, а именно на Алданском щите, в иенгрской графитоносной серии выявлено около 2000 растительных и животных микроорганизмов, не имеющих аналогов в современном микромире (синезеленые водоросли, перидинеи, жгутиконосцы, тинтиноидеи и др.) [Кошевой, Ройзенман, 1989]. Нередко в породах встречаются многоклеточные организмы размером до нескольких сотен микрон. Одна их часть мумифицирована при очень медленном обезвоживании, другая – сульфидизирована либо графитизирована. Изотопный состав метаморфических графитов $\delta\text{C}^{13} = -25-26 \text{ ‰}$ может указывать на образование их за счет биогенной органики. Изотопный возраст серии, представленной породами гранулитовой фации, по данным Pb-Sr и Th-Pb методов составляет порядка 4 млрд. лет.

Наличие в толщах архея и раннего протерозоя азотсодержащей органики (нитевых цианобактерий, или синезеленых водорослей) отмечается на примере замещения их железными рудами Курской магнитной аномалии и Кольского полуострова, а также в породах комплекса Исуа с возрастом 3,8 млрд лет [Сиротин, Жабин, 2008].

Проблема состава углеводородов в мантии ранее обсуждалась на основе непосредственного анализа их включений в алмазах и минералах-спутниках, а также экспериментальных и теоретических данных. Например, И.И.Кулакова с соавторами (1982), рассматривали полициклические ароматические углеводороды в минералах-спутниках алмаза и возможный механизм их образования. Ф.В.Каминский с соавторами (1985) установили присутствие полициклических ароматических углеводородов в карбонадо и алмазе. В.С.Зубков (2010) отмечал присутствие битумов (от асфальтитов до мальты) в кимберлитах Сибирской платформы (трубки Удачная, Мир и др.). Кроме того, В.С.Зубков, со ссылкой на М.В.Шестопалова (1938), приводил пример неопротерозойских офиолитов Оспинско-Китойского района (Восточный Саян), среди которых в углеродизированных зонах (мощностью до 15 м, протяженностью до сотни метров) обнаружены алмазы. Там же присутствуют магнетит, хромшпинелиды, ильменит, рутил, циркон, апатит, пирит, ряд самородных металлов (Fe, Zn, Cu, Ag, Pb), то есть те образования, которые встречаются в разных обстановках в кристаллах алмаза.

В.С.Зубков, И.К.Карпов и их соавторы [Зубков, 2010; Карпов, Зубков, Степанов, Бычинский, 1998] на основе термодинамических расчетов компонентного состава системы C-H показали, что в *P-T* условиях верхней мантии устойчивы в основном тяжелые алканы (ациклические углеводороды $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$). В зоне перехода к нижней мантии они сменяются полициклическими ароматическими углеводородами.

Результаты исследования распределения структурной примеси водорода в природных алмазах (3.2–3.5) позволяют заключить, что часть из них сформировалась с участием экзогенного углерода, одним из источников которого послужили биогенные органические вещества. Это подтверждает выводы, сделанные ранее В.В.Ковальским с соавторами (1972), В.С. и Н.В. Соболевыми (1980), Ф.В.Каминским и Н.В.Соболевым (1985), Л.А.Тэйлором с соавторами (2005) и другими исследователями.

Наши данные (параграфы 3.3—3.5) показывают, что природные алмазы из кимберлитов, лампроитов и связанных с ними россыпей сформировались с участием экзогенных органических веществ. Следует также отметить, что сам по себе изотопно-тяжелый «мантийный» состав углерода алмаза не исключает его происхождения за счет углерода экзогенных источников. Действительно, в земной коре углерод присутствует в двух основных формах углеводородной (изотопно-легкой) и карбонатной (изотопно-тяжелой). В итоге состав алмаза, образовавшегося из смеси карбоната и углеводорода будет зависеть от пропорций смешения соответствующих компонентов.

Изотопный состав углерода алмаза, образующегося по реакции (9), определяется изотопным составом компонентов реакции:

$$\delta C^{13}_{\text{алм}} = 0,5 \delta C^{13}_{\text{метан}} + 0,5 \delta C^{13}_{\text{карбонат}} \quad (34)$$

Если принять δC^{13} для CH_4 равным -25 ‰ , что соответствует изотопному составу метаморфических графитов, развитых по древней биомассе на Алданском щите [Кошевой, Ройзенман, 1989], а для CO_2 за 0 ‰ -изотопный состав экзогенных карбонатов [Schidlowski e.a., 1975], то при указанных процентных соотношениях в смеси углеродсодержащих газов значение δC^{13} алмаза составит около $-12,5 \text{ ‰}$. Однако в реальности в связи с колониальным размещением биогенных ОВ- основного источника метана, реакция (9), по-видимому, протекает при его недостатке и в избытке двуокиси углерода. Не исключено, что пропорции смешения CO_2 и CH_4 в природном алмазообразовании были близки к соотношению объемов метана и двуокиси углерода соответственно 30% и 70% , при которых в экспериментах А.П.Руденко и И.И.Кулаковой скорость наращивания алмаза по реакции (9) была максимальной [Кулакова, 2006]. Подобное соотношение метана и диоксида углерода приводит к образованию алмазов с δC^{13} порядка $-7,5 \text{ ‰}$. Это значение соответствует интервалу значений δC^{13} от 0 до -10 ‰ , характеризующему подавляющее большинство алмазов из кимберлитов [Галимов, Каминский, Ивановская, 1978].

Таким образом, природные алмазы из кимберлитов, лампроитов, и связанных с ними россыпей, а также из метаморфических пород образовались с участием коровых карбонатов и органического вещества, которое в свою очередь служит источником азотных и водородных центров в кристаллах алмаза.

4. Зональное распределение типов популяций алмаза в пространстве и факторы выбора оптимальной модели геодинамики формирования алмазоносных структур

Рассмотренные выше примесные центры в алмазе использовались для решения проблем на минеральном уровне. Однако общие статистические данные о распределении популяций алмаза с разным общим содержанием и степенью агрегации азота в сочетании с рядом геологических фактов могут дать информацию об особенностях глубинной структуры алмазоносной провинции и служить одним из доводов при выборе геодинамической модели региональной алмазоносной системы. К дополнительному доводу могут быть отнесены особенности морфологии и структуры кристаллов алмаза в свете влияния на них тектонических полей напряжений.

Фактические данные по минералогии и размещению популяций, положенные в основу главы 4, принадлежат автору диссертации. Выбор оптимальной геодинамической модели на базе этого материала проведен совместно с А.Н.Барышевым - соавтором статьи [Барышев, Хачатрян, 2015].

4.1. Латеральная зональность размещения алмазных популяций в провинции

Вопросы размещения алмазов и кимберлитов на платформах ранее были затронуты в разных аспектах. Для Сибирской платформы проводилось районирование, основанное на комплексном массовом изучении минералогии и типоморфных свойств алмаза (Зинчук, Коптиль, 2003, 2015), а также анализ размещения на ее территории морфогенетических типов алмаза [Афанасьев, Лобанов, Похиленко и др., 2011]. Ф.В. Каминский (1972) наметил зональность в размещении алмазов разного габитуса, а также различных по составу кимберлитовых и родственных кимберлитам пород. Позднее зональность размещения кимберлитов разного возраста и соотношение их позиции относительно тел щелочных пород рассмотрены Р.Митчеллом (1986).

Характеристикой латеральных особенностей строения алмазоносной провинции в общей ее геологической модели может служить зональное распределение типов популяций алмаза. Распределение типов популяций в плане алмазоносной провинции Якутии рассмотрено нами в работе [Хачатрян, 2010] и показано на рисунке 2.20. В основу построения схемы зональности положено размещение главных популяций алмаза в трубках и россыпях различных полей и районов Якутии (см. таблицу 2.3). Границы зон популяций, по сравнению с работой [Хачатрян, 2010], уточнены в соответствие с работой [Барышев, Хачатрян, 2015]. На северо-востоке и юго-

западе провинции границы зон не замкнуты из-за отсутствия представительных данных по популяциям.

Наиболее высокотемпературная для Сибири популяция II типа присутствует лишь в трубке палеозойского возраста Поисковая Муно-Тюнгского района. Эта территория совпадает с резким возрастанием (до 57 км) вертикальной мощности кристаллической земной коры (данные А.В.Манакова, 2007). В поле распространения популяций III типа, окружающем популяции II типа, кимберлиты имеют разный возраст: большинство палеозойский, меньшая часть мезозойский. Популяции типа IV расположены в двух зонах: к северо-западу и к юго-востоку от поля популяции III. В северной зоне преобладают кимберлиты мезозойского, а в южной палеозойского возрастов. Популяции V и VI типов установлены только в мезозойских в россыпях Севера Якутии. Генезис алмаза из этих россыпей до настоящего времени остается дискуссионным, в связи с чем граница между популяциями IV и V (VI) намечена условно.

Наличие в единых зонах популяций алмаза, принадлежащих кимберлитам с разным возрастом извержений, свидетельствует о том, что тип алмаза не связан напрямую с возрастом кимберлитового вулканизма, а определяется температурными особенностями среды, в которой до этого рос алмаз.

Особо следует обратить внимание на двустороннюю с элементами концентричности, а не одностороннюю латеральную зональность популяций алмаза по отношению к центру платформы. Увеличение температур алмазообразования с севера и с юга к центру платформы не соответствует представлениям о зарождении кимберлитов в связи с субдукцией единой плиты или серии разновозрастных плит, погружавшихся под фундамент Сибирской платформы только с одной юго-западной стороны, как считает О.М.Розен с соавторами (2010). Этот факт будет обсужден в разделе 4.3.

Алмазы одной трубки могут быть образованными в разных слоях мантии, далее совместно поступаая в кимберлиты при доставке их к земной поверхности. Оценить температуру (глубинность) и последовательность залегания алмазоносных эклогитизированных базитов и ультрабазитов в мантии можно с помощью выделения популяций алмаза среди групп кристаллов одной трубки, содержащих минеральные включения эклогитовой или ультраосновной ассоциаций. В этом аспекте большой фактический материал накоплен по алмазам африканских трубок Премьер, Орапа, Финш, Венеция, Ягерсфонтейн и Коффифонтейн [Deines, Harris, Gurney, 1984, 1991, 1993; Deines, Harris, Spear, Gurney, 1989; Viljoen, 2002].

Согласно наиболее распространенной модели субдукции океанической коры ее погружение происходит в виде ровной плиты. В этом случае относительное падение температур кристаллизации алмаза и увеличение в нем содержания азота должно происходить от ультрабазитовой среды (например, основания офиолитовой ассоциации или иного расслоенного

ультрабазит-базитового комплекса) к эклогитовой среде, которая может представлять продукт метаморфизма габброидов и расположенных выше базальтоидов.

Как было показано в главе 2, в одной и той же трубке, например, в африканской трубке Премьер могут одновременно присутствовать две популяции алмазов эклогитовой ассоциации, относящиеся к IV и III типам – Э2 и Э-1 соответственно (рисунок 2.7). Обогащенные азотом и относительно низкотемпературные (менее глубинные) алмазы с включениями типа Э2, по-видимому, сформировались в толще метаморфизованных базальтоидов земной коры, обогащенных экзогенными азотсодержащими компонентами и, в том числе, органикой, а обедненные азотом алмазы с включениями типа Э1, соответственно среди габброидов, относительно бедных азотом и органикой. В группе трубок Венеция по данным работы [Viljoen, 2002], алмазы преимущественно содержат минеральные включения ультраосновной ассоциации и относятся к популяциям типа II (таблица 4.1).

Таблица 4.1. Характеристика выборок кристаллов алмаза с включениями из трубок Южной Африки по данным работ [Deines e.a., 1989; Deines, Harris, Gurney, 1984, 1991; Viljoen, 2002]

Свойства выборок алмаза	Трубки							
	Премьер (n=90)			Венеция (n=263)			Ягерсфонтейн (n=28)	
	Э-2	Э-1	У	Э-2	Э-1	У	Э-1	У
распространенность, %	39	39	22	4	7	88	53	47
N _{tot} , ppm	832±189	102±45	51±50	724±149	290±145	250±161	123±107	114±109
%N _B	39±24	47±19	42±24	28±21	66±31	68±19	68±24	39±29
тип популяции	IV	III	III	IV	II	II	II	III

Значения N_{tot} и %N_B – средние по каждой выборке с учетом стандартного отклонения; n-число кристаллов с включениями в каждой трубке

По сравнению с ними алмазы с включениями эклогитовой ассоциации Э2 являются более низкотемпературными и принадлежат к популяциям типа IV. Размещение алмазных популяций, сформировавшихся в апобазальтовых слоях выше по отношению к популяциям, сформировавшихся среди апогабброидов может указывать на нормальное залегание толщ океанической коры в зоне субдукции. Иная картина характерна для алмазов из трубки Ягерсфонтейн (таблица 4.1), в которой алмазы с включениями эклогитовой ассоциации Э1, относящиеся к популяциям типа II, более высокотемпературные, чем кристаллы с включениями ультраосновной ассоциации (III тип популяций). Иначе говоря, алмазы из трубки Ягерсфонтейн, по-видимому, зарождались в субдуцированных толщах, которые находились в

перевернутом залегании относительно нормальной последовательности залегания пород океанической коры: под ультрабазитами были расположены эклогиты. Таким образом, нарушение закономерной последовательности залегания толщ расслоенного комплекса базитов и ультрабазитов (низ коры – мантия) отражает возможные осложнения геологической структуры толщ в глубинной зоне.

В дополнение к изложенному выше, происхождение алмазов в процессе регионального метаморфизма в древних тектонически-активных глубинных зонах отражается в особенностях морфологии, внутреннего строения и механизма роста кристаллов алмаза. Не претендуя на основательную разработку затронутой проблемы, остановимся на этих особенностях более подробно.

4.2. Следы тектонических напряжений, отраженные в морфологии и механизме роста кристаллов алмаза

Модели глубинной алмазоносной среды, ее фазового состояния и геологической структуры, предложенные разными исследователями, опираются главным образом на петрологическую интерпретацию пород, в которых встречены алмазы и их минералы-спутники, а также на общие геодинамические представления. Условия кристаллизации алмаза реставрируются на основе экспериментальных данных о температуре и давлении устойчивости алмаза и изоморфизма минералов-спутников, изотопной геохимии углерода и примесей, а также истории роста (онтогении) кристаллов. Особенности морфологии кристаллов алмаза, механизма их роста и распределения водорода в зонах роста кристалла дают возможность получить информацию о существовавших локальных тектонических напряжениях в субдуцированных на большие глубины толщах, где происходило алмазообразование. Обратит внимание на возможность влияния тектонических полей напряжений на условия кристаллизации алмаза побуждает, кроме всего прочего, то, что зоны субдукции являются тектонически-активными. В них неоднократно происходят движения геологических масс в течение длительного времени. Упускать из внимания возможность влияния геодинамики алмазоносной среды на морфологию и структуру кристаллов алмаза вряд ли правомерно.

Существенную помощь в понимании синровостовых локальных полей напряжений может оказать изучение онтогении кристаллов алмаза. Прежде всего, многие онтогенетические особенности алмаза указывают на его кристаллизацию в твердой среде. В связи с этим представления о том, что алмаз является продуктом кристаллизации магм, (не только кимберлитовых, но и базитовых и ультрабазитовых), являются дискуссионными. Сначала

рассмотрим историю изученности вопросов, так или иначе касающихся связи типоморфных свойств алмаза с тектоническими полями напряжений, что не вошло в главу 1 диссертации.

Проблема соотношения условий кристаллизации алмазов и их типоморфных свойств с тектоническими полями напряжений имеет давнюю историю, но при этом слабо освещена в литературе.

В петрографии известен принцип Рикке, согласно которому поверхность кристалла, подвергающаяся нормальному сжатию, стремится к растворению или замедлению роста, а перпендикулярная к ней грань быстрее нарастает. Это явление объяснялось Н.А.Елисеевым [Елисеев, 1963], Х.Рамбергом [Рамберг, 1970] большей свободной энергией атомов и молекул на сжимаемой поверхности, по сравнению с той же энергией на поверхности, перпендикулярной к первой. Данный фактор вызывает анизотропию роста кристалла в различных направлениях, что отражается на его габитусе в соответствии с универсальным законом – принципом диссимметрии Кюри. Согласно этому принципу, любой развивающийся объект (в частности растущий кристалл) сохраняет лишь те свои свойства элементарной симметрии, которые оказываются общими как для него, так и для среды, в которой он развивается.

Следует обратить внимание еще на одну особенность напряженного состояния. Х.Рамбергом введено понятие энергетического потенциала формы тела в градиентном поле напряжений. Если неизометричное тело находится в градиентном поле напряжений, то оно стремится уменьшить свой энергетический потенциал, либо путем поворота так, что его наиболее длинная ось займет положение перпендикулярно наибольшему градиенту, либо тело изменит соответственно свою форму. Потенциал формы является главным фактором, обуславливающим ориентацию минеральных зерен в тектонитах [Рамберг, 1970]. То же явление отмечается при метаморфизме в результате сжатия.

Одной из причин, по которым не ставился вопрос о роли стресса при кристаллизации алмаза, является, по-видимому, то, что долгое время господствовало представление о кристаллизации алмаза из расплава. В связи с этим в литературе по геологии и минералогии алмазов и их спутников практически все внимание сосредоточено на всестороннем давлении, которое сопоставляется с литостатическим давлением и соответствующей глубиной образования минералов.

Вывод о кристаллизации алмаза в твердой среде при метаморфизме впервые был сделан Г.Мейером и Ф.Бойдом [Meyer, Boyd, 1969]. Вместе с тем Мейер допускал связь кристаллизации алмаза с событиями расплавления и метасоматоза, в которых участвовали растворенные CH_4 и CO_2 [Meyer, 1985]. К выводу о кристаллизации алмаза в твердом субстрате пришел Б.А.Мальков, считая, что кристаллы алмаза в литосферной мантии растут подобно

идиобластам других минералов в метаморфических породах. Более того, так как алмазы растут в твердой анизотропной среде, то внешняя симметрия кристаллов в большинстве случаев ниже истинной кубической [Мальков, 1997].

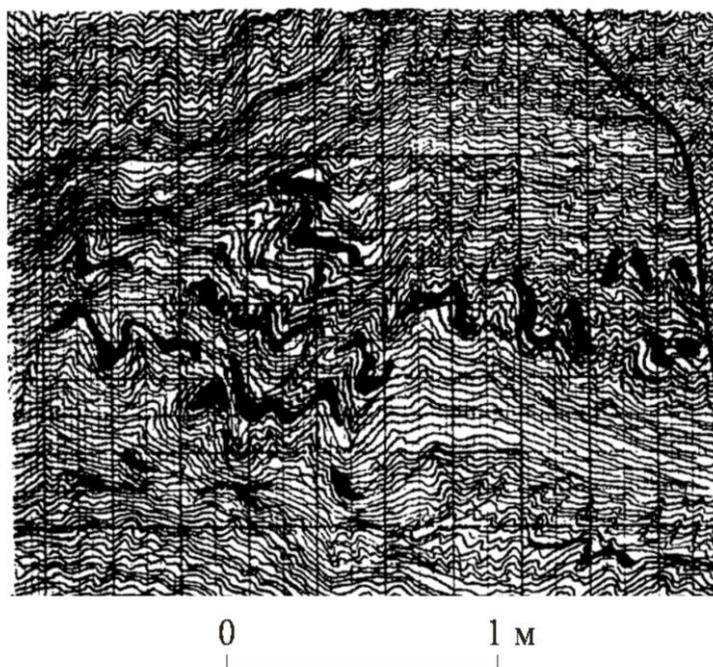
Материалы исследований других авторов подтверждают концепцию приуроченности алмазов к динамометаморфизованным породам мантии. Так, в статье [Похиленко и др., 1982] описывается катаклазированный дистеновый эклогит из трубки «Удачная». Эклогит, имеющий состав 70% гранат, 25% клинопироксен, 5% дистен, рассланцован. В образце обнаружены два кристалла алмаза: октаэдрический (3,5×3,5 мм) и кубический (0,35×0,40 мм), а также графит без признаков его вторичности. Рассланцованные зерна клинопироксена подверглись перекристаллизации, с образованием крупных монокристаллов, сохранивших форму раздавленных и вытянутых в одном направлении зерен. Приводятся наиболее вероятные условия образования данной породы с сосуществующими алмазом и графитом при температуре 1010°C и давлении 45 кбар. Авторы статьи указывают, что в мантии, в локальных наиболее холодных областях, стрессовые давления могут достигать существенных значений в области устойчивости алмаза. Минеральные особенности эклогита, а именно наличие дистена и натрийсодержащего граната, можно отнести к метаморфизму низких температур и высоких давлений по А.Миясиро (1974).

На региональный метаморфизм глубинных пород до попадания их в кимберлиты указывают данные Б.Харта о том, что многие ксенолиты эклогитов, гранатовых перидотитов, оливинсодержащих пород со структурами перекристаллизации имеют флюидальные и ламинарные структуры течения [Harte, 1977]. Эти же структуры и текстуры в кимберлитах О.Г.Сорохтин с соавторами трактуют как следы деформаций, возникших благодаря трению поддвигаемых плит в зонах субдукции [Сорохтин и др., 2004].

Накопленные за последние десятилетия многие факты, свидетельствующие о связи алмазообразования с субдукцией толщ земной коры, требуют анализа их не только с позиций литостатического давления на глубине, но и с позиций геодинамики, так как зоны субдукции являются тектонически-сейсмоактивными на протяжении длительного времени. Как показано А.Н.Барышевым [Барышев, 2004], именно субдукция крупных геологических масс вызывает стресс с развитием кристаллизационной сланцеватости – главного свидетеля регионального динамотермального метаморфизма.

Кристаллы алмаза занимают особую позицию среди метаморфогенных геологических структур, определяемых всесторонним давлением и динамотермальным метаморфизмом. При этом всестороннее давление, в значительной мере соответствующее глубине погружения пород, отражается минеральными фациями. Главным тектоническим выражением регионального динамотермального метаморфизма является формирование кристаллизационной сланцеватости.

Тонкие сланцеватые пластинки («микролитоны» - термин Е.И.Паталахи) начинают развиваться параллельно двум максимальным касательным напряжениям. Движения микролитонов друг относительно друга отражают пластическую деформацию. В процессе ее развития первоначальный угол между поверхностями касательных напряжений, составляющий около 90° , увеличивается, пока микролитоны не займут позицию почти перпендикулярную к оси наибольшего сжимающего главного нормального напряжения σ_3 . Далее происходит расплющивание микролитонов с уменьшением их мощности, создающее области выжимания там, где наиболее велика разность между максимальными σ_3 и минимальными σ_1 сжимающими напряжениями. Удлинение микролитонов компенсируется в областях нагнетания за счет микроскладчатости и увеличения мощности микролитонов. В областях нагнетания разность между σ_3 и σ_1 минимальна, вплоть до ее отсутствия. Естественно, что в область нагнетания устремляется наиболее подвижное вещество наименьшей вязкости. Это одна из характерных геологических структур регионального метаморфизма (рисунок 4.1). При этом происходит чередование областей выжимания и нагнетания в разных масштабах их проявления. Неоднородности поля напряжений могут проявляться в очень малых объемах, сопоставимых с размерами растущих минеральных зерен.



Светлое – кварц-серицитовые сланцы,
 Черное – метаморфогенный кварц в областях нагнетания (левый борт р. Кубань, Сев. Кавказ).

Рисунок 4.1. Чередование метаморфогенных областей выжимания и нагнетания в субдущированных толщах по А.Н. Барышеву (2004)

Роль метаморфогенных явлений выжимания-нагнетания в локализации алмазов демонстрируют особенности месторождения Кумды-Коль (Казахстан). Для месторождения отмечается как характерная черта - приуроченность основной части алмазов к гранатам [Воробьев, 2001]. В.А.Печников, считая происхождение алмазов этого месторождения метасоматическим [Печников, 1991], приводит вместе с тем факты, которые могут указывать на кристаллизацию алмаза в условиях метаморфизма: алмазы тяготеют к участкам, где гнейсовидность пород проявлена меньше всего. Здесь происходит укрупнение минералов пород, обогащенных графитом, пиритом. Алмазы часто заключены в гранаты. Все это характеризует области метаморфогенного нагнетания, здесь соответственно располагаются изотропные минералы кубической сингонии (алмаз, гранат, пирит), сюда же устремляются маловязкие легкоподвижные компоненты (углеродистое вещество). В отличие от этого, четко выраженная гнейсовидность отражает области выжимания. Зародыш алмаза формируется, прежде всего, в скалярной области, где отсутствуют или весьма малы тангенциальные напряжения. Там и образуется идеальная форма кубической сингонии – гексаэдр. Рост размера кристалла может привести к тому, что он выйдет за рамки скалярной области и на него начнут влиять тангенциальные напряжения, соответственно меняя механизм роста.

Существующему представлению отдельных исследователей о кристаллизации алмаза из расплава при снижении температуры противоречит то, что не все природные кристаллы алмаза демонстрируют понижение температуры алмазообразования от центра к периферии. Как было показано нами ранее [Kaminsky, Khachatryan, 2004], в кристаллах с послойной октаэдрической зональностью на всем протяжении роста температура практически не меняется. Более того, в кристаллах кубического габитуса с волокнистым внутренним строением температура формирования внешней зоны по сравнению с центральной существенно выше. Судя по степени агрегации примесей азота, тенденция нарастания температуры при росте кубических кристаллов алмазов присутствует в трубках Удачная (Якутия), Карпинского, им. Ломоносова (Зимний Берег). Ранее мы объясняли этот эффект кинетическими факторами [Kaminsky, Khachatryan, 2004], но можно допустить, что формирование внешних областей кристалла происходило на стадии прогрессивного метаморфизма.

Относительно причин повышения температуры в недрах во время кристаллизации алмаза существуют разные точки зрения. В.С.Титков нагрев связывает с экзотермическим окислением глубинных флюидов при их взаимодействии с породами литосферы [Титков, 2004]. Такой трактовке природного процесса противоречит восстановительный, а не окислительный режим образования алмазов [Рябчиков, 1986]. Представляется наиболее вероятным, что причиной нарастания температуры в процессе роста алмаза может быть погружение алмазоносных толщ при субдукции в более нагретые части мантии, т.е. при прогрессивном метаморфизме [Барышев, 2006].

Кристаллы алмаза очень чутко реагируют на разные внешние факторы, не только изменением габитуса, но и появлением ряда других признаков, анализ которых может дать информацию об истории их развития. Эти признаки принято называть типоморфными.

Особенности морфологии и внутреннего строения кристаллов алмаза широко известны. Достаточно полно они демонстрируются в атласах [Захарченко и др., 2002, 2006]. Наиболее общей закономерностью является преимущественно тангенциальный механизм роста с зональным послойным нарастанием граней у октаэдров и преимущественно нормальный механизм роста с волокнистым строением граней гексаэдров (кубов). Вместе с тем в одном и том же кристалле алмаза встречаются случаи сочетания разных механизмов роста. Эти сочетания рассматриваются как свидетельство неравновесных условий кристаллизации и как дискретность роста кристаллов во времени [Гаранин, Кудрявцева, 2006]. Среди рассматриваемых в литературе разных факторов, влияющих на механизм роста алмаза, наиболее существенная роль отводится температуре и пересыщению среды углеродом [Бокий и др., 1986; Shirey et al., 2013]. Ряд геологических и микроструктурных фактов позволяют утверждать, что наряду с отмеченными факторами, влияющими на механизм роста кристаллов алмаза, весьма важную, если не главную, роль играют особенности тектонического поля напряжений в среде, окружающей кристалл.

Рассмотрим те свойства кристаллов алмаза, которые отражают их формирование в твердой среде при региональном метаморфизме пород в процессе субдукции толщ земной коры.

1. Диссимметризация кристаллов (удлинение, искажение) косвенным образом свидетельствует о том, что кристаллизация происходила не в изотропной среде, то есть не в жидкой (расплав) или газообразной. Диссимметризация кристаллов прослеживается не только во внешней форме, но и внутреннем строении кристаллов, которое выявляется в алмазных пластинах с помощью метода катодной люминесценции (глава3).

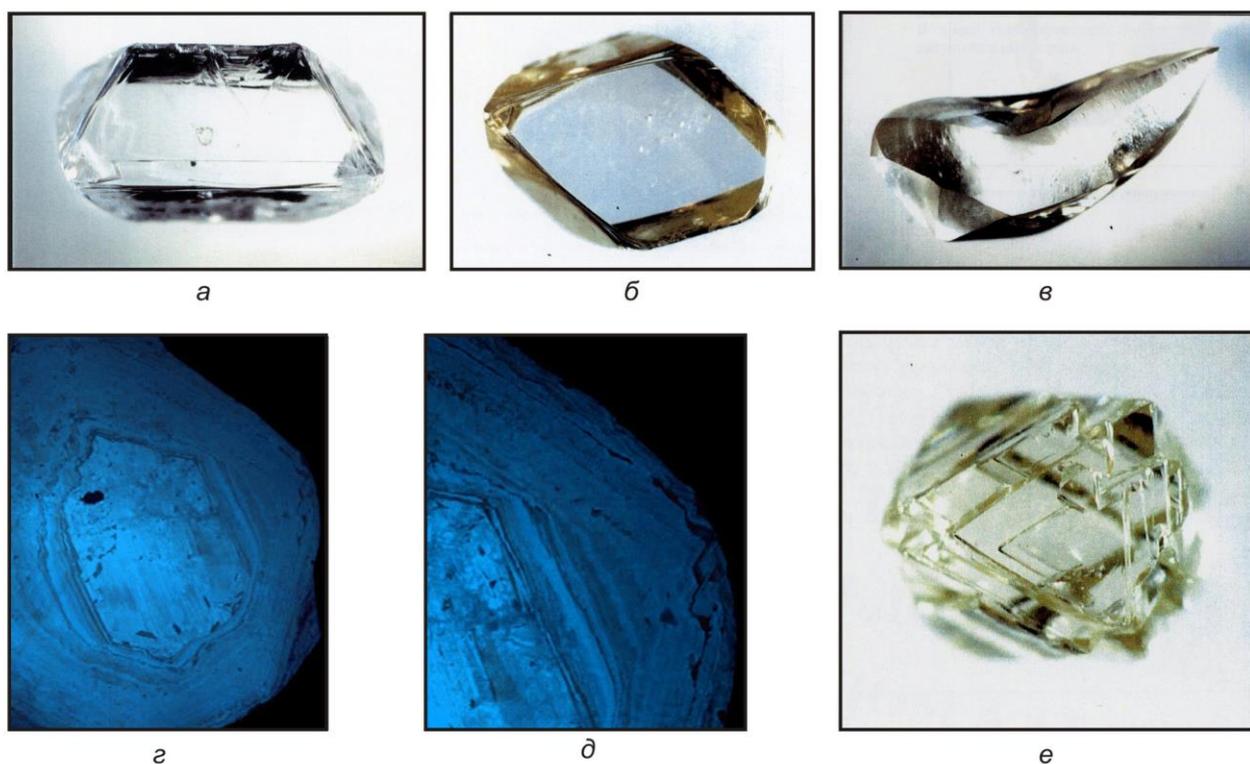
2. Наличие в кристаллах центральных зародышей - обломков алмаза ранней генерации.

3. Деформации во время роста алмаза с образованием трещин скалывания и отрыва.

Остановимся на этих особенностях строения кристаллов алмаза подробнее.

1. Для обсуждения напомним, что в неподвижном растворе или расплаве поле напряжений характеризуется шаровым тензором, иначе тензором нулевого ранга (скаляра), в котором нормальные напряжения одинаковы во всех направлениях, а касательные напряжения отсутствуют. В отличие от этого в твердой среде при наличии стресса поле напряжений характеризуется эллипсоидом (тензором первого ранга). Это поле может создавать в кристаллах диссимметрию, которая выражается неоднородностями роста кристаллов в разных направлениях, особенностями формы и ориентировки кристаллов [Егоров-Тисменко, 2005; Рамберг, 1970].

Диссимметризация кристаллов алмаза проявляется, например, в их уплощенности (наиболее типично уплощение по оси L_3), лишаящей его двух осей симметрии четвертого порядка, соответствующих симметрии кристаллической решетки кубической сингонии. Тот факт, что октаэдры алмаза часто имеют уплощенную и сложноискаженную форму (рисунок 4.2 *а-в.*), косвенным образом свидетельствует о том, что кристаллизация происходила не в изотропной среде, то есть не в газовой, не в растворе или расплаве.



а – удлинение октаэдра (7,5x4мм) по оси $[110]$, на месте вершин ребра, параллельные удлинению,
б – сложное искажение октаэдра (5x3,5 мм) с неравномерным развитием граней,
в – сложное искажение додекаэдроида (13x5 мм),
г – картина катодолуминесценции алмазной пластины, параллельной (110) и ее фрагмент,
д, е – смещение октаэдрических слоев кристалла (2,5x2 мм) друг относительно друга в процессе его роста

Рисунок 4.2. Различные искажения формы кристаллов алмаза по [Захарченко и др., 2002, 2006]

Явление диссимметризации может рассматриваться как с позиций свободной энергии на разных гранях в градиентном поле напряжений, так и потенциала формы (по Х.Рамбергу). На симметрию кристаллов может оказывать влияние не только разница между алгебраически наибольшим и наименьшим, но и между наибольшим и средним главными нормальными напряжениями. В этом случае будет наблюдаться как диссимметризация формы, так и разная

скорость волокнистого нарастания граней вдоль осей алгебраически наибольшего σ_1 и среднего σ_2 главных нормальных напряжений. Такого рода явление отчетливо демонстрируется картиной катодоллюминесценции пластины алмаза, вырезанной параллельно плоскости (110), что показано на рисунках 4.2 *з, д*. Алмаз на картине состоит из двух зон. Внутренняя зона имеет удлиненную форму, мозаично-блоковую структуру в сочетании с полосчатостью, ориентированной по удлинению. Структура внешней зоны вдоль удлиненных сторон свидетельствует об «антискелетном росте» с разной скоростью роста в разных направлениях. Вместе с этим происходит волокнистый (нормальный) рост кристалла в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

Диссимметризация внутреннего строения алмаза проявляется в том, что две пары граней растут по тангенциальному механизму, а две по нормальному. Это может быть объяснено напряженным состоянием среды кристаллизации. В целом можно говорить о том, что механизм роста кристалла алмаза зависит от ориентации кристалла в тектоническом поле напряжений, а не только от температуры, пересыщенности среды углеродом, химического состава и концентрации иных примесных компонентов в среде алмазообразования. Иначе говоря, одним из факторов, определяющих механизм роста кристалла, служат нормальные и касательные напряжения.

Не удивительно, что к механизмам роста в минералогии алмаза применяют те же термины, которыми пользуются для характеристики напряжений. Для октаэдров преимущественно тангенциальный механизм роста, по-видимому, обусловлен тем, что ориентировка кристалла удовлетворяла принципу минимального потенциала формы в градиентном поле напряжений. При этом удлиненный размер зерна ориентирован перпендикулярно оси алгебраически наименьшего (т.е. наибольшего сжимающего) главного нормального напряжения σ_3 , а грани (111) естественно ориентированы близко к траекториям касательных напряжений τ . Каждый слой в нарастающих гранях как бы сдвигается относительно более раннего слоя, характеризуя пластическую деформацию во время роста кристалла (рисунок 4.2 *е*).

В отличие от этого, кубические кристаллы часто ориентированы так, что одна из граней, например (001), расположена перпендикулярно оси σ_3 . В этом случае другие грани (100) и возможно (010) находятся в положении, которое в литературе по метаморфизму именуется «теньями давления». Это способствует нормальному механизму и большей относительной скорости их роста. Очевидно, не случайно в природе имеет место явление смешанного механизма роста (см. рисунок 2.8-4, 5, 9), когда грань октаэдра алмаза растет по тангенциальному механизму, а одновременно с ней возникает дополнительная грань куба с нормальным ростом, с большей концентрацией примесей. Иначе говоря, вещество алмаза

«сдвинутое» по грани октаэдра к ее периферии попадает в область нагнетания, что сопровождается его волокнистым (нормальным) ростом.

Подобно тому, как в метаморфических породах вокруг кристалла в тенях давления нарастают минералы с повышенным содержанием подвижных компонентов (например, конституционной воды), в нормально растущих гранях алмаза по сравнению с гранями тангенциального роста концентрируется больше фазовых примесей и водородных центров. Многочисленные примеры этого рассмотрены в главе 3 диссертации. Включения веществ с разной вязкостью в кристаллах алмаза распределяются по-разному: газовые устремляются в область с пониженным стрессом, характеризующую нормальным механизмом роста алмаза, а твердые могут оставаться в стрессовой ситуации и размещаться в зонах тангенциального послыного роста.

Однако могут быть и иные случаи. Например, когда алмаз вместе с вмещающими породами повернется в тектонически активной обстановке так, что две пары граней куба окажутся ориентированными параллельно касательным напряжениям, рост их станет тангенциальным. В другом случае, когда кристалл находится в области нагнетания, в изотропном поле напряжений, все грани куба могут иметь нормальный механизм роста и соответственно волокнистую структуру слоев.

В более редких случаях октаэдрические кристаллы могут оказаться в такой позиции, когда одни их грани будут ориентированы перпендикулярно к оси наименьших сжимающих напряжений σ_1 , а другие параллельно касательным напряжениям τ . Такой позиции граней будут соответствовать разные механизмы роста. Более того, в разные периоды времени роста кристалла поле напряжений при тектоническом пластическом течении его окружения может меняться, способствуя смене механизмов роста (рисунок 4.3).

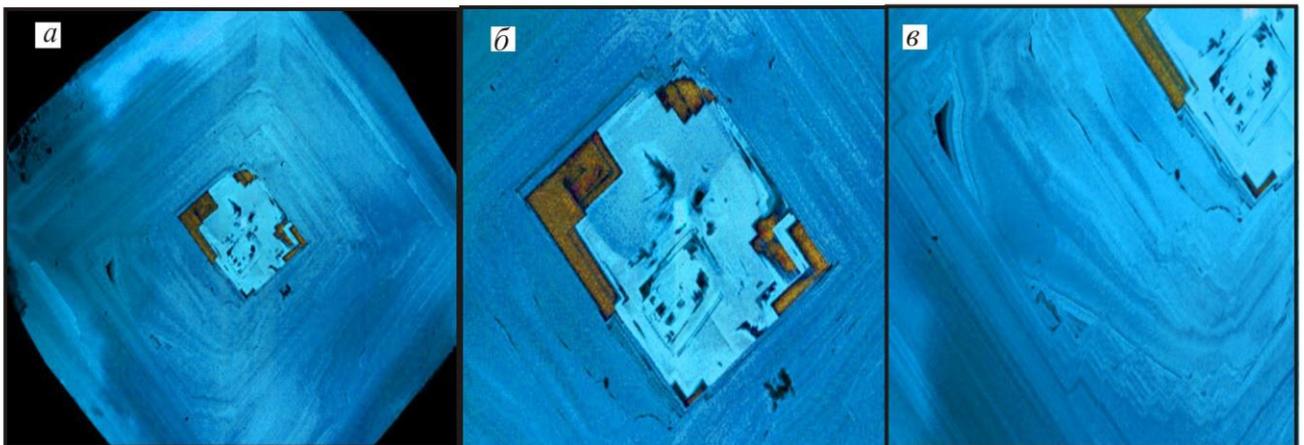
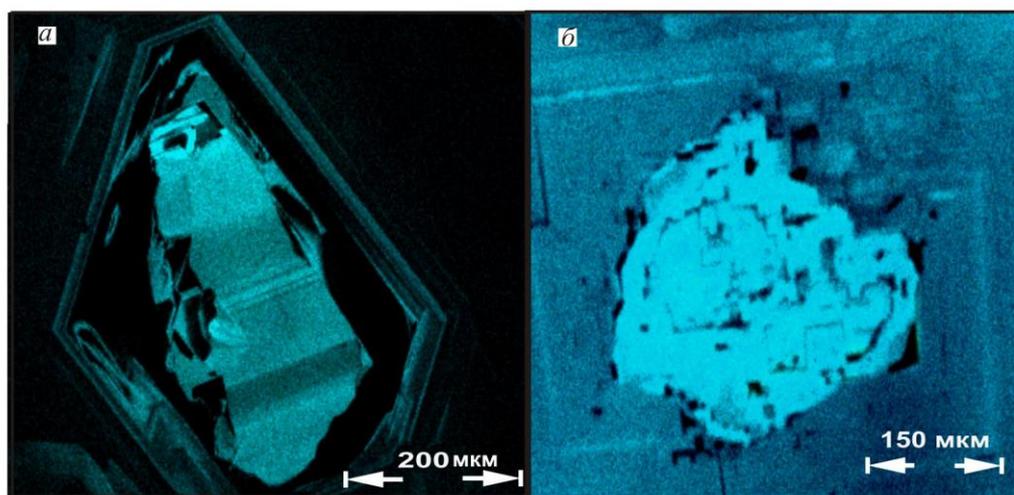


Рисунок 4.3. Диссиметризация кристалла на одном из этапов его роста. Картина катодной люминесценции пластины (6x6 мм), вырезанной из алмаза параллельно (100): *a* – общий вид, *б*, *в* – увеличенные фрагменты по работе [Захарченко, Хачатрян, Гречишников, 2006]

Картины катодолюминесценции на рисунке показывают, что центральная часть кристалла характеризуется полицентрическим ростом октаэдра, не нарушавшим общей симметрии. В промежуточной области возникла диссимметризация: часть граней продолжила послойный рост, а перпендикулярные к ним противоположные грани стали расти по нормальному механизму. Внешнюю область октаэдра вновь характеризует симметричный рост, который сформировал габитус остросереберного октаэдра. Диссимметризация промежуточной зоны свидетельствует о временном локальном изменении поля напряжений.

Изучение деталей внутреннего строения алмаза дает дополнительную информацию, свидетельствующую о его кристаллизации в твердой среде.

Нередко в кристаллах природного алмаза имеется центральное включение, которое играет роль затравки для его дальнейшего роста. Один из самых распространенных видов затравки – кристалл или обломок алмаза более ранней генерации по отношению к алмазу-хозяину. Это детально проиллюстрировано в работе В.К. Гаранина и Г.П. Кудрявцевой (2006). Из 3000 алмазных пластин, просмотренных этими исследователями с помощью метода КЛ, в шестистах были распространены включения «алмаз в алмазе». Среди этих включений выявлены индивиды со сколовыми поверхностями и с кристаллографической ориентацией, отличной от алмаза-хозяина. Наши исследования согласуются с приведенными выше данными. Как правило, алмаз-включение ранней генерации отличается по типу внутреннего строения и ориентировки (рисунок 4.4 а, б) в пространстве от алмаза-хозяина.

