

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ
ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ СО РАН
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЕ ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
АК «АЛРОСА» (ПАО)

На правах рукописи

Бардухинов Леонид Даниилович



**ОСОБЕННОСТИ АЛМАЗОВ И СОСТАВ ВКЛЮЧЕНИЙ В НИХ КАК
ПОИСКОВЫЕ ПРИЗНАКИ НА ПРИМЕРЕ НАКЫНСКОГО И АЛАКИТ-
МАРХИНСКОГО КИМБЕРЛИТОВЫХ ПОЛЕЙ**

Специальность 25.00.11- Геология поиски и разведка твердых полезных
ископаемых, минерагения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание степени

кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель –
кандидат геолого-минералогических наук,
Кислов Евгений Владимирович

Улан-Удэ – 2020

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ	2
Введение.....	4
Глава 1. Генетические аспекты природного алмазообразования.....	12
1.1. Региональная позиция Накынского и Алакит-Мархинского алмазоносных кимберлитовых полей	12
1.2. Структурные особенности алмазов как показатель P-T условий их формирования.....	16
1.3. Современное представление процесса природного алмазообразования	19
1.4. Включения в алмазах как показатель среды их формирования	22
Глава 2. Методы исследования	30
2.1. Минералогическое описание особенностей алмазов	30
2.2. Методика исследования методом ИК-Фурье спектроскопии.....	33
2.3. Методика исследования КР- спектроскопии в приложении к исследованию алмазов	37
2.4. Экономический эффект от внедрения микроскопа-спектрометра Invia (Renishaw).....	42
2.5. Методика исследований фотолюминесценции алмаза	44
Глава 3. Особенности внутреннего строения алмазов по данным ИК спектроскопии.....	48
3.1. Результаты исследования алмазов Накынского кимберлитового поля..	48
3.1.1. Алмазы из кимберлитовой трубки Нюрбинская.....	48
3.1.2. Алмазы из кимберлитовой трубки Ботубинская.....	53
3.2. Результаты исследования алмазов Алакит-Мархинского кимберлитового поля	58
3.2.1. Алмазы из кимберлитовой трубки Айхал.....	58
3.2.2. Алмазы из кимберлитовой трубки Юбилейная	63
3.2.3. Алмазы из кимберлитовой трубки Комсомольская.....	68

3.2.4. Оптико-спектроскопические свойства, функции плотности распределения по Kt для алмазов из кимберлитов Алакит-Мархинского поля.....	73
3.3. Статистический анализ выборок алмазов из россыпных и коренных источников на примере Накынского кимберлитового поля.....	76
Глава 4 . Минералого-геохимические особенности включений в алмазах.....	95
4.1. Минеральные включения в алмазах кимберлитовых трубок Алакит- Мархинского и Накынского кимберлитовых полей.....	95
4.2. Геобарометр по данным изучения включений коэсита в алмазах.....	103
4.3. Парагенезисы включений граната в алмазах.....	108
4.4. Сингенетические и протогенетические включения оливина в алмазах	120
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	129
Список литературы	132

Введение

Актуальность проблемы. При обнаружении кимберлитов продуктивность алмазных месторождений определяется содержанием и качеством алмазов в породе [Афанасьев и др., 2010]. Для оценки степени возможной алмазности кимберлитов по их минеральному составу до проведения трудоемкого опробования или уменьшения его объема, а также при поисках кимберлитов важны минералы-спутники, количества которых на несколько порядков больше, чем алмазов. Широкое внедрение, начиная с 1970-х годов, инструментальных (спектральных) методов исследования и набор банков данных по минеральному составу кимберлитов кардинально расширили информацию о петрологии верхней мантии. Особое внимание уделялось включениям в алмазах, так как каждый кристалл алмаза, содержащий включения других минералов, является своеобразным пробоотборником, заключающим в себе материал из своего ближайшего окружения и в течение длительного времени сохраняющим его в неизменном виде. На основе этих данных и результатов экспериментальных исследований выяснилось, что кимберлит – глубинная порода, служащая транспортером мантийного вещества, включая алмазы, к поверхности [Соболев, 1974; Meyer, 1987]. При этом, лишь минералы, кристаллизующиеся совместно с алмазом и соответствующие по составу включениям в нем, истинными спутниками алмаза. Другие глубинные минералы не имеют с алмазом генетической связи и могут выступать лишь характерными минералами кимберлитов. Включения в алмазах – уникальный источник информации о составе алмазообразующих сред. Исследования алмазов последних лет позволили значительно продвинуться в вопросе о происхождении алмаза, что позволяет использовать эту информацию при проведении геологоразведочных работ на алмазы. При этом типоморфные признаки алмазов зачастую трудно соотносить с таковыми из известных кимберлитовых тел, опираясь лишь на внешнюю морфологию кристалла. Так, в Далдыно-Алакитском районе довольно редки промышленные россыпи алмазов. Россыпи ближнего сноса представлены лишь ручьями Пироповый и