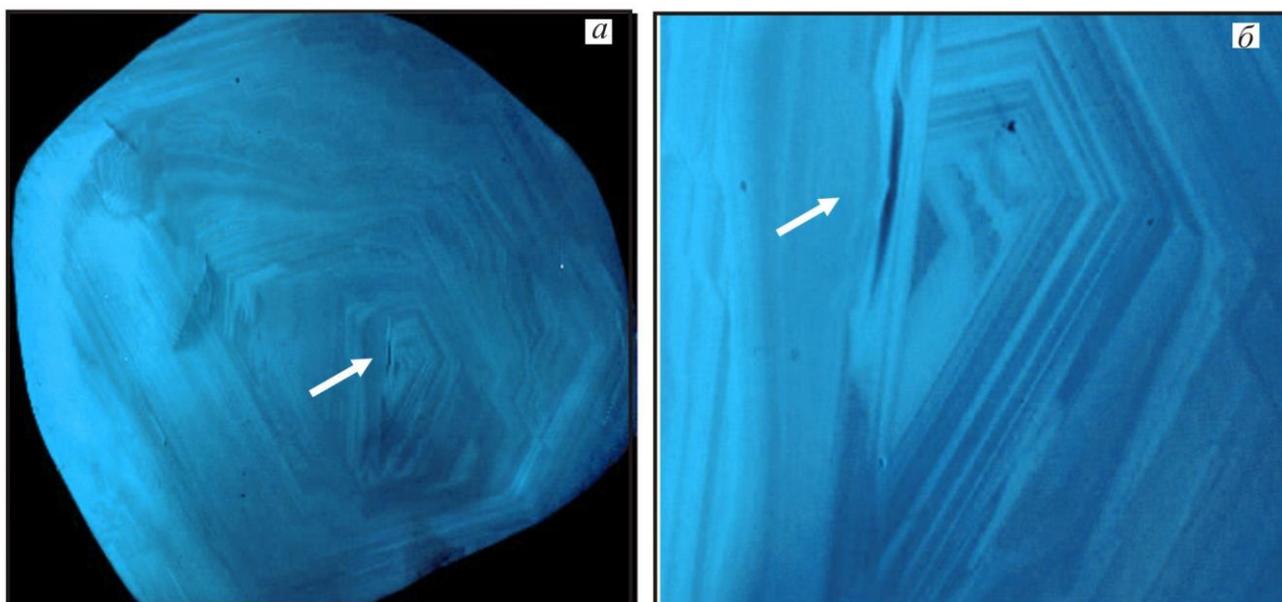


а – обломок с послойно октаэдрическим внутренним строением, развернутый относительно кристалла-хозяина, в октаэдрической внутренней зоне кристалла ромбододекаэдрического габитуса (№504) из трубки им. Карпинского-1,
б – обломок кристалла алмаза с полицентрическим внутренним строением внутри октаэдрического кристалла (№7) из трубки им. В. Гриба

Рисунок 4.4. Центральное включение в алмазе – обломок кристалла алмаза

В ряде случаев форма центрального зародыша свидетельствует о его обломочной природе, а, следовательно, образовании в твердой среде в результате *землетрясения*. Это согласуется с представлениями В.В.Бескровнова, который отмечал, что следы механических сколов центральных областей кристаллов алмаза указывают на высокую вязкость фазового состояния среды в главные этапы онтогенетического цикла алмаза [Бескровнов, 1992]. К сходному выводу о кристаллизации алмаза в твердой среде пришли И.И.Кулакова и А.П.Руденко на основании отпечатков алмаза в кимберлитах, указывающих на сколы кристаллов в процессе их роста [Кулакова, Руденко, 2004].

3. Ростовые деформации в алмазе с образованием трещин скалывания и отрыва в кристалле, фиксируются как перерыв однородного роста. Микросдвиговые деформации, не выходящие во внешнюю зону растущего кристалла, отмечались ранее А.В.Варшавским (1968), В.В.Бескровновым (1992), И.И.Кулаковой и А.П.Руденко (2004) для алмазов из кимберлитов. Не менее наглядная картина проявления подобных деформаций встречена в алмазах из россыпей Урала (рисунок 4.5).



a – общий вид,
б – увеличенный фрагмент;
 Стрелкой показана трещина скалывания.

Рисунок 4.5. Картина катодной люминесценции пластины (5x5 мм), вырезанной из кристалла алмаза параллельно плоскости (110) по работе [Захарченко, Хачатрян, Гречишников, 2006]

На начальном этапе кристалл рос как октаэдр с послойной зональностью, но был нарушен трещиной скалывания, пересекающей зоны центральной части. Трещина не параллельна ни одной из октаэдрических граней из чего, в свете зависимости механизма роста кристаллов от нормальных и касательных напряжений, можно заключить, что перед ее образованием произошло изменение ориентировки осей напряжений. В дальнейшем на поверхность

отколовшейся части алмаз нарастал путем тангенциального механизма с зональностью, параллельной бывшей трещине скалывания. На завершающем этапе произошло окислительное растворение внешней зоны алмаза, в результате чего форма кристалла стала округлой [Захарченко, Хачатрян, Гречишников, 2006].

Более существенные деформации кристаллов алмаза, приводящие к образованию трещин отрыва, встречаются относительно редко. На рисунке 4.6 подобная трещина фиксируется по заливам алмаза более поздней генерации в разорванную внутреннюю часть кристалла ранней генерации, имеющего послойно-зональное строение.

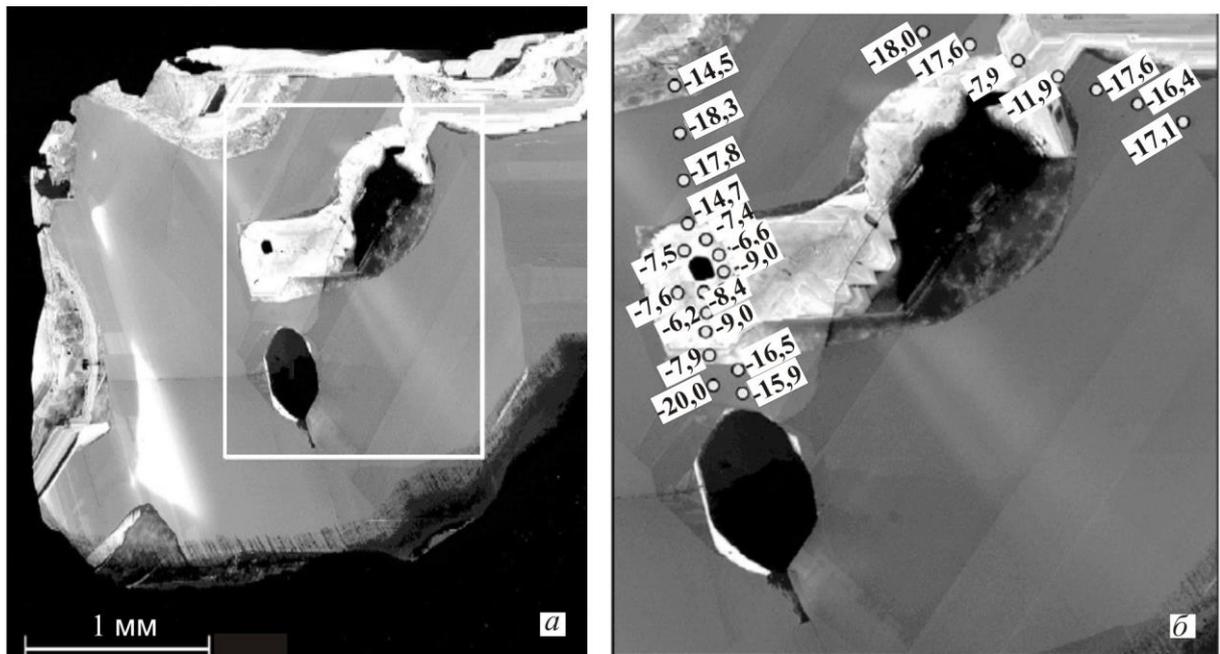


Рисунок 4.6. Картина катодной люминесценции пластины (а), вырезанной из кристалла алмаза района Гуаниамо (Венесуэла), по работе [Schulze et al., 2003], демонстрирующая трещину отрыва, «залеченную» алмазом более поздней генерации (белое). Серое – алмаз ранней генерации, черные включения – гранат. На увеличенном прямоугольном фрагменте (б) пластины приведены данные локальных измерений изотопного состава углерода алмаза двух генераций ($\delta^{13}\text{C}$)

Судя по различию $\delta^{13}\text{C}$ в алмазах двух генераций, кристаллизация ранней генерации алмаза происходила в избытке биогенных углеводородов, обогащенных легким изотопом углерода и, по-видимому, в ограниченном объеме. Далее в образовавшуюся метаморфогенную трещину отрыва в кристалле произошло нагнетание окружающей среды, обогащенной изотопно-тяжелым карбонатным углеродом.

В рамках представлений о твердой среде алмазообразования и кристаллизации алмаза в условиях стресса можно дать объяснение многим особенностям структуры и текстуры минерала, таким как образование и кристаллографическая ориентация плейтлетс, а также

резкая, иногда неоднократная смена механизма роста кристалла. Обе эти особенности труднообъяснимы с позиций расплавной среды алмазообразования.

Характеристика плейтлетс дана нами в главе 2. Плейтлетс (англ. platelets – маленькие пластиночки) фиксируются методами электронной микроскопии [Evans et al, 1995] и ИК-спектроскопии в диапазоне волновых чисел между 1358 и 1374 см^{-1} . При возрастании размера плейтлетс им соответствуют меньшие волновые числа (большая длина волны). Плейтлетс представляют собой планарные дефекты (рисунок 1.2), состоящие из межузельных атомов углерода, которые можно рассматривать как микродвиги в плоскости куба в кристаллической решетке алмаза. При отжиге ($T \sim 2400^\circ$, $2600-2700^\circ \text{C}$ и $P \sim 8,5-9 \text{ ГПа}$) алмаза типа IaB происходит превращение плейтлетс в дислокационные петли и образованию на их месте воидитов (пустот) (рисунок 1.2).

Генезис этих дефектов до настоящего времени остается дискуссионным. С одной стороны концентрация плейтлетс часто взаимосвязана с концентрацией азота в В-форме в кристаллах, с другой- с механизмом их роста. Плейтлетс приурочены к пирамидам роста октаэдра с послойным строением (тангенциальный механизм роста) и отсутствуют в пирамидах роста куба с волокнистым строением (нормальный механизм роста).

Примечательно, что в картинах электронной микроскопии форма и ориентировка плейтлетс (рисунок 1.2) напоминают характер трещин, образующихся при стрессе.

В соответствие с вышеизложенным, можно заключить, что рассматриваемые дефекты характерны лишь для алмазов, сформировавшихся в условиях стресса, но не типичны для кристаллов, находящихся в скалярном поле напряжений (шаровой тензор), иначе говоря, плейтлетс связаны с их деформацией.

К сходному заключению приходят и другие исследователи, но относят плейтлетс к образованиям постростовой стадии [Мальков, Асхабов, 1979; Рылов и др., 2006]. Подобные представления отчасти обусловлены данными экспериментов по отжигу синтетических и природных кристаллов алмаза, приводящими к трансформациям азотных центров и плейтлетс. Так, в синтетических алмазах, содержащих одиночный структурно связанный азот, плейтлетс могут быть получены вместе с В-центрами при отжиге кристаллов ($T \sim 2500^\circ\text{C}$, $P \sim 9-10 \text{ ГПа}$). Следует при этом отметить, что плейтлетс, образовавшиеся в синтетических кристаллах не аналогичны по своим свойствам плейтлетс природных кристаллов [Kiflawi e.a., 1998].

С нашей точки зрения, в большинстве природных алмазов плейтлетс образуется в процессе роста кристаллов. Это подтверждается закономерным распределением этих дефектов в объеме кристалла, их приуроченностью к пирамидам роста октаэдра с послойным внутренним строением и взаимосвязью между содержаниями плейтлетс и азотных центров.

Другое сложно объяснимое явление - резкая неоднократная смена механизма роста кристалла. Если кристалл образуется в мантийном расплаве, (т.е. по существу в закрытой системе), трудно ожидать, что в подобной среде возможны резкие изменения ее химизма, температуры или литостатического давления, а тем более, неоднократные. Представления о кристаллизации алмаза в твердой среде дают простое объяснение этому весьма распространенному явлению. Его причиной может служить поворот растущего кристалла вместе с его пластически деформируемой вмещающей средой. При этом изменение ориентировки осей главных нормальных напряжений в соответствии с принципом Кюри приводит к изменению формы кристалла и механизма роста его граней. Таким образом, рассмотренные случаи позволяют заключить, что на кинетику роста алмаза и, соответственно, на распределение в нем структурных дефектов существенное влияние может оказывать поле напряжений в среде кристаллизации.

Итак, рассмотрение влияния тектонического поля напряжений на структуру, механизм роста и дефектно-примесный состав кристаллов алмаза позволяет сделать ряд выводов, касающихся общих проблем геологии алмазов и выбрать на основе этих и иных минералогических критериев, охарактеризованных в предыдущих главах диссертации, оптимальную геодинамическую модель алмазообразования среди множества описанных в литературе.

4.3. Факторы выбора оптимальной геодинамической модели алмазообразования

В настоящее время существуют разные модели алмазообразования, опирающиеся, главным образом, на ту или иную геодинамическую концепцию. Не ставя перед собой задачей рассмотреть все модели, охарактеризуем те из них, в которые могут быть вписаны наши разработки по особенностям минералогии алмазов и по пространственной позиции популяций. Такие модели в последние годы получили широкое распространение в литературе и анализируются в минерагеническом аспекте [Старостин, 2012].

Как следует из материала, рассмотренного выше, в первую очередь следует остановиться на субдукционных моделях с экзогенными источниками углерода.

Рассмотренные в предыдущих разделах диссертации особенности алмазов, их ассоциации и соотношения со средой, в которой происходила их кристаллизация, должны находить место в геодинамических моделях и служить факторами выбора наиболее приемлемой из них. Эти особенности следующие:

- Углерод в алмазах является продуктом реакции углеводородов и окисленных его форм, находившихся в древних толщах земной коры, подвергшихся субдукции на мантийные глубины. Характерной особенностью алмазообразования является большая длительность пребывания на больших глубинах субдуцированных толщ земной коры.

- В одних трубках алмазы с включениями ультраосновной ассоциации могут как более высокотемпературными по сравнению с алмазами, содержащими включения минералов эклогитовой ассоциации, в других трубках наблюдается обратная тенденция. Это указывает на возможные нарушения закономерной последовательности залегания толщ алмазоносного субстрата, представляющего собой расслоенный комплекс базитов и ультрабазитов. Среди кристаллов с включениями эклогитовой ассоциации выделяется две группы с разными температурами алмазообразования, в то время как алмазы с включениями ультраосновной ассоциации относительно однородны в этом плане. Такое разделение алмазов эклогитовой ассоциации может быть обусловлено разным типом исходных пород алмазоносного субстрата, соответствующего габброидам (относительно низкоазотным) и базальтоидам (более высокоазотным).

- В алмазоносной провинции (например, провинция Сибирской платформы) проявляется двусторонняя с элементами концентричности (эллипсоидная) латеральная зональность в размещении популяций алмазов. При этом наиболее высокотемпературные популяции располагаются в центре, а наименее – соответственно по периферии.

- Диссимметризация кристаллов, неоднократное чередование в одном и том же кристалле зон с послойным и волокнистым строением являются признаками роста алмаза в условиях в среде большой вязкости (практически твердой).

- Судя по разным тенденциям нарастания зон в кристаллах алмаза (от относительно низкотемпературных к высокотемпературным и наоборот) кристаллизация алмазов происходила как на прогрессивной, так и на регрессивной стадиях метаморфизма.

Изучаемые особенности отдельных кристаллов алмаза и его спутников отражают лишь условия их происхождения в частных геодинамических системах. Модель общих геодинамических систем алмазообразования требует учета максимального числа факторов: минералогических, петрологических, общегеологических, тектонических, тектонофизических. Без учета этих факторов выбор модели может оказаться недостаточно корректным. Поэтому при выборе оптимальной модели мы коснемся упомянутых вопросов, но в первую очередь обратим внимание на минералогические проблемы, которые рассматриваются в диссертации.

4.3.1. Обзор геодинамических моделей (история вопроса)

В связи с тем, что год от года в литературе появляются все новые факты, свидетельствующие о формировании алмазоносной среды в связи с субдукцией толщ земной коры на значительные глубины, (что соответствует нашим выводам), обсудим доводы в пользу, главным образом, той или иной субдукционной модели. Обзор опирается на совместные исследования по этой теме с А.Н.Барышевым и статью [Барышев, Хачатрян, 2015].

В литературе приведены разные субдукционные модели, с которыми связывается образование алмазов. К важным чертам их различия относятся:

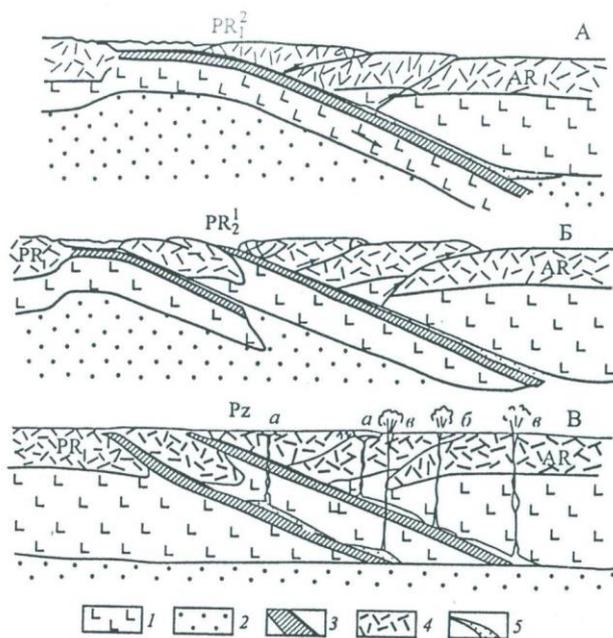
1) морфология зоны субдукции: *a* - в виде плоской плиты, *б* - изогнутой плиты с более пологим залеганием на глубине, *в* - в виде интенсивно сжатой опрокинутой синклинали с синформным осложнением ее осевой поверхности;

2) глубина проникновения в мантию;

3) связь с тектоникой плит либо с краевым эффектом мантийной конвекции (адвекции, диапиризма).

Эти модели различаются так же по условиям и механизмам извлечения алмазоносной среды из глубин с последующей доставкой алмазов к поверхности Земли.

Подавляющее большинство моделей рассматривают зону субдукции в связи с тектоникой плит, то есть аналогично тому, как это впервые для алмазов предложил В.Шарп. Плоская плита (слэб) при этом в разных моделях погружается на разные глубины. Наиболее подробно с большим числом аргументов подобная модель описана в монографиях О.Г.Сорохтина с соавторами (1996, 2004) (рисунки 4.7-4.9).



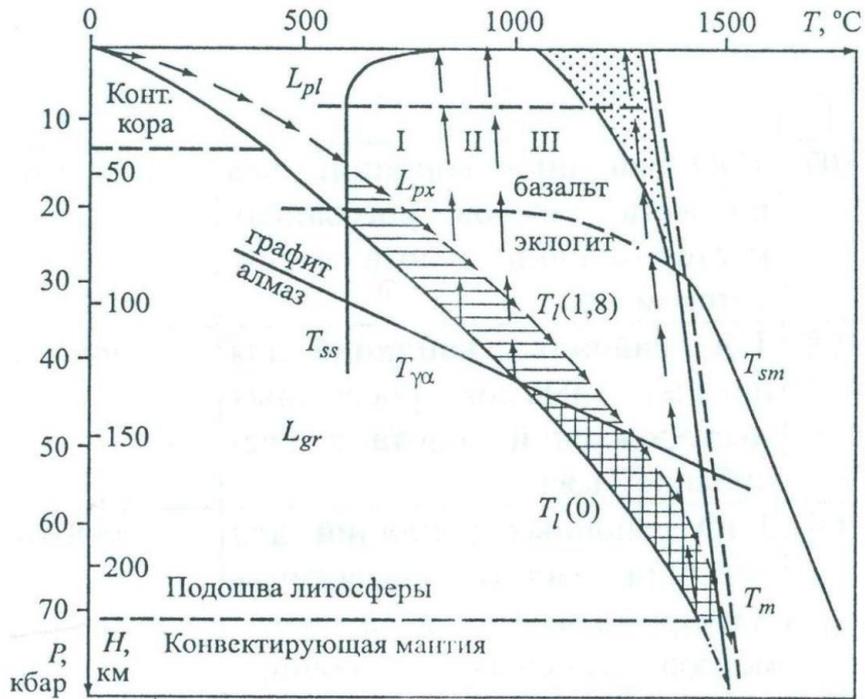
А – ситуация в конце раннего протерозоя;

Б – на рубеже раннего и среднего протерозоя;

В – в рифее и фанерозое (образования щелочно-ультраосновных интрузий (*a*); мелилитовых и карбонатитовых интрузий (*б*), алмазоносных лампроитовых и кимберлитовых субвулканических комплексов (*в*)).

1 – литосфера; 2 – астеносфера; 3- раннепротерозойская океаническая кора с перекрывающими ее железистыми осадками; 4 – континентальная кора (AR PR₁); 5 – глубинные расплавы.

Рисунок 4.7. Процесс формирования глубинных расплавов щелочно-ультраосновного, лампроитового и кимберлитового составов [Сорохтин, Митрофанов, Сорохтин, 1996]



T_m – температура мантии,

T_{sm} – температура солидуса мантийного вещества,

$T_{\gamma\alpha}$ – температура перехода графит-алмаз,

$T_l(0)$ – современная континентальная геотерма,

$T_l(1,8)$ – древняя геотерма, отмеченная нисходящими стрелками,

L_{pl} , L_{px} и L_{gr} – области устойчивого существования плагиоклазовых, пироксеновых и гранатовых лерцолитов,

T_{ss} – температура плавления водонасыщенных осадков;

Горизонтальная штриховка – область существования щелочно-ультраосновных и щелочно-карбонатитовых расплавов;

Двойная штриховка – область существования алмазоносных глубинных расплавов лампроитов, кимберлитов и кальциевых карбонатитов;

Стрелками показаны P - T условия движения тяжелых железистых осадков 2-1,8 млрд. лет назад и подъема магм в фанерозое.

I – область формирования щелочно-ультраосновных интрузий,

II – область формирования карбонатитов, мелилититов и безалмазных кимберлитов,

III – область формирования алмазоносных кимберлитов и лампроитов.

Рисунок 4.8. Условия выплавления щелочно-ультраосновных и кимберлитовых магм [Сорохтин, Митрофанов, Сорохтин]



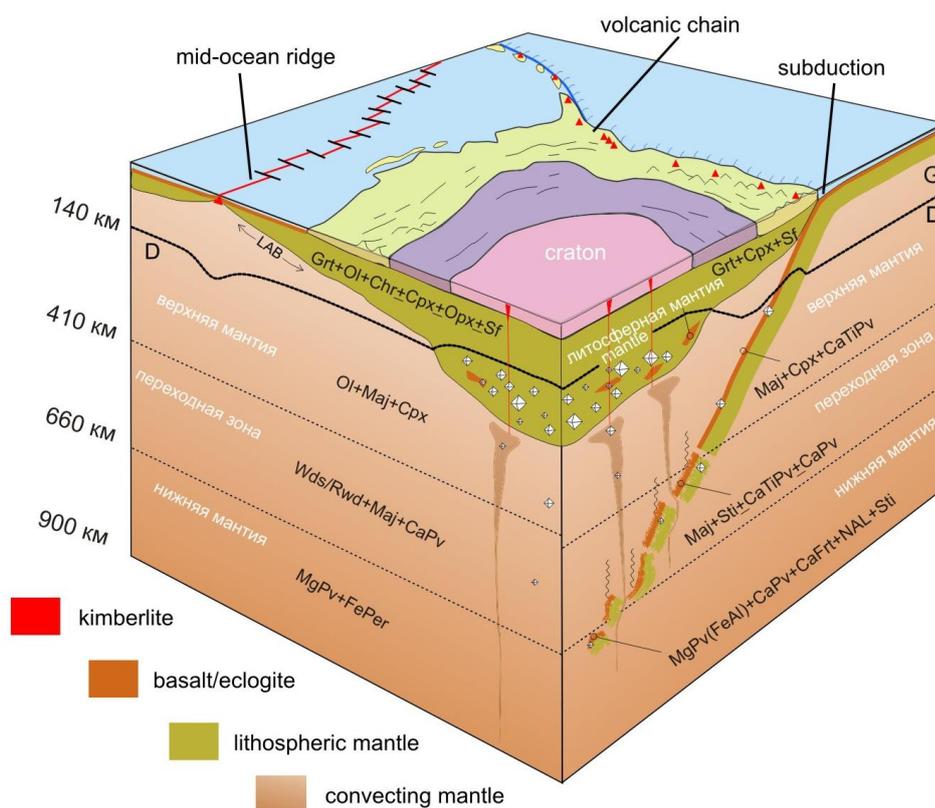
Рисунок 4.9. Условия затягивания тяжелых (железистых) осадков по раннепротерозойским зонам поддвига плит на большие глубины (до 250 км) под архейские континенты и области формирования расплавов глубинных пород по работе [Сорохтин О., Сорохтин Н., 2004]

Согласно этой модели, алмазоносные кимберлиты и родственные им породы (лампроиты) возникли за счет затягивания пород океанической коры и тяжелых (железистых) океанических осадков раннего протерозоя по древним зонам субдукции на глубины до 200-300 км под архейские щиты. «При этом из-за большой плотности железистых осадков они должны были сами «проваливаться» в зоны поддвига плит, уменьшая процессы трения» [Сорохтин и др., 2004, стр. 24-25]. Иначе говоря, главным фактором субдукции по этой модели является увеличение плотности земной коры либо при остывании океанической плиты (для случая образования кимберлитов), либо утяжеление ее за счет железистых осадков (для случая лампроитов). На глубине 150-200 км толщи плавятся с образованием кимберлитов, которые при смене обстановки сжатия на растяжение извергаются с этих глубин по трещинам с громадной скоростью (десятки м/с), обеспечивающей сохранность алмазов от окисления. Полоса пород между выходом зоны субдукции к морскому дну до ее погружения на глубины 150-200 км не содержит проявлений алмазов, т.к. здесь не обеспечивается давление для их образования.

В отношении роли субдуцированных толщ в качестве источника алмазов модель, предложенная О.Г.Сорохтиным и его соавторами, полностью соответствует результатам наших разработок. Вместе с тем, упомянутая модель не затрагивает процессы динамотермального метаморфизма при субдукции. Кроме общего замечания о смене сжатия на растяжение в процессе развития алмазоносной системы, тектонические поля напряжений в данной концепции

не рассматриваются. Модель не подразумевает рассмотрение двусторонней латеральной зональности групп (в нашем случае популяций) алмазов в минерагенической провинции. В модели О.Г.Сорохтина последовательно субдуцируют один под другой два слэба (рисунок 4.9.), что может обеспечить позицию эклогитов под гипербазитами, реконструируемую в отдельно взятой трубке по данным термометрии алмазов, содержащих включения ультраосновной или эклогитовой ассоциаций (параграф 4.1).

Принципиально сходная модель субдукции принята в работе [Shirey et al., 2013] (рисунок 4.10).



LAB-граница литосфера/астеносфера, G- графит, D- алмаз, Grt-гранат, Ol-оливин, Sf-сульфиды, Cpx- клинопироксен, Opx-ортопироксен, Chr-хромит. Maj-мейджорит, Pv-перовскит, CaPv- Ca перовскит, CaTiPv- CaTi-перовскит, MgPv-Mg перовскит, Wds- вадслеит, Rwd-рингвудит, Sti-стишовит, FerPer –феррипериклаз, CaFrt- Ca феррит, NAL- новая Al -фаза.

Рисунок 4.10. Диаграмма, показывающая основные соотношения между континентальным кратоном и его литосферным мантийным килем, позицией полей стабильности алмаза в киле и конвектирующей мантии

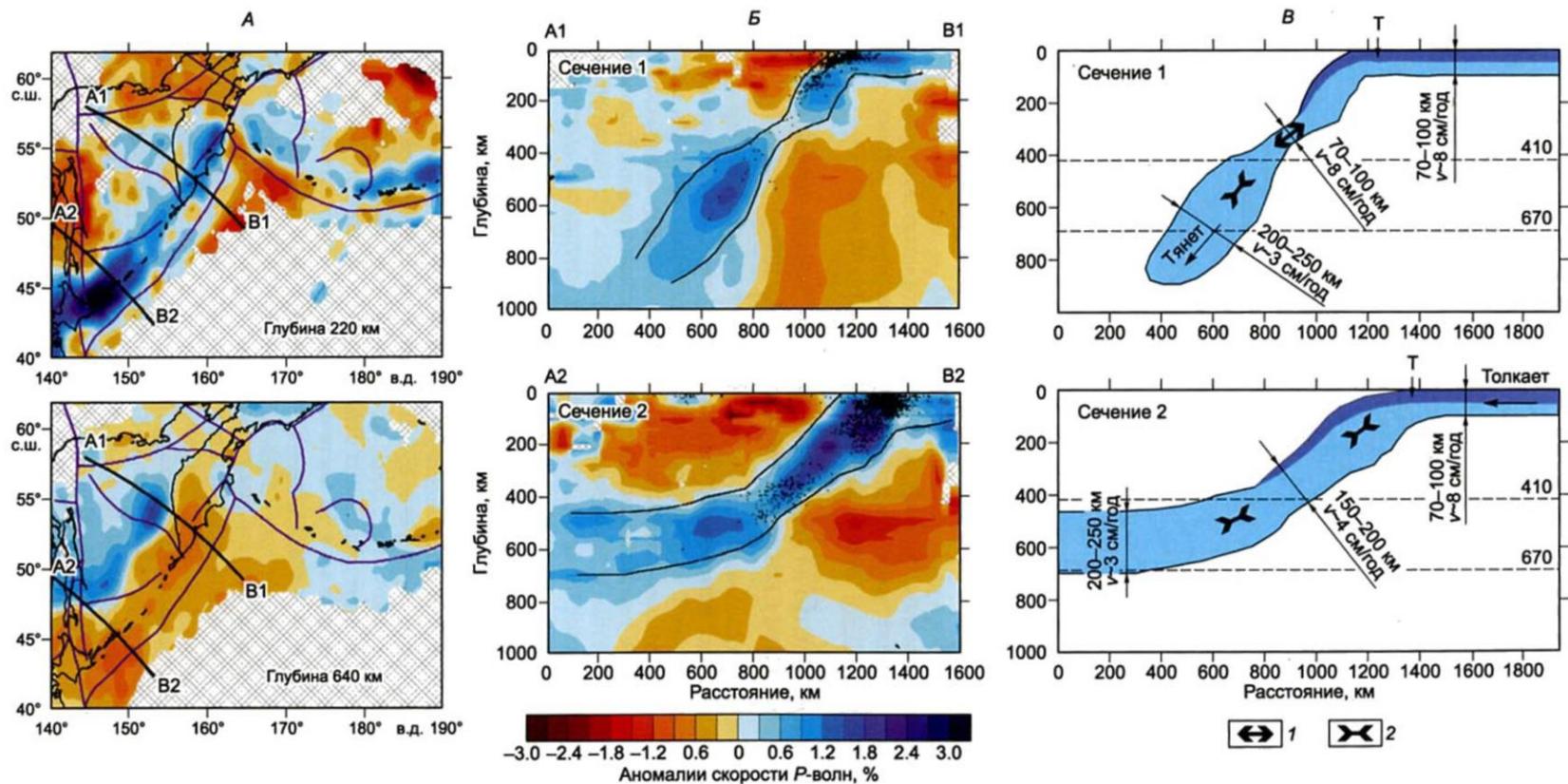
В этой модели «базальт/эклогитовый» слой и верхняя часть литосферной мантии, принадлежащие океанической области, субдуцируются в виде ровной плиты до глубины 660 км (рис. 4.10). От плиты в разных слоях мантии, характеризующихся индекс-минералами, отходят узкие конвективные каналы, расширяющиеся на границе с литосферной мантией, а выше этой

границы образуются кимберлитовые трубки. В литосферной мантии алмазы образуются не выше 140 км. Обсуждаются соотношения мантийных флюидов и расплавов при алмазообразовании. В аспекте поля напряжений геодинамика в модели не рассмотрена. Охарактеризованы минеральные преобразования в субдуцируемой плите в зависимости от давления на разных глубинах, основанные на экспериментальных и теоретических данных парагенезисов минералов-спутников алмаза, наблюдаемых в кимберлитах. Эта, как и подавляющее большинство других моделей алмазоносных систем с субдукцией толщ в виде плиты, не рассматривает тектонофизические условия динамотермального метаморфизма.

Исключение представляют модели субдукции, предложенные Н.Л.Добрецовым с соавторами, в которых отдается дань стрессу [Добрецов, Кирдяшкин, 1994; Добрецов, Кулаков, Литасов, 2012]. Первая модель отражает то, что в современных активных окраинах очаги землетрясений распространены в объеме, подобном треугольной призме с основанием вверху и сужением на глубину, уходя под островную дугу. Такую морфологию объема очагов Н.Л.Добрецов и А.Г.Кирдяшкин (1994) трактуют как заклинивание и раздавливание плиты при ее погружении с последующим выжиманием метаморфизованных толщ.

Вторая модель разработана позже на основе интерпретации И.Ю.Кулаковым данных сейсмической томографии земной коры и мантии под Камчаткой и Курильской островной дугой (рисунок 4.11).

Модель субдукции, разработанная применительно к данной территории, представляет для нас особый интерес с двух точек зрения. Во-первых, она построена на обобщении реального томографического материала и показывает весьма сложную картину сейсмических очагов – главных показателей субдукции. Этим модель отличается от палеотектонических схем субдукции применительно к докембрию, когда происходило образование фундамента древних платформ и рост алмазов. Во-вторых, интересна в связи с тем, что вслед за опубликованием данной модели в печати появилась статья Е.И.Гордеева с соавторами (2014) о трещинном Толбачинском извержении базальтов, в лавах которых и пирокластике было обнаружено до 700 кристаллов алмазов кубического, октаэдрического, реже ромбододекаэдрического габитуса размером до сотен мкм. При этом следует обратить внимание на то, что алмазы были обнаружены только в обособлениях, представленных порами среди лав афировых и субафировых базальтов, а не в качестве вкрапленников в породе лав. Присутствуют гранат, муассонит, корунд, которые более характерны для метаморфических пород, чем для свежих лав. Иначе говоря, есть основание предполагать, что лавы Толбачика образовались при плавлении древних метаморфизованных базальтоидов и вынесли из глубин в виде нодулей фрагменты восстановительной среды, которая образовала поры в лавах.



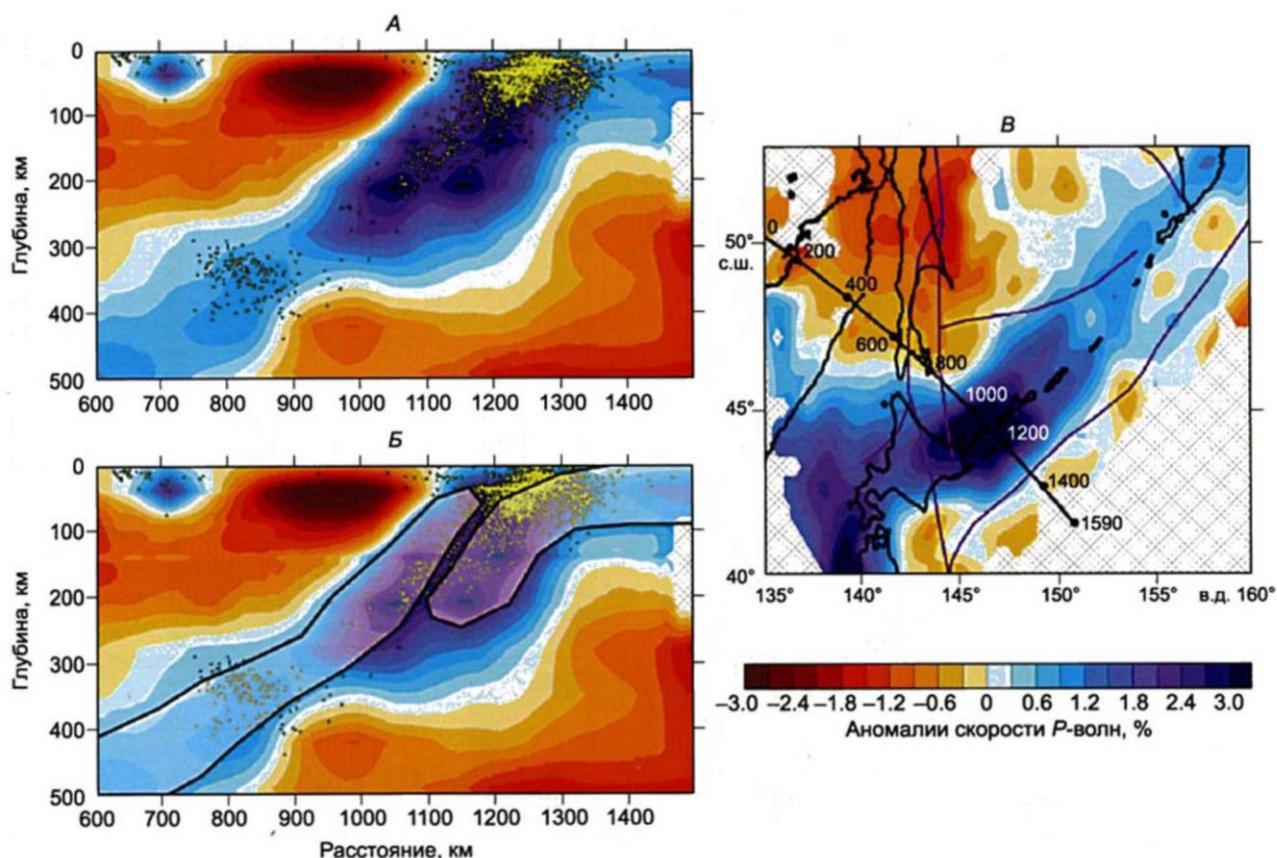
A, B – показаны аномалии скорости *P*-волн на горизонтальных (*A*) и вертикальных (*B*) сечениях соответственно;
 Точками показы гипоцентры землетрясений;
V – схематическое изображение слэба и скоростей его погружения в вертикальных проекциях, пересекающих южные части Камчатки и Курильской гряды;
 Стрелка с буквой *T* – положение глубоководного желоба.

1 – растяжение;
2 – сжатие вдоль слэба.

Рисунок 4.11. Модель зоны субдукции по результатам глубинной томографии Курило-Камчатской области по работе [Кулаков, Добрецов и др., 2012]

Она способствовала не только сохранению алмазов, но и присутствию самородных металлов, например алюминия, установленному в порых. То есть современная субдукция не ответственна за образование этих алмазов.

Модель субдукции, разработанная И.Ю.Кулаковым, предусматривает сначала заталкивание плиты до глубин порядка 300 км и, соответственно, сжатие вдоль нее, а ниже – растяжение вдоль плиты (рисунок 4.12). Данная трактовка противоречит реконструкции полей напряжений, проведенной на основе решения очагов землетрясений (Балакина, 1991). Например, поле напряжений между глубоководным желобом и Курильской островной дугой имеет оси наибольших сжимающих напряжений с падением в сторону желоба, а наибольших растягивающих – под дугу. Кроме того, трактовка И.Ю.Кулаковым положительных (до 3%) аномалий скоростей Р-волн в качестве погружающейся литосферной плиты, оставляет без внимания причины существования отрицательных аномалий (пониженных



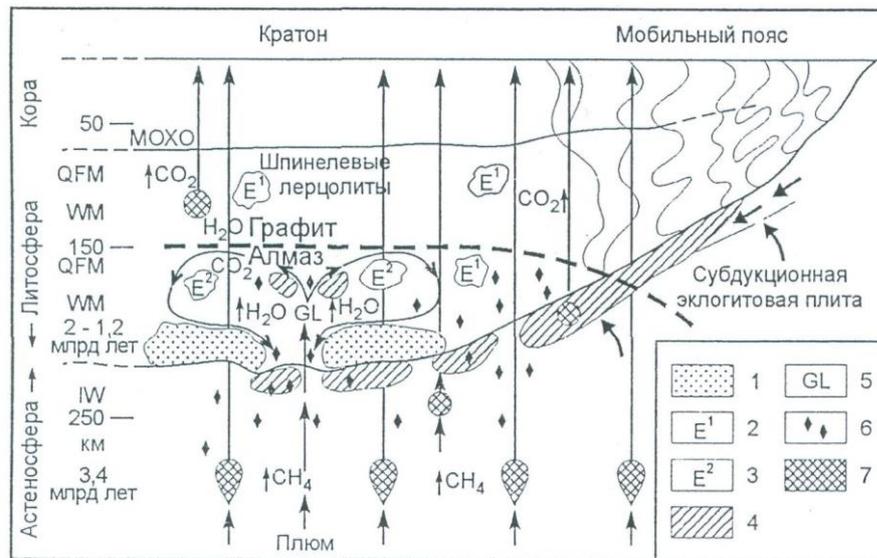
Желтые точки-гипоцентры землетрясений

Рисунок 4.12. Фрагмент сейсмотомографического сечения Южных Курил (А), с интерпретацией широкого поля очагов землетрясений в качестве следствия зарождения новой зоны субдукции (Б); В – горизонтальное сечение на глубине 220 км и положение профиля; по И.Б. Кулакову из работы [Добрецов и др., 2012]

скоростей) в окружающей мантии ниже уровня астеносферы. Расширение области повышенных скоростей от поверхности до глубин около 300 км И.Ю.Кулаковым трактуется как возможное раскалывание плиты и погружение нового слэба под первый (рисунок 4.12), то есть подобно тому, как это представлено в модели О.Г.Сорохтина. Таким образом, вторая модель Н.Л.Добрецова с соавторами допускает залегание эклогитов под гипербазитами, что соответствует имеющимся минералогическим данным (параграф 4.1).

Вероятно, одним из первых, кто прямо связал региональный метаморфизм с субдукцией, был А.Миясиро (1974). Однако, метаморфизм рассмотрен им лишь с позиций минеральных фаций: с одной стороны высоких давлений и низких температур, а с другой, – низкого давления и высоких температур, что А.Миясиро объяснял различием скорости погружения плиты в нагретые глубины Земли.

Изменение морфологии зоны субдукции алмазоносных толщ на глубине представлено на модели Р.Митчелла [Mitchell, 1986, 1991]. Эту модель дополнил С.К.Симаков, рассматривая физико-химические условия алмазообразования [Симаков, 2003] (рисунок 4.13.).

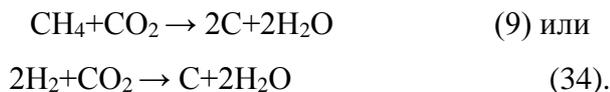


1 – гранатовые гарцбургиты, 2 – литосферные эклогиты, 3 – плюмовые эклогиты, 4 – субдукционные породы, 5 – литосферные гранатовые лерцолиты, 6 – алмазы, 7 – плюмы

Рисунок 4.13. Модель алмазообразования и развития литосферы и астеносферы под древним кратоном и мобильным блоком. За основу взята модель Р. Митчелла (1991) (из работы [Симаков, 2003])

С.К.Симаков предполагает, что в астеносфере, под центральными частями кратонов, из нижней мантии поднимаются расплавы с восстановленными флюидами существенно водородно-углеводородного состава, несущими наиболее древние гарцбургитовые алмазы. Достигая нижней границы литосферы (около 230 км), эти массы, будучи перегретыми по

отношению к вмещающим породам на 300-400°C, взаимодействуют своими флюидами с субдуцированными с окраин кратонов толщами, содержащими карбонаты. Это приводит к разложению части карбонатов с выделением CO₂ и последующим реакциям типа:

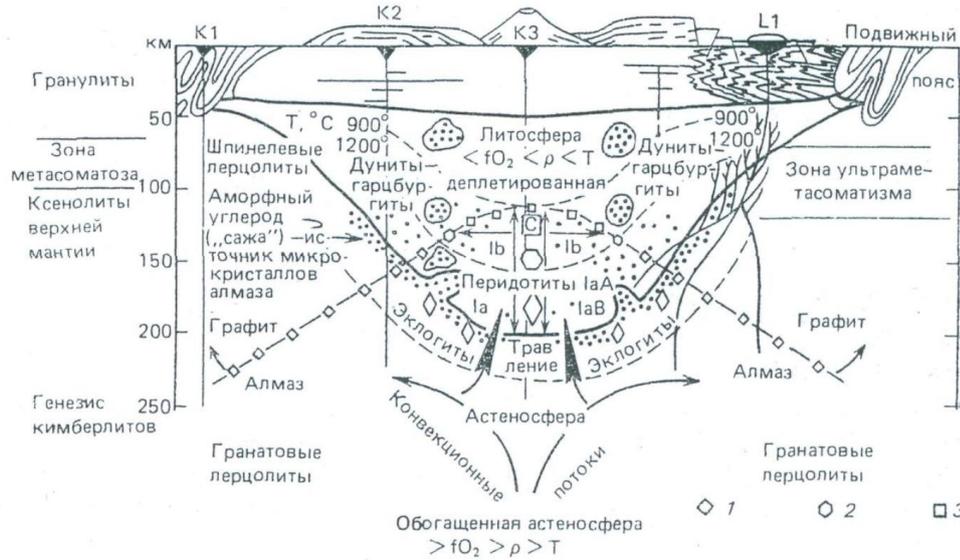


При выделении CO₂ и H₂O температура солидуса перидотита понижается, в результате чего возникают очаги силикатно-карбонатных расплавов, в которых могут образоваться алмазы. Плавление древних гранатовых гарцбургитов может привести к образованию более молодых базальтовых расплавов, после фракционирования которых мог кристаллизоваться эклогит. Близость P-T параметров эклогитов и перидотитов может указывать на то, что они являются кумулатами одной магмы. Совместно с их кристаллизацией могло идти образование более молодых эклогитовых и лерцолитовых алмазов из силикатно-карбонатных расплавов в равновесии с водно-двууглекислым флюидом. С.К.Симаков выделяет два типа эклогитов: первый, менее окисленный, по параметру P-T-f_{o2} близкий к перидотитам, второй, более окисленный, в большей степени обогащен CO₂ и легким коровым углеродом и, кроме того, более высокотемпературный по сравнению с сопутствующими ему перидотитами.

В охарактеризованную модель вписываются наши данные о наличии двух типов эклогитов и об образовании алмаза в результате реакции метана и двуокиси углерода. Однако разделение эклогитов на литосферные и плюмовые, как и природа углеводорода, нам представляются принципиально иными, а именно первоначально коровыми. Дискуссионными являются выводы об образовании алмаза из расплавов. Важным в модели для последующего анализа возможного влияния мантийного диапиризма (плюмообразования) на зональность алмазоносной системы является выполаживание зоны субдукции с глубиной. Модель Р.Митчелла показывает, кроме того, размещение тел щелочных магматических пород в Южно-Африканской кимберлитовой провинции преимущественно по ее периферии, что будет обсуждено на примере конвективной модели Сибирской платформы в конце раздела.

Сходную по морфологии глубинную структуру алмазоносной провинции отражает модель генезиса алмаза, предложенная С.Хаггерти [Haggerty, 1986], которая, однако, не связывается с субдукцией толщ земной коры (рисунок 4.14).

По мнению С.Хаггерти, возникновение эклогитов могло происходить на ранних стадиях развития архейской коры и литосферы, когда выплавленные базальты переходили в результате метаморфизма в эклогиты с последующей их гравитационной отсадкой. Этим объясняется залегание эклогитов под гипербазитами в литосферной мантии. Структурные формы, в которых мог реализоваться механизм гравитационной отсадки эклогитов, не рассматривались.



Кристаллы алмаза: 1 – октаэдры (высокотемпературные), 2 – кубооктаэдры, 3 – кубы (низкотемпературные);

Большие стрелки – проникновение в литосферу расплавов из окисленной астеносферы;

IaA, IaB, Ib – типы алмаза с разной степенью агрегации азота;

K1-3 – выходы кимберлитовых трубок в кратоне;

L1 – лампроиты в мобильном поясе.

Рисунок 4.14. Модель алмазообразования и типичный разрез субкратонной литосферы с подвижными поясами по работе [Haggerty, 1986]

По С.Хаггерти, эклогиты не могли образоваться путем частичного плавления безводного гранатового лерцолита при очень высоких давлениях. Возраст сопутствующих алмазов считается близким к возрасту самих эклогитов. Метаморфический рост алмаза мог продолжаться миллионы лет. Модель включает ряд предпосылок: 1) образование литосферы происходило в раннем архее; 2) наращивание литосферы происходило главным образом за счет вертикальных движений, достигая мощности 150-200 км в центре кратона, с уменьшением к мобильным поясам на периферии; 3) миграция газов из астеносферы к подошве литосферы приводила к образованию зародышей алмаза с изменением снизу вверх их морфологии от высокотемпературных октаэдров к промежуточным кубооктаэдрам и низкотемпературным кубам при реакции $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$. Часть источника углерода связывается с реститом при частичном плавлении пород литосферы. Образование алмаза регулировалось фугитивностью кислорода в комплексе летучих (H_2O и CO_2), выделяющегося при плавлении гранатового лерцолита.

Таким образом, модель, предложенная С.Хаггерти, включает, с одной стороны, ряд петрологических и минералогических фактов, не противоречащих нашим данным и субдукционным моделям. Вместе с тем, модель С.Хаггерти предлагает по сути дела двустороннюю симметричную зональность геологической структуры минерагенической провинции, обрамленную подвижными поясами. Аналогичная двусторонняя зональность

выявлена нами для алмазоносной провинции Сибири, исходя из других предпосылок. В связи с тем, что в современных моделях алмазоносных провинций подвижные пояса параллелизуются с погружением толщ в зоны субдукции, геологическая структура модели С.Хаггерти может быть переинтерпретирована для иного процесса, а именно субдукции, отвечающей краевым эффектами мантийной ячеистой конвекции [Барышев, 2004, 2006]. Такая модель, включающая все наши данные, рассмотрена в конце настоящей главы.

Модель развития минерагенической провинции и алмазоносного кимберлитового магматизма, сочетающая субдукцию, обусловленную движением литосферных плит, и плюмообразование, представлена в серии работ О.М.Розена и его соавторов [Розен и др., 2005; Розен и др., 2010] (рисунки 4.15, 4.16).

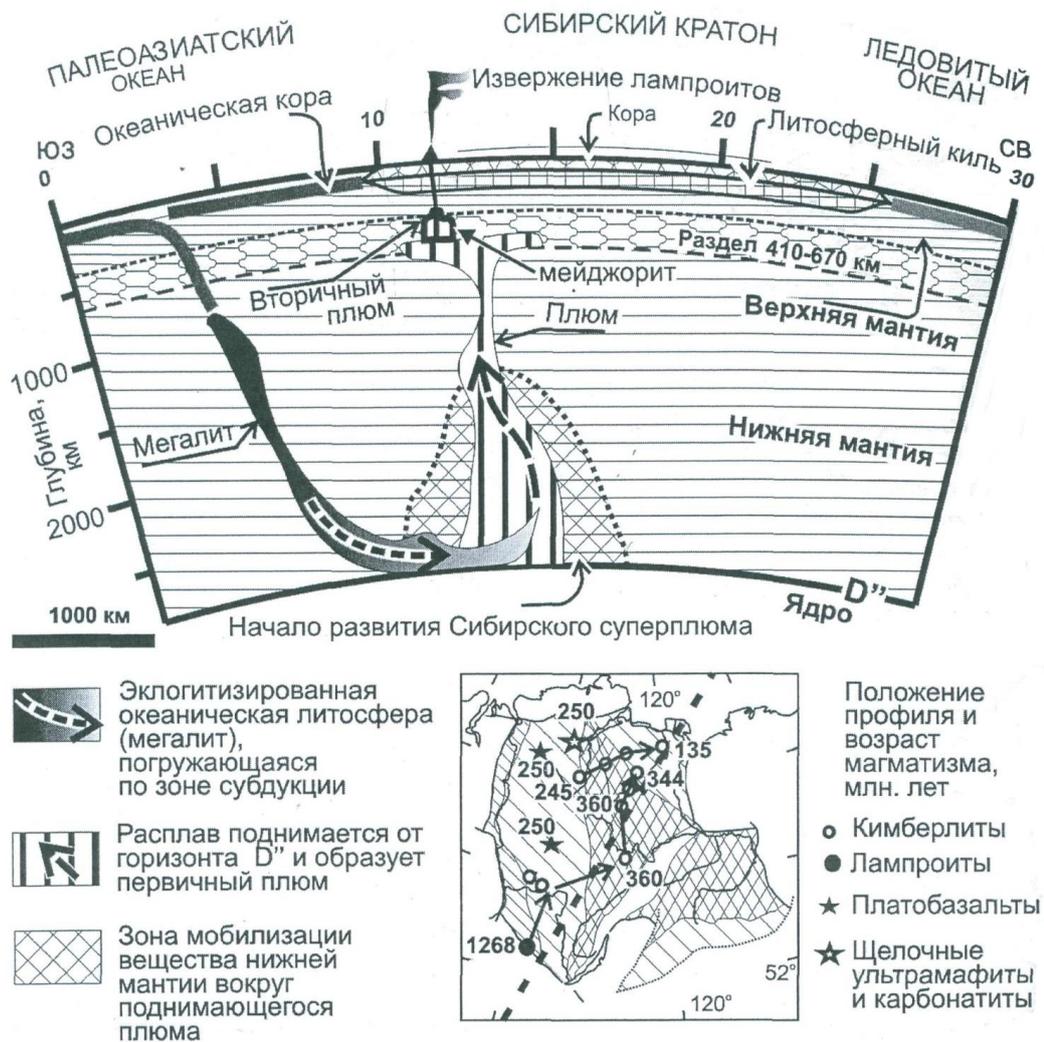


Рисунок 4.15. Диаграмма формирования первого кимберлитового плюма (лампроиты Ингаши, 1268 млн. лет) вследствие субдукции океанической литосферы из Палеоазиатского океана под Сибирский кратон по работе [Розен и др., 2010]

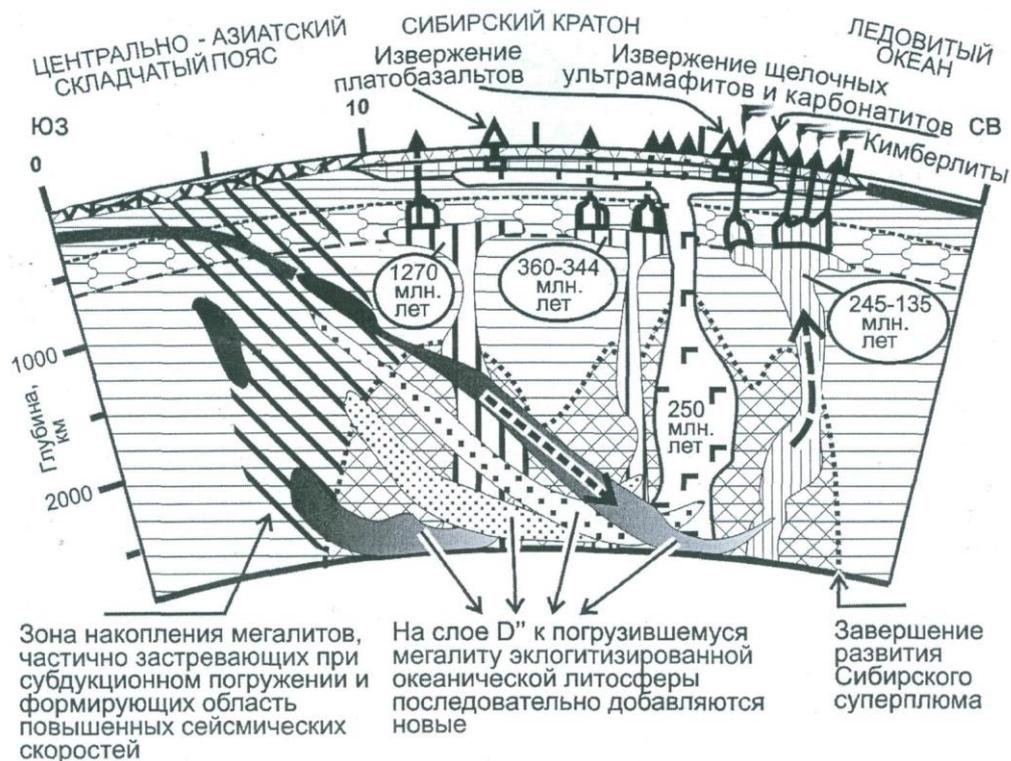


Рисунок 4.16. Диаграмма формирования Сибирского суперплюма в течение 4-х эпизодов субдукции океанической литосферы, вызывавших извержение кимберлитов, платобазальтов и щелочных ультрамафитов с карбонатитами в течение – 1000 млн. лет по работе [Розен и др., 2010]

Фундамент Сибирской платформы представляется как результат аккреции фрагментов архейских террейнов. Возраст террейнов относится к 3.5, 3.3, 3.0, 2.5 млрд. лет. Возраст алмаза определяется по изотопной датировке пород, образующихся при поступлении магм в земную кору террейнов из мантийного источника 3.5, 3.1 млрд. лет. Последнее событие в истории кратона (гранулитовый метаморфизм, выплавление гранитоидов, мигматитов) происходило 1.8-1.9 млрд. лет. В результате коллизионного надвигания сформировался литосферный киль, уходящий до глубин 260-300 км, и утолщение земной коры мощностью до 58 км. На поверхности это событие, согласно представлениям О.М.Розена, должно было привести к формированию горного сооружения, сопоставимого по масштабам с Эверестом, которое было эродировано к началу рифея (1,65 млрд. лет). Кимберлитовый магматизм считается следствием субдукции и последующей, связанной с ней, плюмовой активности. Этому сложному процессу в модели отводится четыре эпизода: 1268, 360-344, 250 и 245-135 млн. лет назад. Субдукции под кратон на глубины до основания нижней мантии подвергалась литосфера Палеоазиатского и Монголо-Охотского океанов. Субдукция сопровождалась эцлогитизацией океанической литосферы, образовав мегалит в мантии. Мегалит в каждом субдукционном событии продвигался с юго-запада на северо-восток и, достигнув границы с ядром Земли, вызывал

последовательный подъем плюмов. Длительность погружения литосферы в каждом эпизоде оценивается в 100 млн. лет, а подъем плюма до литосферы, по разным оценкам, от 1-5 до 30-100 млн. лет. Сумма мегалитов формировала Сибирский суперплюм. Первым «тугоплавким» слоем на пути плюма вверх предполагается раздел 410-670 км (переходная зона), свидетельством чего считается появление мейджоритового граната в кимберлитах. Вверх от указанного раздела, согласно представлениям О.М. Розена, продвигалась только легкая фракция плюмового вещества с мейджоритом, образуя «вторичный плюм». Он достигал подошвы литосферы (тугоплавкого литосферного кия) и внедрялся в киль уже как быстро движущийся расплав. Последний, при падении давления во время подъема, высвобождал газовую фазу и внедрялся в кору уже как кимберлит» [Розен и др., 2010, стр.425]. Таким образом, зоны субдукции и соответственно магматизм мигрируют во времени, определяя возрастную зональность кимберлитов (рисунок 4.16).

Иначе говоря, предложенная О.М.Розеном модель рассматривает субдукцию как фактор погружения толщ земной коры к границе с ядром Земли, чтобы потом обеспечить плюмообразование и кимберлитовый магматизм, захвативший на своем пути древнейшие алмазы. Субдуцируемые толщи земной коры в качестве источника вещества алмаза не рассматриваются. Односторонняя зональность кимберлитов относится лишь к их возрасту. Модель предусматривает субдукцию под древнюю Сибирскую платформу в палеозое и даже мезозое. По мнению А.Н. Барышева (2004), последнее обстоятельство дискуссионно в связи с тем, что на земном шаре современные зоны субдукции не погружаются под стабильные платформы, а рассматриваемая территория уже вступила в платформенное развитие в докембрии. Другая дискуссионная сторона модели О.М.Розена и его соавторов [Розен и др., 2005] состоит в трактовке природы литосферного кия как результата коллизии и объединения (амальгамации) серии гранулит-гнейсовых и гранит-зеленокаменных террейнов. Иная трактовка соотношения гранулит-гнейсовых и гранит-зеленокаменных блоков дана в серии работ Л.Л.Перчука [Перчук, 2004; Перчук, 2006].

Модель Л.Л.Перчука предусматривает перераспределение пород в докембрийской континентальной коре как результат конвективной геодинамики, удовлетворяет компенсационной организации тектонического течения, подробно изложенной М.А.Гончаровым [Гончаров, 1993]. Вопреки коллизионной модели, по которой общее сжатие сближающихся плит приводит к совместному выжиманию пород вверх и увеличению вертикальной мощности литосферы за счет ее опускания, подъем гранулитов, согласно модели Л.Л.Перчука, компенсируется нисходящими движениями зеленокаменных комплексов. Граница между ними проходит по широнам (shear zone). В обоснование конвективной модели Л.Л.Перчук приводит ряд ее тестов: структурно-геологический, литологический,

геохимический, петрологический, термодинамический (P - T тренды), анализ флюидного режима и другие доводы.

Разработкам Л.Л.Перчука полностью соответствует верхняя часть субдукционной модели как краевого эффекта ячеистой конвекции (адвекции), которая согласуется с нашими выводами по особенностям минералогии и геологии алмаза. Характеристика этой модели применительно к Сибирской минерагенической алмазоносной провинции рассмотрена ниже [Барышев, Хачатрян, 2015]. Она опирается на модель субдукции, которая была впервые предложена и обоснована А.Н.Барышевым на примере геологических структур офиолитовых комплексов Кубы, Урала, теоретических и экспериментальных тектонофизических данных (рисунок 4.17) [Барышев, 2004, 2006].

Субдукция по этой модели не зависит от тектоники плит, является следствием краевого эффекта, сопровождающего развитие крупной (поперечником 1-2 тыс. км) ячеи конвекции (адвекции) в нисходящей ее ветви. Наглядное подобие такой модели конвекции представляет развитие грибообразного облака при атомном взрыве. В центре ячеи происходит подъем масс с последующим их наплывом (обдукцией) вверху в стороны, а в геологической ситуации осуществляется извлечение глубинных масс (т.е. эдукция), которое сопровождается отжиманием и обдукцией верхней части литосферы в стороны. На краю ячеи происходит субдукция (лат. *sub* – под, *ductio* – ведение) окружающих масс под обдуцированные массы. Модель разработана для ансамбля окраинного моря и островодужного (орогенного) комплекса структур. Древняя геодинамика, формирующая фундамент платформы со щитами по краям, соответствует такой ячее [Барышев, 2006; Перчук, 2004, 2006]. При этом субдукция литосферы происходит в виде сжатой опрокинутой синклинали, а не в виде плиты. Именно синклиналь, а не утонение с глубиной погружающегося слэба, как считают Н.Л.Добрецов и А.Г.Кирдяшкин (1994), определяет сужение в разрезе общего контура очагов землетрясений, который аппроксимируется аккреционным клином. По мере приближения к центру ячеи на глубине в сжатой синклинали субдуцированные толщи приобретают сначала пологое (вплоть до лежащего) залегание, а далее могут принять восстающее положение. Если применять терминологию А.Миясиро (1974), то метаморфизм высоких давлений и низких температур естественно относить к нисходящей области зоны субдукции, а высоких температур и низких давлений – к восходящей области.

Геодинамическая модель ячеистой адвекции (конвекции) и сопровождающей ее субдукции, разработанная для фанерозойской геологии, вполне правомерна для ячей, формирующих фундамент древних платформ и соответственно их алмазоносные структуры. Основанием к такому заключению служит то, что главные факторы, определяющие геодинамику (гравитационные и ротационные силы, вязкость и прочность толщ Земли) не

менялись существенно, начиная с архея. Если перидотиты и базиты, превращенные при метаморфизме в эклогиты, принадлежали единой офиолитовой ассоциации, в которой гипербазиты первоначально находились в ее основании, то в синклиналеобразной зоне субдукции эта ассоциация присутствует как в нормальном, так и в перевернутом залегании. Погруженные базитовые слои в ядре субдуцированной синклинали находятся в состоянии метастабильной гравитационной неустойчивости по отношению к расположенным выше гипербазитам (например, гранатовым лерцолитам).

Последующая судьба разных частей субдуцированных толщ различна. Пологая часть может надолго остаться под наплывшими сиалическими массами - щитами и в фундаменте платформ. Структура лежащей синклинали определяет то, что ее ядро слагают базиты (эклогиты), а крылья представлены гипербазитами: под ядром с нормальной последовательностью слоев, присущей офиолитовой ассоциации, а также над ядром с обратной, перевернутой последовательностью. Такая позиция и структура зоны субдукции приводит к ряду следствий не только геологии алмазов, но и других образований, что подтверждает правомерность данной модели.

Модель механизмов извлечения субдуцированных, в том числе алмазоносных толщ, разработана А.Н.Барышевым [Барышев, 2006]. Значительно позже алмазообразования, в геотектонические циклы, не имеющие геодинамической и возрастной связи с субдукцией, в предшествовании кимберлитового вулканизма происходит подъем алмазоносных толщ пониженной плотности. Увеличение неустойчивости, провоцирующей подъем, создается благодаря увеличению вертикальной мощности разуплотненных слоев древних субдуцированных осадочно-вулканогенных толщ при крутом их наклоне в смыкающихся крыльях линейментных флексур. Подъем алмазоносной среды осуществляется в виде фрактальной системы, в которой на крупном волнообразном поднятии вырастает серия мелких, а далее на мелком – серия еще более мелких, в конечном итоге, представляющих кимберлитовые трубки. В отличие от этого алмазоносные апотерригенные метаморфические толщи извлекаются в виде пластин в восходящих зонах адвективных (конвективных) ячеек.

Извлечение алмазоносной среды из глубины, происходит сначала в твердом состоянии, что, очевидно, способствует сохранению алмазов. Длительность подъема этой среды для каждой последовательной ступени оценить трудно, т.к. не определены амплитуды волн (фракталов) разных порядков. Ясно лишь, что относительные (к соответствующей длине волн) амплитуды во фракталах высоких порядков возрастают (для трубок они максимальны). На начальных фазах адвекции время зарождения ячеек уменьшается на два порядка с уменьшением размера на порядок, при условии уменьшения вязкости на три порядка [Барышев, 2004, 2006]. Исходя из этого соотношения, можно очень грубо оценить длительность ранних

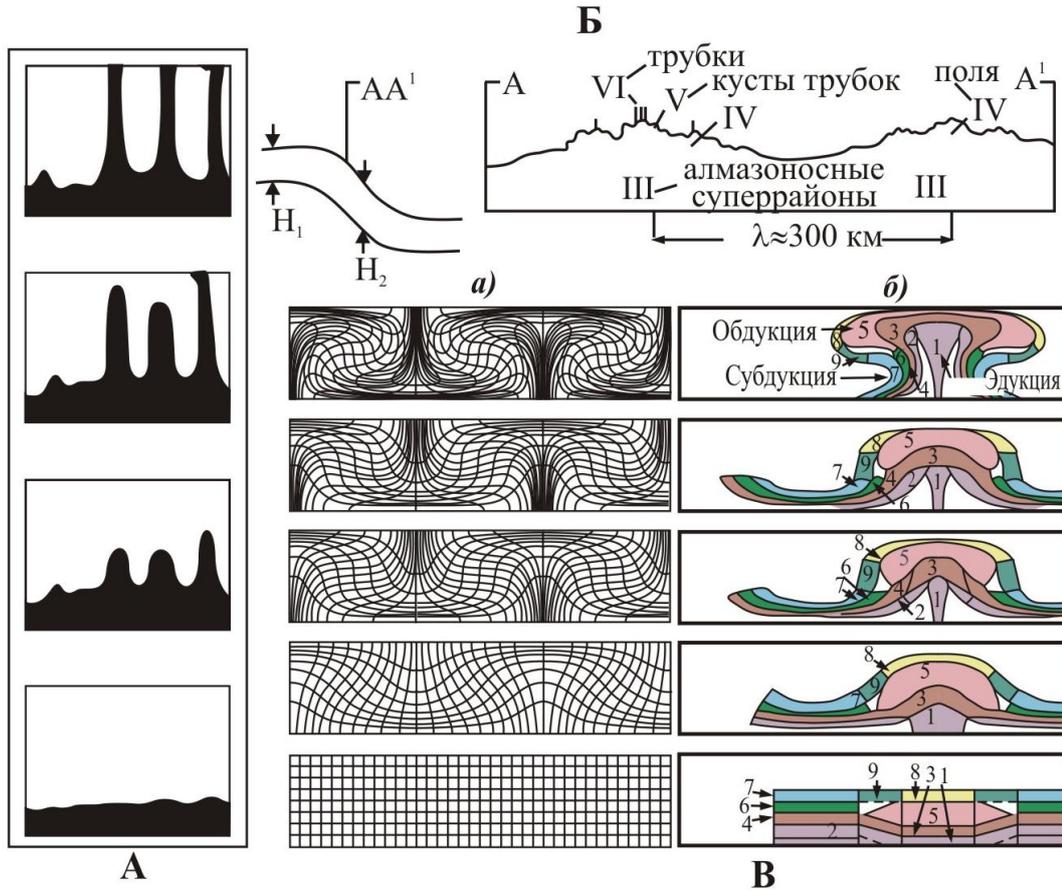
фаз адвекции в системах разного порядка. Если в системе II порядка (при вязкости 10^{20} - 10^{21} пуаз, при размере 1-2 тысячи км), руководствуясь следствием из правила Клиффорда, время принять 10^9 лет, то в других системах оно будет иметь порядки III (200-300 км) - 10^7 , IV (30 км) - 10^5 , V (при вязкости 10^{11} пуаз основание куста с поперечником 2-3 км) - 10^3 , VI (при вязкости 10^8 пуаз, трубка с поперечником сотни метров) - 10^1 лет. Иначе говоря, алмазоносная среда основное время пребывает в твердом состоянии и лишь в течение менее ста тысяч лет начинает отвечать смешанному твердому и флюидному состоянию. Время зарождения и развития трубки не превышает 10 лет. Таким образом, данная модель не ставит перед геодинамикой весьма проблематичную большую скорость извлечения алмазов в магмах с глубин 150-200 км, как это делается в ряде иных моделей. Длительное пребывание алмазоносного протолита в твердой фазе может обеспечивать в фанерозое неоднократные вспышки проявления адвективных систем высоких порядков. Примером тому служат палеозойские и мезозойские кимберлитовые трубки и дайки Далдыно-Оленекской зоны (минерагенического пояса).

Таким образом, геодинамическая модель, сочетающая субдукцию на краю конвективной ячейки и независимый от нее последовательный подъем разномасштабных фракталов предлагает естественные причины доставки фрагментов глубинной алмазоносной среды к земной поверхности. В этом состоит ее принципиальное отличие от иных моделей плейттектонической субдукции.

Субдуцируемая синклинали дает общее представление о генеральном поле напряжений: толщи весьма интенсивно сжимаются поперек осевой поверхности складки, приводя к развитию кристаллизационной сланцеватости (региональному метаморфизму) с чередованием частных областей выжимания и нагнетания. О структурах такого рода мы можем судить по извлеченным из глубины фрагментам субдуцированных толщ (рисунок 4.1). Об этом же свидетельствуют и онтогенические особенности кристаллов алмаза, распределение в них структурных примесей, рассмотренные выше.

4.3.2. Оптимальная геодинамическая модель алмазообразования и ее тестирование

Приведенная характеристика существующих геодинамических моделей алмазообразования позволяет с большим основанием в свете наших разработок присоединиться к модели субдукции, обусловленной ячейистой адвекцией (конвекцией) [Барышев, Хачатрян, 2015]. Рассмотрим такую модель на примере алмазоносной провинции Сибирской платформы, используя некоторые дополнения к ее характеристике, позволяющие наметить возраст алмазообразования (рисунки 4.17 и 4.18). Протестируем модель с позиций фактических данных и выводов предыдущих глав диссертации.



А – тектонофизическая модель адвективной природы кимберлитовых трубок и их периодического размещения с учетом экспериментов [Сычева-Михайлова, 1973];

Б – модель образования алмазоносных адвективных фракталов III-VI-го размерных порядков над смыкающим крылом флексуры в фундаменте платформы и периодического размещения фракталов вдоль простирания линеамента;

H₁, H₂ – вертикальные мощности разуплотненного слоя;

В – модели геодинамики системы, образующей метаморфические толщи литосферы щитов (по краям) и фундамента платформы (в центре):

а) математическая [Гончаров и др., 2005] и

б) геологическая модели конвекции: слои древней литосферы (1-9), нанесены на математическую модель в центре континентального, а по краям – океанического типа: 1,2 – мантийные, 3,4 – габбро-базальтоидные, 5 – гранит-метаморфические, 6 – эффузивных базальтов, 7,8 – осадочные, 9 – карбонатсодержащих фаций шельфа. Слои 4, 6, 7, 9 формируют зеленокаменные толщи, а 3,5 – гранулиты щитов.

Рисунок 4.17. Модель геодинамического развития алмазоносных структур по работе [Барышев, Хачатрян, 2015]

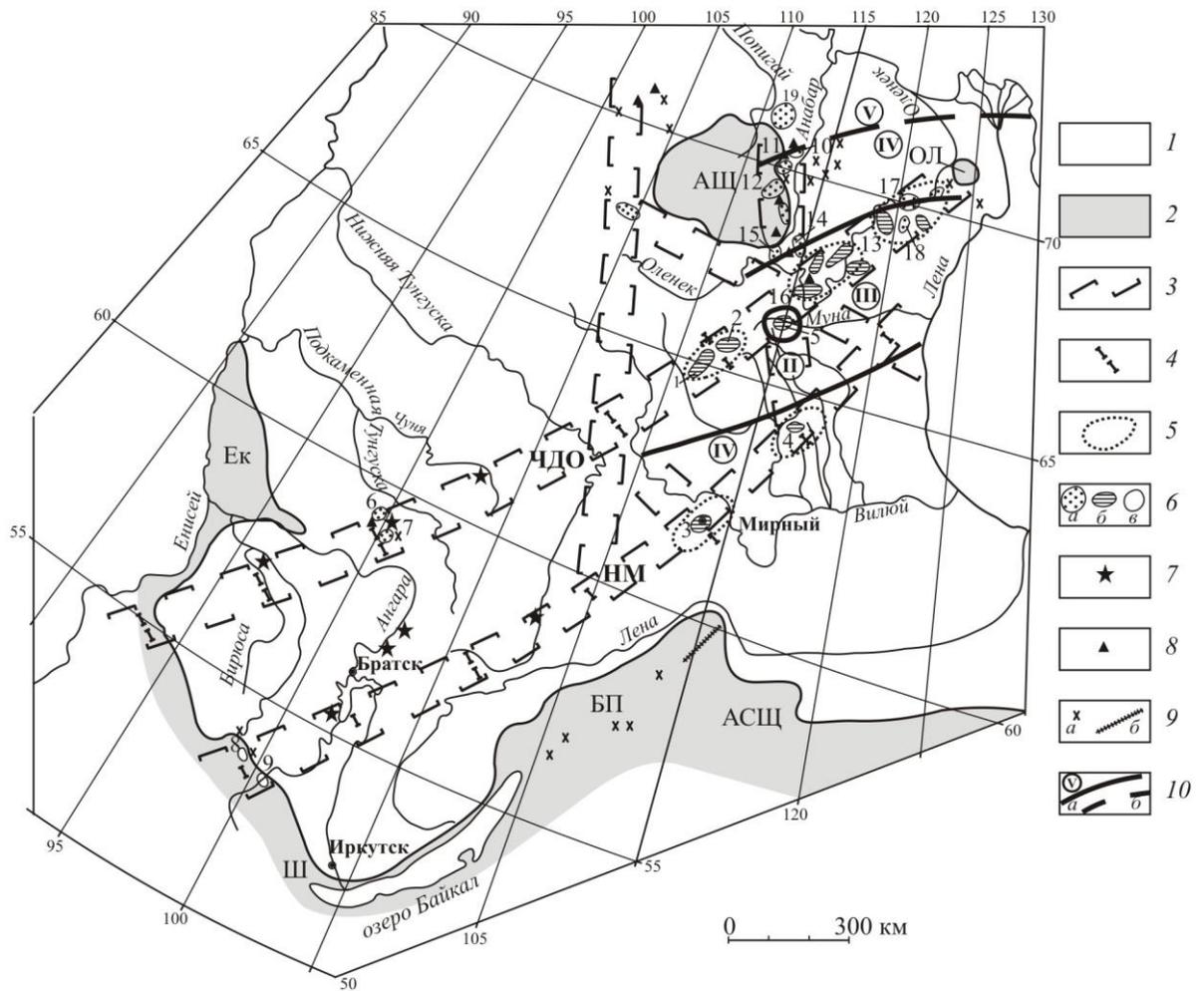


Схема составлена на основе материалов [Барышев, 2006; Хачатрян, 2010, 2013; Фролов и др., 2005] с дополнениями [Барышев, Хачатрян, 2015].

1 – чехол Сибирской платформы;

2 – области и пояса с выходами архей-раннепротерозойских гранулитов и гранит-зеленокаменных блоков (щиты и их фрагменты): АЩ – Анабарский, Ол – Оленекский фрагмент, АСЩ – Алдано-Становой, БП – Байкало-Патомский, Ш – Шарыжалгайский фрагмент, Ек – фрагмент Енисейского кряжа;

3 – контуры линеаментов, определяющих минерагенические зоны (пояса): ЧДО – Чадобецко-Далдыно-Оленекского, НМ – Накынско-Мирнинского;

4 – ожидаемые максимумы положительных фаз волновых короблений литосферы вдоль линеамента, обеспечивающих максимальную возможность адвекции глубинных масс в минерагенических областях (суперрайонах) при длине волны $\lambda \approx 300$ км;

5 – приблизительные контуры суперрайонов;

6 – контуры алмазоносных районов и полей с кимберлитами и родственными породами: а – мезозойского, б – палеозойского, в – допалеозойского возраста: 1 – Алаakit-Мархинского, 2 – Далдынского, 3 – Мирнинского, 4 – Накынского, 5 – Мунского, 6 – Тайчикуно-Нембинского, 7 – Чадобецкого, 8 – Белозиминского, 9 – Окинского; 10 – Орто-Ыаргинского, 11 – Нижне-Куонамского (Старореченского), 12 – Среднекуонамского, 13 – Восточно-Укукитского, 14 – Западно-Укукитского, 15 – Куранахского (Малокуюнапского), 16 – Чомурдахского, 17 – Куойского, 18 – Молодинского, 19 – Попигайского;

7 – присутствие алмазов в аллювии;

8 – тела карбонатитов;

9 – а) массивы щелочного и щелочно-ультраосновного состава, б) пояс даек лампрофиров С2-3;

10 – условные границы зон, в которых главные популяции алмаза из тел кимберлитов (а) и из россыпей (б) характеризуются наиболее высокими (II), промежуточными (III, IV) и относительно низкими (V) температурами образования.

Рисунок 4.18. Структура алмазоносной провинции Восточной Сибири

Факторы тестирования модели следующие:

1. Модель удовлетворяет фактам *связи источника алмазов с субдуцированными толщами земной коры и экзогенной (в частности биогенной) природы углерода, водорода, азота.*

2. Ячеистой адвекции отвечает представление о развитии субдукции с разных сторон под единую ячею и соответственно *установленная нами двусторонняя (с элементами концентричности) латеральная зональность популяций алмазов.*

3. Субдукции в виде опрокинутой сжатой синклинали, а не в виде плоского слэба, удовлетворяют, с одной стороны, *наличие двух типов алмазоносных эклогитов, а с другой, - залегание по крайней мере части эклогитов (с экзогенными источниками алмаза) под гипербазитами.*

4. В дополнение к пунктам 2 и 3 в качестве теста следует добавить некоторые общие особенности минерагенической зональности провинции, так и частные геологические структуры, подтверждающие сделанные выводы. Для Сибирской платформы, как и для юга Африки по данным Р.Митчелла, характерно *размещение карбонатитов и щелочных, в частности фосфорносных интрузивных пород, ближе к периферии платформы относительно кимберлитов.* Такая закономерность не случайна.

В модели тектоники литосферных плит субдукции подвергаются только океанические толщи, отделенные от шельфа глубоководным желобом. В отличие от этого в рассматриваемой модели на краю адвективной ячеи глубоководные толщи океанической литосферы (с офиолитовой ассоциацией) субдуцируются совместно с мелководными шельфовыми фациями, причем с приобретением перевернутого залегания, по меньшей мере, части их. Изменение позиции и ориентировки шельфовых фаций в разрезе зоны субдукции видно на модели (рисунок 4.17, В). Шельфовые толщи обычно обогащены карбонатами, содержат фосфаты. В перевернутом залегании в зонах субдукции, будучи погруженными в плотную мантийную среду или находясь под гранулитами, они приобретают гравитационную неустойчивость, провоцируя адвекцию, выражающуюся в форме всплывающих трубок. Такая геологическая структура позволяет дать ответ на вопрос, поставленный В.И.Смирновым [Смирнов, 1982], о неясности причин, определяющих наблюдаемые два типа латеральной зональности трубчатых тел карбонатитов и сопутствующих пород: в одних случаях, с более основными породами в центре тела, а в других, - по периферии. Очевидно, что тела, образованные при адвекции расслоенной толщи при нормальном ее залегании, с более основными породами в основании, приведут к первому случаю зональности, а перевернутые – ко второму.

Погруженные толщи шельфовых фаций, обогащенные карбонатами и фосфоритами, могут служить протолитом для карбонатитов и фосфорносных щелочных интрузивных

пород. Среди субдуцированных толщ при весьма длительном их метаморфизме образуются алмазы. Метаморфизованные толщи служат протолитом для значительно более поздних кимберлитов. Опубликованные данные по включениям в алмазах района Жуины (Бразилия) [Kaminsky et al., 2013] указывают на то, что *состав алмазоносной среды* (это и карбонаты, и фосфаты, и фториды) носит геохимические черты *близкие к чертам толщ шельфовых фаций*.

На фториды особо обращаем внимание. Для осадочных формаций шельфа и континентального склона на границе с платформами характерен флюорит в сингенетических полиметаллических проявлениях и месторождениях. Такая закономерность имеет место в фанерозойских образованиях Урала, Средиземноморья и других территорий. Она проявляется и в магматических формациях. Согласно исследованиям И.Н.Бушлякова [Бушляков, 1989; Главные рудные геолого-геохимические..., 1990], фторная специализация характерна для внутрикоровых постколлизийных S-гранитов, в отличие от хлорной специализации I-гранитов, ассоциирующих с надсубдукционными габброидами активных окраин. Иначе говоря, фториды, как и фосфаты во включениях алмаза, более всего гармонируют с геохимическими чертами шельфовых фаций палеобассейнов, а не свидетельствуют о глубоком мантийном источнике.

5. *В латеральной зональности провинции сочетание наиболее высокотемпературной области, фиксированной глубинными алмазами, с областью наибольшей мощности осадочных толщ, обладающих пониженной плотностью в общем разрезе литосферы, отвечает адвективной ячее.* То есть сочетание максимальных температур на глубине с областью проседания земной коры может отражать подъем глубинных масс большой плотности, сопровождаемый просадкой литосферы за счет оттока промежуточных масс. Это соответствует модели мантийного диапиризма, или «плюмообразования», т.е. восходящему потоку в центральной части конвективной (адвективной) ячеи.

6. *Соотношение возраста метаморфических толщ фундамента платформы и возраста алмазов.* Как следует из модели развития ячеистой адвекции, субдуцирование окружающих толщ под ячею, сопровождается компенсационным извлечением из глубины нагретых масс, которые стремятся обдуцировать на погружающиеся массы. Первые соответствуют зеленосланцевым («зеленокаменным»), а вторые гранулит-гнейсовым блокам вблизи щитов [Перчук, 2004, 2006]. В фанерозойской геологии такие подвижные пояса рассматриваются в качестве фундамента ранних орогенов, или краевых поясов. Завершение их формирования фиксируется резкими региональными стратиграфическими и структурными несогласиями. Таким образом, по несогласиям и времени гранулитового метаморфизма можно с известной долей вероятности судить о возрасте древней субдукции, а отсюда и о времени начала роста кристаллов алмаза.

В этом аспекте важно провести сопоставление зональности популяций алмаза, позиции и направления структур, контролирующих размещение кимберлитовых полей и кустов, со структурами, фиксированными зеленосланцевым и сопутствующим гранулитовым метаморфизмом.

На Сибирской платформе могут быть намечены линеаменты не менее чем двух направлений: север-северо-западного (близмеридионального) и северо-восточного (рисунок 4.18). Из линеаментов близмеридионального направления наиболее ярко выражен тот, который протягивается с юга от Накынского кимберлитового поля к Попигаю на севере. Линеамент контролирует размещение как палеозойских, так и мезозойских кимберлитовых трубок. Структуры этого направления наиболее ярко проявлены в архейских толщах Анабарского и Алданского щитов. При этом они не характерны для средне- и позднепротерозойских толщ, залегающих несогласно на архейских толщах Анабарского щита и Станового, примыкающего с юга к Алданскому щиту. Не соответствует это направление и направлению зональности популяций алмазов на Сибирской платформе. Вместе с тем нельзя полностью отрицать возможность образования некоторой части алмазов в архее, как это считает О.М.Розен [Розен и др., 2005].

Выявленной нами двусторонней (с элементами концентричности) зональности популяций алмазов на Сибирской платформе соответствует концентрическое окружение платформы гранулитовыми поясами. Согласно работам ряда исследователей, обобщенных В.Е.Хаиным [Хаин, 2001], гранулит-гнейсовые пояса конца раннего протерозоя, сопровождаемые гранитоидами с возрастом 1,8-2,0 млрд. лет присутствуют в Становом мегаблоке Алдано-Станового щита, в Хапчанском блоке Анабарского щита, где гранитоиды (1,9-1,85 млрд. лет) образуют серию массивов вдоль линии северо-восточного направления. К востоку от Анабарского щита расположен Оленекский блок, в котором архейские и нижнепротерозойские толщи надстроены раннепротерозойской вулканоплутонической ассоциацией (Экитский вулканоплутонический пояс). По данным работы [Розен и др., 2005], амфиболит в ксенолите из кимберлитовой трубки Новинка Мунского поля имеет возраст 1,88 млрд лет. Близкий возраст имеют другие породы Далдынского района: эндербит 1,9, двупироксеновый плагиоклазовый мафитовый гранулит 1,8 млрд. лет (Sm-Nd метод).

В юго-восточном обрамлении Сибирской платформы расположен Ачитканский вулканоплутонический пояс с видимой протяженностью 800 км и шириной 100 км. Его основание представлено раннепротерозойскими гранитами, на которых залегают конгломераты и песчаники, вулканы разного состава с повышенной щелочностью. Возраст пород пояса 1,9-1,7 млрд лет.