Мелкоильменитовый. В целом, единичные находки алмазов в бассейнах рек Алакит-Мархинского кимберлитового поля не позволяют с должной степенью вероятности соотносить их с коренными телами района. Детальное исследование алмазов и включений в них из кимберлитовых трубок промышленных полей – Накынского и Алакит-Мархинского, на современном аналитическом оборудовании может способствовать решению проблемы коренного источника алмазов россыпей Накынского и Алакит-Мархинского кимберлитовых полей.

Цель исследования. Целью настоящей работы является изучение специфики алмазов и включений в них из кимберлитовых трубок Накынского и Алакит-Мархинского кимберлитовых полей Якутской алмазоносной провинции и выяснение особенностей взаимосвязи алмаз – включение для использования в прогнозно-поисковых работах.

Задачи исследований:

1. Отбор алмазов для дальнейшего изучения из геологических коллекций, проведение морфологического визуального описания, выбор алмазов с минеральными включениями.
2. Исследование и сравнительный анализ оптико-спектроскопических свойств алмазов и включений в них из кимберлитовых тел Накынского и Алакит-Мархинского полей на представительных коллекциях с применением методов ИК, КР-спектроскопии.
3. Выявление взаимосвязи между внутренним строением алмаза по данным ИК спектроскопии и заключенным в нем включением по данным КР-спектроскопии.
4. Разработка методики определения химического состава включений в алмазах, без пришлифовки кристаллов.
5. Определение закономерностей распределения свойств алмазов из месторождений Накынского и Алакит-Мархинского для паспортизации месторождений.

Фактический материал, методы и объем проводимых исследований.

Работа выполнена в НИГП АК «АЛРОСА» и частично в лаборатории геохимии и рудообразующих процессов Геологического института СО РАН. Минералогические и инструментальные исследования коллекций алмазов из месторождений Накынского и Алакит-Мархинского кимберлитовых полей проводились автором в лаборатории комплексного изучения алмазов Научно-исследовательского геологического предприятия АК «АЛРОСА» (ПАО).

Объектом исследований явились представительные выборки алмазов из кимберлитовых трубок Накынского поля (Нюрбинская, Ботубинская) и Алакит-Мархинского кимберлитового поля (Юбилейная, Комсомольская, Айхал, 30 лет Айхалу, Бобкова, Восток, Заря, Чукукская, Молодость, Радиоволновая, Радиогеодезическая, Сытыканская, Соболева, Озерная, Краснопресненская, Одинцова). Наряду с исследованием физических характеристик алмазов большое внимание уделялось изучению алмазов с минеральными включениями. В основу диссертационной работы положено исследование автором в период с 2007 по 2018 гг. более 15000 алмазов из кимберлитовых тел Накынского и Алакит-Мархинского кимберлитовых полей.

Для детального изучения включений в алмазах было отобрано более 1000 кристаллов и выполнено их исследование методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Более 15000 алмазов исследовано методом ИК-спектроскопии.

Описание внешней морфологии кристаллов алмаза произведено сотрудниками лаборатории комплексного изучения алмазов Т.В. Кедровой, А.Н. Липашовой.