Юго-западным обрамлением Сибирской платформы служит Присяянская полоса. В ее Иркутском (Шарыжалгайском) блоке гранитоиды Саянского и Таракского комплексов имеют возраст 2,0-1,8 млрд. лет. В этом же блоке древние цирконы с архейским возрастом в центральных зонах кристаллов имеют внешние каймы с осцилляторной зональностью, образованной в результате палеопротерозойского (1,85 млрд. лет) гранулитового метаморфизма и частичного плавления (Туркина и др., 2011).

Крупным фрагментом Присяянской полосы является Бирюсинский блок, сложенный архейскими гнейсами амфиболитовой и гранулитовой фации, глиноземистыми сланцами, мраморами и амфиболитами. Архейский комплекс в северо-восточном обрамлении этого блока несогласно перекрыт нижнепротерозойской обломочной толщей, метаморфизованной в зеленосланцевой либо низкотемпературной амфиболитовой фации. Возраст прорывающих их гранитоидов 1,9 млрд. лет. В отношении восточного допалеозойского обрамления Сибирской платформы нет определенных данных, так как оно скрыто под пермскими и мезозойскими толщами.

В целом, по заключениям О.М.Розена, В.Е.Хаина, кратонизация Сибирской платформы завершилась во второй половине раннего протерозоя, в основном к 1,9-1,8 млрд. лет [Хаин, 2001]. *Окаймление фундамента платформы поясами метаморфизма именно этого возраста наиболее сходно в плане с картиной горизонтальной зональности популяций алмаза с разной степенью агрегации азота и соответственно температуры образования алмазов* [Хачатрян, 2013]. Все вместе взятое позволяет считать *наиболее обоснованным временем образования алмазов Сибирской платформы промежуток времени между 1,8-2,0 млрд. лет. Данный возраст удовлетворяет и правилу Клиффорда, и принятым нами расчетам времени агрегации азота в алмазах по В.Р.Тейлору (от 1 до 3 млрд. лет)* [Хачатрян, 2010, 2013].

Итак, комплекс существующих критериев тестирования геодинамических моделей алмазоносных провинций дополнительно может быть пополнен новыми минералого-геохимическими критериями.

Пространственная зональность в распределении алмазных популяций даёт материал для обоснования геологической модели алмазообразования в фундаменте древних платформ. Эта зональность характеризует увеличение глубины структурной зоны, в которой происходило образование алмазов, от периферии к центральным частям платформы и детализирует ранее установленную общую минерагеническую зональность платформ: от кимберлитов в центре к карбонатитам и щелочным интрузивам с присущей им металлогенией по периферии [Фролов и др., 2005]. Иначе говоря, общую зональность платформ можно детализировать, выделяя зоны типов алмазных месторождений, характеризуемых типами популяций, отличающимися температурами и глубиной алмазообразования, содержанием примесей в алмазах. Такая

типизация месторождений в настоящее время не проведена. Однако она может быть разработана по аналогии с существующими типизациями золоторудных месторождений по глубине их образования (близповерхностные, средних глубин и т.д.), с типизациями месторождений цветных металлов по соотношению меди, свинца, цинка в колчеданном семействе месторождений, меди, молибдена, золота в месторождениях порфирового семейства. В связи с этим региональный фактор, характеризующий алмазные месторождения, может войти в их формационную характеристику и условия размещения.

Таким образом, зональное размещение популяций алмаза, характеризующихся разными температурами и глубиной формирования в мантии под Сибирской платформой, следует в дальнейшем учитывать при ее минерагеническом районировании.

5. Использование распределения структурных примесей в алмазах в качестве критерия при прогнозе и поисках коренных месторождений

5.1. Примеси и дефекты в структуре алмаза как его типоморфные признаки, используемые при прогнозе и поисках коренных месторождений

Особенности состава алмаза и его спутников являются важнейшими типоморфными характеристиками этих минералов.

Типоморфизм минералов-спутников алмаза – магнезиальных граната, оливина, пикроильменита, хромшпинелида и других на протяжении нескольких десятилетий с успехом применяется для прогнозирования и поисков коренных месторождений кимберлитового и лампроитового типов [Харькив, Зинчук, Крючков, 1995; Подчасов, Минорин, Богатых и др., 2004]. В последние десятилетия открыты лампроитовые и кимберлитовые трубки с очень низким содержанием минералов-спутников алмаза (например, трубка Аргайл, кимберлиты Архангельской области и др.), при поисках которых важная роль принадлежит самому алмазу. Кроме того, прогнозирование коренных месторождений по алмазу, который наиболее устойчив в экзогенных условиях по сравнению с его минералами-спутниками, приобретает большое значение на закрытых территориях, где кимберлитовые трубки перекрыты терригенными отложениями или траппами.

По сравнению с другими индикаторными минералами, типоморфные особенности алмаза и вопросы их применения для решения поисково-прогнозных задач, изучены в меньшей степени. В ряду типоморфных характеристик алмаза первостепенную роль играют признаки, непосредственно отражающие условия кристаллизации и природу источника углерода алмазного вещества. К ним, прежде всего, относятся концентрации структурных примесей азота и водорода в кристалле. Особенности распределения структурных дефектов в кристалле служат важнейшими идентификационными признаками алмаза, что находит применение в поисковой минералогии. Метод прогнозирования и поисков коренных месторождений непосредственно по самим алмазам успешно применялся уже на первом этапе изучения Якутской кимберлитовой провинции. Еще в начале 50-ых годов прошлого века изучение кристалломорфологических особенностей алмазов из аллювиальных отложений рек Нижняя Тунгуска, Марха и Вилюй позволили Н.А.Бобкову и М.А.Гневушеву сделать вывод о множественности первоисточников алмаза на территории Сибирской платформы [Бобриевич, Бондаренко, Гневушев и др., 1959]. В дальнейшем изучение кристалломорфологических особенностей алмазов было продолжено З.В.Бартошинским, Ю.Л. Орловым, В.И.Коптилем и другими исследователями. Наряду с такими характеристиками как форма, строение поверхности кристаллов, часто отражающими лишь заключительный этап

их формирования, большое внимание уделялось данным о содержании структурных дефектов, непосредственно связанными с условиями кристаллизации алмазов.

Исследования в этом направлении начались в середине 60-ых годов XX века. Первоначально из всех известных структурных дефектов в алмазе в качестве основного типоморфного признака рассматривался лишь азот в А-форме. Е.В.Соболев и С.В.Ленская [Соболев, Ленская, 1965] на примере трубки Мир показали, что для характеристики алмазов месторождения необходимо использовать представительные выборки кристаллов с последующей статистической обработкой аналитических данных. В качестве дополнительных типоморфных признаков алмаза для повышения достоверности прогнозной оценки нами впервые было предложено использовать водородные центры, а также весь комплекс оптически-активных центров, проявляющихся в ИК-спектрах алмаза [Каминский, Бартошинский, Блинова и др., 1988, 1990; Каминский, Блинова, Гуркина и др., 1985]. Такой подход позволил выявить типоморфные особенности алмазов различных провинций, районов и отдельных месторождений по распределению в кристаллах оптически-активных центров.

5.1.1. Содержание водородных центров – типоморфный признак кристаллов алмаза кимберлитов и лампроитов

Систематическое исследование оптически активных центров в природных алмазах началось с работ Е.В.Соболева и его соавторов, в которых были предложены модели основных азотных и водородных центров, методы расчета их концентраций по ИК-и УФ-спектрам, а также способ сравнения кристаллов алмаза из различных источников по параметрам распределения в кристаллах азота в А-форме. На основе массовых исследований алмазов Якутии, Ю.М.Биленко (1983) было установлено, что кристаллы из месторождений разных районов кимберлитовой провинции различаются по распределению в них азота в А-форме. При этом алмазы Мало-Ботуобинского района относительно обогащены А-центрами по сравнению с алмазами Далдыно-Алакитского района. Вместе с тем в том же Далдыно-Алакитском районе алмазы некоторых трубок мало отличаются друг от друга по распределению азота в форме А.

Для достоверной идентификации алмазов из различных объектов нами предложено использовать наряду с азотными центрами [Соболев, Аксенов, Блинова, Медведева, Авторское свидетельство СССР № 1419348 от 22.10.1986; Лапушков, Каминский, Красников, Блинова, Авторское свидетельство СССР № 1264736 от 15.06.1986] концентрацию структурной примеси водорода в кристаллах [Блинова, Каминский, Соболев, Авторское свидетельство СССР № 1254890 от 01.05.1984].

В середине 80-х годов диссертантом проводились исследования алмазов из трубок Золотицкого поля Архангельской области. В ИК-спектрах большинства кристаллов из архангельских трубок, в отличие от кристаллов из трубок Центральной Якутии, были выявлены четкие интенсивные линии около 3107 см^{-1} , относящиеся к водородным центрам. В тот же период в алмазах из метаморфических пород месторождения Кумды-Коль (Казахстан) автором настоящей диссертации обнаружены кристаллы с экстремально высокими концентрациями водородных центров [Блинова, 1987, 1989]. На первом этапе был изучен типоморфизм алмаза из кимберлитовых трубок по распределению водородных центров в кристаллах. Были выполнены массовые исследования распределения водородных центров в представительных выборках кристаллов алмаза (от 30 до 200 образцов каждая) из 15 трубок Мирнинского, Далдынского, Алакит-Мархинского кимберлитовых полей Якутии и Золотицкого поля Архангельской области. Совместно с Е.В. Соболевым и Ф.В.Каминским диссертантом было проведено сопоставление спектральных характеристик алмаза из разных трубок Якутии и Архангельской области, установлено различие алмазов многих месторождений по распределению водородных центров в кристаллах. Это позволило рассматривать структурную примесь водорода в качестве типоморфного признака алмаза и предложить использование его при прогнозировании и поисках месторождений алмаза, на что было получено авторское свидетельство Способ поисков коренных месторождений алмазов. [Блинова, Каминский, Соболев, Авторское свидетельство СССР № 1254890 от 01.05.1984].

Как отмечалось выше, оптимальным для идентификации алмазов из различных источников является использование всего комплекса оптически активных центров, проявляющихся в ИК-спектре алмаза. При этом в ряде случаев использование водородных центров - едва ли не единственная возможность идентифицировать алмазы с помощью метода ИК-спектроскопии.

Примером этому служат данные изучения «безазотных» алмазов из трубок кластера Пандрэа (Pandrea) района Жуина, Бразилия [Kaminsky, Khachatryan, 2004; Kaminsky, Khachatryan, Araujo, Griffin, 2009]. С применением метода Фурье-ИК-спектрометрии исследованы 482 кристалла алмаза из трубок Пандрэа -1, Пандрэа -3, Пандрэа -6, Пандрэа -7. Среди изученных кристаллов преобладают додекаэдровиды (26-48%), в подчиненном количестве присутствуют комбинационные формы ряда октаэдр-додекаэдровид (6-27%), а также октаэдры (8-14%). Во всех проанализированных выборках алмаза значительную долю (25-51%) составляют осколки кристаллов и индивиды неопределенной формы. Морфологический спектр исследованных кристаллов несколько иной, чем для алмазов из ранее изученных нами россыпей (4-5% октаэдров) этого же района [Kaminsky e.a., 2001; Nauman e.a., 2003]. По данным ИК-спектроскопии, в трубках кластера Pandrea доля «безазотных» индивидов ($N_A < 20\text{ at.ppm}$, $N_B < 20\text{ at.ppm}$) составляет от 25 до 55 %. (рисунок 5.1). В ИК-спектрах остальных образцов наиболее

часто проявляется линия около 1175 см^{-1} , соответствующая азотным В-центрам, причем концентрация азота в В-форме варьирует от 21 до 305 ат. ppm . Преобладающие в большинстве трубок кристаллы типа IaB составляют от 45 до 65 % в каждой выборке (рисунок 5.1).

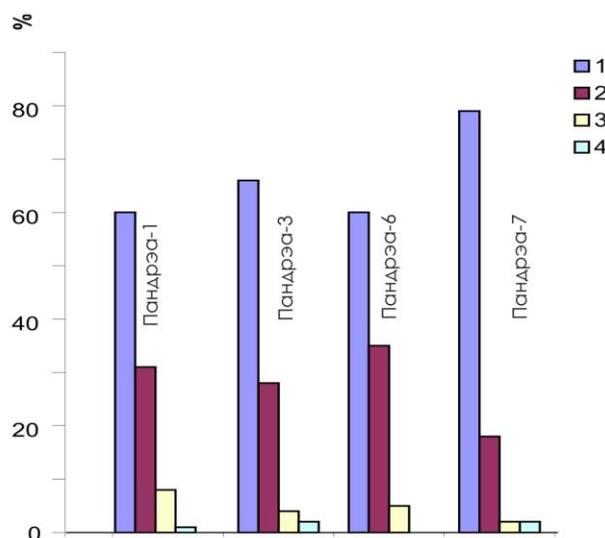


Рисунок 5.1. Распространенность спектральных типов Ia (1), IaB (2), IaAB (3), IaA (4) в выборках алмаза из трубок кластера Пандрэа района Жуина, Бразилия

Для единичных кристаллов зафиксирован спектральный максимум поглощения около 1282 см^{-1} , связанный со структурной примесью азота в А-форме, а также узкая линия в области $1360\text{-}1375\text{ см}^{-1}$, обусловленная плейтлетс. В большинстве изученных трубок кристаллы спектральных типов IaAB и IaA присутствуют в подчиненных количествах, а их доля в сумме, как правило, не превышает 10%. В отличие от структурной примеси азота, которая обнаружена менее, чем в половине всех проанализированных кристаллов, водородные центры выявлены в подавляющем большинстве образцов: $\geq 89\%$ в трубке Пандрэа-1 и $\geq 80\%$ в трубках Пандрэа-6 и 7. Доля «не содержащих» водорода кристаллов алмаза в трубках кластера Пандрэа не превышает 20%.

В связи с тем, что все изученные кристаллы отличаются пониженным содержанием структурного азота, часто находящимся за пределами спектральной чувствительности метода ИК-спектроскопии, большое значение имеет сопоставление кристаллов из различных объектов по распределению в них водородных центров. Рисунок 5.2 демонстрирует кривые распределения (гистограммы) кристаллов изученных трубок по содержанию в них водородных центров ($L_n H$).

Из этого рисунка видно, что алмазы изученных трубок кластера Пандрэа различаются по содержанию водородных центров:

1- трубка Пандрэа -1 с максимальным модальным значением содержания водорода (главная мода $L_n H - 0,2$)

2- трубка Пандрэа -6 с минимальным модальным значением содержания водорода (главная мода $\ln H - 2,2$)

3- трубки Пандрэа 3 и 7 с промежуточными модальными значениями содержания водорода (главная мода $\ln H - 1,2$) отличаются друг от друга распределением водородных центров в кристаллах – одномодальным для Pandrea- 3 и двумодальным для Pandrea- 7.

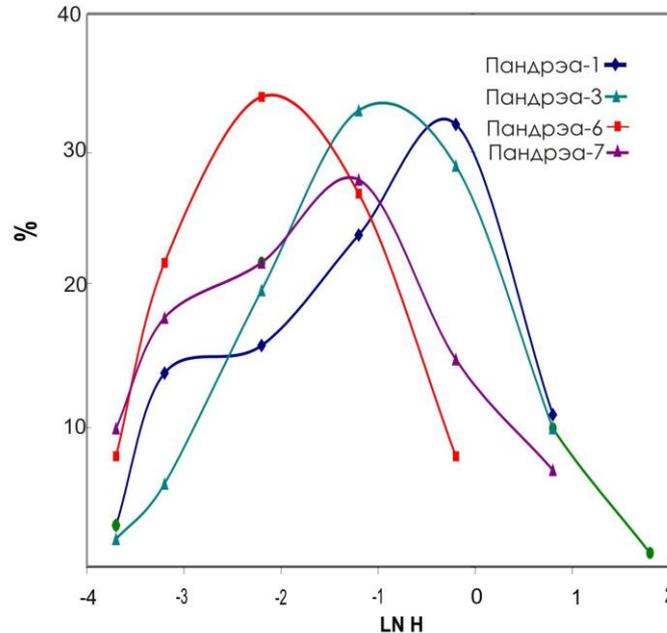
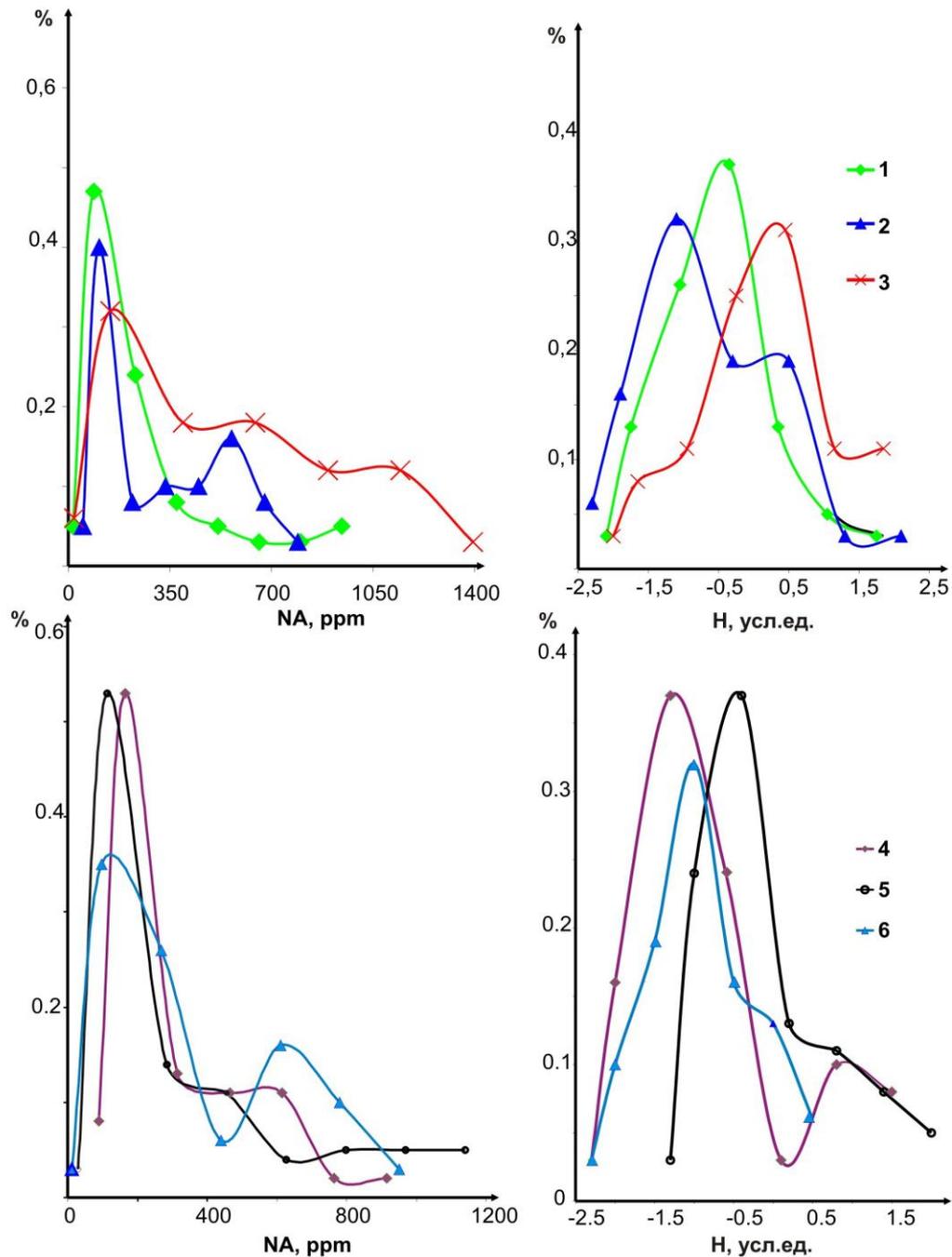


Рисунок 5.2. Распределение водородных центров ($\ln H$) в кристаллах алмаза из трубок кластера Пандрэа района Жуина, Бразилия

Другим наглядным примером, когда при сравнении выборок алмаза невозможно обойтись без водородных центров, служат кристаллы из трубок Далдыно-Алакитского района Якутии. Почти все они сходны между собой по распределению азота в А-форме (рисунок 5.3). Нами были изучены представительные выборки кристаллов алмаза (по 30-40 шт. каждая из коллекции ЦНИГРИ) из трубок Удачная, Зарница, Прогнозная Далдынского поля, а также Комсомольская, Краснопресненская и Сытыканская Алакит-Мархинского поля. Проанализированные кристаллы представлены преимущественно прозрачными бесцветными индивидами октаэдрической, ромбододекаэдрической и переходной от октаэдра к ромбододекаэдру формы размером $-4+2$ мм.

Для каждой трубки построены кривые распределения (гистограммы) алмазов по содержанию в них азота в форме А и водорода, представленные на рисунке 5.3. Из этого рисунка видно, что модальные значения концентраций структурного азота в алмазах из трубок Далдынского и Алакит-Мархинского полей достаточно близки между собой, тогда как водородные максимумы довольно контрастно меняются от трубки к трубке. Например, в Далдынском поле, по водороду резко различаются алмазы трубок Удачная и Зарница (рисунок 5.3), а в Алакит-Мархинском - Комсомольская и Краснопресненская.

Таким образом, установлено, что водородные центры являются важным самостоятельным типоморфным признаком алмаза, который может быть использован при решении поисково-прогнозных задач.



1 – Прогнозная (n=38), 2 – Удачная (n=38), 3 – Зарница (n=34),
4 – Комсомольская (n=38), 5 – Краснопресненская (n=41), 6 – Сытыканская (n=31).

Рисунок 5.3. Кривые распределения кристаллов алмаза из трубок Далдынского (1-3) и Алаakit-Мархинского (4-6) кимберлитовых полей Якутии по содержанию в них азота в А-форме (NA, ppm) и водорода (H, усл. ед.)

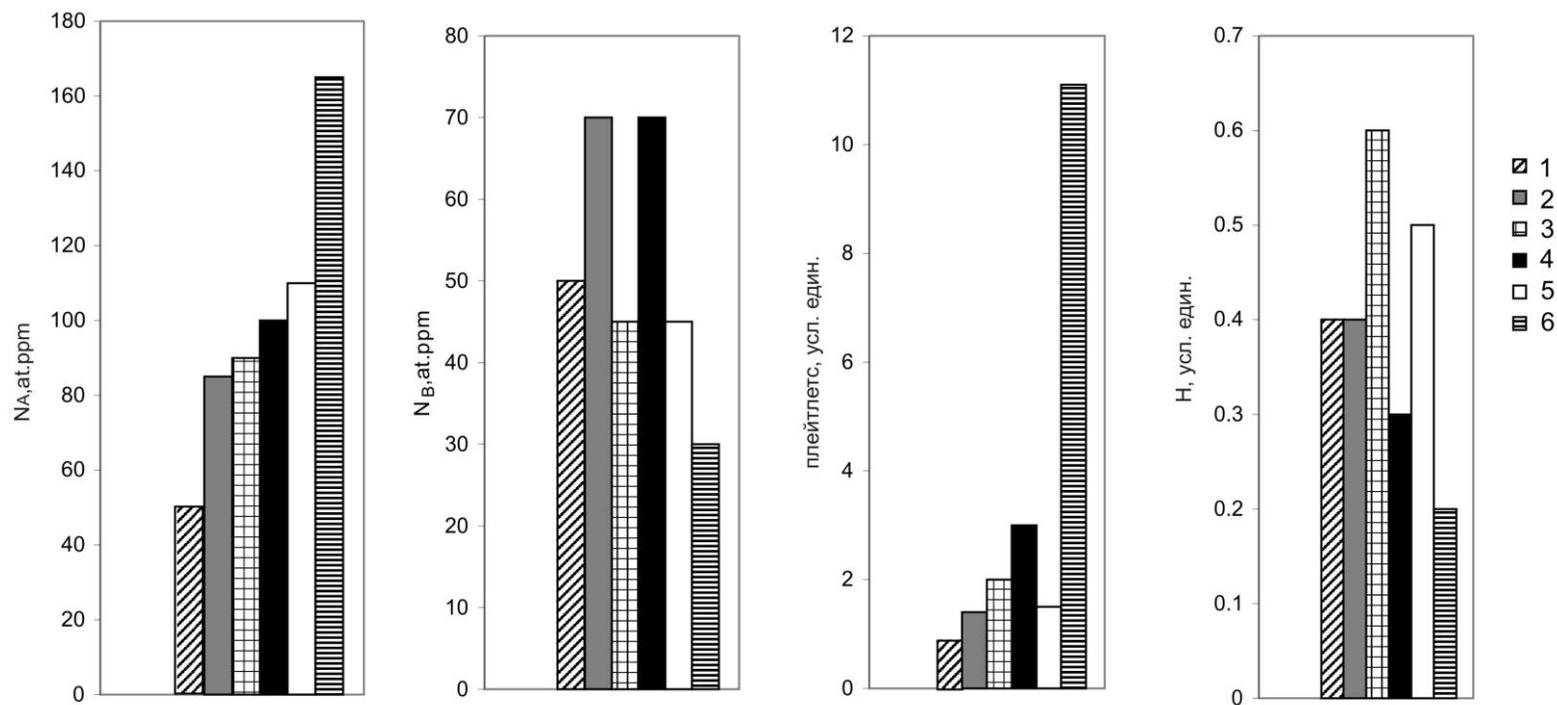
5.1.2. Комплекс типоморфных свойств алмаза по данным ИК-спектроскопии

Как было показано в параграфе 2.1, метод ИК-спектроскопии позволяет оценивать концентрацию сразу нескольких дефектно-примесных центров в кристалле – азота в N-, A- и B-формах, водорода и плейтлетс. Их концентрация и распределение в кристаллах зависят от условий образования алмаза и служат его типоморфными характеристиками.

Общее содержание структурно связанного азота в кристаллах (N_{tot}) в основном отражает тип глубинного источника и особенности химизма среды кристаллизации алмаза. При этом кристаллы алмаза, содержащие специфические включения ассоциации «сверхглубинных» минералов (феррипериклаз, минералы перовскитовой группы, мейджоритовый гранат, свободное железо, никель и др.), как правило, относятся к «безазотному» типу IIa [Kaminsky, Zakharchenko e.a., 2001]. В алмазах ультраосновной ассоциации суммарная концентрация структурного азота обычно не превышает 400 at.ppm с модой 0-100 at.ppm [Хачатрян, 2009]. С другой стороны, алмазы «эклогитового типа» характеризуются двумодальным распределением содержания этой примеси, меняющимся от 0 до 1200 at.ppm, с максимумами 0-100 и 500-700 at.ppm. Соотношение общего содержания азота в кристалле (N_{tot}) и относительного содержания азота в B-форме ($\%N_B$) служит индикатором температурного режима его формирования [Taylor, Milledge, 1995]. Таким образом, параметры распределения азота в кристаллах какого-либо месторождения в основном характеризуют наиболее общие особенности условий кристаллизации алмаза в глубинных источниках. Эти типовые условия кристаллизации алмаза нашли свое отражение в шести типах алмазных популяций (глава 2). Типы алмазных популяций могут быть использованы при решении поисково-прогнозных задач в качестве наиболее общего сравнительного критерия при сопоставлении выборок алмаза из различных источников [Хачатрян, 2013].

Плейтлетс и водород относятся к «тонким» отличительным свойствам алмазов из различных кимберлитовых тел одного района. Эти структурные дефекты взаимосвязаны с механизмом и скоростью роста алмаза [Блинова, 1987]. Для кристаллов с тангенциальным механизмом роста, как правило, наблюдается соотношение концентраций этих дефектов в условных единицах: $P \geq 1$, $H \leq 1$, а для кристаллов с нормальным механизмом роста - соответственно: $P \leq 1$, $H \geq 1$ [Блинова, 1987]. Кристаллы со смешанным механизмом роста могут одновременно содержать повышенные количества плейтлетс и водорода.

Используя весь комплекс данных по оптически активным центрам, можно идентифицировать кристаллы алмаза из конкретных источников. Проиллюстрируем это на примере алмазов из трубок Далдыно-Алакитского района Якутии. На рисунке 5.4 показаны модальные значения концентраций



Трубки: 1 – Молодость (n=29), 2 – Юбилейная (n=89), 3 – Айхал (n=35), 4 – Сытыканская (n=32), 5 – Краснопресненская (n=43), 6 – Комсомольская (n=39);
 n – количество образцов в выборке

Рисунок 5.4. Модальные значения концентраций структурных дефектов в алмазах из трубок Алакит-Мархинского поля Далдыно-Алакитского алмазоносного района (Якутия)

структурных дефектов в алмазах ряда кимберлитовых тел Алакит-Мархинского поля: алмазы каждой из трубок характеризуются специфическим соотношением концентрации азота в различных формах, водорода и плейтлетс.

Например, кристаллы трубки Юбилейная существенно отличаются: по А-центрам от алмазов трубок Комсомольская (мода $N_A \sim 165$ ат.ррм) и Молодость (мода $N_A \sim 50$ ат.ррм); по В-центрам – от алмазов трубок Комсомольская (мода $N_B \sim 30$ ат.ррм), Айхал и Краснопресненская (обе моды ~ 45 ат.ррм); по водородным центрам – от алмазов трубки Айхал (мода $H \sim 0,6$ усл. ед.) и трубки Комсомольская (мода $H \sim 2$ усл. ед.); и, наконец, по относительному содержанию плейтлетс – от алмазов трубок Сытыканская (мода $\sim 3,0$ усл. ед.) и Комсомольская (мода $\sim 11,5$ усл. ед.). Таким образом, алмазы трубки Юбилейная отличаются: от алмазов трубки Комсомольская по четырем признакам, от трубки Айхал по двум признакам, от трубок Сытыканская, Краснопресненская и Молодость по одному признаку.

5.2. Методические основы прогнозирования коренных месторождений алмаза по распределению структурных дефектов в кристаллах

Способ прогнозирования коренных месторождений алмаза, основанный на изучении распределения структурных примесей и дефектов в кристаллах, состоит в следующем:

- формируется выборка алмазов, характеризующая изучаемый объект;
- в алмазах этой выборки определяются концентрации структурных дефектов;
- проводится статистическая обработка результатов анализа;
- параметры распределения алмазов по содержанию в них структурных дефектов сопоставляются с соответствующими данными по эталонным объектам.

Формирование выборки алмазов является одним из важных моментов при сравнительном анализе свойств, присущих группам индивидов из россыпей и коренных проявлений. Как известно, многие свойства кристаллов алмаза взаимосвязаны с содержанием структурных дефектов в кристаллах. Поэтому при формировании выборки рекомендуется учитывать распространенность в исследуемом месторождении морфологических, цветовых разновидностей кристаллов, а также алмазов определенных классов крупности.

Оценка необходимого количества индивидов показала, что минимально допустимая выборка составляет 30 образцов, а оптимальным для получения воспроизводимых параметров распределения является исследование порядка 100 кристаллов.

Для получения сопоставимых и достоверных результатов необходимо использовать соответствующие современному уровню количественные методики определения концентраций структурных дефектов, рассмотренные нами в работе [Хачатрян, 2003₁].

Первоначальная статистическая обработка данных по содержанию структурных дефектов в алмазе состоит в выявлении характера распределения алмазов исследуемого объекта по содержанию в них азота в различных формах, плейтлетс и водорода. Проводится определение средних и модальных значений, среднеквадратического отклонения, дисперсии выборки, с построением гистограмм и кривых распределения. При построении кривых распределения алмазов по содержанию оптически активных центров важен правильный выбор интервалов группирования, который зависит от объема выборки. Группировку единиц объекта можно провести с помощью эмпирической формулы Стерджесса:

$$n = 1 + 3,322 \cdot \lg N \quad (35),$$

где n – число групп, а N – число единиц совокупности.

Эти кривые, с одной стороны, являются характеристическими для каждого месторождения, с другой – позволяют оценить однородность выборки (наличие одной или нескольких популяций кристаллов). Одномодальное распределение кристаллов выборки по содержанию в них структурных дефектов указывает на наличие одной главной популяции кристаллов, а бимодальный – о наличии двух популяций – главной и второстепенной соответственно. Определение популяций и способы их выделения приведены выше в параграфе 2.3. Идентификация выявленных популяций алмазов проводится путем сопоставления модальных и средних значений концентраций оптически активных центров с соответствующими параметрами кристаллов из возможных коренных источников.

5.3. Прогнозирование в алмазоносных районах и полях на основе комплекса характеристик кристаллов алмаза

Рассмотрим предлагаемый способ прогнозирования коренных месторождений алмаза на основе данных по распределению структурных дефектов в кристаллах на конкретных примерах.

Как уже отмечалось, распределение азотных центров в кристаллах служит типоморфной характеристикой алмаза, т.е. позволяет идентифицировать группы кристаллов из разных объектов. На основе этого по свойствам алмазов из россыпей можно получить информацию об их коренных источниках, что по существу является разновидностью шлихо-минералогического метода поисков.

Несмотря на то, что находки алмазов в россыпях являются прямым признаком алмазоносного объекта, но далеко не всегда они свидетельствуют о наличии в исследуемом районе новой еще не выявленной трубки. В районах с известными проявлениями россыпной и коренной алмазоносности этот вывод может быть сделан на основе сопоставления

соответствующих алмазов из россыпей и имеющихся коренных источников. Наглядным примером этому служит сопоставление свойств алмазов из трубки Мир и ряда россыпей в Мало-Ботуобинском районе Якутии. Трубка Мир – уникальное по алмазоносности и качеству кристаллов месторождение. Вероятно, что россыпи бассейна реки Малая Ботуобия (правый приток р. Виллюй), хотя бы частично могли сформироваться за счет алмазов этой трубки. Согласно данным Н.Н.Зинчука и В.И.Коптиля (2003), алмазы из россыпей Мало-Ботуобинского района разнообразны по кристалломорфологическим характеристикам и отличаются от алмазов трубки Мир и других известных алмазоносных трубок этого района. Нами изучено распределение азота в кристаллах из россыпей Ирелях, Солур и Горный Мало-Ботуобинского района. Россыпь Ирелях обычно рассматривается исследователями как своеобразный эталон россыпи, связанной с трубкой Мир. На ее примере оценены масштабы фракционирования алмазов по весу при речном переносе и переотложении в аллювии. Возраст этой россыпи так же, как и россыпи Горный, – четвертичный, тогда как россыпь Солур имеет юрско-триасовый возраст. Предполагается, что россыпь участка Горный генетически связана с трубкой Мир, тогда как коренной источник алмазов россыпи Солур считается не выявленным.

Выше было показано, что распределение азотных центров в кристаллах алмаза из трубки Мир зависит от размера кристаллов, причем алмазы класса крупности $-4+2$ мм обогащены азотом в А-форме по сравнению с алмазами класса $-2+1$ мм. Одновременно с этим известно, что доля крупных камней в трубке ниже, чем в образовавшейся за ее счет россыпи ближнего сноса. В связи с этим для корректности сравнения алмазов из трубки Мир и россыпей нами были подобраны выборки кристаллов одного класса крупности $-2+1$ мм, близкие по средней массе кристаллов, составляющей от 5,6 до 10,8 мг. Как видно из таблицы 2.3, в целом сопоставляемые кристаллы из трубки Мир и трех упомянутых россыпей сходны между собой по распределению азотных центров. Большинство из них представлено среднеазотными индивидами с пониженной степенью агрегации азота, что соответствует популяциям IV типа. На первый взгляд, данные по распределению азота в алмазах не указывают на присутствие в рассматриваемом районе новой, еще не известной алмазоносной трубки. Тем не менее, усредненные параметры распределения азота в кристаллах позволяют выявить определенные отличия сопоставляемых выборок алмаза. Так, степень агрегации азота в алмазах из россыпи Ирелях значимо ниже, чем в кристаллах из трубки Мир (таблица 2.3). Еще большие отличия между алмазами из трубки Мир и рассматриваемых россыпей обнаруживаются по комплексу признаков - характеру распределения азота в А- и В-формах, плейтлетс и водорода в кристаллах (рисунок 5.5).

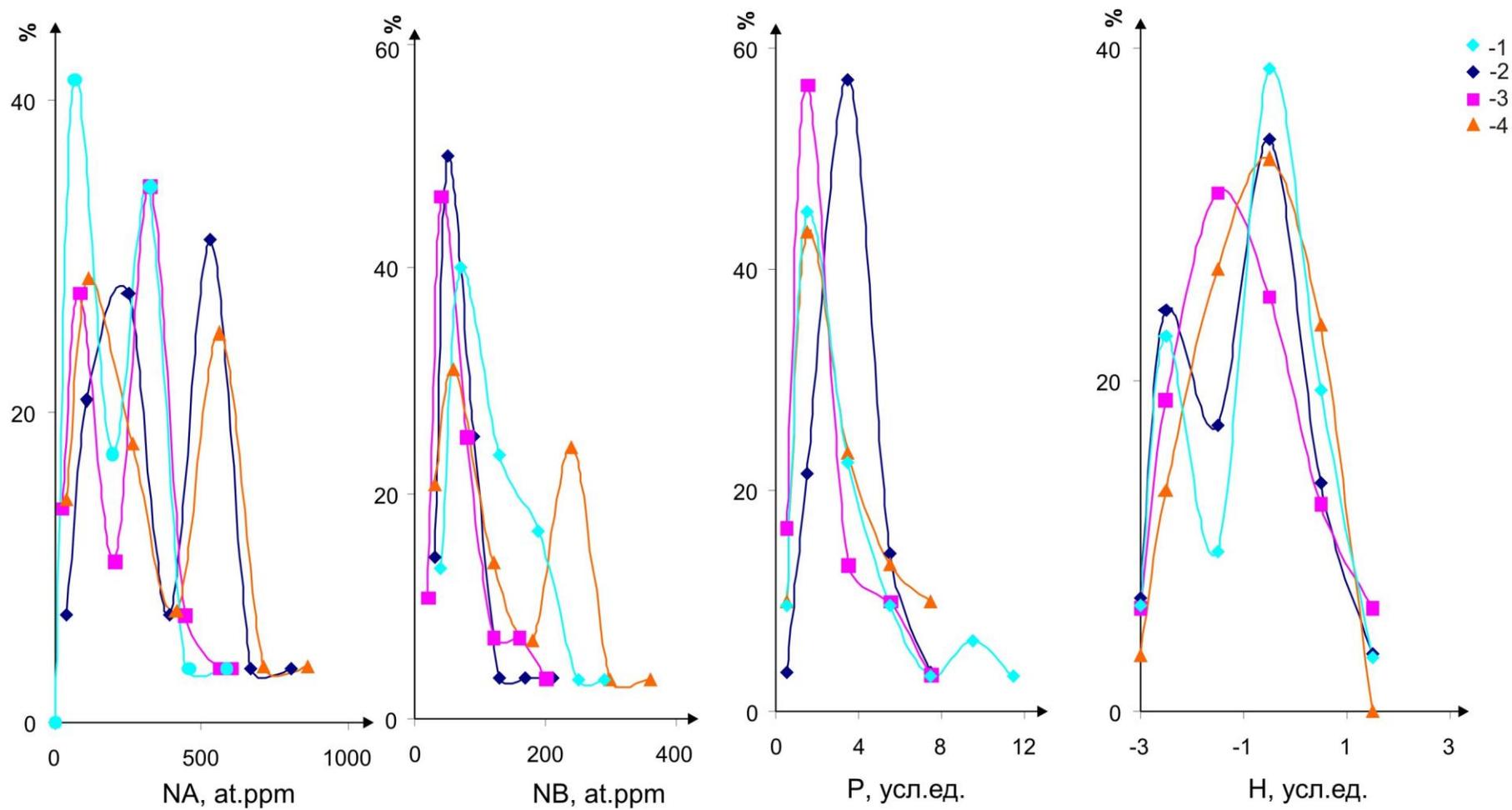


Рисунок 5.5. Распределение азота в А- и В-формах (N_A и N_B , at.ppm), плейтлестс (P, усл. ед.) и водородных центров (H, усл.ед.) в алмазах из трубки Мир (1), россыпи Ирелях (2), россыпи Солур (3) и Горный (4)

Прежде всего, алмазы россыпей обогащены азотом в А-форме по сравнению с алмазами трубки Мир. Все эти выборки характеризуются двумодальным распределением кристаллов по содержанию азота в А-форме. При этом главная мода N_A для трубки Мир составляет ~ 65 at.ppm, для россыпи Горный ~ 115 at.ppm, для россыпи Солур ~ 325 at.ppm и для россыпи Ирелях ~ 530 at.ppm соответственно, т.е. алмазы всех объектов отличаются по азоту в А-форме. Значения концентрации азота в В-форме, характеризующие главную моду, в алмазах из россыпей (N_B 40-60 at.ppm), напротив, несколько ниже, чем для алмазов трубки Мир ($N_B \sim 70$ at.ppm). По характеру распределения плейтлетс выборки алмазов из россыпей Солур, Горный и трубки Мир близки (мода 1,5 усл. ед.), тогда как алмазы россыпи Ирелях обладают повышенным содержанием плейтлетс (мода 3,5 усл. ед.). По водороду, напротив, алмазы трубки Мир наиболее близки к алмазам россыпи Ирелях, а по положению главной моды N также сходны с алмазами участка Горный. Таким образом, полного сходства между алмазами трубки Мир и какой-либо из изученных россыпей нет. Это подтверждает представления о множественности коренных источников алмаза из россыпей Мало-Ботуобинского района Якутии [Зинчук, Коптиль, 2003]. Максимальное сходство прослеживается между главными популяциями алмазов из трубки Мир и россыпи Горный (рисунок 5.5). Согласно нашим данным [Блинова и др., 1985], помимо трубки Мир, одним из источников алмаза россыпей Ирелях и Солур могла быть трубка Спутник. Не исключено также наличие в исследуемом районе еще не выявленных алмазоносных объектов.

В Муно-Тюнгском районе Якутии имеются алмазоносные россыпи и многочисленные кимберлитовые тела – трубки и дайки Верхнемунского кимберлитового поля. Повышенной алмазоносностью обладают трубки месторождения Верхнемунское: Заполярная, Новинка, Деймос и Комсомольская-магнитная, а также трубка Поисковая.

Трубки Верхнемунского поля отличаются от трубок Малоботуобинского района и других районов Центральной Якутии по составу кимберлитов и по свойствам алмазов [Харькив, Зинчук, Крючков, 1998].

Особенностью алмазов Муно-Тюнгского района является преобладание округлых додекаэдров над другими морфологическими разновидностями кристаллов, широкое распространение признаков травления поверхности кристаллов - шрамов, каверн, черепитчатых скульптур и низкое качество алмазного сырья.

Алмазы из трубок Муно-Тюнгского района отличаются друг от друга по распределению структурных дефектов в кристаллах. Так, алмазы трубки Поисковая преимущественно безазотные (тип Па составляет около 25 % от общего количества кристаллов). Безазотные и близкие к ним низкоазотные алмазы (с суммарным содержанием этой примеси $N_{tot} \leq 70$ at.ppm) составляют в изученной выборке из трубки Поисковая около 50%. В отличие от этого, алмазы

трубки Заполярная в среднем более высокоазотные, но обладают пониженной степенью агрегации азота по сравнению с алмазами трубки Поисковая (таблица 2.3). Как видно из таблицы, в трубке Поисковая доминируют алмазы, относящиеся к популяциям II типа, а в трубке Заполярная – III типа (таблица 2.3, рисунок 2.20). Изученные нами алмазы из россыпей Средней Муны и Тюнга обнаруживают черты сходства с алмазами трубки Заполярная и существенно отличаются от кристаллов из трубки Поисковая. Алмазы россыпи среднего течения р. Муна представлены главным образом популяцией типа III, что сближает их с кристаллами полупромышленной трубки Заполярная, расположенной в верховьях р. Муна (таблица 2.3, рисунок 2.20). В связи с этим можно предполагать, что кристаллы трубки Заполярная и ей подобных, могли послужить коренным источником алмазов для россыпи Средней Муны.

Кристаллы алмаза из россыпи верховьев р. Тюнг представлены двумя популяциями: главной низкоазотной (тип III) и среднеазотной (тип IV). Последняя не встречена среди алмазов в других россыпях и в известных трубках Муно-Тюнгского района (таблица 2.3). Это позволяет прогнозировать в бассейне реки Тюнг наличие новой кимберлитовой трубки, содержащей алмазы IV типа. Детальное сопоставление алмазов из трубки Заполярная и россыпей Средней Муны и Тюнга по распределению в кристаллах азота в А- и В-формах (рисунок 5.6), плейтлетс и водорода подтверждают это предположение. Так, по азоту в А-форме алмазы россыпи реки Тюнг характеризуются двумя модами около 70 ат. ppm и 370 ppm, тогда как алмазы Средней Муны и трубки Заполярная – преимущественно одной низкоазотной модой 70 ppm. По азоту в В-форме, алмазы сопоставляемых объектов характеризуются главной модой около 60 ppm. Подобное распределение кристаллов по содержанию азота в А- и В-формах подтверждает присутствие в россыпи реки Тюнг двух популяций низко- и среднеазотной. Наибольшие отличия между алмазами трубки Заполярная и алмазами из россыпи реки Тюнг прослеживаются по плейтлетс и водороду (рисунок 5.6). Кристаллы данной россыпи относительно обогащены плейтлетс (мода ~3,1 усл. ед.) и водородом (главная мода ~ -1,5 усл. ед.) по сравнению с кристаллами трубки Заполярная (главные моды ~1,1 и ~ -2,5 усл. ед. соответственно). Это указывает на отличие механизма и истории роста алмазов из россыпи реки Тюнг и из трубки Заполярная. С другой стороны, по распределению азотных центров, плейтлетс и водорода в кристаллах большая часть алмазов из россыпи Средней Муны сходна с алмазами из трубки Заполярная (рисунок 5.6). Алмазы из россыпей Средней Муны в целом обогащены плейтлетс и водородом по сравнению с алмазами трубки Заполярная.

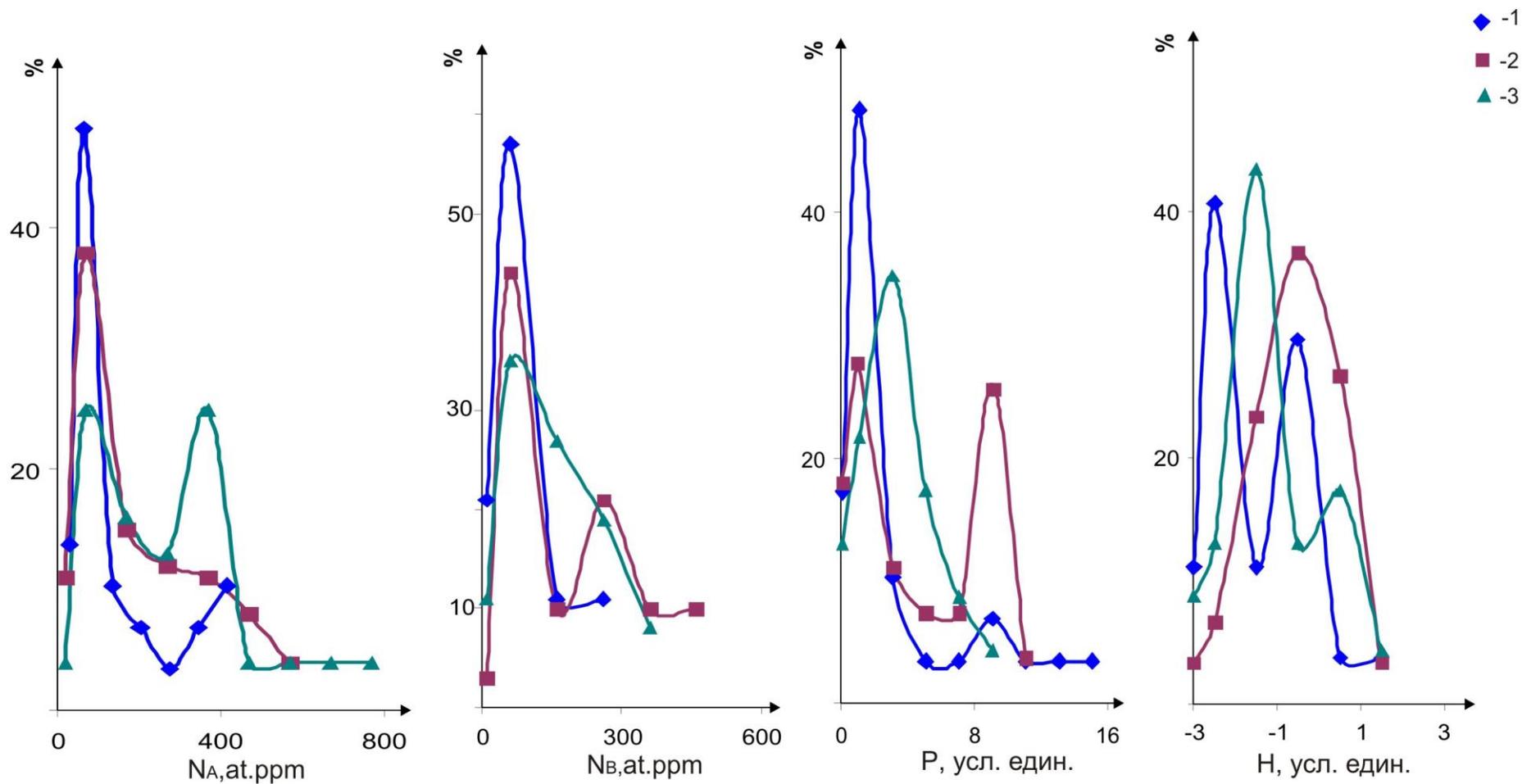


Рисунок 5.6. Распределение алмазов трубки Заполярная (1) и россыпей Средней Муны (2) и Тюнга (3) по содержанию в кристаллах азота в А- и В-формах (N_A , N_B , at.ppm), плителетс (P, усл. ед.) и водорода (H, усл. ед.)

Но главная мода распределения алмазов по содержанию плейтлетс $\sim 1,1$ усл. единиц для выборок алмаза из сопоставляемых объектов совпадает. По водородным центрам главная мода для алмазов из россыпи ($\sim -0,5$ усл. единиц) соответствует второстепенной моде для алмазов из трубки Заполярная (рис.5.6). Таким образом, россыпи алмазов Средней Муны отчасти сформировались за счет алмазов трубки Заполярная (или подобных им по условиям образования алмазов других трубок Муно-Тюнгского района). Другая часть алмазов этой россыпи, по-видимому, имеет иные источники. Об этом свидетельствуют высокое содержание в выборке кристаллов из россыпи Средней Муны индивидов с повышенной концентрацией плейтлетс (мода 9,1 усл. ед.), относительно редко встречающихся в трубке. Кроме того, среди алмазов из россыпи преобладают индивиды с повышенной концентрацией водородных центров (около $-0,5$ усл. единиц), а в трубке соответственно – пониженной (около $-2,5$ усл. единиц).

Вывод о множественности коренных источников алмазов из россыпей Средней Муны и Тюнга согласуется с данными А.В. Уханова с соавторами по изотопному составу углерода алмазов тех же самых выборок [Уханов и др., 2005]. Алмазы трубки Заполярная характеризуются изотопным составом углерода с $\delta^{13}\text{C}$ от -1 до -15% [Уханов, Хачатрян, 2010; Ukhanov, Khachatryan, 2008]. С другой стороны, в россыпях наряду с подобными алмазами около четверти от общего количества составляют аномально изотопно легкие индивиды с $\delta^{13}\text{C}$ от -18 до -22% , коренной источник которых достоверно не установлен.

Итак, можно заключить, что трубка Заполярная и подобные ей кимберлитовые тела послужили одним из источников алмазов россыпей реки Средняя Муна и отчасти реки Тюнг. При этом, значительная доля алмазов россыпи р. Тюнг сформировалась за счет локального источника, отличного от трубки Заполярная и ей подобных.

В некоторых районах проявления алмазоносных россыпей коренные источники алмазов не выявлены. Классическим примером этого является северо-восточная часть Сибирской платформы, где располагается крупнейший в мире регион россыпной алмазоносности. Алмазы на Севере Якутии содержатся не только в современном аллювии, но и в осадках карбонового, пермского, триасового, юрского, мелового, неогенового и четвертичного возрастов. Самые значительные по запасам и ресурсам россыпи, многие из которых вовлечены в промышленную отработку, сосредоточены в бассейне реки Анабар [Граханов, 2000]. Промышленное значение имеют также россыпи в отложениях верхнего триаса. Базальные отложения карнийского яруса верхнего триаса обнажаются в низовьях реки Лена, в районе острова Тас-Ары, и протягиваются к западу вдоль береговой линии более чем на 500 км [Граханов, 2000]. Свойства алмазов из россыпей Севера Якутии хорошо изучены и используются при районировании данной территории [Коптиль, Биленко, 1980; Граханов, 2000; Зинчук, Коптиль, 2003]. Здесь выделяют пять алмазоносных районов Анабарский, Приленский, Нижнеленский, Среднеоленинский и

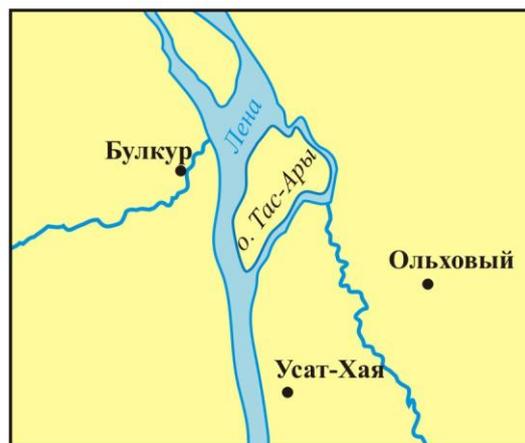
Нижнеоленинский [Зинчук, Коптиль, 2003]. Сходство морфологических особенностей и других свойств алмаза из россыпей Анабарского района и из триасовых отложений Нижнеоленинского района позволили сделать предположение об общности коренных источников сопоставляемых россыпей [Зинчук, Коптиль, 2003]. При этом популяции алмаза, из верхнетриасовых отложений можно рассматривать как фоновые, т.е. присутствующие во многих россыпях данного региона. Рассмотрим свойства этих кристаллов более подробно.

Алмазы Нижнеоленинского района

Согласно данным работы [Граханов, 2000], продуктивный пласт карнийского яруса верхнего триаса имеет относительно малую мощность от первых сантиметров до 0,5 м. Состав осадков сложный и характеризуется фациальной изменчивостью. Его основными литологическими компонентами являются рыхлые разномерные пески со значительной примесью дресвы, щебня, гравия и гальки, преимущественно состоящих из аргиллитов и алевролитов. Реже в составе пласта присутствуют гравеллиты и особенно редко – конгломераты, слагающие отдельные линзы мощностью не более 15 см в его подошве.

Минералы-индикаторы кимберлитов в верхнетриасовых отложениях представлены главным образом пиропом, пикроильменитом и хромшпинелидом. При этом промышленная алмазоносность россыпей прямо коррелирует с содержанием пиропов крупностью более 1 мм. [Граханов, 2000].

Алмазоносность Нижнеоленинского района наиболее изучена на участках Булкур, Усат-Хая и Ольховый (рисунок 5.7). Спецификой алмазов из верхнетриасовых отложений является высокая доля (10-30% от общего количества) полупрозрачных и непрозрачных алмазов бурой и серой



Масштаб 1:50000

Рисунок 5.7. Схема расположения участков Булкур, Усат-Хая и Ольховый россыпей Севера Якутии

окраски, относящихся к V и VII разновидностям по Ю.Л. Орлову. Эти алмазы обладают специфическим комплексом типоморфных свойств, что позволило В.П. Афанасьеву с

соавторами высказать предположение о наличии в Арктической зоне Якутии «нетрадиционного», некимберлитового источника алмаза V и VII разновидностей. В направлении с запада на восток от участка Булкур к участку Усат-Хая и участку Ольховый доля таких кристаллов уменьшается при увеличении кристаллов I разновидности [Граханов, 2000].

Объектом изучения послужили образцы 93 кристаллов алмаза из участков Булкур (30 шт.), Усат-Хая (30 шт.) и Ольховый (33 шт.). Среди них преобладают округлые формы - додекаэдровиды, реже - комбинационные кристаллы ряда октаэдр-додекаэдровид. Наряду с бесцветными разновидностями, часто встречаются серые, буровато-серые и дымчато-коричневые кристаллы. Единичные образцы представлены октаэдрами, кубами желтого цвета, кубоидами.

Концентрация азота в А-форме в изученных алмазах россыпей варьирует в широких пределах: от 50 до 1600 at. ppm. При этом в большинстве образцов А-центры преобладают над центрами группы В. Концентрации плеителетс весьма значительны, достигая в условных единицах значений $30,6 \text{ см}^{-1}$, а водорода – напротив, невелики и не превышают $5,2 \text{ см}^{-1}$.

Алмазы трех участков характеризуются различным содержанием в них азота в А-форме, что наглядно проявляется при сопоставлении соответствующих кривых распределения. Так, для алмазов участка Булкур характерно двуимодальное распределение с максимумами $N_A \sim 255 \text{ at.ppm}$ и $\sim 975 \text{ at.ppm}$, при этом кристаллы двух популяций присутствуют почти в равных соотношениях (рисунок 5.8). Среди алмазов участка Усат-Хая популяция

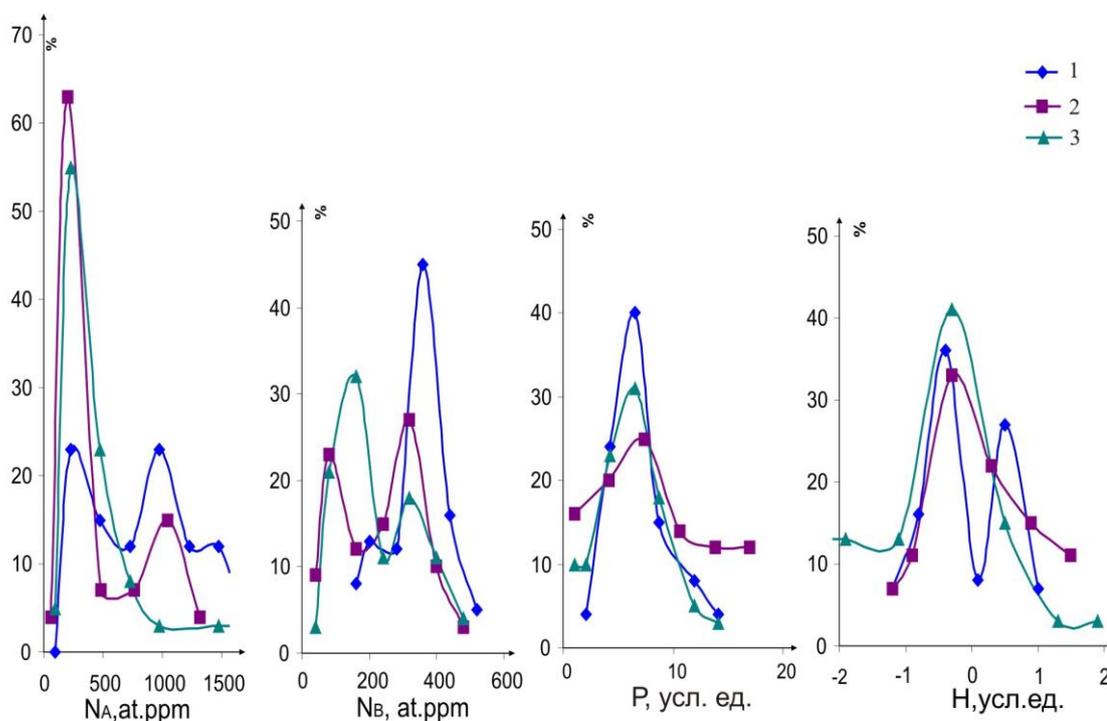


Рисунок 5.8. Распределение азота в А- и В-формах (N_A и N_B , at.ppm), плеителетс (P , усл. ед.) и водородных центров (H , усл. ед.) в алмазах из верхнетриасовых россыпей на участках Булкур (1), Усат-Хая (2) и Ольховый (3)

с модой $N_A \sim 200$ at.ppm преобладает в количественном отношении над популяцией с модой $N_A \sim 1040$ at.ppm, а в алмазах участка Ольховый высокоазотная популяция не зафиксирована (рисунок 5.8). Такое распределение азотных центров в алмазах различных участков, по-видимому, обусловлено последовательным уменьшением содержания алмазов V и VII разновидностей с запада на восток от участка. Булкур к участку. Ольховый [Граханов, 2000]. Уменьшение доли высокоазотных алмазов от участка Булкур к участку Ольховый прослеживается и по В-центрам. Так, содержание алмазов с модальным значением $N_V \sim 300-400$ at.ppm на участке Булкур составляет 45%, на участке Усат-Хая 27%, а на участке Ольховый 18%. При этом среди алмазов участка Ольховый доминируют кристаллы с модальным значением $N_V \sim 160$ at.ppm, составляющие здесь около 32% (рисунок 5.8).

Распределение кристаллов по содержанию плейтлетс на всех трех участках сходно. На каждом из них преобладают кристаллы с концентрацией этого дефекта $6,9-7,3$ см⁻¹. По содержанию водорода всех трех участков группируются возле главного максимума Н от $-0,55$ до $-0,45$ условных единиц (рисунок 5.8).

Таким образом, двумодальное распределение кристаллов алмаза из верхнетриасовых россыпей Нижнеленского района по содержанию в них азота в А- и В-форме отчетливо указывает на присутствие двух алмазных популяций. Как следует из табл.2.3, на всех трех участках распространены алмазы среднеазотной популяции с высокой степенью агрегации азота (VI тип). Помимо этого на участке Булкур имеется значительная доля высокоазотных индивидов с пониженной степенью агрегации примеси - V тип популяций. Алмазы типа V встречены и на участке Усат-Хая, но их доля в изученной выборке ниже, чем на участке Булкур. Среди алмазов участка Ольховый кристаллы популяции V типа относительно редки.

По распределению азота алмазы верхнетриасовых россыпей Нижнеленского района отличаются от алмазов из известных кимберлитовых трубок Якутии. Высокоазотная популяция V типа, не типична ни для одной из изученных нами ранее трубок Мало-Ботуобинского, Далдыно-Алакитского, Муно-Гюнгского, Анабарского и Среднеоленинского районов Якутии (таблица 2.3), но обнаружена в трубках кимберлит-лампроитового состава [Ваганов, 2000] Поморская и Архангельская Зимнебережного района Архангельской области. Среднеазотная (VI) популяции алмазов из триасовых россыпей Севера Якутии, подобна среднеазотной популяции алмазов из трубок Первомайская, Кольцовская, Снегурочка того же района (таблица 2.3). Следует особо подчеркнуть, что алмазы популяций V и VI типа – распространены преимущественно в россыпях, а в коренных проявлениях встречены лишь в трубках Зимнего Берега Архангельской области.

Наличие в россыпях Нижнеленского района и других районов Арктической зоны Якутии популяций алмаза, сходных с популяциями алмаза из трубок кимберлит-лампроитового состава

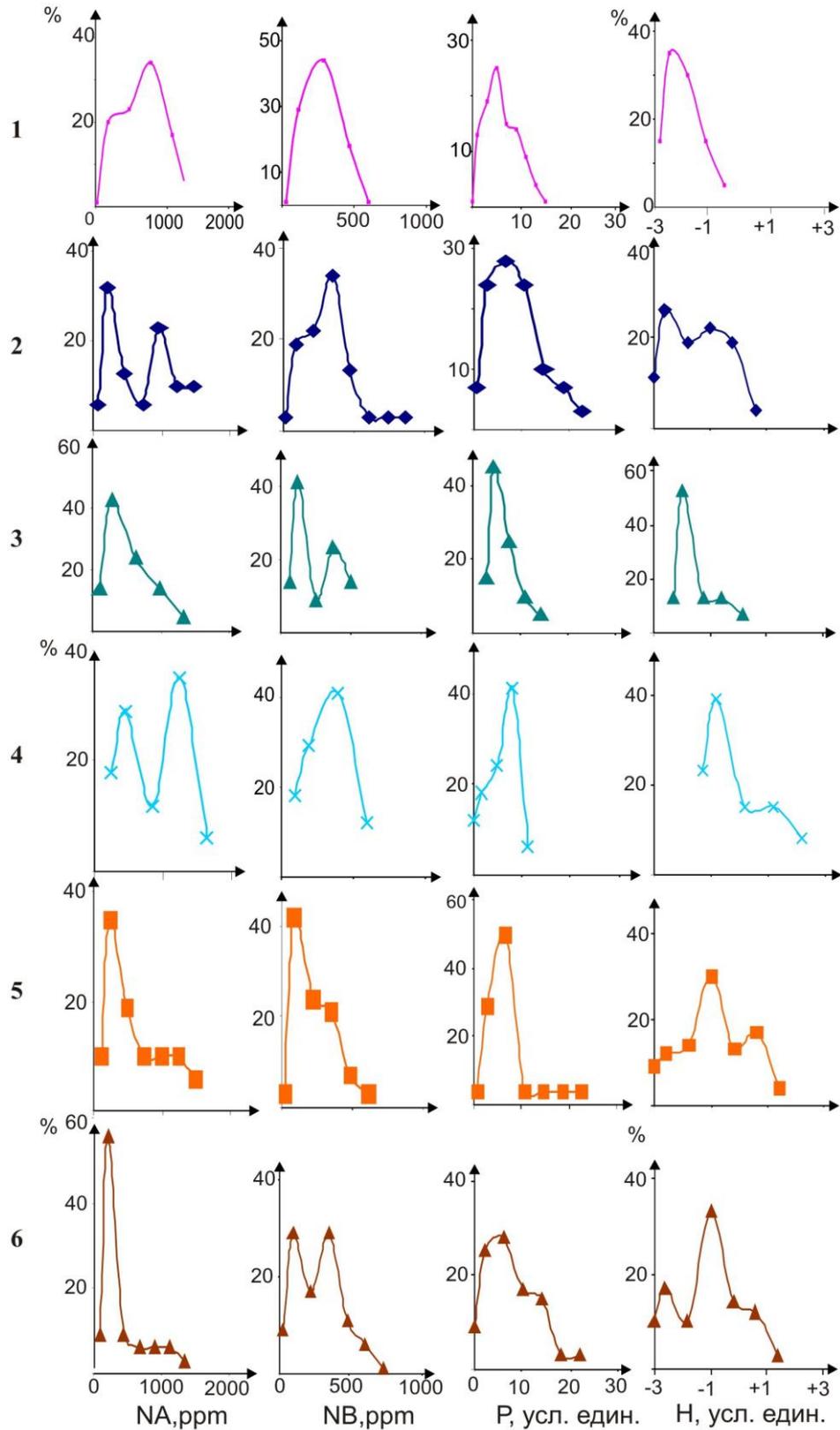
Зимнебережного района Архангельской области позволяет прогнозировать аналогичные коренные источники алмазов в районах Якутии. Этот прогноз согласуется с данными работы Ю.К. Голубева, Н.А. Прусаковой и Л.И. Лукьяновой «Опыт выявления возможных коренных источников алмазных россыпей Арктической зоны Якутии» (Отечественная геология, в печати). Эти авторы относят породы щелочно-ультраосновного состава, вскрытые при бурении в Арктической зоне Якутии, к кратерным частям тел кимберлит-лампроитового состава, которые могут рассматриваться как потенциальные источники алмаза вышеупомянутых россыпей.

Алмазы Анабарского района

Крупнейшими по масштабам на Сибирской платформе являются россыпи Эбеляхской алмазоносной площади (правобережье р. Анабар), которая по комплексу типоморфных свойств алмаза разделяется на два поля: Нижнеэбеляхское и Верхнеэбеляхское [Зинчук, Коптиль, 2003]. Россыпи низовьев р. Эбелях Холомолоох, Гусиный, Ырас-Юрех, вовлеченные в промышленную отработку, характеризуются алмазами пониженного качества, сходными по свойствам с алмазами Нижнеленского района. Значительную долю (~50%) среди алмазов из россыпей Нижнеэбеляхского поля составляют малопрозрачные кристаллы V и VII разновидностей при малом относительном содержании (<30%) прозрачных додекаэдров I разновидности [Зинчук, Коптиль, 2003]. К Верхнеэбеляхскому полю относятся россыпи верхнего течения рек Эбелях, Биллях, реки Маят и водотоков Маят-Билляхского междуречья. Качество алмазов из россыпей Верхнеэбеляхского поля довольно высокое благодаря повышенному содержанию среди них прозрачных додекаэдров I разновидности (45-55%). С другой стороны, доля здесь темноокрашенных и малопрозрачных камней V и VII разновидностей невелика и, как правило, не превышает одной трети от общего количества.

Алмазоносные россыпи проявляются и на левобережье р. Анабар (реки Хас-Сарара, Кычкын, Хара-Мас), на территории, прилегающей с запада к Эбеляхской площади. Кристаллы алмаза из россыпей левобережья р. Анабар в целом сходны по свойствам с кристаллами из россыпей Эбеляхской площади. Нами проведено детальное ИК-спектроскопическое исследование кристаллов алмаза из россыпей правого берега р. Анабар, Верхний Маят, Средний Маят (руч.41), Верхний Биллях, Нижний Эбелях (Холомолоох) и из россыпей левого берега р. Анабар: Хас-Сарара, Кычкын. Данные ИК-спектроскопии были дополнены анализом изотопного состава углерода алмаза из изученных россыпей.

Как видно из рисунка 5.9, по распределению азота в А-форме алмазы большинства изученных россыпей, за исключением алмазов Верхнего Маята и Холомолооха, близки между собой и характеризуются модальными значениями $N_A=205-275$ at.ppm.



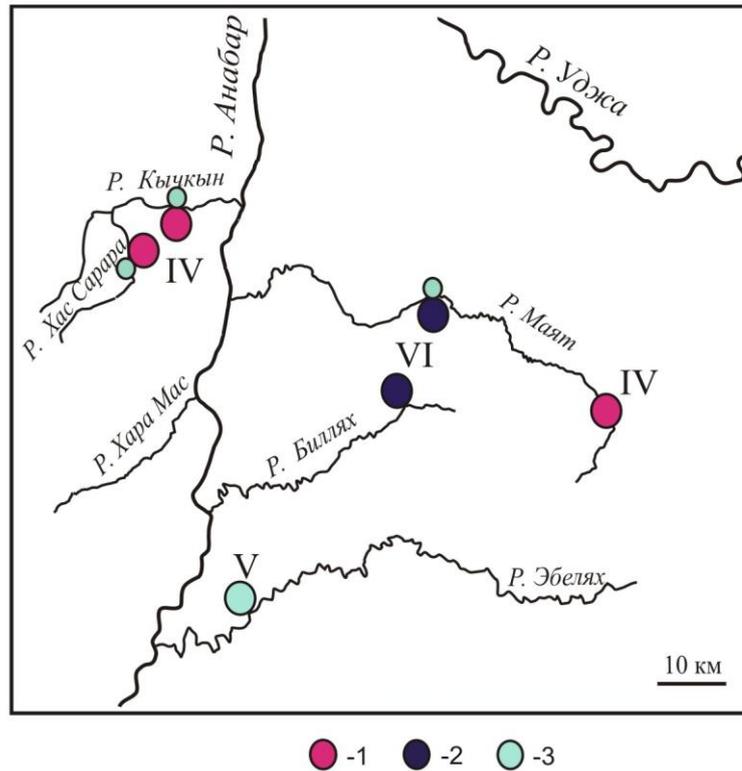
1 –Верхний Маят, 2 – Средний Маят, 3 – Верхний Биллях, 4 – Холомолоох, 5 –Хас Сарара, 6 - Кычкын

Рисунок 5.9. Кривые распределения алмазов из россыпей Анабарского района по содержанию в кристаллах азота в А- и В-формах (N_A и N_B), плейтлетс (P) и водорода (H)

Алмазы россыпей Верхнего Билляха, Хас Сарары и Кычкина обнаруживают одномодальное распределение по А-центрам, а алмазы остальных россыпей – соответственно двумодальное (рисунок 5.9). Особенностью всех изученных выборок кристаллов алмаза и, прежде всего, алмазов Холомолооха, является повышенное (20-40% от общего количества) относительное содержание высокоазотных индивидов с N_A 1000-1500 ppm. Модальные значения концентраций азота в В-форме в алмазах из россыпей Верхнего Билляха, Хас-Сарары и Кычкина близки между собой: преобладают низкоазотные индивиды с $N_B=90-123$ ppm, а в подчиненных количествах присутствуют кристаллы с модой 350-373 ppm. В россыпях Холомолооха, Верхнего и Среднего Маята, напротив, кристаллы с $N_B=280-350$ ppm доминируют, а индивиды с пониженными значениями 100 ppm присутствуют в подчиненных количествах. В исследуемом районе наиболее своеобразны нижнеэбеляхские кристаллы, среди которых преобладают высокоазотные индивиды с модами N_A и N_B 1250 и 390 ppm соответственно. Двумодальное распределение кристаллов из различных россыпей по содержанию в них азота в А- или В-форме, указывает на наличие в каждой их россыпей не менее двух популяций кристаллов.

Распределение плейтелетс и водорода в кристаллах во многом зависит от относительного содержания в выборках алмазов V и VI разновидностей. Как известно, эти кристаллы характеризуются одновременно и значимым содержанием плейтелетс, и повышенной концентрацией водорода [Рагозин, Шацкий, 2003]. Из рисунка 5.9 видно, что максимальные содержания плейтелетс (мода ~ 8 см⁻¹ усл. ед.) и водорода (мода около 0,8 усл. ед.) характерны для алмазов россыпи Холомолоох, расположенной в низовьях реки Эбелях. Пониженные содержания этих структурных дефектов отмечаются в россыпях верховьев рек Биллях и Маят (рисунок 5.9), что согласуется с имеющимися минералогическими характеристиками алмазов [Зинчук, Коптиль, 2003].

Таблица 2.3 и рисунок 5.10 демонстрируют, что в алмазах большинства изученных россыпей долины р. Анабар выделяется по две алмазных популяции главная и второстепенная. На правом берегу Анабара в россыпях Среднего Маята и Нижнего Эбеляха присутствует высокоазотная популяция с пониженной степенью агрегации примеси, соответствующая «фоновой» популяции V типа из триасовых россыпей Нижнеленского района. Кроме того, в россыпях Средний Маят, Верхний Биллях присутствуют алмазы среднеазотной популяции типа VI с повышенной степенью агрегации примеси. Эта популяция также типична для алмазов из верхнетриасовых россыпей Нижнеленского района и в Анабарском районе является «фоновой». С другой стороны, в россыпях Верхнего Маята обнаружены алмазы «аномальной» для данного района среднеазотной популяции с пониженной степенью агрегации азота (IV тип популяций).



Типы популяций: 1 - IV, 2 - V, 3 - VI

Крупный кружок – главная популяция, маленький - второстепенная

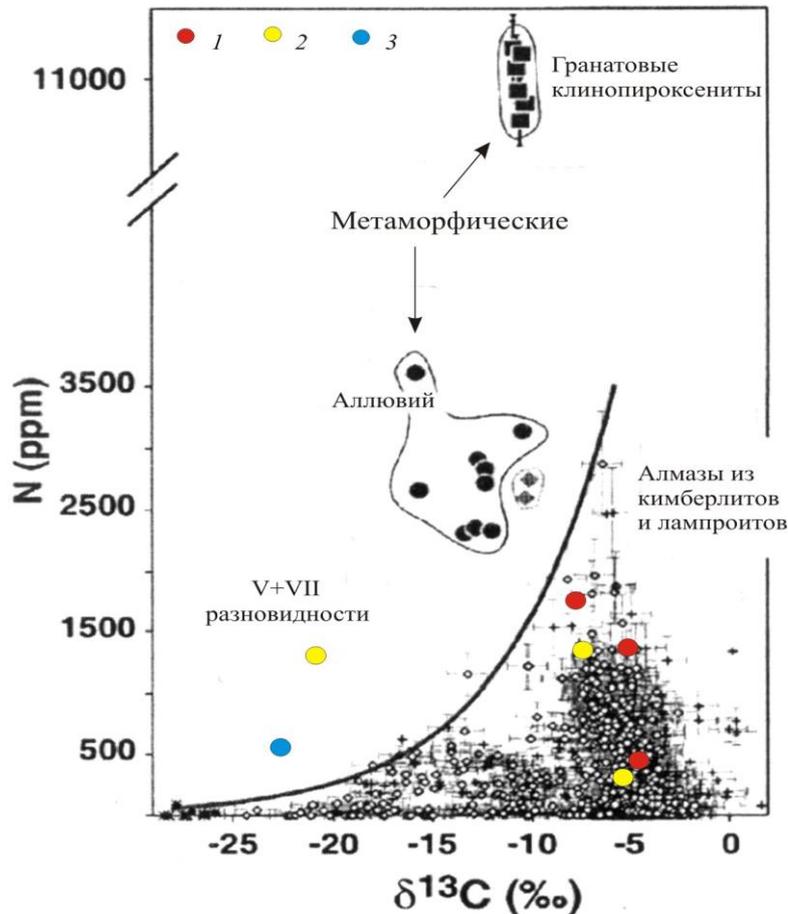
Рисунок 5.10. Популяция алмаза в россыпях Анабарского района Якутии

Это может быть обусловлено наличием в верховьях Маята еще не выявленного коренного источника, подобного трубке Малокуонапская Анабарского или трубкам Мало-Ботуобинского районов Якутии (таблица 2.3).

На левом берегу р. Анабар в россыпях рек Кычкын и Хас Сарара доминируют алмазы «аномальной» популяции IV типа (таблица 2.3, рисунок 5.10). В подчиненном количестве в россыпях обеих рек присутствуют «фоновые» популяций V типа. Значительные количества алмазов IV типа популяций в этих россыпях указывают на наличие еще не выявленного локального коренного источника, расположенного в верховье реки Хас Сарара или в бассейне рек Хас Сарара и Кычкын. Следует отметить, что в этом же районе имеется полупромышленная трубка Малокуонапская, в которой доминируют алмазы популяций IV типа. Однако последние относительно обогащены примесью азота (N_{tot}) по сравнению с главными популяциями алмазов из россыпей Кычкына и Хас Сарары (таблица 2.3).

Хотя все выявленные «аномальные» популяции алмаза в россыпях на правом и левом берегу р. Анабар относятся к IV типу популяций, они, по-видимому, имеют разные коренные источники. Это предположение основывается на различном изотопном составе углерода

алмазов сопоставляемых россыпей (рисунок 5.11). Как видно из этого рисунка, алмазы с аномально изотопно-легким составом углерода с $\delta^{13}\text{C}$ от -25 до -20‰ встречены лишь в россыпях Хас-Сарара и Кычкын левобережья Анабара. Среди изученных алмазов россыпей правого берега р. Анабар изотопно-легкие кристаллы нами не обнаружены.



1 – р. С. Маят, руч.41, 2 – р. Хас-Сарара, 3 – р. Кычкын

Рисунок 5.11. Диаграмма соотношения суммарного содержания азота (N, ppm) и изотопного состава углерода (C) для изученных алмазов в сопоставлении с мировой базой данных по работе [Рогозин, Шатский, 2003]

Алмазы Приленского района

Вслед за Анабарским, вторым по значимости районом россыпной алмазоносности на северо-востоке Якутии является Приленский район. В этом районе к числу промышленно значимых объектов принадлежит россыпь р. Молодо Молодо-Далдынского поля. По кристалломорфологическим особенностям алмазы данной россыпи отличаются от алмазов большинства россыпей Северо-востока Сибирской платформы повышенным относительным содержанием ламинарных кристаллов октаэдрической, ромбододекаэдрической и переходной между ними форм (не менее 30%), что сближает их с кристаллами современных россыпей и нижнекарбонных вторичных коллекторов Кютюнгинского поля [Зинчук, Коптиль, 2003].

В Приленском районе нами изучены алмазы вторичного коллектора из отложений нижнего карбона на участке Конгломератовый. Алмазы представлены, главным образом, кристаллами I разновидности по Ю.Л. Орлову, причем преобладают тонколаминарные и блоковые ромбододекаэдры при более низком содержании типично округлых додекаэдроидов. Кристаллы октаэдрического габитуса отмечаются в подчиненном количестве. Подобные алмазы по своим внешним характеристикам существенно отличаются от алмазов большинства других россыпей севера Якутии. Это позволяет предполагать, что они произошли за счет локального еще не выявленного коренного источника [Зинчук, Коптиль, 2003]. По данным В.И. Коптиля, подобные алмазы встречаются также в россыпях бассейна рек Кютюнгдэ, Далдын, а также среднего и верхнего течения реки Молодо. Это позволило сделать предположение о возможном участии алмазов из вторичного коллектора (участок Конгломератовый) в формировании современных россыпей Молодо-Далдынского района [Зинчук, Коптиль, 2003]. Для проверки этого предположения нами изучена представительная выборка кристаллов алмаза из россыпи Верхнее Молодо. Морфологический спектр кристаллов россыпи Верхнее Молодо довольно разнообразен. Примерно по тридцать процентов из них составляют типично округлые додекаэдроиды, а также октаэдры и переходные от октаэдра к ромбододекаэдру формы, относящиеся к I разновидности. Наряду с этим в значимых количествах (~16%) присутствуют алмазы V и VII разновидностей. Среди изученных образцов отмечаются также отдельные кристаллы II и IV разновидностей по Ю.Л. Орлову.

Алмазы участка Конгломератовый – преимущественно низотные с низкой степенью агрегации примеси и относятся к алмазным популяциям III типа. По распределению азотных центров алмазы россыпи участка Конгломератовый сходны с алмазами из убогоалмазоносных трубок Севера Якутии, например, трубки Ленинград Среднеоленинского района (таблица 2.3). В связи с этим можно предположить, что рассматриваемая древняя россыпь сформировалась за счет трубки или группы трубок, алмазы которых сходны по условиям образования с алмазами трубки Ленинград.

В россыпи Верхнее Молодо (левобережье р. Лена) нами установлена главная алмазная популяция типа III и второстепенная «фоновая» - типа VI (таблица 2.3). Несмотря на то, что главные популяции россыпей Верхнее Молодо и участка Конгломератовый относятся к одному типу III, они отличаются между собой по усредненным значениям степени агрегации азота в кристаллах (%N_B). Как видно из таблицы 2.3, по сравнению с алмазами участка Конгломератовый алмазы главной популяции россыпи Верхнее Молодо относительно обогащены азотом в B-форме, что сближает их с алмазами из трубок Далдыно-Алакитского района Якутии.

Выявленные отличия между алмазами двух россыпей подтверждаются также с помощью данных о распределении в кристаллах азота в различных формах, плейтелетс и водорода (рисунок 5.12).

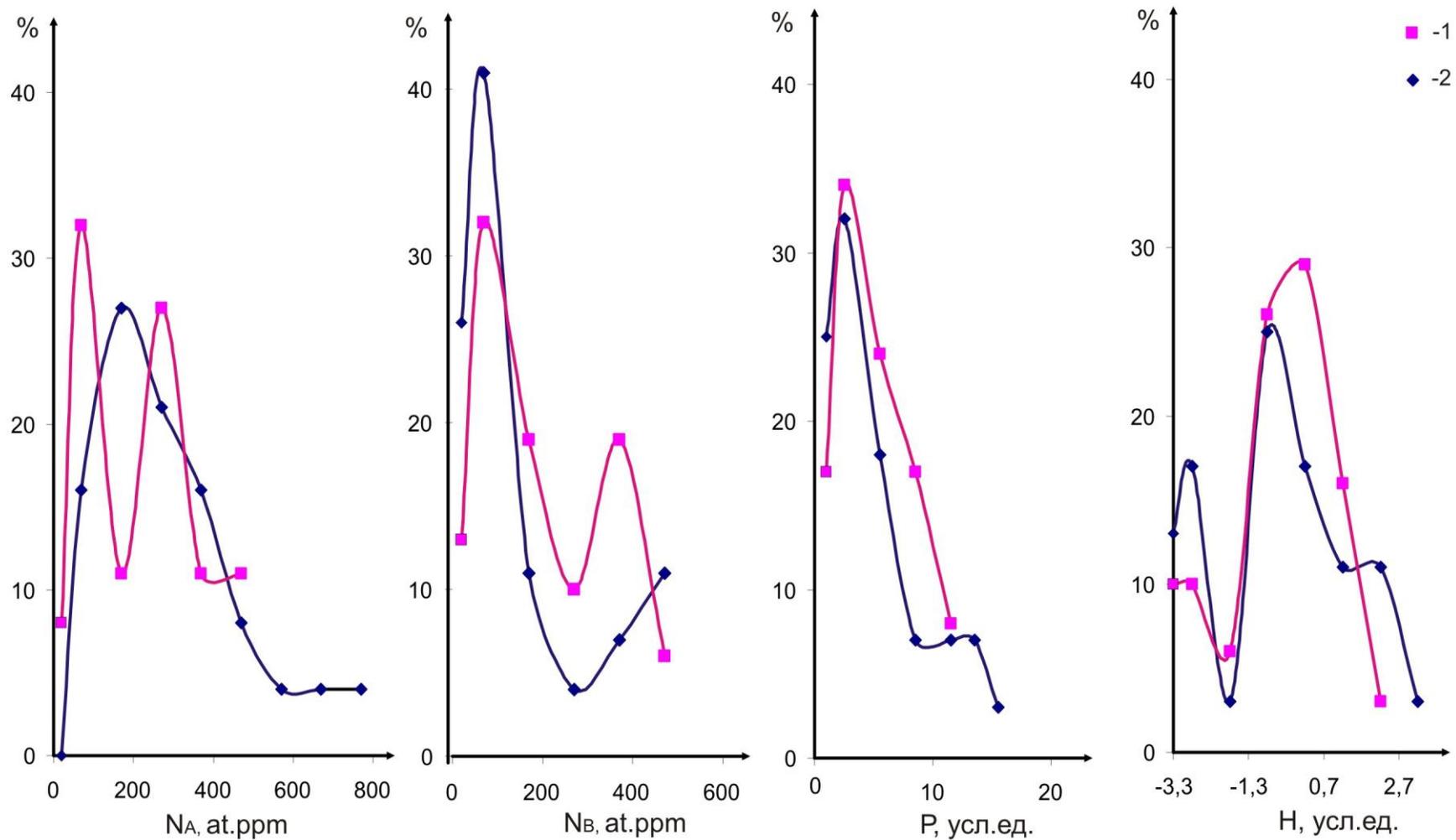


Рисунок 5.12. Кривые распределения кристаллов алмаза из россыпи р. Верхнее Молодо (1) и участка Конгломератовый (2) по содержанию в них азота в А- и В-формах (N_A , at.ppm и N_B , at.ppm соответственно), плейтлетс (P , усл.ед.) и водорода (H , усл.ед.)