Съемка спектров комбинационного рассеяния включений в алмазах выполнена на Рамановском микроскопе InVia (фирма Renishaw, Великобритания). Все спектры были сняты при комнатной температуре. Источник возбуждения – твердотельный лазер Рамановского микроскопа, λ – 532 нм, мощность - 100 мВт. Использовалась отражательная голографическая дифракционная решетка 1800

лин/мм, измеряемый спектральный диапазон при возбуждающем излучении 532 нм составлял $0 \div 1800 \text{ см}^{-1}$. Объектив 50× (Leica). Приёмником излучения служила Пельтье-охлаждаемая CCD-матрица 1024×256, размер пикселя 26 мкм

ИК-спектроскопические исследования алмазов проводились на ИК-Фурье спектрометре VERTEX 70 (Bruker) в комплексе с ИК-микроскопом Nuregion 2000. Диапазон измерений: $400\text{--}5500 \text{ см}^{-1}$. Была выполнена съемка интегральных (со всего объёма кристалла) спектров.

В процессе проведения исследований и при подготовке диссертационной работы использовались материалы из базы данных НИГП по алмазам.

Научная новизна.

1. Инструментально подтвержденные данные по идентифицированным включениям в алмазах из ряда кимберлитовых тел Накынского и Алакит-Мархинского полей позволили установить, что набор структурных дефектов и включений в алмазах специфичны для каждого поля и что для кимберлитовых трубок Накынского поля характерна повышенная доля алмазов с включениями эклогитовой ассоциации.

2. Создана электронная база данных по идентифицированным включениям в алмазах из ряда (более 20) кимберлитовых тел Накынского и Алакит-Мархинского полей.

3. На основании дательного исследования включений коэсита в алмазах установлено, что октаэдрические кристаллы формировались в мантии при более высоком давлении, чем ромбододекаэдрические.

4. Разработана методика идентификации парагенетической принадлежности алмазов по включениям гранатов в них, что позволяет реконструировать состав среды алмазообразования в различных сегментах мантии характеризующихся кимберлитовых полей или отдельных трубок. Установлено, что алмазы с включениями гранатов эклогитового парагенезиса характеризуются высокими концентрациями общего азота и средней его агрегацией, тогда как алмазы с включениями гранатов верлитового, дунит-гарцбургитового и

лерцолитового парагенезисов отличаются низкой концентрацией азота и широкой вариацией степени его агрегированности, что свойственно алмазам перидотитового генезиса.

Практическая значимость.

1. Проведенные исследования расширили представления о взаимосвязи алмаз-включение и различий во внутреннем строении алмазов Накынского и Алакит-Мархинского кимберлитовых полей, что используется при проведении поисковых работ на алмазы в данном регионе.

2. Предложенная методика по идентификации принадлежности единичных находок алмазов с включениями из россыпей с алмазами из известных коренных месторождений используется для установления принадлежности россыпных объектов в процессе проведения поисковых работ.

3. Полученные результаты и сделанные выводы вносят существенный вклад в понимание закономерностей роста алмазов в условиях литосферной мантии под различными сегментами Якутской алмазоносной провинции и могут быть востребованы исследователями, специализирующимися на проблемах алмазообразования, а также геологическими организациями, занимающимися поисками алмазов.

Основные защищаемые положения:

1. Разработаны научные основы определения состава включений гранатов в алмазах без их разрушения, базирующиеся на корреляции химического состава и положения колебательных пиков в спектрах КР «гранатов-узников», что позволяет идентифицировать парагенетическую принадлежность «алмаза-хозяина», соответственно, осуществлять реконструкцию среды алмазообразования в различных сегментах мантии, а также устанавливать первоисточник россыпных месторождений.

2. Особенности морфологии кристаллов и специфика физических свойств алмазов и включений в них из трубок Алакит-Мархинского и Накынского

кимберлитовых полей свидетельствуют о различии алмазообразующей среды (мантийного субстрата) под этими полями. Установленная повышенная встречаемость включений коэсита и других минералов эклогитового парагенезиса в алмазах северных полей ЯАП свидетельствует о возрастании роли эклогитового субстрата как алмазообразующей среды с юга на север провинции. Эти закономерности следует учитывать при прогнозировании и проведении поисковых работ на алмазы.

3. В большинстве низкопродуктивных кимберлитов Алакит-Мархинского поля установлена повышенная доля алмазов эклогитового парагенезиса, (без учета содержания сульфидных включений) «безазотных» кристаллов и пониженное содержание алмазов со степенью агрегации азота ~25 и 45%.

Публикации и апробация работы.