Двумодальное распределение алмазов россыпи р. Верхнее Молодо по азоту в различных формах подтверждает присутствие двух алмазных популяций среди кристаллов этой россыпи. Алмазы участка Конгломератовый демонстрируют в основном одномодальное распределение по содержанию азота в А-форме, В-форме и плейтлетс. При этом главные моды N_A для алмазов сопоставляемых россыпей четко различаются: ~ 70 at.ppm (Верхнее Молодо) и ~ 170 at.ppm (Конгломератовый). Эти отличия, а также обогащенность алмазов россыпи Верхнее Молодо водородными центрами (рисунок 5.12) указывают на разные коренные источники алмазов сопоставляемых россыпей.

Алмазы района Жуина, Бразилия

Сопоставление свойств алмазов из россыпей бассейна рек Сорисо [Nauman e.a., 2003], Сан Луис, Вермельо, Мутум, с алмазами из кимберлитовых трубок (рисунок 5.13), открытых за последнее десятилетие, имеет большое значение для прогнозирования новых коренных источников алмаза в районе Жуина. Ранее нами для данного района было установлено, что россыпные алмазы очень однородны по морфологии, распределению азотных центров в кристаллах и составу минеральных включений (преимущественно сверхглубинные минералы). Все кристаллы – низкоазотные с $N_{tot} < 250$ ppm, относящиеся преимущественно к спектральному типу IaB (N_B 100%). В подчиненном количестве среди алмазов россыпей присутствуют низкоазотные кристаллы, содержащие одновременно В- и А-центры (смешанный спектральный тип IaAB).

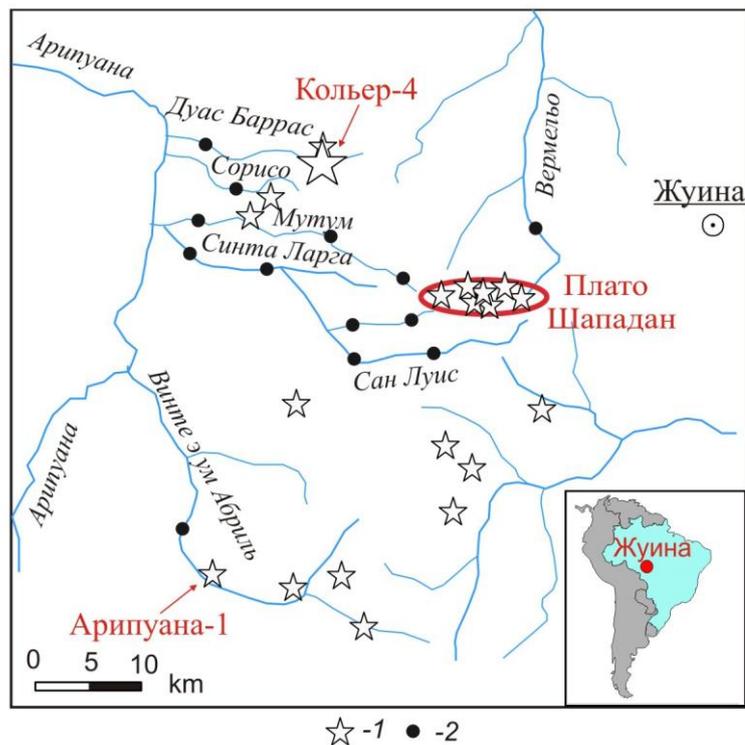
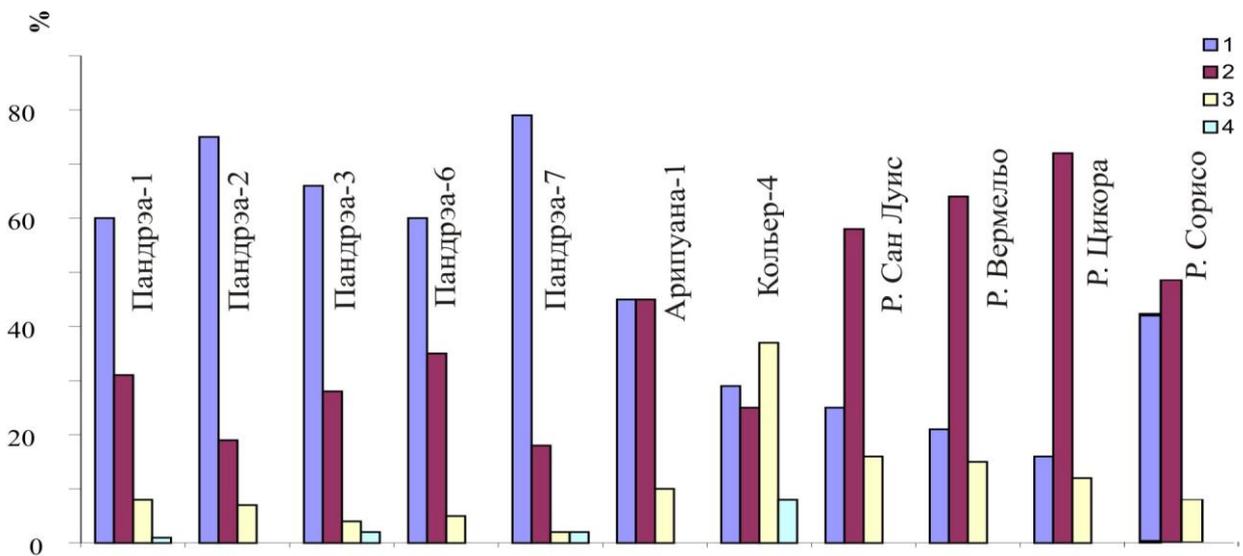


Рисунок 5.13. Расположение алмазоносных трубок (1) и россыпей (2) в районе Жуина, Бразилия

Среди алмазов из россыпей района Жуина имеется значительная доля «безазотных» индивидов (тип II а), составляющая от 15 до 25%. В целом в россыпях района Жуина доминируют алмазы популяций I типа.

В трубках кластера Пандрэа (Пандрэа-1, -2, -3, -6, -7) и в трубке Арипуана-1 (таблица 2.3) также преобладают алмазы I типа популяций. Это несколько осложняет сопоставление алмазов из трубок и россыпей на качественном уровне. Для более детального анализа в данном случае необходимы полуколичественные и количественные параметры сравнения кристаллов из разных объектов.

Трубки кластера Пандрэа, расположенного на плато Шападан у истоков рек Сорисо, Вермелью, Мутум, потенциально могут быть источниками алмазов соответствующих россыпей (рисунок 5.13). Но между изученными алмазами из трубок и россыпей имеются некоторые отличия. Так, в пяти трубках доминируют безазотные индивиды (от 60 до 80% алмазов спектрального типа IIa). Подобные алмазы в россыпях представлены в подчиненном количестве при преобладании (58-72% от общего числа) низкоазотных кристаллов спектрального типа IaB (рисунок 5.14). Таким образом, алмазы россыпей в большей степени обогащены азотом и характеризуются более высокой степенью его агрегации по сравнению с алмазами из трубок кластера Пандрэа.



1 – «безазотный» II а, 2 – IaB, 3 – IaAB, 4 - IaA

Рисунок 5.14. Распределение алмазов из трубок и россыпей (р.) района Жуина, Бразилия по спектральным типам

Еще более значительные различия наблюдаются между алмазами из россыпей и из трубки Кольер-4, в которой доминируют кристаллы популяций II типа (таблица 2.3). В этой трубке широко распространены (около 40% от общего количества) кристаллы смешанного спектрального типа IaB, мало распространенные в россыпях. При этом доля кристаллов типа IaB в трубке Кольер-4 сравнительно невелика (около 25% от общего количества), тогда как в россыпях кристаллы этого типа преобладают над кристаллами других спектральных типов (рисунок 5.14). Специфической особенностью алмазов трубки Кольер-4 является присутствие кристаллов спектрального типа IaA, не содержащих азота в B-форме (до 10% от общего количества). Для алмазов из россыпей подобные алмазы не типичны, а в других трубках района Жуина встречаются редко (рисунок 5.14).

Кристаллы из россыпей отличаются и от кристаллов трубки Арипуана-1. Последние на диаграмме (рисунок 5.14) занимают промежуточное положение между алмазами трубок кластера Пандрэа и алмазами россыпей.

Выявленные отличия между кристаллами из трубок и россыпей района Жуина, носят в основном полуколичественный характер. Это обусловлено тем, что концентрации азота во многих изученных кристаллах находятся за пределами спектральной чувствительности метода ИК-спектроскопии. Дополнительную сравнительную информацию можно получить по распределению водородных центров в кристаллах. Из рисунка 5.15 видно, что по распределению водорода алмазы россыпи Рио Сорисо наиболее близки к алмазам из трубок кластера Пандрэа, тогда как алмазы из трубок Кольер-4 и Арипуана-1 относительно обогащены водородом по сравнению с последними.

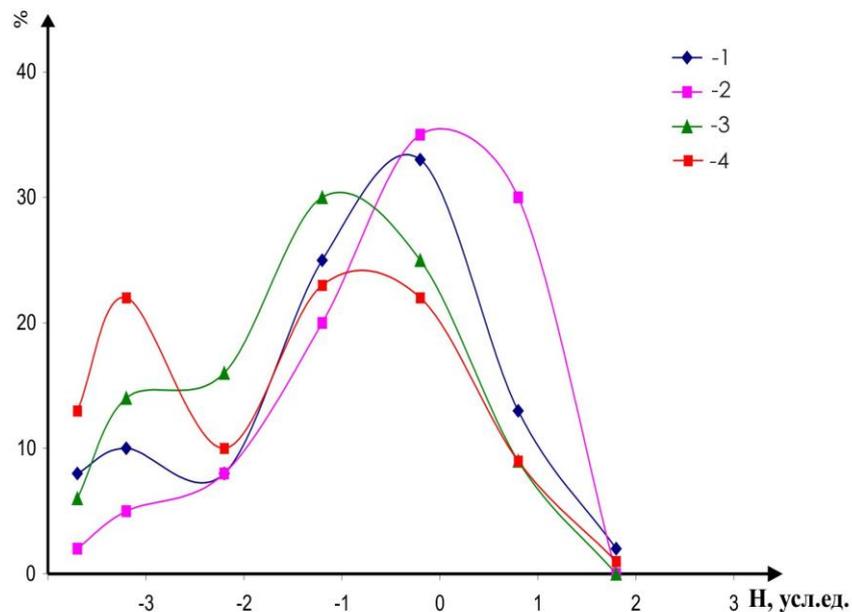


Рисунок 5.15. Распределение алмазов из трубок Арипуана-1 (1), Кольер-4 (2), Пандрэа-1-7 (3), и россыпи Рио Сорисо (4) по содержанию водородных центров (Н, усл.ед.) в кристаллах

Таким образом, по данным ИК-спектроскопии, алмазы из россыпей и трубок кластера Пандрэа (Пандрэа-1, -2, -3, -6, -7), а также Арипуана-1 и Кольер-4 сформировались в сходных термодинамических условиях, но в разных глубинных источниках. Это означает, что россыпи рек Сан Луис, Рио Сорисо, Вермелью, Мутум, по-видимому, имеют самостоятельный локальный коренной источник (или источники).

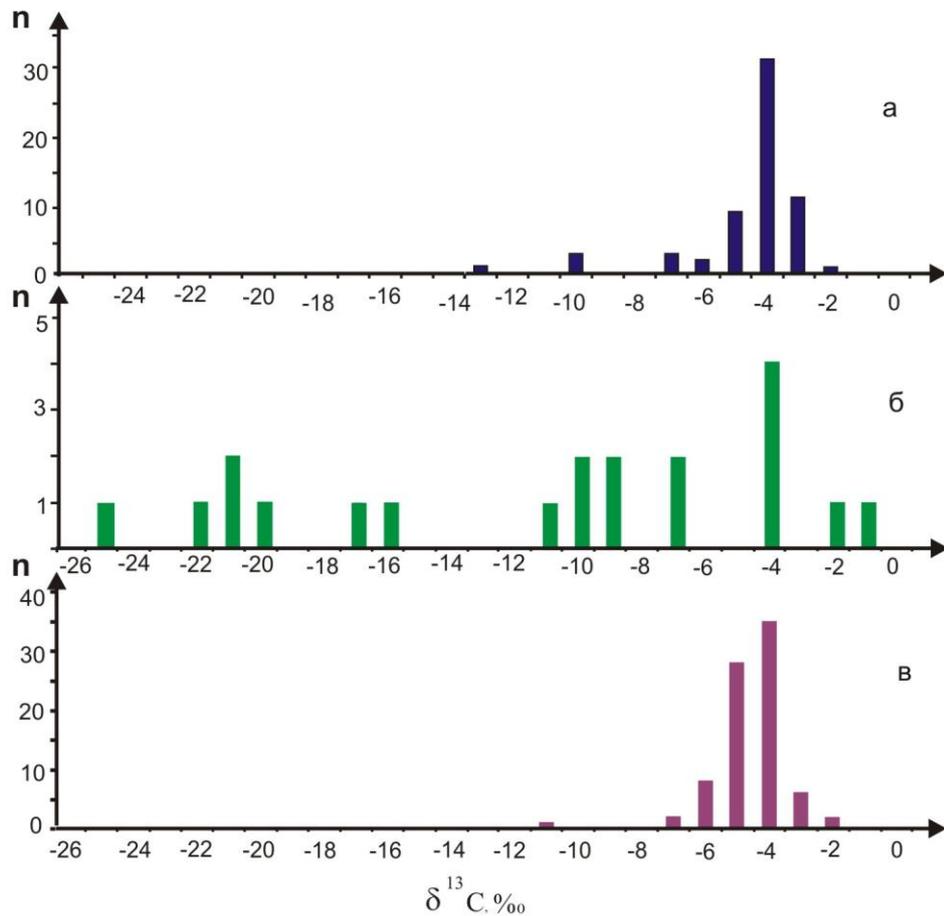
Этот вывод подтверждается данными комплексного изучения типоморфных характеристик сопоставляемых алмазов из россыпей и трубок района Жуина [Kaminsky e.a., 2001₁, 2009].

Алмазы из россыпей и трубок несколько отличаются друг от друга по составу минеральных включений. Так, в алмазах из россыпей Сан Луис и Вермелью преобладают включения феррипериклаза и ильменита, нередко встречаются CaSi- и MgSi перовскиты, В трубках кластера Пандрэа, а также Арипуана-1 и Кольер-4 наряду с ферриперриклазом распространены хромшпинелиды, рутил (трубки Пандрэа-1, Кольер-4) и сульфиды (трубка Кольер-4). При этом алмазы с включениями рутила и сульфидов обогащены легким изотопом углерода ($\delta^{13}\text{C}$ от -13 до -26%). Омеченные признаки указывают на то, что в отличие от алмазов из россыпей, часть алмазов из трубок образовалась в эклогитовой среде, обогащенной органическими углеводородами. При этом и те, и другие алмазы сформировались на очень больших глубинах, что подтверждается многочисленными включениями феррипериклаза и других «сверхглубинных минералов».

Различия между алмазами россыпей и кимберлитовых трубок района Жуина проявляется и по изотопному составу углерода сопоставляемых групп кристаллов. Особенно своеобразны алмазы трубки Кольер-4. По изотопному составу углерода они разделяются на две группы: с $\delta^{13}\text{C}$ от -11 до -1% , составляющая около 2/3 от изученной выборки, и с $\delta^{13}\text{C}$ от -26 до -16% . По изотопному составу углерода первая группа алмазов сопоставима с алмазами из трубок кластера Пандрэа и россыпей р.р. Сан Луис, Мутум и Вермелью (рисунок 5.16).

Несмотря на то, что среди алмазов из россыпей, также как и среди алмазов из трубок кластера Пандрэа, преобладают кристаллы с $\delta^{13}\text{C}$ от -4 до -3% , в россыпях повышена доля кристаллов с $\delta^{13}\text{C}$ от -5 до -4% (рисунок 5.16).

Таким образом, согласно данным ИК-спектроскопии изученных кристаллов, дополненным данными по минеральным включениям и изотопному составу углерода, алмазы из россыпей района Жуина отличаются от алмазов из трубок кластера Пандрэа, алмазов из трубок Арипуана-1 и Кольер-4, а также, согласно работе [Agaño e.a., 2012] от алмазов трубки Жуина-5 (Центральный кластер). Это свидетельствует о том, что россыпи района Жуина, по крайней мере, отчасти питались за счет локальных коренных источников.



а - группа = Пандрэа ($n=61$), б – Кольер-4 ($n=20$), в – россыпи ($n=82$);
 n – число образцов в выборке

Рисунок 5.16. Изотопный состав кристаллов алмаза из трубок и россыпей района Жуина, Бразилия

Алмазы района Гуаниамо, Венесуэла

Алмазные россыпи в этом крупном промышленно алмазном районе Венесуэлы обнаружены в 1968 году. Вопрос о коренных источниках алмаза из россыпей района Гуаниамо до настоящего времени остается дискуссионным. Первоначально считалось, что алмазы в аллювий поступали из вторичного коллектора – раннепротерозойских осадочных пород формации Рорайма (Reid, 1972). Позднее в бассейне реки Кебрада Грандэ было открыто более 30-ти проявлений алмазных кимберлитовых тел. Впоследствии тела алмазных кимберлитов стали интерпретировать как силлы мощностью от 0,1 до 3 м с падением 5-20° к северо-востоку [Channer e.a., 1998]. Эти силлы - Лос Индиос, 024, Кандадо, Бисиклета и другие протягиваются от 1 до 12 км вдоль Кебрада Грандэ (рисунок 5.17). Отнесение этих тел к силлам, по нашему мнению, очень спорно и вот почему. Во-первых, соотношение весьма малой мощности и большой протяженности вряд ли соответствует возможности межслоевого

внедрения кимберлитов. Во-вторых «силлы» эти протягиваются вдоль берегов реки. Вероятнее всего они представляют собой туфогенный кимберлитовый материал, перемытый вдоль террас.

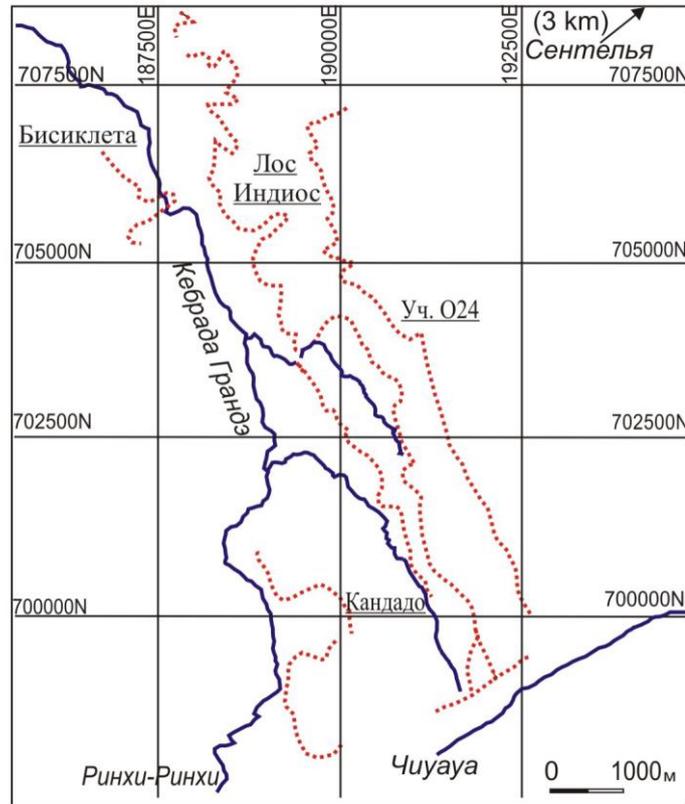
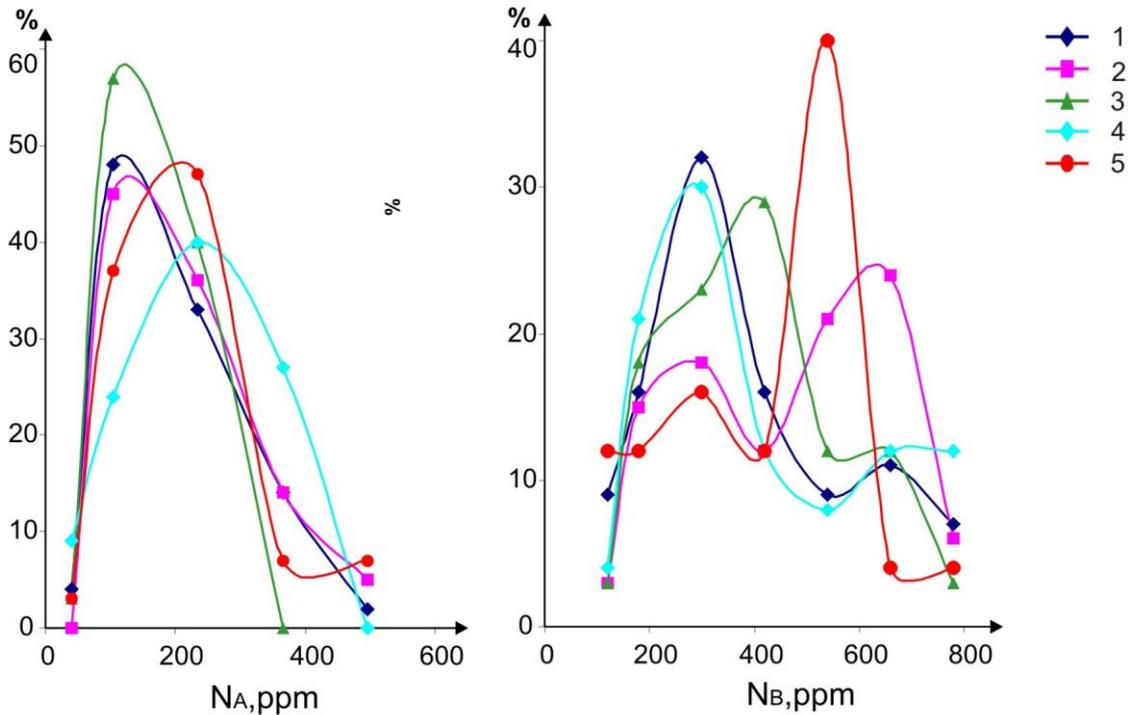


Рисунок 5.17. Схема размещения алмазоносных пластообразных тел (показаны красным) и россыпей района Гуаниамо, Венесуэла (Пояснения в тексте)

Для решения вопроса о возможных коренных источниках алмазов из россыпей района Гуаниамо нами проведено детальное изучение типоморфных свойств алмазов из россыпей и «силлов» бассейна реки Кебрада Грандэ [Kaminsky e.a., 2000]. Для сравнения проанализированы также алмазы из россыпей Чуауа и Ринхи-Ринхи, расположенных южнее района проявления «силлов», а также россыпи Сентелья, расположенной от него в 3-х км к северо-востоку. В общей сложности в результате комплексного минералогического исследования с применением различных методов было изучено более тысячи кристаллов алмаза. ИК-характеристики алмаза из россыпей и «силлов» определялись с помощью представительных выборок кристаллов от 31 до 49 штук из каждого объекта. Для характеристики алмазов из «силлов» была сформирована усредненная выборка кристаллов алмаза (49 шт.), отобранных из четырех объектов (Лос Индиос, 024, Кандадо, Бисиклета).

Из таблицы 2.3 видно, что в целом алмазы из «силлов» и россыпей района Гуаниамо довольно близки между собой и представлены преимущественно среднеазотной популяцией VI типа с N_{tot} около 600-900 ppm и N_B 60-80%. Это указывает на то, что условия образования алмазов всех сопоставляемых групп были сходными. Однако при детальном сравнении с

использованием параметров распределения в кристаллах азота в А-и В-формах между выборками кристаллов прослеживаются отличия. Как видно из рисунка 5.18, алмазы из всех изученных объектов характеризуются пониженным модальным содержанием азота в А-форме ~ 105 ppm для алмазов из «силлов», россыпей Кебрада Грандэ и Сентелья и ~ 235 ppm для россыпей Чиуауа и Ринхи-Ринхи. По содержанию азота в В-форме кристаллы более разнообразны и в основном характеризуются бимодальным распределением. Главная мода для алмазов из «силлов» соответствует $N_B \sim 300$ ppm, а второстепенная ~ 660 ppm соответственно.



1 – «силлы», 2 – Кебрада Грандэ, 3 – Сентелья, 4 – Ринхи-Ринхи, 5 - Чиуауа

Рисунок 5.18. Кривые распределения алмазов района Гуаниамо по содержанию в них азота в А (N_A)- и В (N_B)-формах

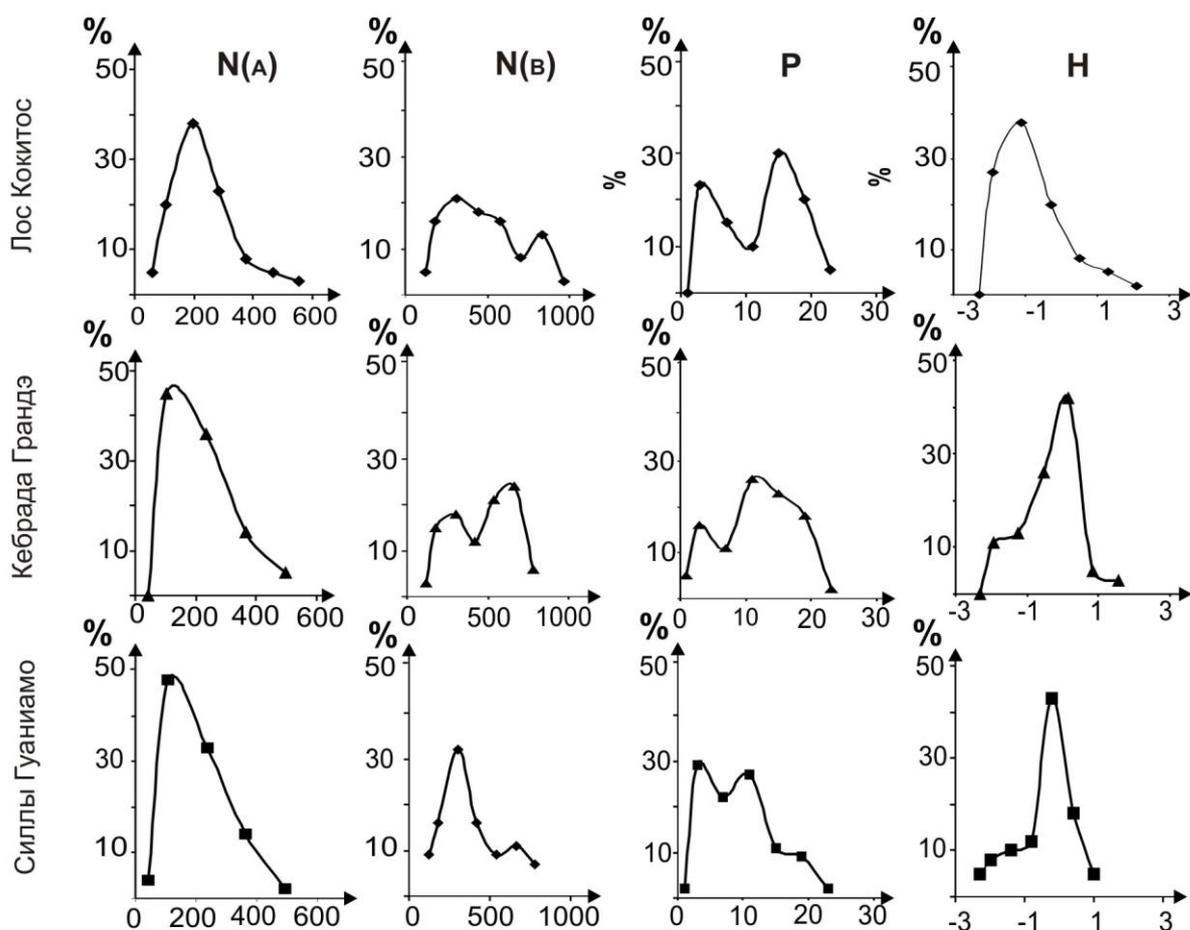
Для алмазов из россыпи Кебрада Грандэ отмечаются те же модальные значения, но в обратном количественном соотношении с преобладанием среднеазотных индивидов. В целом это позволяет сделать предположение об общности коренных источников алмазов из «силлов» и россыпи Кебрада Грандэ. По сравнению с алмазами из «силлов», алмазы удаленной от них россыпи Сентелья, обогащены азотом в В-форме и характеризуются главной модой $N_B \sim 420$ ppm. Алмазы россыпи Ринхи – Ринхи, напротив, сходны с алмазами силлов по распределению азота в В-форме, но как отмечалось выше, отличаются по модальным значениям содержания азота в форме А (рисунок 5.18). Алмазы россыпи Чиуауа отличаются от изученных алмазов из «силлов» и по азоту в форме В, и по азоту в форме А (рисунок 5.18). Все это позволяет

предположить, что россыпи Ринхи-Ринхи, Чиуауа и Сентелья полностью или частично сформировались за счет самостоятельных локальных источников.

Это предположение подтверждается данными комплексного изучения алмазов района Гуаниамо [Kaminsky e.a., 2000]. Несмотря на то, что все эти алмазы преимущественно содержат включения эклогитовой ассоциации и характеризуются в основном аномальным изотопно-легким составом углерода, их параметры, особенно изотопный состав углерода, заметно варьируют в кристаллах из разных объектов. Так, в кимберлитовых «силлах» кристаллы с $\delta^{13}\text{C}$ от -25 до -15‰ составляют порядка 60%, в россыпях Кебрада Грандэ около 45%, в россыпи Сентелья – порядка 33% [Kaminsky e.a., 2000]. В отношении россыпи Сентелья вывод о наличии локальных источников алмаза представляется наиболее обоснованным. Россыпь геоморфологически изолирована от известных кимберлитовых тел. Кроме того, алмазы россыпи Сентелья не имеют признаков длительной транспортировки. Все это в сочетании с данными по распределению азотных центров и по изотопному составу углерода алмазов указывает на то, что россыпь питалась за счет еще не выявленного коренного источника.

Алмазы района Лос Кокитос, Венесуэла

Район Лос Кокитос расположен в 50-ти км северо-западнее района Гуаниамо. Теоретически, россыпи района Лос Кокитос, расположенного в среднем течении реки Гуаниамо, могли сформироваться за счет алмазов района Гуаниамо в результате их длительной транспортировки. Внешне алмазы двух районов похожи друг на друга и характеризуются преобладанием бесцветных додекаэдров при повышенном относительном содержании зеленых камней, окраска которых обусловлена пятнами пигментации. Важное практическое значение имеет вопрос о наличии в районе Лос Кокитос собственных локальных источников алмаза. Эта проблема может быть решена на основе всестороннего изучения типоморфных свойств алмаза из россыпей Лос Кокитос и их детального сопоставления со свойствами алмаза района Гуаниамо. Подобное исследование проведено нами в работе [Kaminsky e.a., 2006]. Всего с использованием комплекса методов было изучено 77 кристаллов алмаза района Лос Кокитос, в том числе 52 кристалла с помощью ИК-спектроскопии. В целом по характеру распределения азотных центров алмазы Лос Кокитос практически не отличаются от алмазов района Гуаниамо, причем и те и другие преимущественно относятся к популяциям типа VI (таблица 2.3). Однако детальное сравнение алмазов по распределению азота в А- и В-формах, а также плейтелетс и водорода в кристаллах позволяет выявить определенные отличия между алмазами сопоставляемых объектов. Так, из рисунка 5.19 видно, что алмазы россыпи Лос Кокитос несколько обогащены азотом в А-форме по сравнению с алмазами россыпи Куэбрада Грандэ и кимберлитовых «силлов» района Гуаниамо (модальные значения N_A составляют 195, 105 и 105 ppm соответственно).

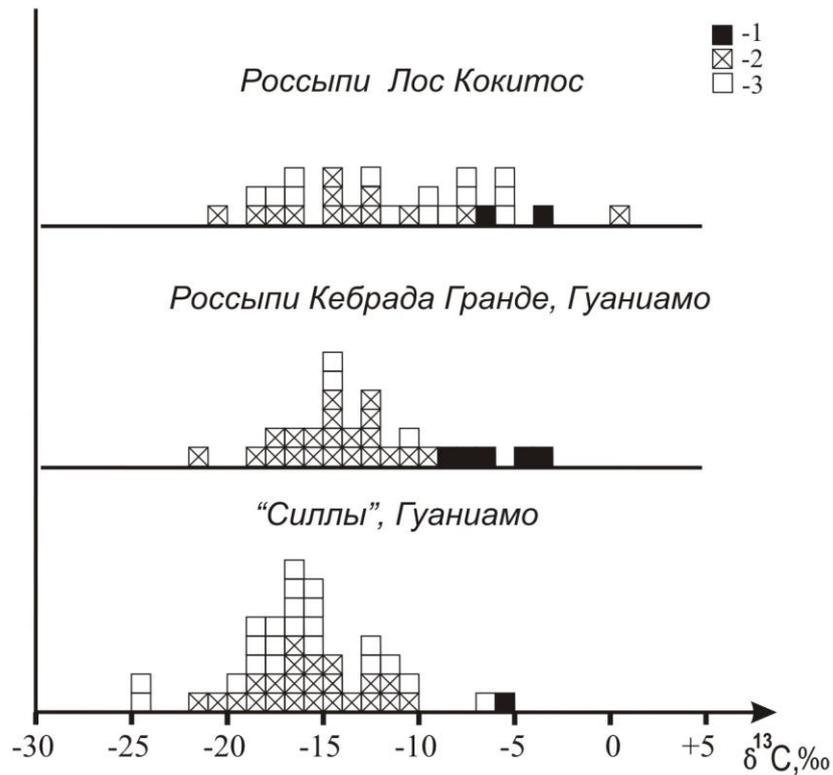


n – число образцов в выборке

Рисунок 5.19. Кривые распределения алмазов Лос Кокитос ($n=52$), Кебрада Грандэ ($n=40$) и силлов района Гуаниамо ($n=51$) по содержанию в кристаллах (at.ppm) азота в А- и В- формах: $N_{(A)}$ и $N_{(B)}$ соответственно, плейтлетс (P) в усл.ед. и водородных центров (H) в усл.ед.

Кроме того, алмазы россыпи района Лос Кокитос четко отличаются от алмазов района Гуаниамо по распределению структурной примеси водорода в кристаллах. На рисунке 5.19 модальное значение концентрации водорода для алмазов этой россыпи составляет $\sim -1,1$ условных единиц, тогда как для алмазов из россыпи Кебрада Грандэ характерна мода $\sim +0,15$ условных единиц, а для алмазов из силлов Гуаниамо – соответственно $\sim -0,2$ ($H=0,82$ усл.ед.). Таким образом, данные ИК-спектроскопии указывают на различия алмазов двух сопоставляемых районов. На основании этого можно предположить, что россыпи района Лос Кокитос, по крайней мере, отчасти питались за счет самостоятельного источника алмазов. Этот вывод согласуется с данными изучения изотопного состава углерода алмазов районов Лос Кокитос и Гуаниамо [Kaminsky e.a., 2006]. Так, изотопный состав алмазов россыпи Лос Кокитос варьирует от $\delta^{13}C$ от -25 до 0% . При этом распространенность кристаллов с «нормальным» и аномально изотопно-легким составом углерода примерно одинакова

(рисунок 5.20). С другой стороны, среди алмазов из россыпи Кебрада Грандэ и в особенности из силлов района Гуаниамо заметно преобладают изотопно-легкие кристаллы с $\delta^{13}\text{C}$ от -25 до -13‰.



1- и 2- алмазы с включениями ультраосновной и эклогитовой ассоциаций соответственно, 3 – алмазы без включений

Рисунок 5.20. Изотопный состав углерода алмазов из районов Лос Кокитос и Гуаниамо, Венесуэла

Помимо этого в работе [Kaminsky e.a., 2006] нами проведено сопоставление кристаллов двух районов по комплексу типоморфных признаков, включающих морфологию, строение поверхности кристаллов, их окраску, прозрачность, характер свечения в ультрафиолетовых лучах, тип ассоциации и химический состав минеральных включений гранатов, пироксена, оливина. Это сравнение показало, что, несмотря на черты сходства, между кристаллами алмаза из двух районов имеются отчетливые различия. Все это позволяет прогнозировать в районе Лос Кокитос наличие самостоятельного локального источника алмазов.

Заключение

Выделенные на материале 96 трубок и россыпей разных платформ мира 6 типов алмазных популяций позволили дифференцировать месторождения кимберлитов и лампроитов по распределению азота в алмазах, температурным условиям и составу среды их кристаллизации. Приведенный в диссертации фактический материал и полученные выводы служат основой для решения важной проблемы минерагении алмаза, а именно происхождения источника алмазообразования, его геологической структуры и позиции в фундаменте платформы. Это наименее разработанная часть проблемы общей схемы формирования месторождений по В.И.Смирнову (1982): источник – пути движения вещества – место локализации полезного ископаемого.

Комплекс минералогических фактов - соотношение азотных, водородных центров с изотопным составом углерода в алмазе, наличие остатков органических соединений внутри кристаллов и других, обосновывает существенную роль первично экзогенных веществ в формировании кристаллов алмаза. Это составляет вещественную часть проблемы источника.

В связи с докимберлитовой природой алмазов в диссертации уделено внимание особенностям структуры глубинной зоны их образования. Установлено, что структурная зона с двух сторон погружается от периферии платформы к центральной ее части. Фактическим материалом для такого вывода служит выявленная латеральная зональность разнотемпературных и разноглубинных популяций алмаза на Сибирской платформе. Данная зональность детализирует ранее установленную общую минерагеническую зональность платформ от кимберлитов в центре к карбонатитам и щелочным интрузивам по периферии. Зональное размещение популяций алмаза, которые характеризуются разными температурами и глубиной формирования в мантии, следует учитывать при минерагеническом районировании Сибирской платформы. Популяции в будущем могут войти в характеристику типов алмазных месторождений, подобно тому, как в рудных месторождениях выделяются типы по соотношению цветных металлов или по глубине образования (например, золоторудные месторождения).

На основе рассмотрения существующих геодинамических моделей алмазообразования показано, что установленная двусторонняя с элементами концентричности зональность размещения алмазных популяций согласуется с моделью развития алмазоносных толщ фундамента платформ в результате мантийной конвекции. На тектоническую активность структурной зоны при росте кристаллов указывает стресс, приведший к синростовым деформациям кристаллов.

Методические разработки диссертации представлены в двух аспектах. Первый состоит в создании базы данных по распределению структурных примесей в алмазах (около 5,5 тысяч кристаллов) из трубок и россыпей разных платформ мира. Для того, чтобы обеспечить сопоставимость авторских и литературных данных, разработана унифицированная ИК-спектроскопическая методика оценки содержания структурных примесей азота в кристаллах алмаза.

Второй, наиболее практически важный аспект состоит в разработке методики прогноза и поисков коренных месторождений алмаза. Она базируется на использовании оригинального комплекса типоморфных признаков алмаза, включающих содержания в кристаллах структурной примеси водорода в совокупности с азотом в А-, В-формах и плейтлетс, а также тип алмазной популяции. Все эти характеристики определяются с помощью метода ИК-спектроскопии, достоинствами которого являются экспрессность, отсутствие пробоподготовки и возможность количественных измерений. Предлагаемый комплекс типоморфных признаков алмаза позволяет идентифицировать алмазы из россыпей и коренных источников и сравнивать их между собой. Если алмазы в россыпях и известных месторождениях района отличаются, то это служит основанием для поиска нового еще не выявленного коренного алмазоносного объекта. При этом разработанная методика позволяет прогнозировать не только наличие, но и тип нового коренного источника алмаза: кимберлитовый, лампроитовый или иной. Так, в верхнетриасовых россыпях Нижнеленского района Якутии установлены популяции алмаза двух типов, не обнаруженные ни в одной из трубок на Сибирской платформе. Вместе с тем алмазные популяций указанных типов выявлены в трубках кимберлит-лампроитового состава Зимнебережного района Архангельской области. Это позволяет прогнозировать аналогичные коренные источники алмазов в районах Якутии.

Список условных обозначений и сокращений

ГПа- гигаПаскаль = 10^9 Па = 10^4 бар

ИК- инфракрасный

°К – Кельвин, единица измерения температуры: $1^\circ\text{K} = -272,15^\circ\text{C}$

КЛ-катодная люминесценция

Мкм-микрометр = 10^{-6} м

Млрд.-миллиард = 10^9

Нм – нанометр = 10^{-9} м

ОВ- органическое вещество

ПАУ-полиароматические углеводороды

Пуаз – единица вязкости

Cm^{-1} – обратные сантиметры - в спектроскопии единицы измерения волновых чисел

С – градусы Цельсия

T-температура

ТЭМ-трансмиссионная электронная микроскопия

У- ультраосновная ассоциация (парагенезис) минеральных включений в алмазе

Усл. ед.-условные единицы

УФ- ультрафиолетовый

ФЛ-фотолюминесценция

ЭПР-электронный парамагнитный резонанс

Э1 и Э2 –эклогитовая ассоциация (парагенезис) минеральных включений в алмазах с различным содержанием структурного азота

[111], [100], [110], [hhl] –кристаллографические символы направлений в кристаллах

$\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle hhl \rangle$ кристаллографические символы семейств направлений

(111), (100), (110) – кристаллографические символы граней октаэдра, куба, ромбододекаэдра соответственно

{111}, {100}- кристаллографические символы систем граней октаэдра и куба соответственно

At. Ppm – атомные пропромилле – единицы концентрации структурных дефектов в алмазе,

$1 \text{ at.ppm} = 10^{-4}$ атомных %.

V', B2, P, platelets- разные обозначения плейтлетс- структурных дефектов в алмазе

D-дислокация

d- толщина образца, см

E_a – энергия активации, eV

eV- единица энергии, $1 \text{ eV} \approx 1,602 \cdot 10^{-19}$ Дж

f_{O_2} – фугитивность кислорода, Па

N , N_0 и N_t – концентрации водородных центров в алмазе в условных единицах суммарная, в центре и на периферии кристалла соответственно.

I_0 , I – пропускание излучения, % соответственно до и после прохождения через образец

I_c – междоузельный атом

N_- , A_- , B_- – обозначение различных азотных центров или форм вхождения азота в кристаллы алмаза

N_{tot} – общее содержание структурно связанного азота в алмазе, at.ppm

N_A , $N(A)$ или $N(A_-)$ – концентрация в алмазе азота в А-форме, at.ppm

N_N — концентрация в алмазе азота в N-форме, at.ppm, рассчитанная разными способами

N_B , $N(B)$ или $N(B_-)$ – концентрация в алмазе азота в В-форме, at.ppm

N_0 и N_t – концентрации в алмазе азота в N-форме (at.ppm) до и после термического воздействия

N_3 , N_4 , N_3 , S_1 – азотные центры в кристаллах алмаза

P , ГПа – давление

P , E , W – соответственно перидотитовый, эклогитовый и вебстеритовый парагенезисы алмазов

R – универсальная газовая постоянная, $R \approx 8,31$ Дж/моль

R^2 – коэффициент корреляции

t – время, секунды

V_P – скорость продольных волн, км/с

V , \square – вакансия

wt % – весовой %

‰ – промилле – тысячная доля

^{18}O – изотоп кислорода

^{12}C , ^{13}C – изотопы углерода

^{14}N , ^{15}N – изотопы азота

\mathcal{D} – оптическая плотность

μ_{A1282} , μ_{B11175} , μ_{B1282} , μ_{N1130} – коэффициенты поглощения (cm^{-1}) индивидуальных А, В, N систем линий в максимумах 1282 и 1130 cm^{-1} в ИК-спектрах алмаза

IaA, Ib, IaB, IaAB, Iab, II a, II b – спектральные типы алмаза

$\delta^{13}C$ – изотопный состав углерода алмаза в ‰

γ и δ – обозначения соответственно валентных и деформационных колебаний групп атомов в ИК-спектре.