Автор имеет 19 опубликованных научных работ по теме диссертации, в том числе 7 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных для опубликования основных научных результатов диссертаций, и 12 работ в материалах и тезисах конференций. Помимо этого, диссертант является соавтором пяти научно-тематических производственных отчетов по объектам «Лабораторно-аналитический -5», 2012 г.; «Лабораторно-аналитический -6», 2015 г.; «Алмазный-5», 2010 г.; «Алмазный-6», 2013 г.; «Алмазный-7», 2016 г.

Материалы диссертации и отдельные защищаемые положения докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах: Минералогический семинар с международным участием – «Кристаллическое и твердое некристаллическое состояние минерального вещества: проблемы структурирования, упорядочения и эволюции структуры» (г. Сыктывкар, 2012 г.), XXIV Всероссийская молодежная конференция – «Строение литосферы и геодинамика» (г. Иркутск, 2011 г.), IX международная конференция – «Новые идеи в науках о земле» (РГГРУ, г. Москва, 2009 г.), The 8th International Siberian Conference – «Early Career GeoScientists» (Novosibirsk, 2016), XII international

conference – «GEORAMAN – 2016» (Novosibirsk 2016), XVII Всероссийская конференция – «Термобарогеохимия» (г. Улан-Удэ, 2016 г.), Международная научно-практическая конференция Наука и инновационные разработки – северу, (г. Мирный, 2014 г.), Юбилейный съезд Российского минералогического общества – «200 лет РМО» (г. Санкт-Петербург, 2017 г.), V полевой научно-практический семинар – «Геологическое обеспечение минерально-сырьевой базы алмазов АК «АЛРОСА»: проблемы, пути решения, инновационные разработки и технологии» (п. Айхал, 2015 г.), V Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием (г. Мирный, 2018 г.), V Всероссийская научно-практическая конференция «Геодинамика и минерагения Северной и Центральной Азии» (г. Улан-Удэ, 2018 г.), IX Всероссийская научно-практическая конференция «Геология и минерально-сырьевые ресурсы Северо-Востока России» (г. Якутск, 2019 г.).

Структура и объем работы.

Работа состоит из введения и четырех глав, изложенных на 143 страницах, проиллюстрирована 63 рисунками, 7 таблицами. Список литературы содержит 125 наименований.

Введение содержит обобщенные сведения о работе, определены актуальность, цели и задачи работы, научная новизна, степень проработанности и личный вклад автора, приведен фактический материал и указаны современные методы не деструктивного исследования алмазов и включений в них, а также сформулированы защищаемые положения. Первая глава является изложением литературного материала, отражающего основные современные знания о включениях в алмазах, структурных особенностях алмазов, и их взаимосвязь с P-T условиями их формирования, приведена краткая геологическая характеристика района исследования. Во второй главе описаны экспериментальные методы исследования, использованные в данной работе, показан экономический эффект. В третьей главе изложены результаты исследований алмазов. В четвертой главе проведена сравнительная характеристика основных месторождений алмазов

рассматриваемых районов на основе литературных данных и результатов исследования включений в алмазах. В заключении изложены основные результаты работы.

Благодарности.

Работа выполнена в лаборатории геохимии и рудообразующих процессов ГИН СО РАН под руководством к.г.-м.н. Е.В. Кислова и в лаборатории комплексного изучения алмазов НИГП АК «АЛРОСА» (ПАО) под руководством д.г.-м.н. З.В. Специуса. Автор выражает особую благодарность за помощь, внимание, поддержку и терпение научным руководителям работы д.г.-м.н. З.В. Специусу и к.г.-м.н. Е.В. Кислову. Неоценимый вклад в проведении исследований внесли сотрудники лаборатории комплексного изучения алмазов: к.г.-м.н. И.Н. Богуш, к.ф.-м.н. С.В. Софронеев, Т.В. Кедрова, А.Н. Липашова, О.В. Горина, И.В. Глушкова, О.В. Данилова, Н.В. Кондратьева. Полноценная поддержка оказывалась руководством, сотрудниками и бывшими работниками НИГП АК «АЛРОСА» (ПАО): О.Е. Ковальчуком, к.г.-м.н. А.В. Герасимчуком, Б.С. Помазанским, д.г.-м.н. А.В. Толстовым, к.г.-м.н. А.С. Ивановым, Р.В. Монхоровым, а также сотрудниками ГИН СО РАН: к.г.-м.н. Е.В. Васильевой, д.г.-м.н. А.А. Цыганковым, д.г.-м.н. А.М. Плюсниным, С.А. Зангеевой.

Всем вышеперечисленным коллегам, а также всем тем, кто так или иначе способствовал проведению исследований, автор выражает глубокую благодарность.

Глава 1 . Генетические аспекты природного алмазообразования

1.1. Региональная позиция Накынского и Алакит-Мархинского алмазоносных кимберлитовых полей

Далдыно-Алакитский алмазоносный район (ДААР) находится в бассейне верхнего течения рек Марха и Алакит, а в структурном плане – на юго-западном склоне Анабарской антеклизы, на который наложилось северо-восточное крыло Тунгусской верхнепалеозойской синеклизы. Далдыно-Алакитский алмазоносный район включает в себя два кимберлитовых поля: Алакит-Мархинское и Далдынское. Здесь широко развиты карбонатные породы нижнего палеозоя, терригенные отложения верхнего палеозоя, сложно интродуцированные телами траппов (Алакит-Мархинское кимберлитовое поле), а также установлено около 120 кимберлитовых тел [Зинчук и др., 2003]. В районе довольно редки промышленные россыпи алмазов. Россыпи ближнего сноса представлены ручьями Пироповый и Мелкоильменитовый. В целом, единичные находки алмазов в бассейнах рек Алакит-Мархинского кимберлитового поля не позволяют с должной степенью вероятности соотносить их с коренными телами района.

Среднемархинский алмазоносный район охватывает правобережье среднего течения р. Марха, бассейн рек Ханья, Накын и верховье р. Тюкян, а в структурном плане находится на южном склоне Анабарской антеклизы (Рис. 1.1), на который наложился северо-западный борт Вилюйской синеклизы. Среднемархинский район включает в себя Накынное кимберлитовое поле. Эта территория характеризуется более широким проявлением россыпной алмазоносности по сравнению с ДААР. Детально изучена алмазоносность современных отложений более чем на 300-километровом участке р. Марха, ниже устья р. Ханья [Зинчук и др., 2003].

В целом, единичные находки алмазов в бассейнах рек Алакит-Мархинского и Накынского кимберлитовых полей не позволяют с должной степенью вероятности соотносить их с коренными телами района. Необходимы дополнительные критерии, наряду с морфологией алмазов, позволяющие достоверно разграничить ореол. Наиболее значимыми, с точки зрения

генетической информации, являются заключенные в алмазах включения, характеризующие среду образования алмазов.