Список литературы

1. Аргунов, К. П. Алмазы Якутии: физические, морфологические, геммологические особенности: монография / К. П. Аргунов – Новосибирск: Изд. СО РАН, 2005. - 402 с.
2. Афанасьев, В. П. Полигенез алмазов Сибирской платформы / В.П.Афанасьев, С.С.Лобанов, Н.П.Похиленко, В.И.Коптиль С.И. Митюхин, А.В. Герасимчук, Б.С.Помазанский, Н.И. Горев, // Геология и геофизика. – 2011 - Т. 52. - № 3. - С. 335-353.
3. Бартошинский, З. В. Минералогическая классификация природных алмазов / З.В.Бартошинский // Минералогический журнал. – 1983. - вып. 5. - № 5. - С. 84-93.
4. Бартошинский, З. В. Газовые примеси в алмазах Якутии / З.В.Бартошинский, С.Н.Бекеша, Т. Ф. Винниченко и др. // Минералогич. сборник Львовского Ун-та. - 1987. - № 47. - вып.1. - С. 25-32.
5. Бартошинский, З. В. Кристалломорфология алмаза из кимберлитов: монография / З.В.Бартошинский, В. Н. Квасница. – Киев: Наукова думка, 1991. - 172 с.
6. Барышев, А. Н. Субдукция и проблемы ее палеореконструкций / А. Н. Барышев // Отечественная геология. - 2004. - № 2. - С. 50-62.
7. Барышев, А. Н. Периодическое размещение алмазоносных систем и смежные проблемы геологии алмазов / А. Н. Барышев // Отечественная геология. - 2006. - № 6. - С. 20-35.
8. Барышев, А. Н. Влияние тектонического поля напряжений на механизм роста, структуру кристаллов алмаза в связи с общей геодинамикой алмазообразования / А.Н.Барышев, Г. К. Хачатрян // Отечественная геология. – 2015. - №1. - С. 46-60.
9. Бескрованов, В. В. Онтогенез алмаза: монография / В. В. Бескрованов. - Новосибирск: Наука, 1992. - 165 с.
10. Биленко, Ю. М. Содержание азота в алмазах из коренных месторождений Якутии / Ю.М. Биленко // Геология и геофизика. – 1982. - № 10. - С. 78-82.
11. Блинова, Г. К. Распределение дефектов в алмазах различного габитуса по данным ИК-спектроскопии / Г. К. Блинова, Г. А. Гуркина // Геология, минералогия, геохимия, методы поисков разведки, обогащения и анализа рудных полезных ископаемых, Тез. Докл. - М.: ЦНИГРИ. - 1982. - С. 108-109.
12. Блинова, Г. К. Исследование поликристаллов алмаза типа карбонадо методом ИК-спектрометрии / Г. К. Блинова, Л. Н. Фролова // Критерии прогноза и пути повышения эффективности геологоразведочных работ на благородные, цветные металлы и алмазы. Тез. Докл. - М.: ЦНИГРИ. – 1983. - С. 76-77.

13. Блинова, Г. К. Способ поисков коренных месторождений алмазов: авторское свидетельство / Г. К. Блинова, Ф. В. Каминский, Е. В. Соболев. - Авторское свидетельство СССР № 1254890 от 01.05.1984.

14. Блинова, Г. К. Распределение азотных центров в морфологических разновидностях алмаза по данным ИК-спектроскопии / Г. К. Блинова // В кн.: Физические методы исследования в прикладной и генетической минералогии. – Киев. – 1985. - Препринт ИГФМ АН УССР; под редакцией А.Н. Платонова. - С. 36-39.

15. Блинова, Г. К. Особенности распределения азотных центров в алмазах из парных кимберлитовых трубок Якутии / Г. К. Блинова, А. И. Боткунов, Ф. В. Каминский и др. // Геология и геофизика. – 1985. - №3. - С. 111-116

16. Блинова, Г. К. Исследование поликристаллических агрегатов алмаза с лонсдейлитом методами рентгенографии и ИК-спектроскопии / Г. К. Блинова, Г.А.Гуркина, Л. Н. Фролова // Минералогич. сборник Львовского Ун-та. – 1985. - №39. - вып. 2. - С. 18-21.

17. Блинова, Г. К. Азот в мелких алмазах некимберлитовых пород по данным ИК-спектроскопии / Г. К. Блинова // Задачи прогнозирования, поисков, оценки и освоения месторождений полезных ископаемых. Тез. Докл. VI Республиканской научно-технической конференции молодых ученых и специалистов-геологов. - Алма-Ата: - 1986 – С.142-143.

18. Блинова, Г. К. Генетическая информативность структурной примеси водорода в алмазах / Г. К. Блинова, Г. А. Гуркина // Тез. Докл. II Всесоюзного совещания по геохимии углерода. – Москва. – 1986. - С. 110.

19. Блинова, Г. К. Структурная примесь водорода - типоморфный признак алмаза / Г.К. Блинова // «Основные проблемы и пути совершенствования технологии обогащения природных алмазов на основе использования их физических свойств. -Тез. докл. Всесоюз. научно-технич. совещания. - М.: - 1987. - С. 30-31.

20. Блинова, Г. К. Структурные примеси как индикаторы механизма роста природных кристаллов алмаза / Г. К. Блинова // Доклады АН СССР. – 1987. - т. 294. - № 4. - С. 868-871.

21. Блинова, Г. К. Некоторые особенности химизма среды кристаллизации природных алмазов / Г. К. Блинова, Г. А. Гуркина, С. К. Симаков // Докл. АН СССР. -1988. - Т. 300. - №4. - С. 950-952.

22. Блинова, Г. К. Распределение структурных примесей в алмазах различного генезиса / Г. К.Блинова // Доклады АН СССР. – 1989. - Т. 304. - № 1. - С. 184-186.

23. Блинова, Г. К. Примесные центры в алмазах из двух трубок Архангельской алмазоносной провинции / Г. К. Блинова, В. В. Вержак, О. Д. Захарченко, Е. В. Соболев, М.С.Медведева // Геология и геофизика. – 1989 - №8. - С. 130-134.

24. Блинова, Г. К. Примесные центры в алмазах двух районов Сибирской кимберлитовой провинции / Г. К. Блинова, И. П. Илупин, Г. А. Гуркина, Л. Н. Фролова // Геология и геофизика. – 1991. - №8. - С. 95-98.
25. Бобриевич, А. П. Алмазные месторождения Якутии: монография / А.П.Бобриевич, М.Н. Бондаренко, М. А. Гневушев и др. - М.: Госгеолтехиздат, 1959. - 528 с.
26. Бобров, А. В. Экспериментальные исследования карбонатно-силикатных систем мантии в связи с проблемой алмазообразования: монография / А. В. Бобров, Ю.А. Литвин, А.М.Дымшиц. - М.: ГЕОС, 2011. - 208 с.
27. Богатиков, О. А. Петролого-геохимические критерии формирования месторождений алмаза в кимберлитах. / О. А. Богатиков, В. А. Кононова, А. В. Каргин, А.А Носова. // Материалы XXI Международной научной конференции «Фундаментальные проблемы геологии месторождений полезных ископаемых и металлогении». - М.: МГУ, 2010. - С. 76.
28. Бокий, Г. Б. Природные и синтетические алмазы: монография / Г. Б. Бокий, Г.Н.Безруков, Ю. А. Клюев и др. – М.: Наука, 1986. - 221 с.
29. Буланова, Г. П. Природный алмаз-генетические аспекты: монография / Г.П.Буланова, Ю. П. Барашков, С. Б. Тальникова, Г. Б. Смелова. - Новосибирск: Наука, 1993. - 176 с.
30. Буланова, Г. П. Изотопный состав углерода и азота алмазов из кимберлитов Якутии / Г. П. Буланова, Ю. П. Барашков, Д. И. Шелков, Г. Б. Смелова, С. Б. Тальникова // Отечественная геология. - 2004. - № 4. - С.11-16
31. Бушляков, И. Н. Галогены в эндогенном процессе: автореф. дисс. д-ра геол.-минер. наук: 04.00.08 / Бушляков Иван Никифорович. – Свердловск, ИГГ УрО АН СССР, 1989. - 46 с.
32. Ваганов, В. И. Стекла взрывных кольцевых структур / В. И. Ваганов, Г.К.Блинова, Г.А.Гуркина, С. Л. Тарасов // Изв. АН СССР, серия геол. – 1985. - №8. - С. 74-81.
33. Ваганов, В. И. Алмазные месторождения России и мира (основы прогнозирования): монография / В. И. Ваганов – М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2000. - 371 с.
34. Ваганов, В. И. Проблемы методологии прогнозирования сверхкрупных коренных месторождений алмазов / В.И.Ваганов // Руды и металлы. - 2005. - № 6. - С. 5-16.
35. Варшавский, А. В. Аномальное двупреломление и внутренняя морфология алмаза: монография / А. В. Варшавский. - М.: Наука, 1968. - 94 с.
36. Веричев, Е. М. Минералогия алмаза из месторождений Архангельской алмазоносной провинции / Е. М. Веричев, В. В. Вержак, Т. В. Посухова, Г. Ю. Криулина, О. В. Палажченко, Г. П. Кудрявцева, В. К. Гаранин, К. В. Гаранин, Г. К. Хачатрян // В кн. Геология алмазов - настоящее и будущее. - Изд. Воронеж. Ун-та, 2005. - С. 965-981.

37. Виноградов, А. П. Возможные источники углерода алмазов кимберлитовых трубок по изотопным данным / А. П. Виноградов, О. И. Кропотова, В. И. Устинов и др. // Геохимия. – 1965. - №6. - С. 643-651.
38. Воробьев, Е. И. Об экслюзионной природе алмазов в метаморфических породах Кокчетавского массива / Е. И. Воробьев // Отечественная геология. - 2001. - №2. - С. 52-56.
39. Галимов, Э. М. Исследование изотопного состава углерода алмаза Урала, Тимана, Саян, Украины и других регионов / Э. М. Галимов, Ф. В. Каминский, И. Н. Ивановская. // Геохимия. - 1978. - №3. - С. 340-349.
40. Галимов, Э. М. Новые данные по изотопному составу углерода алмазов из различных районов Советского Союза / Э. М. Галимов, И. Н. Ивановская, Ф. В. Каминский, Н. В. Соболев, В. В. Грицик, Р. Б. Зезин, М. В. Лукьянович, Ю. А. Ключев // Труды ЦНИГРИ. - 1980. - Вып. 153. - С. 19-29.
41. Галимов Э. М. Вариации изотопного состава алмазов, и связь их с условиями алмазообразования. Геохимия, 1984, -№8. - С. 1091-1115.
42. Галимов, Э. М. Геохимия стабильных изотопов углерода: монография / Э. М. Галимов. - М.: Недра, 1968. - 250 с.
43. Гао Сяоин Алмазоносные кимберлиты Хуабэй в Китае и Архангельской алмазоносной провинции в России – сравнительная минералогическая характеристика: автореф. дис. канд. геол.-минер. наук: 25.00.05 / Гао Сяоин - М., 2008. - 24 с.
44. Гаранин, В. К., Кудрявцева Г. П. Минералогия алмаза, содержащего включения / В. К. Гаранин, Г. П. Кудрявцева // Геология и разведка. – 1990. - №2. - С. 48-56.
45. Гаранин, В. К. Включения в алмазе и алмазоносные породы: монография / В. К. Гаранин, Г. П. Кудрявцева, А. С. Марфуни, О. А. Михайличенко. - М.: Изд-во МГУ, 1991. - 240 с.
46. Гаранин, В. К., Кудрявцева Г. П. Полигенность и дискретность природного алмазообразования / В. К. Гаранин, Г. П. Кудрявцева // Смирновский сборник-2006 - М.: Фонд им. академика В. И. Смирнова. - С. 53-92.
47. Гаранин, В. К. Сульфидные включения в минералах из кимберлитов: монография / В. К. Гаранин, А. Н. Крот, Г. П. Кудрявцева. - М.: Изд-во МГУ, 1988. - Ч 1 - 48 с. - Ч. 2 - 176 с.
48. Гаранин, В. К. Минералогия кимберлитов и родственных им пород: автореф. д-ра геол.-минер. наук: 25.00.05 / Гаранин Виктор Константинович. – М., 2006. - 48 с.
49. Геншафт, Ю. С. Внутренняя морфология природных алмазов / Ю. С. Геншафт, С. А. Якубова, Л. М. Волкова, // в кн. Исследования глубинных минералов – М.: Изд. Ин-та Физики Земли, 1977 - С. 5-131.
50. Геология и генезис алмазных месторождений: монография; под редакцией Б. М. Зубарева в 2-х книгах. - М.: ЦНИГРИ, 1989. - 424 с.

51. Гзовский, М. В. Основные вопросы тектонофизики и тектоника Байджансайского антиклинория: монография: Части III и IV. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. - 544 с.
52. Главные рудные геолого-геохимические системы Урала: сборник статей. -М.: Наука, 1990. - 269 с.
53. Гончаров, М. А. Компенсационная организация тектонического течения и структурные парагенезы / М. А. Гончаров // Геотектоника. - 1993. - № 4. -С. 19-29.
54. Гончаров, М. А. Введение в тектонофизику: учебн. пособие / М. А.Гончаров, В.Г.Талицкий, Н. С. Фролова. - М.: КД Университет, 2005. - 496 с.
55. Гордеев, Е. Н. Алмазы в лавах Трещинного Толбачинского извержения на Камчатке / Е. Н. Гордеев, Г. А. Карпов, Л. П. Аникин и др. // Докл. РАН. - 2014. -Т. 454. - №2. - С. 204-206.
56. Граханов, С. А. Геологическое строение и алмазоносность россыпей Севера Якутской алмазоносной провинции / С. А. Граханов. – Воронеж: Труды АК «АЛРОСА» ЯНИГП ЦНИГРИ, - 2000. - 78 с.
57. Гуркина, Г. А. Эволюция формы алмазов в природных условиях / Г. А. Гуркина, Р.А.Амосов, Г. К. Блинова, Л. Н. Фролова. // «Основные проблемы и пути совершенствования технологии обогащения природных алмазов на основе использования их физических свойств. -Тез. докл. Всесоюзн. научно-технич. совещания. - М.: - 1987. - С. 34-35.
58. Джейкс, А. Кимберлиты и лампроиты западной Австралии: монография / А.Джейкс, Дж. Луис, К Смит. - М.: Мир, 1989. - 305 с.
59. Добрецов, Н. Л. Глубинная геодинамика: монография / Н.Л.Добрецов, А.Г.Кирдяшкин - Новосибирск: НИЦ СО РАН, 1994. - 296 с.
60. Добрецов, Н. Л. Пути миграции магм и флюидов и составы вулканических пород Камчатки / Н. Л.Добрецов, Ю. И. Кулаков, Ю. Д. Литасов // Геология и геофизика. - 2012. - Том 53. - № 12. - С. 1633-1661.
61. Доусон, Дж. Кимберлиты и ксенолиты в них: монография / Дж. Доусон. - М.: Мир, 1983. - 244 с.
62. Егоров-Тисменко, Ю К. Кристаллография и кристаллохимия: учебник; под ред. академика В.С.Урусова / Ю. К. Егоров-Тисменко -- М.: КД Университет, 2005. - 592 с.
63. Елисеев, Н. А. Метаморфизм: учебник / Н. А. Елисеев. - М.: Недра, 1963. - 428 с.
64. Захарченко, О. Д. Алмазы из кимберлитовых трубок Архангельской алмазоносной области / О. Д. Захарченко, Г. К. Блинова, М. М. Ботова М.М. и др // В сб. Основные направления повышения эффективности и качества геологоразведочных работ на алмазы. Материалы VI Межведомственного совещания по геологии алмазных месторождений. Тез. Докл. - Иркутск – 1990. - С. 282-284.

65. Захарченко, О. Д. Типоморфные свойства алмазов: монография / О.Д. Захарченко, А.И.Махин, Г. К. Хачатрян. - М: Изд. ЦНИГРИ, 2002. - 104 с.
66. Захарченко, О. Д. Алмазы Тимано-Уральского региона: монография / О.Д.Захарченко, Г. К. Хачатрян, Д. Н. Гречишников: - М.: Изд. ЦНИГРИ, 2006. - 208 с.
67. Захарченко, О. Д. Включения мантийных минералов в алмазах из кимберлитовых пород севера Восточно-Европейской платформы // О. Д. Захарченко, А. Д. Харьков, М.М.Ботова и др. // Минералогический журнал, 1991. -Т.13. - №1. - С. 42-52.
68. Зедгенизов, Д. А. Состав и эволюция среды кристаллизации волокнистых алмазов литосферной мантии Сибирской платформы: автореф. дис. д-ра геол.-минер. наук: 25.00.09; 25.00.05 / Зедгенизов Дмитрий Александрович –Новосибирск, 2011. - 48 с.
69. Зинчук, Н. Н. Типоморфизм алмазов Сибирской платформы: монография / Н.Н.Зинчук, В. И. Коптиль. - М.: Недра, 2003. - 603 с.
70. Зубков, В. С. К вопросу о составе и формах нахождения флюида системы C-H-N-O-S в РТ-условиях верхней мантии / В. С. Зубков // Геохимия. - 2001. - № 2. - С. 131-145.
71. Зубков, В. С. Рудная минерализация в нефтидах / В. С. Зубков // Отечественная геология. - 2010. - № 3. - С. 60-66.
72. Иванов, В. В. Экологическая геохимия элементов: монография / В.В.Иванов. - том 2; под редакцией В. В. Буренкова. – М.: Недра, 1994. - 303 с.
73. Илупин, И. П. Включения в алмазе из алмазоносного дунита / И. П. Илупин, Э.С.Ефимова, Н. В. Соболев и др. // Доклады АН СССР, -1982, -Т. 264. - №2 -С. 454-456.
74. Казицына, Л. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии: учебное пособие / Л. А. Казицына, Н. Б. Куплетская. М.: Изд. Высшая школа, 1971. - 264 с.
75. Каминский, Ф. В. Исследование комплекса типоморфных признаков алмазов / Ф.В.Каминский, Г. К. Блинова, Г. А. Гуркина и др. - Тез. Докл. Всесоюзн. Конференции Самородное элементообразование в эндогенных процессах. – Якутск: - 1985. - ч. III. – С. 26-28.
76. Каминский, Ф. В. Типоморфизм физико-химических свойств алмаза как основа прямых поисков коренных месторождений / Ф.В.Каминский, З. В. Бартошинский, Г.К.Блинова и др. - В сборнике: Основные направления повышения эффективности и качества геологоразведочных работ на алмазы. - Материалы VI Межведомственного совещания по геологии алмазных месторождений. -Тез. докл. Иркутск. – 1990. -С. 306-307.
77. Каминский, Ф. В. Зональность размещения кимберлитовых (разнофациальных) и родственных им пород на Сибирской платформе / Ф. В. Каминский // Докл. АН СССР. -1972. -Т. 204. -№ 4. -С. 1187-1190.
78. Каминский, Ф. В. Алмазоносность некимберлитовых изверженных пород: монография / Ф. В. Каминский. - М.: Недра, 1984. -173 с.

79. Каминский, Ф. В. Поликристаллические агрегаты алмаза с лонсдейлитом из россыпей Якутии / Ф. В. Каминский, Г. К. Блинова, Э. М. Галимов Э. М. и др. // Минералогический журнал. – 1985. - Т. 7. - №1. - С. 27-36.
80. Каминский, Ф. В. О полициклических ароматических углеводородах в карбонадо и алмазе / Ф. В. Каминский, И. И. Кулакова, А. И. Оглоблина // Докл. АН СССР. -1985. -Т. 283. -№ 4. -С. 985-988.
81. Каминский, Ф. В. Методическое руководство по комплексному исследованию типоморфных свойств алмазов при локальном прогнозировании и поисках коренных месторождений: монография / Ф. В. Каминский, З. В. Бартошинский, Г. К. Блинова, Э.М.Галимов, Г.А. Гуркина, В. И. Красников, В. М. Лапушков, Е. В. Соболев, Н. В. Соболев. -М.: ЦНИГРИ, 1988. - 88 с.
82. Каминский, Ф. В. Минералогия и геохимия нижней мантии /Ф. В. Каминский: 50-е чтение им. В.И. Вернадского, 12 марта 2010 г.; отв. ред. Э.М. Галимов. -М.: «ГЕОХИ РАН», 2011. – 68 с.
83. Карпов, И. К. Римейк термодинамической модели системы С-Н Э.Б.Чекалюка / И.К.Карпов, В. С. Зубков, А. Н. Степанов, В. А. Бычинский // Докл. РАН. -1998₁. -Т. 358. -№ 2. - С. 222-225.
84. Карпов, И. К. Термодинамический критерий метастабильного состояния углеводородов в земной коре и верхней мантии / И. К. Карпов, В. С. Зубков, А.Н.Степанов и др. // Геология и геофизика. -1998₂. -Т. 39 -№ 11. -С. 1518-1528.
85. Квасница, В. Н. Мелкие алмазы: монография / В. Н. Квасница. –Киев: Наукова Думка, 1985. -215 с.
86. Клюев, Ю. А. Превращения оптически активных центров в синтетических алмазах под действием температуры / Ю. А. Клюев, А. М. Налетов, В. И. Непша и др // Журн. Физической химии. – 1982. -566 - №36. -С. 524-531.
87. Клюев, Ю. А. Некоторые особенности образования алмазов по формам их роста и распределению оптически активных центров / Ю. А. Клюев, Ю.А.Дуденков, В. И. Непша // Геохимия. – 1973. - №7. – С. 1029-1035.
88. Клюев, Ю. А. Особенности структуры природных поликристаллических алмазов / Ю.А. Клюев, В. И. Непша, Н. И. Епишина и др. // Докл. АН СССР. – 1978. -Т. 240. - №5. - С. 1104-1107.
89. Клюев, Ю. А. Статистическое распределение алмазов по микродефектам как одна из характеристик месторождения / Ю. А. Клюев, В. И. Смирнов, В. И. Непша // в кн. Комплексные исследования алмазов. М.: Труды ЦНИГРИ. -Вып.153. -1980. - С. 19-28.

90. Ковальский, В. В. Изотопный состав углерода окрашенных разновидностей якутских алмазов / В. В. Ковальский, Э. М. Галимов, В. С. Прохоров // Доклады АН СССР. -1972. Т. – 20. - №2. С.- 440-443.
91. Когарко, Л. Н. Алмазоносность и окислительный потенциал карбонатитов / Л.Н.Когарко, И. Д. Рябчиков // Петрология. -2013. -Т. 21. -№ 4. -С.350-371.
92. Комлев, Н. Г. Словарь иностранных слов/ Н. Г. Комлев. - Москва: ЭКСМО, 2006. -669 с.
93. Конторович, А. Э. Эволюция нефтидогенеза в истории Земли / А.Э Конторович // Геология и геофизика. - 2004. -Т. 45. -№ 7.-С. 784-802.
94. Коптиль, В. И. Типоморфизм алмазов из россыпей северо-восточной части сибирской платформы по данным их комплексного исследования. Методы комплексного изучения алмазосодержащего сырья / В. И. Коптиль, Ю.М.Биленко // Труды ЦНИГРИ. -1983. - вып.175. -С. 37-46.
95. Кошевой, В. В. Микроорганизмы в архейских графитовых породах Алданского щита / В. В. Кошевой, Ф. М. Ройзенман // Известия Вузов. - 1989. -Геология и разведка №6. -С.18-24.
96. Крайнюк, Г. Г. Об электронном парамагнитном резонансе алмазов из россыпей / Г.Г.Крайнюк, З. В. Бартошинский // Минералогич. сборник Львовского университета. -1971. - № 25. - вып. 1. С. - 70-73.
97. Кулакова, И. И., Полициклические ароматические углеводороды в минералах-спутниках алмаза и возможный механизм их образования / И. И. Кулакова, А.И.Оглоблина, А.П. Руденко и др. // ДАН СССР. – 1982. - Т. 267. - № 6. С.- 1458-1460.
98. Кулакова, И. И. Отпечатки кристаллов алмаза в кимберлитах как свидетельство его генезиса в открытых каталитических системах / И. И. Кулакова, А. П. Руденко – в кн. Система «Планета Земля» («Нетрадиционные вопросы геологии»), XII научный семинар. - М.: РОО «Гармония». - 2004. - С. 59-67.
99. Кулакова, И. И. Работы профессора Александра Прокофьевича Руденко в области химии углерода / И. И. Кулакова – в кн. Синергетика. Труды конференции. «Самоорганизация и синергетика». - Т. 8. - М.: -2006. - С. 50-65.
100. Куприянов, И. Н. Исследование трансформации водородсодержащих центров в алмазе при высоких Р-Т параметрах / И. Н. Куприянов, Ю. Н. Пальянов, П. С. Шацкий и др. // Докл. РАН. -2006. -Т. 406. -№ 2. -С. 230-235.
101. Лаврова, Л. Д. Новый генетический тип алмазных месторождений: монография / Л.Д.Лаврова, В. А. Печников, А. М. Плешаков и др. – М.: Научный мир, 1999. - 228 с.
102. Лапушков, В. М. Возможности прогнозирования и поисков коренных месторождений алмазов / В. М. Лапушков, Ф. В. Каминский, Г. К. Блинова Г.К., В.И.Красников // Труды ЦНИГРИ. -1987. -Вып. 218. - С. 45-52.

103. Лапушков, В. М. Способ поисков месторождений алмазов: авторское свидетельство / В. М. Лапушков, Ф. В. Каминский, В. И. Красников, Г. К. Блинова. - Авторское свидетельство СССР № 1264736 от 15.06.1986.
104. Ли, Кимберлиты Мерлина (Северная территория, Австралия) / Д. К. Ли, Х.Дж.Милледж, Т. Х. Редклифф и др. // Геология и геофизика. – 1997. -Т. 38. - №1. - С. 78-90.
105. Литвин, Ю. А. О росте кристаллов искусственного алмаза / Ю. А. Литвин, В.П.Бутузов // Докл. АН СССР. -1968. -Т. 181. -№ 5. –С. 1123-1125.
106. Логвинова, А. М. «Облаковидные» наноразмерные включения в алмазах Якутии: особенности состава и парагенезиса / А. М. Логвинова, Р. Вирт, Е. Н. Федорова, Н.В.Соболев // Записки РМО. -2007. - С. 173-178.
107. Мальков, Б А. Азотные сегрегации (плеителитс) в кристаллах алмаза продукт мантийного отжига / Б. А. Мальков, А. М. Асхабов // ДАН СССР. - 1979. - Т. 248. - № 6. - С. 1420-1423.
108. Мальков, Б. А. Геология и петрология кимберлитов: монография. - СПб. Наука, 1997. - 282 с.
109. Марфунин, А. С. Природа азотных дефектов и методы расчета концентрации азота в микрокристаллах алмаза / А. С. Марфунин, О. В. Кононов, Б. Н. Тарасевич, Г.Х.Хачатрян // Известия секции наук о Земле РАЕН. - 2006. - вып. 14. - С. 53-67.
110. Масленников, В. В. Седиментогенез, гальмиролиз и экология палеогидротермальных полей (на примере Южного Урала): монография / В.В.Масленников - Миасс: Геотур, 1999. - 348 с.
111. Мейер, Г. О. А. Необычные алмазы и уникальные включения из Нового Южного Уэльса, Австралия / Г. О. А. Мейер, Х. Дж. Милледж, Дж., Ф.Л.Сазерленд, П. Дж. Кенвелл // Геология и геофизика. - 1997. - Т. 38. - № 2. - С. 289-314.
112. Миясиро, А. Метаморфизм и связанный с ним магматизм в свете положений тектоники плит / А. Миясиро - Новая глобальная тектоника (тектоника плит). М.: Мир, 1974. -С. 243-265.
113. Налетов, А. М. Влияние оптически активных центров на прочностные свойства алмазов / А. М. Налетов, Ю. А. Клюев, О. Н. Григорьев и др. // Докл. АН СССР. -1979. - Вып. 246. -№ 1. - С. 83-86.
114. Орлов, Ю.Л. Минералогия алмаза: монография / Ю. Л. Орлов – М.: Наука, 1984. - 234 с.
115. Палажченко, О. В. Комплексные исследования алмаза из месторождений Архангельской кимберлитовой провинции: обобщение, генетические и практические следствия / О. В. Палажченко // Вестн. МГУ. - Сер. Геол. -2008. -№ 2. - С. 68-75.

116. Пальянов, Ю. Н. Экспериментальное исследование процессов кристаллизации алмаза в системах карбонат-углерод в связи с проблемой генезиса алмаза в магматических и метаморфических породах / Ю.Н.Пальянов, А. Г. Сокол, Ю. М. Борздов, Н. В. Соболев // Геология и геофизика. -1998. - Т .39. -№12. - С. 1780-1792.
117. Пальянов, Ю. Н. Условия роста и реальная структура кристаллов синтетического алмаза / Ю. Н. Пальянов, А. Ф. Хохряков, Ю. М. Борздов и др. // Геология и геофизика. - 1997. - Т .38. - №5. - С. 882-906.
118. Пейве, А. В. Океаническая кора геологического прошлого/ А. В. Пейве // Геотектоника. - 1969. - № 4. - С. 5-23.
119. Перчук, Л. Л. Гравитационное перераспределение пород в докембрийской континентальной коре: решение проблемы / Л. Л. Перчук // Вестн. Московск. ун-та. Сер. геол. - 2004. - № 5. - С. 26-36.
120. Перчук, Л. Л. Формирование и эволюция докембрийской коры: новые идеи и новые концепции / Л. Л. Перчук. - Смирновский сборник-2006. - М.: Фонд им. академика В.И.Смирнова. - С. 23-52
121. Печников, В. А. Структурные условия формирования Кумдыкольского месторождения технических алмазов (Северный Казахстан): автореф. дис. канд. геол.-минер. наук: 04.00.11 / Печников Виктор Алексеевич. - М.: ЦНИГРИ, 1993. - 25 с.
122. Похиленко, Н. П. Ксенолит катаклазированного дистенового эклогита из трубки «Удачная» / Н. П. Похиленко, Н. В.Соболев, Э. С Ефимова // Докл. АН СССР. -1982. - Т. 266. -№1. -С.212-216.
123. Рагозин, А. Л. Минералогия и вопросы генезиса округлых алмазов из россыпей северо-востока Сибирской платформы / А. Л. Рагозин, В. С. Шацкий // Проблемы прогнозирования, поисков и изучения месторождений полезных ископаемых на пороге XXI века. Материалы научно-практической конференции АК «АЛРОСА», посвященной 35-летию ЯНИГП ЦНИГРИ АК «АЛРОСА». – Мирный. -2003. -С. 245-249.
124. Рамберг, Х. Сила тяжести и деформации в земной коре / Х. Рамберг. – М.: Недра - 1985. -399 с.
125. Реутский, В. Н. Изотопное фракционирование углерода при кристаллизации алмаза в модельных системах / В. Н. Реутский, Ю.Н. Пальянов, Ю. М. Борздов, А.Г. Сокол // Геология и геофизика. - 2015. - Т .56. - №1-2. - С. 308-315.
126. Розен, О. М. Земная кора Якутской алмазоносной провинции: состав, структура, формирование / О. М. Розен, А. В. Манаков, В. Д. Суворов и др. - Геология алмазов – настоящее и будущее. - Воронеж: Изд-во воронежск. ун-та. - 2005. -С. 158-188.

127. Розен, О. М. Сибирский суперплюм во времени и пространстве: уточнение региональных перспектив поисков алмазоносных кимберлитов / О. М. Розен, А.В.Манаков, Н. И. Горев, Н. Н. Зинчук - Смирновский сборник - 2010. - М.: Фонд им. академика В. И. Смирнова. 2010. - С. 424-432
128. Ротман, А. Я. Петрология, геотектоника и алмазоносность кимберлитовой формации Сибири / О. М. Розен, А. В. Манаков. – Смирновский сборник - 2007. -М.: Фонд им. академика В.И.Смирнова. - 2007. - С.155-182.
- 129 Рылов, Г. М. Исследование внутреннего строения несовершенных кристаллов алмаза на основе синхротронного метода Лауз-СИ / Г. М. Рылов, Е. Н. Федорова, Н.В.Соболев // Геология и геофизика. -2006. -Т.47. -№ 2 - С. 242-249.
130. Рябчиков, И. Д. Окислительно-восстановительные равновесия в верхней мантии / И.Д. Рябчиков // Докл. АН СССР. - 1986. - Т. 268. -№ 3. С. - 703-706.
131. Сидоренко, Св. А., Органическое вещество в осадочно-метаморфических породах докембрия: монография / Св. А. Сидоренко, А. В. Сидоренко // Тр. ГИН АН СССР. - Вып. 277. - М.: Наука, 1975. 137 с.
132. Симаков, С. К. Физико-химические условия образования алмазоносных парагенезисов эклогитов в породах верхней мантии и земной коры: монография / С.К.Симаков - Магадан: СВНЦ ДВО РАН, 2003. -187 с.
133. Сиротин, В. И. О биологических формах в породах архея и раннего протерозоя Курской магнитной аномалии и Кольского полуострова / В. И. Сиротин, А. В. Жабин // Докл. РАН. -2008. -Т. 419. № 3. -С. 378-380.
134. Скузоватов, С. Ю. Особенности состава облаковидных микровключений в октаэдрических алмазах из трубки Интернациональная (Якутия) / С. Ю. Скузоватов, Д.А.Зедгенизов, В. С. Шацкий // Геология и геофизика. – 2011. -Т. 52. -№1. –С. 107-121.
135. Скузоватов, С. Ю. Состав среды кристаллизации алмазов в оболочке из кимберлитовой трубки Сытыканская (Якутия) / С. Ю. Скузоватов, Д.А.Зедгенизов, Д.А.Рагозин, В. С. Шацкий // Геология и геофизика. -2012. -Т.53. -№11. -С. 1556-1571.
- 136 Смирнов, Г. И. Некоторые особенности кристаллов алмаза из кимберлитовой трубки Премьер / Г. И. Смирнов, Ю. А. Клюев, Ф. В. Каминский // Минералогический журнал. - 1986. - Т. 8. - № 4. - С. 69-73.
137. Смирнов, В. И. Геология полезных ископаемых: учебник / В. И. Смирнов. -М.: - Недра, 1982. -669 с.
- 138 Смит, К. Б. Ограничения в использовании химического состава минералов-индикаторов при прогнозировании алмазов / К. Б. Смит, Г. П. Буланова, В. В. Ушков, Д.Л.Эндрюс // Региональная геология и металлогения. -2006. - № 27. - С. 150-157.

139. Соболев, В. С. Новые доказательства погружения на большие глубины эклогитизированных пород земной коры / В. С. Соболев, Н. В. Соболев // Доклады АН СССР. -1980. -Т. 250. - №3. -С. 683-685.
140. Соболев, Е. В. О пластинчатых образованиях в структуре природных алмазов / Е.В.Соболев, В. И. Лисовайн, С. В. Ленская // ЖСХ. -1968. -Т.6. -С. 1029-1033.
141. Соболев, Е. В. О проявлении “газовых” примесей в спектрах природных алмазов / Соболев Е.В., Ленская С.В. // Геология и геофизика. -1965. -№ 2, -С. 157-159.
142. Соболев, Е. В. Примесные центры в алмазах / Е. В. Соболев, В.И.Лисовайн // Тез. VIII отчетной научной конференции. – Новосибирск. -1971. - С. 60-61.
143. Соболев, Е. В. О природе свойств алмаза промежуточного типа / Е.В.Соболев, В.И.Лисовайн //Доклады АН СССР. – 1972. -Т. 204. - №1. -С. 88-90.
144. Соболев, Е. В. Азотные центры и рост кристаллов природного алмаза / Е.В.Соболев // Проблемы петрологии земной коры и верхней мантии. – Новосибирск: Наука. – 1978. - С. 245-255.
- 145 Соболев, Е. В. Тверже алмаза: монография / Е. В. Соболев. // Новосибирск: Наука, 1989. - 191 с.
146. Соболев, Е. В. Способ поисков коренных месторождений алмазов: авторское свидетельство / Е. В. Соболев, В. К. Аксенов, Г. К. Блинова, М. С. Медведева - Авторское свидетельство СССР № 1419348 от 22.10.1986.
147. Соболев, Н. В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии: монография / Н. В. Соболев. - Новосибирск: Наука. – 1974. - 264 с.
148. Соболев, Н. В. Парагенезисы алмаза и проблема глубинного минералообразования / Н. В. Соболев // Зап. ВМО. -1983. -Ч. 112. -Вып. 4. - С. 389-396.
149. Сорохтин, О. Г. Строение континентальных литосферных плит и происхождение кимберлитов / О. Г. Сорохтин - В кн. Проблемы теоретической геодинамики и тектоника литосферных плит. М.: Ин-т океанологии АН СССР. – 1981. – С. 161-168
150. Сорохтин, О. Г. Образование алмазоносных кимберлитов и родственных им пород с позиций тектоники литосферных плит / О. Г. Сорохтин. - В кн. Геодинамический анализ и закономерности формирования и размещения месторождений полезных ископаемых. Л.: ВСЕГЕИ. – 1987. - С. 92-107.
151. Сорохтин, О. Г. Происхождение алмазов и перспективы алмазоносности восточной части Балтийского щита: монография / О. Г. Сорохтин, Ф. П. Митрофанов, Н. Г. Сорохтин – Апатиты, 1996. - 144 с.
152. Сорохтин, О. Г. Митрофанов Ф.П., Сорохтин Н.О. Глобальная эволюция Земли и происхождение алмазов: монография. - М.: Наука, 2004. 269 с.

153. Специус, З. В. Мантийные ксенолиты – источник алмазов и ключ к их происхождению / З. В. Специус // Проблемы прогнозирования и поисков месторождений алмазов на закрытых территориях: Материалы конференции, посвященной 40-летию ЯНИГП ЦНИГРИ АК «АЛРОСА». - Якутск: Изд-во ЯНЦ СО РАН. -2008. - С.39-45.
154. Специус, З. В. Алмазоносный эклогит с включением граната в алмазе из трубки Мир / З. В. Специус, Г. П. Буланова, В. Л. Гриффин // Докл. АН СССР. -1992. - Т. 322. - №1. С. 134-137.
155. Старостин В. И. Металлогения: учебник / В.И.Старостин. – 2-е изд. -. М.: КДУ, 2012. – 560 с.
156. Сухорукова, Т. Ю., Фотолюминесценция и ЭПР природных некимберлитовых алмазов / Е.Д. Надеждина, Г.С.Румянцев, В.В. Артеменко // Докл. АН СССР. -1986. - Т. 286. - №6. С. 1498-1502.
157. Сычева-Михайлова, А. М. Механизм тектонических процессов в обстановке инверсии плотности горных пород: монография / А. М. Сычева-Михайлова. - М.: Недра, 1973. -136 с.
158. Титков, С. В. Ростовые дефекты в кристаллах природных алмазов и их генетическое значение / С. В. Титков. – в кн. Проблемы рудной геологии, петрологии, минералогии и геохимии. М.: ИГЕМ РАН. -2004. -С. 386-410.
159. Туркина, О. М. Формирование и мезоархейский метаморфизм гиперстеновых гнейсов в Иркутском гранулитогнейсовом блоке (Шарыжалгайский выступ Сибирской платформы) / О.М. Туркина, Л. Н. Урманцева, Н. Г. Бережная, С. Г. Сублов // Геология и геофизика. - 2011. - Т.52. - № 1. - С.122-137.
160. Тэйлор, Л. А. Океанические протолиты алмазоносных перидотитов: свидетельство их корового происхождения на примере якутских кимберлитов / Л.А.Тэйлор, З. В. Специус, Р.Уизли и др. // Геология и геофизика. – 2005. -Т. 46. - №1. -С. 1198-1206.
161. Тальникова, С. Б. Состав и содержание газов в алмазах эклогитового и ультраосновного парагенезиса из кимберлитовых трубок Якутии / С. Б. Тальникова, Ю.П.Барашков, И. М. Сворень // Геохимия. – 1991. - № 11. – С. 1586-1595.
162. Томиленко, А. А. Летучие компоненты в верхней мантии (по данным изучения флюидных включений) / А. А. Томиленко, А. И. Чепуров, Ю. Н. Пальянов и др. // Геология и геофизика. -1997. - Т .38. - №1. -С. 276-285.
163. Томиленко, А. А. Вариации состава флюидной фазы в процессе кристаллизации алмазов / А. А. Томиленко, А. Л. Рагозин, В.С. Шацкий, П. Шебанин // Доклады АН СССР – 2001. - Т. 378,. - №6. – С. 802-805
164. Траутман Р. Л. Сравнение микроалмазов из кимберлитов и лампроитов Якутии и Австралии / Р. Л. Траутман, Б. Д. Гриффин, В. Р. Тэйлор и др. // Геология и геофизика. – 1997. - № 2. - С. 323-336.

165. Уханов, А. В. Алмаз из кимберлитовых трубок Поисковая, Заполярная, Ленинград (Северная Якутия): корреляция изотопного состава углерода и содержания азота как признак флюидного алмазообразования / А. В. Уханов, Г. К. Хачатрян // Записки Российского минералогического общества. – 2010. - Ч. 139. - Вып. 6. - С. 70-81.

166. Фистуль, В. И. Рапсад пересыщенных полупроводниковых твердых растворов: монография / В. И. Фистуль. - М.: Металлургия, 1977. - 237 с.

167. Фролов А. А. Карбонатиты и кимберлиты (взаимоотношения, минерогения, прогноз): монография / А.А. Фролов, А.В. Лапин, А.В. Толстов. Н.Н. Зинчук, С.В. Белов, А.А. Бурмистров. - М.: НИА-Природа, 2005 - 540 с.

168. Хаин, В. Е. Тектоника континентов и океанов (год 2000): монография / В. Е. Хаин. - М.: Научный мир, 2001. -604 с.

169. Харьков, А. Д. Коренные месторождения алмазов мира: монография / А. Д. Харьков, Н. Н. Зинчук, А. И. Крючков. - М.: - Недра, 1998. -555 с.

170. Хачатрян, Г. К. Особенности ИК-спектроскопического определения концентраций оптически-активных центров в алмазах и их типоморфное значение / Г. К. Хачатрян // Традиционные и новые направления в минералогических исследованиях. Тез. Докл. Годичной сессии Московского отделения минералогического общества, М., ИГЕМ РАН, ВИМС МПР РФ. – 2001. - С. 160-161.

171. Хачатрян, Г. К. Усовершенствованная методика оценки концентраций азота в алмазе и ее практическое применение / Г. К. Хачатрян // В кн. Геологические аспекты минерально-сырьевой базы АК «АЛРОСА». Современное состояние, перспективы, решения. - Мирный, 2003. - С. 319-321.