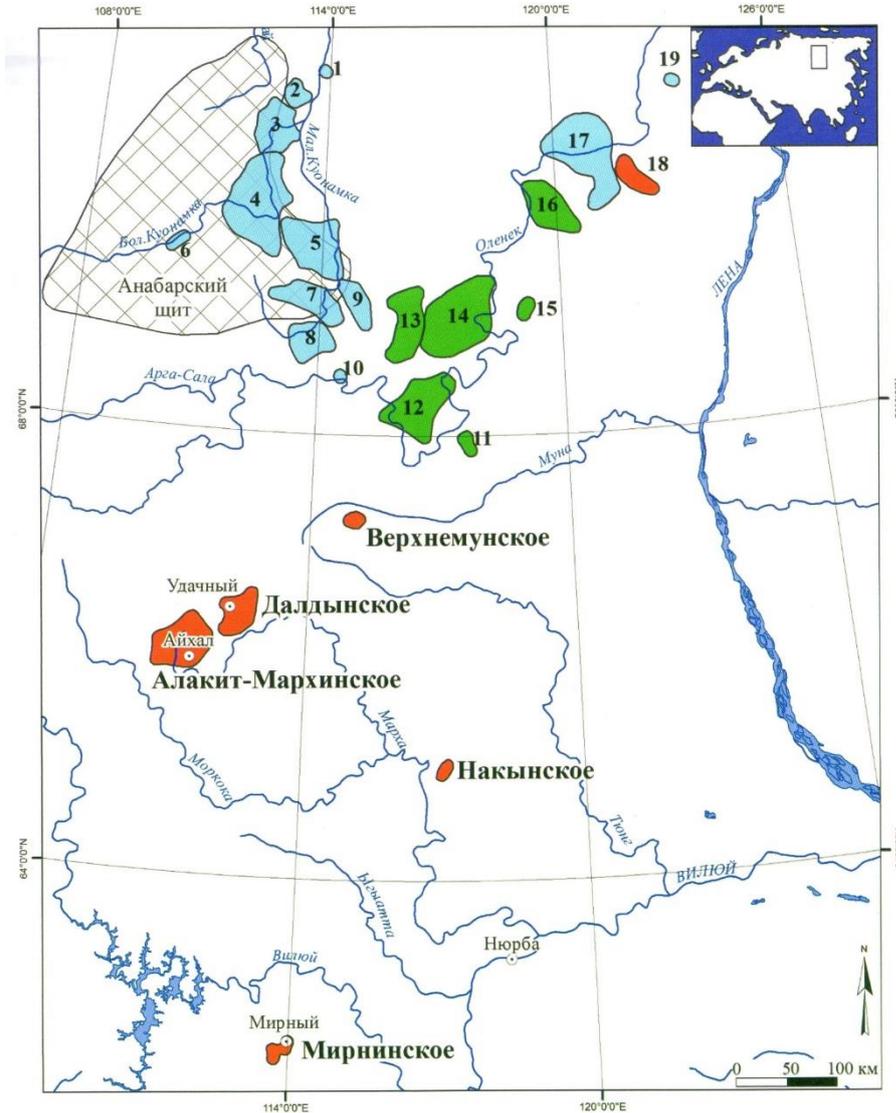


Рис. 1.1. Схема расположения кимберлитовых полей Якутской провинции [по Костровицкий и др., 2015]:

Цвет поля отражает возраст его формирования (млн. лет):зеленый-419-410, красный -380-347, светло-синий-231-164, голубой -170-156. Название южных полей приведены на карте. Названия северных полей:1-Эбеляхское, 2- Орто-Баргынское, 3- Староречинское, 4- Ары-Мастахское, 5- Дюкенское, 6-Верхне-куонамское, 7-Биригиндинское, 8-Куранахское, 9- Лучаканское, 10- Усть-Силигирское, 11-Севернэйское, 12-Чомурдахское, 13- Западно-Укукитское, 14-

Восточно-Укукитское, 15- Огонер-Юряхское, 16- Мерчимденское, 17- Куойское-Молодинское, 18-Толуопское, 19- Хорбусуонское.