172. Хачатрян, Г. К. Типоморфизм алмазов Якутии по данным ИК-спектроскопии / Г. К. Хачатрян // В кн. Геологические аспекты минерально-сырьевой базы АК «АЛРОСА». Современное состояние, перспективы, решения. - Мирный, 2003. - С. 322-326.

173. Хачатрян, Г. К. Исследование оптически активных центров в алмазах из россыпей Урала в связи проблемой выявления их коренных источников / Г. К. Хачатрян, Н. Н. Зинчук, В. И. Коптиль и др. // Геология и геофизика. – 2004. – Т. 45. - №2. - С. 244-252.

174. Хачатрян, Г. К. Структурные дефекты в алмазах северо-востока Сибирской платформы и их типоморфное значение / Г. К. Хачатрян, Н. Н. Зинчук, В. И. Коптиль - В кн. Геология алмазов - настоящее и будущее, Изд. Воронежск. Ун-та, 2005. - С. 1607-1615.

175. Хачатрян, Г. К. Оценка качества алмазного сырья по распределению структурных примесей в кристаллах алмаза / Г. К. Хачатрян, Н. Н. Зинчук, В. И. Коптиль - В сб. Прогнозирование и поиски коренных и россыпных алмазных месторождений. -Киев: Изд. УкрГГГРИ, 2006. - С. 294-298.

176. Хачатрян, Г. К. Сравнительная характеристика алмазов из трубок Золотицкого и Верхотинского полей по данным ИК-спектроскопии / Г. К. Хачатрян, Н. Н.Зинчук, В.И.Коптиль - В сб. Прогнозирование и поиски коренных и россыпных алмазных месторождений. -Киев: Изд. УкрГГГРИ, 2006. - С. 299-304.

177. Хачатрян, Г. К. Распределение структурных дефектов в алмазах из трубки им. В.П.Гриба (Архангельская алмазоносная провинция) / Г. К. Хачатрян, Е. М. Веричев, В.К.Гаранин, К. В. Гаранин, Г. П. Кудрявцева, О. В. Палажченко // Вестник МГУ. – 2006. - Сер.4. - №6. - С. 29-37.

178. Хачатрян, Г. К. Генезис «неравновесных» кристаллов алмаза из кимберлитовой трубки им. Карпинского-1 по данным катодной люминесценции и ИК-спектроскопии / Г.К.Хачатрян, О. В.Палажченко, В. К. Гаранин, П. Ф. Иванников, Е. М. Веричев // - Вестник МГУ. – 2008. - Сер. 4. - № 2. - С. 38-45.

179 Хачатрян, Г. К. Типизация коренных источников алмаза северо-востока Сибирской платформы по распределению структурных дефектов в кристаллах / Г.К.Хачатрян, Н. Н.Зинчук, В. И. Коптиль, О. Е. Ковальчук. - В сб. «Проблемы прогнозирования и поисков месторождений алмазов на закрытых территориях», Материалы конференции, посвященной 40-летию ЯНИГП ЦНИГРИ АК АЛРОСА, Якутск: Изд.ЯНЦ СО РАН, 2008. - С. 314-325.

180. Хачатрян, Г. К. Азотные и водородные центры в алмазе, их генетическая информативность и значение для решения прогнозно-поисковых задач / Г. К. Хачатрян // Руды и металлы. - 2009. - № 4. - С. 73-80.

181. Хачатрян, Г. К. Новые данные о типоморфизме алмаза из россыпей Северного Тимана / Г. К. Хачатрян, М. Б. Копчиков, В. К. Гаранин и др. // Вестник МГУ. – 2009. -. Т. 64. - №2. - С. 102-110.

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

183. Хачатрян, Г. К. Методика исследования минералов-спутников алмаза с применением ИК-Фурье спектроскопии / Г. К. Хачатрян Т. Е. Щербакова, Т.И.Колесникова // Отечественная геология. – 2011. - №4. - С.76-85.

184. Хачатрян, Г. К. Азот и водород в кристаллах алмаза в аспекте геолого-генетических и прогнозно-поисковых проблем алмазных месторождений / Г. К. Хачатрян // Отечественная геология. - 2013.- № 2. - С. 29-40.

185. Современная кристаллография: монография под редакцией Б.К. Вайнштейна, А.А.Чернова, Л.А.Шувалова. - Том 3. Образование кристаллов. / А.А. Чернов, Е.И.Гиваргизов, Х. С. Багдасаров и др. -М. «Наука»,1980 -408 с.

186. Шацкий, В. С. Локальные вариации изотопов углерода и содержания азота в алмазах из россыпей северо-востока Сибирской платформы / В. С. Шацкий, Д.А.Зедгенизов, А.Л.Рагозин и др. // Доклады РАН. - 2011. -Том 440. -№ 1. -С. 116-119.
187. Шестопалов, М. Ф. Ультрасосновой массив Китайских Альп Восточного Саяна и связанные с ним месторождения / М. Ф. Шестопалов // Труды научно-исслед. лаборатории камней-самоцветов (Гострест «Русские самоцветы»). -1938. -Вып.4.- С. 84-100.
188. Ширай, Е. П. Вулканогенные формации медноколчеданных районов (сравнительный анализ формаций как основы прогнозирования медноколчеданных месторождений): автореф. дис. д-ра геол.-минер. наук: 04.00.14 / Ширай Евгений Петрович. - М.: ЦНИГРИ, 1981. - 48 с.
189. Ширяев, А. А. Формирование азотных А-дефектов в алмазе при росте в карбонат-углеродных растворах-расплавах (эксперимент при 5,5-8,5 ГПа) / А. А. Ширяев, А.В.Спивак, Ю. А. Литвин, В. С. Урусов В.С // Доклады Академии наук. – 2005. - Т. 403. - №4. – С. 526-529.
190. Akaogi, M. Piroxene-garnet solid-solution equilibria in the systems $Mg_4Si_4O_{12}$ - $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ and $Fe_4Si_4O_{12}$ - $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$, at high pressures and temperatures / M. Akaogi, A.Akimoto // Phys. Earth. Planet. Inter. -1977. -V.15. -P.90-106.
191. Allen, B. P. Aggregation of nitrogen in diamond, including platelet formation / B.P.Allen, T. Evans // Proc. Roy. Soc. London A. – 1981. - V. 375. - P. 93-104.
192. Banas, A. Diamonds from the Buffalo Head Hills, Alberta: formation in a non-conventional setting / A. Banas, T. Stachel, K. Muehlenbachs, T. McCandless // Lithos. -2005. -V. 83. - P. 265-278.
193. Bibby, D. M. Impurities in natural diamond / D. M. Bibby / Chemistry and physics of carbon. - (ed. Nhrorer P.A.) - V.18. -New York: Marcel Dekker/- 1982. - P. 1-91.
194. Boyd, F. R. Conditions of origin natural diamonds of peridotite affinity / F.R. Boyd, A.A.Finnerty // Journ. of Geophys. Research. – 1980. –V. 85. – P. 6911-6918.
195. Boyd, S. R. Multiple growth events during diamond genesis: an integrated study of carbon and nitrogen isotopes and nitrogen aggregation state in coated diamonds / S. R. Boyd, D.R. Matthey, C.T. Pillinger *e.a.* // Earth Planet. Sci. Lett. – 1987 - V.86. - P.341-353.
196. Boyd, S. R., Kiflawi, I. & Woods, G. S. The relationship between infrared absorption and A-defect concentration in diamond / S. R. Boyd, I Kiflawi, G. S. Woods // Phil. Mag. - 1994. -V. - B 69. - № 6 - P. 1149-1153.
197. Boyd, S. R. Infrared absorption by the B nitrogen aggregate in diamond / S.R.Boyd, I.Kiflawi, G. S. Woods // Phil. Mag. -1995. - V. – B 72. - № 3. - P. 351-361.
198. Boyd, S. R. Multiple growth events during diamond genesis: an integrated study of carbon and nitrogen isotopes and nitrogen aggregation state in coated diamonds / S. R. Boyd, D.R.Matthey, C.T. Pillinger *e.a.* // Earth Planet. Sci. Lett. - 1987. - V.86. - P. 341-353.

199. Boyd, S. R. A preliminary study of $^{15}\text{N}/^{15}\text{N}$ in octahedral growth diamonds / S.R.Boyd., C.T.Pillinger // *Chemical Geology*. -1994. - P. 43-59.
200. Bulanova, G. P. Diamonds from Sese and Murowa kimberlites (Zimbabwe) - evidence of extreme peridotitic lithosphere depletion and Ti-REE metasomatism / G. P. Bulanova, A. Marks, C.B.Smith *e.a.* // 10th International Kimberlite Conference, Bangaloreo – 2012. - 10 IKC-218.
201. Bulanova, G. P. Machado River, Brazilia newly recognized ultradeep diamond occurrence / G. P. Bulanova, C. B. Smith, S. C. Kohn *e.a.* // 9-th Intern. Kimberlite Conf., Frankfurt / - 2008. - Extended Abstract. - No 9IKC-A00233.
202. Bursill, L. A. Aggregation and dissolution of small and extended defect structures in type I a diamond / L. A. Bursill, R. W. Glaisher // *Amer. Miner.* -1985. - V.70. - P. 608-618.
203. Cartigny, P. Nitrogen isotopes in peridotitic diamonds from Fuxian, China: the mantle signature / P. Cartigny, S. R. Boyd, J. W. Harris, M. Javoy // *Terra Nova*. - 1997. - V. 9. - № 4. - P. 175-179.
204. Cartigny, P. Early Proterozoic ultrahigh pressure metamorphism: evidence from microdiamonds / P. Cartigny, I. Chinn, K. S. Viljoen (Fanus), D. E. Robinson // *Science*. - 2004. -V. 304. - P. 853-855.
205. Cartigny, P. Eclogitic diamond formation at Jwaneng: no room for a recycled component / P. Cartigny, J. W. Harris, M. Javoy // *Science*. -1998. -V. 280. -P. 1421-1424.
206. Cartigny, P. Diamond genesis, mantle fractions and mantle nitrogen content: a study of $\delta^{13}\text{C}$ -N concentrations in diamonds / P. Cartigny, J. W. Harris, M. Javoy // *Earth and Planet. Sci. Lett.* – 2001. -V. 185. - P. 85-98.
207. Cartigny, P., The origin and formation of metamorphic microdiamonds from the Kokchetav massif, Kazakhstan: a nitrogen and carbon isotopic study / P. Cartigny, K. De Corte, V. S. Shatsky // *Chemical Geology*. – 2001. - V. 176. - P. 265-281.
208. Cartigny, P. C- and N-stable isotope Characteristics of Diamonds from Namibia / P.Cartigny, T, Stachel, J. W. Harris, M. Javoy. // 8-th Intern. Kimberlite. Conf. - 2003. # 0122.
209. Cartigny, P. A mantle origin for Paleoproterozoic peridotitic diamonds from the Panda kimberlite, Slave Craton: Evidence from ^{13}C , ^{15}N , $^{33,34}\text{S}$ - stable isotope systematics / P. Cartigny, J.Farquhar, E. Thomassot *e. a.* // *Lithos*. – 2009. - V. 112. - P. 852-864.
210. Chaves, M. L. S. C. Diamonds from the Espinhaço Range (Minas Gerais, Brazil) and their redistribution through the geological record / M. L. S. C. Chaves, J. Karfunkel, A. Hoppe, D.B.Hoover // *Journal of South American Earth Sciences*. - 2001. - V. 14. - №. 3. -P. 277–289.
211. Chinn, I. Diamond growth histories at Premier mine / I. Chinn, C. Pienaar, C. Kelly // 8-th Intern. Kimberlite Conf. Long Abstract, Victoria, British Columbia. - 2003.

212. Chrenko, R. M. Infra-red spectrum of diamond coat / R.M. Chrenko, R. S. McDonald, K.A.Darrow // *Nature*. – 1967. - V. 214. -P. 474-476.
213. Chrenko, R. M. Transformation of the state of nitrogen in diamond / R. M. Chrenko, R.E.Tuft, H. M. Strong // *Nature*. -1977. -V. 270. - P. 141-144.
214. Clark, C. D. One-phonon infrared absorption in diamond / C. D. Clark, S.T. Davey // *J. Phys.* – 1984. - C. 17. – P. 1127-1140.
215. Clark, C. D. Radiation induced defects in diamond / C.D. Clark, E.W.J Mitchell // *Radiat. Eff.* – 1971. - V. 9. - № 1/2. - P. 219-234.
216. Clark, C. D. Optical measurements on the GR 1 centre in diamond / C.D. Clark, J. Walker // *Diamond Res.* – 1972. - P. 2-5.
217. Clifford, T. N. Tectono-metallogenic units and metallogenic provinces of Africa / T.N.Clifford // *Earth and Planet. Sci. Lett.* – 1966. - V. 1. - P. 421-434.
218. Coolins, A. T. Migration of nitrogen in electron irradiated typed Ib diamond / A.T.Coolins // *J. Phys.C: Solid State Phys.* – 1978. -V.11. - № 10. - P. 417-422.
219. Davies, G. The A nitrogen aggregate in diamond-its symmetry and possible structure / G.Davies // *Journ. Phys.* –1976. - C 9. - P. 537-542.
220. Davies, R. M. The characteristics and origins of alluvial diamonds from the Eastern Australia: thesis for the degree of Doctor of Philosophy / Davies R.V. – Sydney, 1998.
221. Davies, R. M. Diamonds from Wellington, NSW: insights into the origin of eastern Australian / R. M. Davies, S. Y. O'Reilly, W.L. Griffin // *Miner. Mag.* – 1999. V. – 63. – № 4. - P.447-471.
222. Davies, R. M. Geochemical characteristics of microdiamond from kimberlites at Las de Gras, Central Slave Craton / R. M. Davies, W. L. Griffin, S. Y. O'Reyly, B. J. Doyle // 8-th Intern. Kimberlite Conf. Long Abstract. - Victoria, British Columbia, 2003. #0048
223. Davies, R. M. Inclusions in diamonds from the K14 and K10 kimberlites Buffalo Hills, Alberta, Canada: diamond growth in a plume? / R. M. Davies, W. L. Griffin, S. Y. O'Reyly, T.E.McCandless // *Lithos.* - 2004. -V. 77. -P. 99-111.
224. Deines, P. Associated chemical and carbon isotopic composition variations in diamonds from Finsch and Premier kimberlite, South Africa / P. Deines, J. W. Harris, J.J. Gurney // *Geochim et Cosmochim. Acta.* - 1984. - V. 48. - № 2. - P. 325-342.
225. Deines, P. Carbon isotopic composition, nitrogen content and inclusion composition of diamonds from the Roberts Victor Kimberlite, South Africa; evidence for super ^{13}C depletion in mantle / P. Deines, J. W. Harris, J. J. Gurney // *Geochim et Cosmochim. Acta.* - 1987. - V. 51. - № 5. - P. 1227-1243.

226. Deines, P. Nitrogen and C¹³ content of Finsch and Premier diamonds and their implications / P. Deines, J. W. Harris, P. M. Spear, J. J. Gurney // *Geochimica et Cosmochim. Acta.* - 1989. - V. 53. -P. 1367-1378.
227. Deines, P. The carbon isotopic composition and nitrogen content of lithospheric and asthenospheric diamonds from the Jagersfontein and Koffifontein Kimberlite, South Africa; evidens for super ¹³C depletion in mantle / P. Deines, J. W. Harris, J. J. Gurney // *Geochim et Cosmochim. Acta.* -1991. - V. 55. - № 5. - P. 2615-2625.
228. Deines, P. Depth-related carbon isotope and nitrogen concentration variability in the mantle below the Orapa kimberlite, Botswana, Africa / P. Deines, J.W. Harris, J.J. Gurney // *Geoch. et Cosmochim. Acta.* - 1993. - V. 57. - P. 2781-2796.
229. De Stefano, A. Enigmatic diamonds in Archean calc-alkaline lamprophyres of Wawa Southern Ontario, Canada / A. De Stefano, N. Lefebvre, M. Kopylova // *Contr. Mineral Petrol.* - 2006. - V. 151. - P. 153-173.
- 230 Dobrinets, I. A. HPHT- Treated Diamonds :Diamonds Forever / I.A. Dobrinets, V.S. Vins, A.M. Zaitsev.- Springer, 2013.-257 p.
231. Eldridge, C. S. Isotope evidence for the involvement of recycled sediments in diamond formation / C. S. Eldridge, W. Compstone, I. S. Williams, et. al. // *Nature.* - 1991. - V. 353. - P. 649-653.
232. Evans, T. Imperfections in type I and type II diamonds / T. Evans, C. Phaal // *Proc. Roy. Soc. London A.* – 1962. - V. 270. - № 1343. – P. 538-552.
233. Evans, T. Nitrogen aggregation, inclusion equilibration temperatures and age of diamonds / T. Evans, J.W Harris // *Proceedings of 4th Intern. Kimb. Conf., GSA, special publication: Blackwell, Perth, Austral.* -1989. -No 14. - V. 2. -P. 1101-1106.
234. Evans, T. Aggregation of nitrogen in diamond / T. Evans // *In: The properties of natural and synthetic Diamond (J. Field ed.). Acad. Press. London.* - 1992. - P. 259-290.
235. Evans, T. Conversion of platelets into dislocation loops and voidite in type IaB diamonds / T. Evans, I. Kiflawi, W. Luyten, G. van Tendeloo, G. S. Woods // *Proc. Roy Soc. London.* - 1995. - Ser A. - V. 449. - P. 295-313.
236. Haggerty, S. E. Diamond genesis in a multiply-constrain model / S.E. Haggerty // *Nature.* - 1986. - V. 320. - № 6057. - P. 34-37.
237. Hammouda, T. High-pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints of carbon recycling and storage in the mantle / T. Hammouda // *Earth. Planet. Sci. Lett.* – 2003. - V. 214. - P. 357-368.
238. Hunt, L. The Carolina kimberlie, Brazil-insights into unconventional diamond deposit / L.Hunt, T. Stachel, R. Morton, H. Grütter // 9th IKC, Extended Abstract # 9 IKC –A-00181.

239. Hardy, J. R. Two-phonon IR lattice absorption in diamond / J. R. Hardy, S. Smith // *Phil. Mag.* -1961. –V. 6. - P. 1163-1172.
240. Harris, J. W. Systematic studies of nitrogen in diamonds from know sources / J. W. Harris, P. M. Spear // 4th Intern. Kimb. Conf., Spec. Publ.- Geol. Soc. Austr.,Perth. - Oxford, UK, -1986. - V. 16. - P. 398-400.
241. Harte, B. Rock nomenclature with particular relation to deformation and recrystallization textures in olivine-bearing xenoliths / B. Harte // *J. Geol.* - 1977. - V. 85. - P. 279-288.
242. Hudson, P. R. Observation of planar faults of giant platelets in natural diamond / P.R.Hudson, P. P. Phakey // *Phys. Status solid (A)*. – 1976. - V. 36. - P. 627-636.
243. Hayman, P. Alluvial diamonds from the Rio Soriso (Juina, Brazil) / P. Hayman, M.Kopylova, F. Kaminsky // 8-th Intern. Kimberlite Conf. Long Abstract, Victoria, British Columbia, 2003. # 0320.
244. Izraeli, E. S. Brine inclusions in diamonds: a new upper mantle fluid / E. S. Izraeli, J.W.Harris, O. Navon // *Earth., Planet. Sci. Lett.* - 2001. -V.187. -№ 3-4. -P. 323-332.
245. Izraeli, E. S. Fluid and mineral inclusions in cloudy diamonds from Koffifontein, South Africa / E. S. Izraeli, J. W.Harris, O. Navon // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* -2004. - V. 68. - P. 2561-2575.
246. Kaiser, W. Nitrogen, a major impurity in common type I diamond / W.Kaiser, L. Bond // *Phys.Rev.* – 1959. -V. 115. - P. 857-863.
247. Kaminsky, F. V. Characteristics of nitrogen and other impurities in diamond, as revealed by infrared absorption data / F. V. Kaminsky, G. K. Khachatryan // *Can. Mineralogist.* - 2001. - V. 39. - P. 1733-1745.
248. Kaminsky, F. V. The relationship between the distribution of the nitrogen impurity centres in diamond crystals and their internal structure and mechanism of growth / F. V. Kaminsky, G.K.Khachatryan // *Lithos.* - 2004. - V. 77. - № 1-4. - P. 255-271.
249. Kaminsky, F. V. Super-deep diamonds from kimberlites in the Juina area, Mato Grosso State, Brazil / F. V. Kaminsky, G. K. Khachatryan, P. Andreazza, D. Araujo, W.L.Griffin // 9-th Intern. Kimberlite Conf., Frankfurt, 2008. --Extended Abstract. - № 9IKC-A00005.
250. Kaminsky, F. V. Super - deep diamonds from kimberlites in the Juina area, Mato Grosso State, Brazil / F. V. Kaminsky, G. K. Khachatryan, P. Andreazza, D. Araujo, W.L.Griffin // *Lithos.* - 2009. - v. 112S. - P. 833-842.
251. Kaminsky, F. V. Carbonatitic inclusions in deep mantle diamond from Juina, Brazil: new minerals in the carbonate-halide association / F.V. Kaminsky, R. Wirth, A. Schreiber // *Jornal of the mineralogical association of Canada.* - 2013 - V. 51 - Part 5 - P. 669-688.

252. Kaminsky, F. V. Diamonds from Guaniamo area, Bolivar State, Venezuela / F.V.Kaminsky, O. D. Zakharchenko, D. M. DeR Channer., G. K. Blinova, G. P. Bulanova // VIII Congreso geologico Venezolano, Porlamar, 1997. - t. 1. - P. 427-430.
253. Kaminsky, F. V. Diamonds from Guaniamo area, Venezuela / F. V. Kaminsky, O.D.Zakharchenko, D. M. DeR. Channer, G. K. Blinova, K.A. Maltsev // 7-th Internationale Kimberlite Conference, Cape Town, S.R.,1998. - P. 395-398.
254. Kaminsky, F. V. Diamonds from the Guaniamo area, Venezuela / F.V. Kaminsky, O.D.Zakharchenko, W.L. Griffin, D.M. DeR. Channer, G.K. Khachatryan-Blinova // Can. Mineralogist. - 2000. - V. 38. - P. 1347-1370.
255. Kaminsky, F. V. Super-deep diamonds from the Juina area, Mato Grosso State, Brazil / F.V.Kaminsky, O. D. Zakharchenko, R. Davies, W. L. Griffin, G. K. Khachatryan, A.A.Shiryayev // Contr. Mineral. Petrol. - 2001. - v. 140. - P. 734-753.
256. Kaminsky, F. V. Diamond from the from the Coromandel Area, Minas Gerais, Brazil / F.V.Kaminsky, O. D. Zakharchenko, G. K. Khachatryan, A. A. Shiryayev // Revista Brasileira de Geol. - 2001. - V. 31. - P. 583-596.
257. Kaminsky, F. V. Diamond from the Los Coqitos area, Bolivar state, Venezuela / F.V.Kaminsky, O. D. Zakharchenko, G. K. Khachatryan, et.al. // Applied Mineralogy / ed. Pecchio M. e.a., São Paulo – 2004. - P. 563-566.
258. Kaminsky, F. V., Diamond from the from the Los Coqitos area, Bolivar State Venezuela / F.V. Kaminsky, O.D. Zakharchenko, G.K Khachatryan W.L. Griffin, D.M.DeR. Channer, //Canadian Mineralogist, 2006, v. 44 (2), P. 323-340.
259. Khachatryan, G. K.”Equilibrium” and “non-equilibrium” diamonds from deposits in the East European platform, as revealed by infrared absorption data / G. K. Khachatryan, F.V.Kaminsky // Canadian Mineralogist, 2003. - V. 41. - P.171-184.
260. Khachatryan, G. K. The relationship between the distribution of nitrogen impurity centers in diamond crystals and their internal structure and mechanism of growth / G. K. Khachatryan, F.V.Kaminsky //8-th Intern. Kimberlite Conf. -2003. Victoria, Canada, Long Abstract, # 0002.
261. Khachatryan, G. K. FTIR microanalysis of diamond and indicator minerals as a new tool in prospecting for diamond deposits / G. K. Khachatryan, F.V. Kaminsky, N. E. Anashkina // 10th International Kimberlite Conference, Bangalore. – 2012. – 10. - IKC-50.
262. Kirkley, M. B. The application of C isotope measurements to the identification of the sources of C in diamonds / M. B. Kirkley, J. Gurney, M. Otter, J. Hills, L. R. Daniels // Appl. Geochem. -1991. - V. 6. - P. 477-494
263. Klein-BenDavid, O. Mantle fluid evolution – a tale of one diamond / O. Klein-BenDavid, E.S. Izraeli, E. Hauri, O. Navon // Lithos. – 2004. - V. 77. - P. 243-253.

264. Klein-BenDavid, O. TEM imaging and analysis of microinclusions in diamonds: a close look at diamond-bearing fluids / O. Klein- BenDavi, R. Wirt, O. Navon // *Am. Mineral.* – 2006. - V. 91. - P. 353-356.
265. Klein-BenDavid, O. High-Mg carbonatitic microinclusions-a new type diamond-forming fluid in some Yakutian diamonds / O. Klein-BenDavid, A. M. Logvinova, M.Schrauder,
266. Kopylova, M. Mineralogy of natural diamond-forming fluids / M. Kopylova, O.Navon, L.Dubrovinsky, G. Khachatryan // 9-th Intern. Kimberlite Conf., Frankfurt, 2008, Extended Abstract. - No 9IKC-A00190.
267. Kopylova, M. Carbonatitic mineralogy of natural diamond-forming fluids / M.Kopylova, O.Navon, L. Dubrovinsky, G. Khachatryan // *Earth and Planetary Science Letters.* – 2010. V. 291. - #1-4. - P. 126-137.
268. Lightowers, E. C. Boron measurements in natural semiconducting diamond / E.C.Lightowers, A. T. Collins // *Diamond Res., Suppl. Industr. Diamond Rev.* -1976. - P. 14-26.
269. Logvinova, A. Nanometre-sized mineral and fluid inclusions in cloudy Siberian diamonds: new insights on diamond formation / A. Logvinova, R. Wirth, E. Fedorova, N.Sobolev // *European J. Mineral.* -2008. -V. 20. -P. 317-331.
270. Mainkar, D. Diamonds from the Behradich kimberlite pipe , Bastar craton, India: a reconnaissance study / D. Mainkar, T. Gupta, S.C. Patel, B. Lehmann, P. Diwan, F.V.Kaminsky, G.K.Khachatryan // *The Journal of Geological Society of India.* – 2012. - Special Issue. – 2012. P. 309-316
271. Mainkar, D. Physical and infrared characteristics of diamond from Behradich kimberlite, Bastar craton, India / D. Mainkar, T. Gupta, S.C. Patel, B. Lehmann, P. Diwan, F.V.Kaminsky, G.K.Khachatryan. // 10th International Kimberlite Conference, Bangalore. - 2012. - 10 IKC-52.
272. Mainwood, A. Nitrogen and nitrogen-vacancy complexes and their formation in diamond / A. Mainwood // *Phys. Rew., B.* – 1993. - V. 49. -No 12. - P. 7934-7940.
273. Melton, C. E. The observation of nitrogen, carbon dioxide, methane and argon as impurities in natural diamonds / C. E. Melton, C. A. Salotti, A. A. Giardini // *Amer. Miner.* – 1972. - V.57. - № 9-10. - P. 1518-1523.
274. Melton, C. E. The composition and significance of gas released from natural diamonds from Africa and Brazi / C. E. Melton, A. A. Giardini // *Amer. Miner.* -1974. -V. 59. - No 7-8. -P.775-783.
275. Melton, C. E. Experimental results and a theoretical interpretation of gaseous inclusions found Arkansas natural diamonds / C. E. Melton, A. A. Giardini // *Amer. Miner.* – 1975. - V.60. – № 5-6. - P.413-418.
276. Melton, C. E. The nature and significance of occluded fluids in tree Indian diamonds / C.E.Melton, A. A. Giardini // *Amer. Miner.* – 1981. - V. 66. - No7-8. - P. 746-750.

277. Mendelssohn, M.J. Geologically significant information from routine analysis of the mid-infrared spectra of diamonds / M. J. Mendelssohn, H. J. Milledge // *Intern. Geol. Rev.* – 1995. - V. 37. - P. 95-110.
278. Meyer, H. O. A. Unusual diamonds and unique inclusions from New South Wales, Australia / H. O. A. Meyer, H. J. Milledge, E. L. Sutherland, P. J. Kennewell // *Sixth Internat. Kimberlite Conf. Extended Abstr., Novosibirsk, August. -1995.* - P. 379-380.
279. Meyer, H. O. A. Inclusions in Diamond / H. O. A. Meyer, F. R. Boyd // *Carnegie Institute of Washington Year Book.* - Washington, DC: - 1968. -V. 66. -P. 446-450.
280. Meyer, H. O. A., Boyd F.R. Inclusions in Diamond / H. O. A. Meyer, F. R. Boyd // *Carnegie Institute of Washington Year Book.* - Washington, DC: - 1969. -V. 68. - P. 315-324.
281. Meyer, H. O. A. Genesis of diamond: a mantle saga / H. O. A. Meyer // *American Mineralogist.* - 1985. - V. 70. - P. 344-355.
282. Meyer, H. O. A. Inclusions in diamond / H. O. A. Meyer // *Mantle xenoliths* (ed. P.H.Nixon). Chichester John Wiley Sons. – 1987. - P. 501-522.
283. Mitchell, R.H. Kimberlites: their mineralogy, geochemistry and petrology: monography / R.H. Mitchell. - New York. - 1986. - 436 p.
284. Mitchell, R. H. Kimberlites and lamproites: primary sources of diamond / R.H.Mitchell // *Geosc. Canada.* -1991. -Vol. 18. -№ 1. -P. 1-16.
285. Navon, O. Mantle-derived fluids in diamond micro-inclusions / O. Navon, I.D.Hutcheson, G. R. Rossman, G. J. Wasserburg // *Nature.* – 1988. - V.335. - P.784-789.
286. Navon, O. Diamond-forming fluids: their Origin and Evolution / O. Navon, O. Klein Ben David, Y. Weiss // *9-th Intern. Kimberlite Conf., Frankfurt, 2008, Extended Abstract.* -2008. - No 9IKC-A00121.
287. Palazhenko, O. V. Two diamond generations from Arkhangelsk region deposits / O.V.Palazhenko, G. K. Khachatryan, V. K Garanin // *9-th Intern. Kimberlite Conf., Frankfurt, 2008, Extended Abstract.* – 2008. - No 9IKC-A00035.
288. Ravi, S. Diamonds from the Eastern Dharwar craton, India: their physical and infrared characteristics / S. Ravi, M. V. Sufija, S. C. Patel, T. Gupta, M. Sridhar, F.V. Kaminsky, G.K.Khachatryan, S. V. Netravali // *10th International Kimberlite Conference, Bangalore/* - 2012. - 10 IKC-346.
289. Ravi, S. Diamond potential of the Eastern Dharwar craton, southern India and a reconnaissance study of physical and infrared characteristics of the diamonds / S. Ravi, M.V.Sufija, S.C. Patel, J. M. Sheikh, M. Sridhar, F. V. Kaminsky, G. K Khachatryan, S.S.Nayak, K.S.Bhaskara Rao // *The Journal of Geological Society of India.* - 2012. - Special Issue. - P. 335-348.
290. Richardson, S. Y. Antiquity of peridotitic diamonds from the Siberian craton / S.Y.Richardson, J. W. Harris // *Earth and Planet. Sci. Lett.* – 1997. - V. 151. -P. 271-277.

291. Ringwood, A. E. Nature of the 650-km seismic discontinuity: implications for mantle dynamics and differentiation / A.E. Ringwood, T. Irifune // *Nature*. - 1988. -331. - P.131-136.
292. Ringwood, A. E. Synthesis of majorite and other high pressure garnets and perovskites / A.E. Ringwood, A. Mayor // *Earth. Planet, Sci. Lett.* -1971. -V. 12. -P. 411-418.
293. Robertson, R. Two types of diamonds / R. Robertson, J. J. Fox, A.E. Martin // *Philosophical Transactions Roy. Soc.* - 1934. -V. A232(719). - P. 463-535.
294. Rollinson, H. Early Earth systems: A geochemical approach / H. Rollinson. -Oxford; Carlton: Backwell Publ. -2007.
295. Scarratt, K. A note on diamond types / K. Scarratt, E. Fritsh // *Gems & Gemology, Spring* – 1992 - P. 38-42.
296. Schidlowski, M. Precambrian sedimentary carbonates: carbon and oxygen isotope geochemistry and implications for the terrestrial oxygen budget / M. Schidlowski, R. Eichmann, C.E.Junge // *Precambrian Res.* -1975. - V. 2. - P. 1-69.
297. Schidlowski, M. Application of stable carbon isotopes to early biochemical evolution on Earth / M. Schidlowski // *Annu. Rev. Earth and Planet. Sci.* -1987. -V.15. -P. 47-72
298. Schulze, D. J. Oxygen isotope composition of mantle eclogites / D. J. Schulze, J.S.Valley, K. S. Viljoen, M. J. Spicuzza // 8th International Kimberlite Conference Long Abstract. Victoria. Canada. - 2003. - # 0188.
299. Schulze, D. J. Extreme geochemical variation accompanying diamonds growth, Guaniamo, Venezuela / D. J. Schulze, B. Harte, J. W. Valley, D .M. Channer // 8th International Kimberlite Conference Long Abstract. Victoria. Canada. - 2003. -# 0187.
300. Sharp, W. E. A plate tectonic origin for diamond-bearing kimberlites / W. E. Sharp // *Earth Planet. Sci. Lett.* - 1974. - V. 21. - P. 351-354.
301. Shirey, S.B. Diamonds and Geology of Mantle Carbon / S. B. Shirey, P. Cartigny, D.J.Frost *et. al.* // *Reviews in Mineralogy & Geochemistry.* - 2013. - V. 75. - P. 355-421.
302. Shrauder, M., Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana / M. Shrauder, O. Navon // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* – 1994. - V. 58. - № 2. - P. 761-771.
303. Smith, E. M. Archean mantle fluids preserved in fibrous diamonds from Wawa, Superior craton. / E. M. Smith, M. G. Kopylova, G. M. Nowell e.al. // *Geology.*- 2014. No 6. P. 1071-1074.
304. Smith, E. M. N-rich fluid inclusions in octahedrally-grown diamond / E. M. Smith, M.G.Kopylova, M. L. Frezzotti, V. P. Afanasiev // *Earth and Planetary Science Letters.* - 2014. - V.393. P. 39-48.
305. Spetsius, Z. V. Diamonds of Yakutia: photographic evidence for their origin: monofaphy / Z. V. Spetsius, L.A. Taylor - Lenoir City, Tennessee, USA: Tranquility Base Press. - 2008. - 278 p.

306. Stachel, T. Singenetic inclusions in diamond from the Birim field (Ghana) - a deep peridotitic profile with a history of depletion and re-enrichment / T. Stachel, J. W. Harris // *Contr. Mineral Petrol.* - 1997. - V. 127. - P. 336-352.
307. Stachel, T. Kankan diamonds (Guinea) III: $\delta^{13}\text{C}$ and nitrogen characteristics of deep diamonds / T. Stachel, J.W Harris, S. Aulbach, P. Deines // *Contr. Mineral Petrol.* - 2002. - V. 142. - No4 P. 465-475.
308. Stachel, T. Peridotitic diamonds from the Slave and Kaapval cratons-similarities and differences based on a preliminary data set / T. Stachel, J.W.Harris, R. Tappert, G. P. Brey // *Lithos.* - 2003. - V. 71. - P. 489-503.
309. Stachel, T. Diamonds from the astenosphere and transition zone / T. Stachel // *Eur. J.Mineral.* - 2001. - V.13. - P. 883-892
310. Stachel, T. Kankan diamonds (Guinea) I: from the lithosphere down to the transition zone / T. Stachel, G. P. Brey, J. W. Harris // *Contrib. Mineral. Petrol.* - 2000₁. -V.140. -P. 1-15.
311. Stachel, T. Kankan diamonds (Guinea) II: lower mantle inclusion paragenesis / T.Stachel, J.W. Harris, G. P. Brey, W. Joswig // *Contrib. Mineral. Petrol.* - 2000₂. -V. 140. -P. 16-27.
312. De Stefano, A. Diamonds and eclogites of the Jericho kimberlite (Northern Canada) / A.DeStefano, M. Kopylova, P. Caryigny, V. Afanasiev // *Contr. Miner. Petrol.* - 2009. - 158. - P. 295-315.
313. Takaoka, N. Rare gas elemental abundances and isotopic compositions in diamonds / N.Takaoka, M. Ozima // *Geol. Surv. Open-File Rept.* - 1978. - No 701. - P. 418-420.
314. Tappert, R. Mineral inclusions in diamond from the Panda kimberlite, Slave Province, Canada / R. Tappert, T. Stachel, J. W. Harris, N. Shimizu, G.P.Brey // *European Journ of Mineralogy.* - 2005. - V. 17. - # 3. - P.423-440.
315. Tappert, R. Deep mantle diamonds from South Australia: A record of Pacific subduction at the Gondwanan margin / R. Tappert, J. Foden, T. Stachel e.a. // - *The Geol. Soc. of America, Geol.* - 2009. - V. 37. - No1. - P. 43-46.
316. Taylor, L. A. Eclogites with oceanic crustal and mantle signatures from the Bellsbank kimberlite, South Africa. Part 1. Mineraloge, petrography, and whole rock chemistry / L. A. Taylor, C.R.Neal // *J. Geol.*, 1989. v. 97.p.551-567.
317. Taylor, L. A. The significance of internal inclusions in large diamonds from Yakutia, Russia / L.A. Taylor, M. Anand, P.Promprated, C. Floss, N.V. Sobolev // *American Mineralogist*, - 2003. -V. 88, (5-6). - P. 912-920.
318. Taylor, W. R. Nitrogen-defect aggregation characteristics of Australian diamonds: Time-temperature constraints on the source regions of pipe and alluvial diamonds / W.R. Taylor, L.A.Jaques, M. Ridd // *Amer. Miner.* - 1990. - V. 75. - P. 1290-1310.

319. Taylor W.R. Nitrogen aggregation character, thermal history and stable isotope composition of some xenoliths-derived diamonds from Roberts Victor and Finch / W. R. Taylor, H. J. Milledge // Sixth Internat. Kimberlite Conf. Extended Abstr. – Novosibirsk. – 1995. -P. 620-622.
320. Taylor, W. R. Kinetics of Ib to IaA nitrogen aggregation in diamonds / W.R. Taylor, D.Canil, H. J. Milledge // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1996. - V. 60. - P. 4725-4733.
321. Taylor, W. R. Nitrogen aggregation and cathodoluminescence characteristics of Diamond from the Point Lake kimberlite pipe, Slave province / W.R. Taylor, J.J. Gurney, H.J.Milledge // NWT. Canada. - Sixth Internat. Kimberlite Conf. Extended Abstr. – Novosibirsk. - 1995. - P. 614-616.
322. Ukhanov, A. V. Carbon isotope and IR evidence in favor of fluid origin of natural diamonds from kimberlite pipes in Yakutian province / A. V. Ukhanov, G. K. Khachatryan // 9-th Intern. Kimberlite Conf., Frankfurt, Extended Abstract. – 2008. - No 9IKC-A00412.
323. Viljoen, K. S. (Fanus). An infrared investigation of inclusions-bearing diamonds from Venetia kimberlite, Northern Province, South Africa: implications for diamonds from craton-margin settings / K. S. Viljoen (Fanus) // Contr. Miner. Petrology. -2002. -V. 144. - 98-108.
324. Wallace, M. E. An experimental determination of primary carbonatite magma composition / M. E. Wallace, D. H. Green // Nature. - 1988. - V. 335. - P. 343-346.
325. Weiss, Y. Comparison between LA-ICP-MS and EPMA analysis of trace elements in diamonds / Y. Weiss, W. L. Griffin, S. Elhlou, O. Navon // Chem. Geol. - 2008. - V. 252 (3-4). - P. 158-168.
326. Wirth, R. Inclusions of nanocrystalline hydrous aluminium silicate "Phase Egg" in superdeep diamonds from Juina (Mato Grosso State, Brazil) / R. Wirth, C. Vollmer, F. Brenker, S.Matsyuk, F. Kaminsky // Earth Planet. Sci. Lett. - 2007. - V. 259. - P. 384-399.
327. Westerlund, K. FTIR absorption and stable nitrogen and carbon isotope microanalysis of Mid-Archaean diamonds from the Panda kimberlite / K.Westerlund, E. H. Hauri, J. J. Gurney. // 8-th Intern. Kimberlite Conf. Long Abstract. -Victoria, British Columbia. - 2003. - # 0137.
328. Win, T. T. Distribution and characteristics of diamond from Myanmar / T.T. Win, R.M.Davies, W.L. Griffin, P. Wathanakul, D.H. French // Journal of Asian Earth Sciences. - 2001. - V. 19. - P. 563-577.
329. Woods, G. S. Infrared absorption spectra of hydrogen complexes in Type I diamonds / G.S.Woods, A. T. Collins // J. Phys. Chem. Solids. - 1983. - V. 44. - No 5. P. 471-475.
330. Yakubovsky, K. Optical characterization of natural Argyle diamonds / K. Yakubovsky, G.J.Adriaenssens // Diamonds and Related Materials. - 2002. - No 11. - P. 125-13115.
331. Yaxley, G. M. Experimental demonstration of refractory carbonate-bearing eclogites and siliceous melt in the subduction regime / G. M. Yaxley, D. H. Green // Earth Planet. Sci. Lett. - 1994. - V. 128. - P. 313-325.

332. Yokochi, R. Nitrogen in peridotite xenolith: Large isotopic heterogeneity and N₂/Ar enrichment / R. Yokochi, B. Marty, G. Chazot, B. Burnard. // *Geoch. Et Cosm. Acta.* – 2009. – V.73. - P. 4843-4861.
333. Zaitsev, A. Optical properties of diamond: A data handbuch: monography / A. Zaitsev – Berlin: Springer, 2001. - XVII. - 502 p.
334. Zakharchenko, O. D. Diamonds from kimberlites pipes of Arkhangelsk region / O.D.Zakharchenko, E.M. Galimov, G.K. Khachatryan // 29th Intern. Geol. Congr. Abstracts. – Kyoto. - 1992. - Vol. 3. - P. 704.
335. Zakharchenko, O. D. Diamonds from Lomonosov Mine of Arkhangelsk region / O.D.Zakharchenko, M. M Botova, G. K. Khachatryan // 6-th Internationale Kimberlite Conference, Novosibirsk, Rus. -1995. -P. 680.
336. Zedgenizov, D. A. Carbonatitic melts in cuboid diamonds from Udachnaya kimberlite pipe (Yakutia): evidence from vibrational spectroscopy / D. A. Zedgenizov, H. K. Kagi, V.S.Shatsky, N.V.Sobolev // *Mineral. Mag.* - 2004. - V. 68. - P. 61-73.
337. Zedgenizov, D. A. Mg and Fe-rich carbonate-silicate high-density fluids in cuboid diamonds from the Internationalnaya kimberlite pipe (Yakutia) / D. A. Zedgenizov, A. L. Ragozin, V.S. Shatsky, D. Araujo, W. L. Griffin, H Kagi // *Lithos.* - 2009. - V. 112S. - P. 638-647.