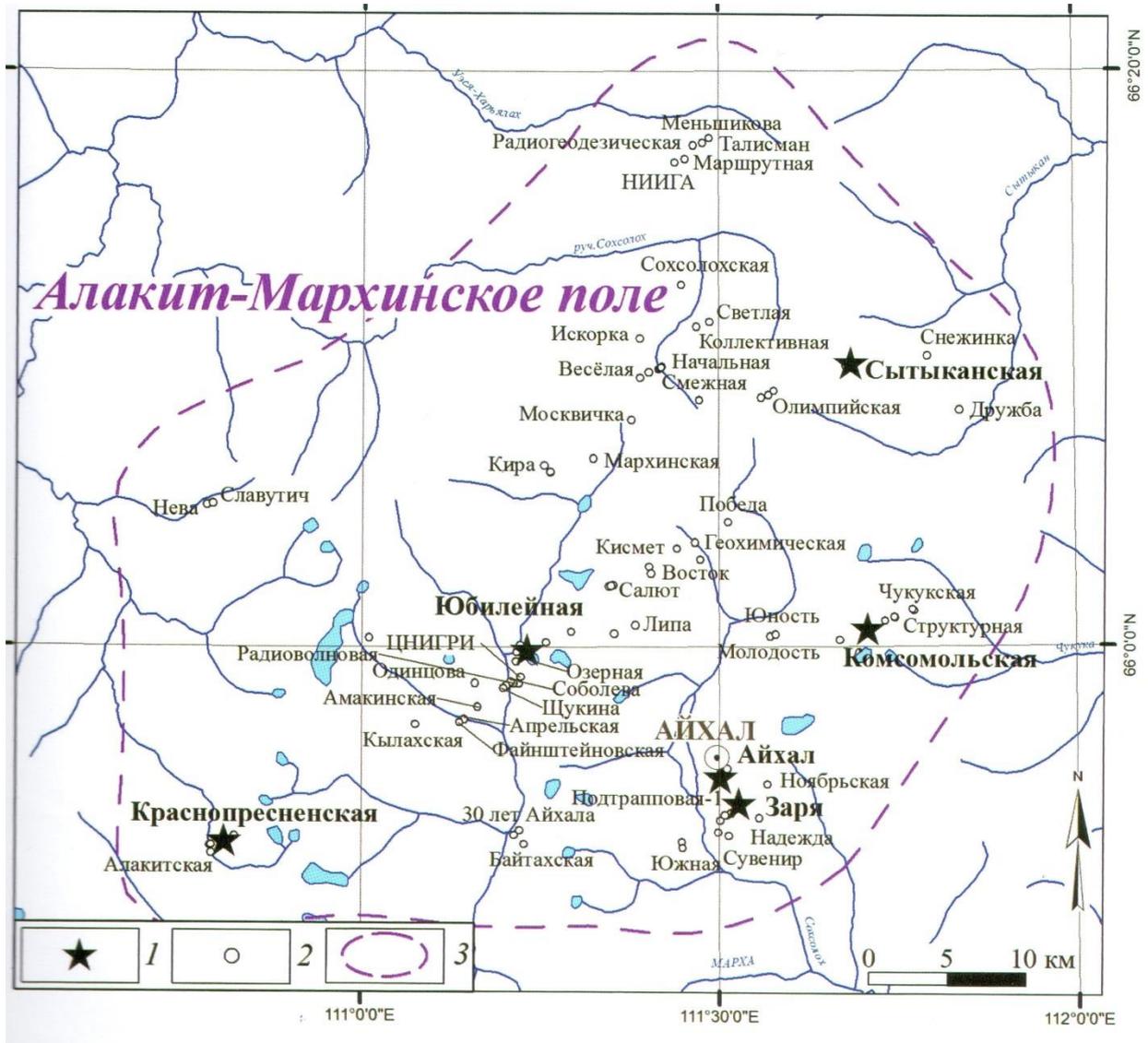


Рис. 1.2. Схема расположения кимберлитовых тел в Алакит-Мархинском поле [по Костровицкий и др., 2015]: 1-коренные месторождения, 2- кимберлитовые трубки, 3- контур поля

В Алакит-Мархинском кимберлитовом поле обнаружено более 65 кимберлитовых тел (Рис. 1.2), группирующихся, в основном, в кусты трубок линейной СВ ориентировки [Костровицкий и др., 2015]. Практически все кимберлитовые трубки являются алмазоносными, но промышленный уровень содержания алмазов был выявлен только в шести из них, а именно, в трубках Айхал, Юбилейная, Сытыканская, Комсомольская, Заря и Краснопресненская.

Сложные геологические условия, широкое развитие пермь-триасового траппового вулканизма на территории поля в виде силлов, перекрывших большинство кимберлитовых тел среднепалеозойского возраста, усложняют поиски, поэтому необходимы новые методы разведки, в том числе и по характеристикам самого алмаза.



Рис. 1.3. Схема расположения кимберлитовых тел в Накынском поле [по Костровицкий и др., 2015]: 1-коренные месторождения, 2- кимберлитовые трубки, 3-контур поля

Накынское поле расположено в пределах ЮВ склона Анабарской антеклизы в зоне её сочленения с Вилуйской синеклизой. Поле приурочено к Вилуйско-Мархинской кимберлитовой зоне, в южной части которой локализовано Мирнинское и прогнозируются другие поля кимберлитов [Костровицкий и др., 2015]. Внутри структуры Накынского поля прослежен Диагональный разлом, к которому территориально приурочены все выявленные кимберлитовые тела. В

пределах Накынского кимберлитового поля широкое развитие получили проявления базитового вулканизма в виде силлов и даек, сложенные габбро-долеритами. Накынское поле представлено 4 кимберлитовыми телами (Рис. 1.3) - трубки Ботубобинская и Нюрбинская, тело Майское и рудопроявление Мархинское. Первые три переведены в разряд месторождений, рудопроявление Мархинское представляет собой субвертикальную дайку. Следует подчеркнуть, что все кимберлитовые тела данного поля перекрыты мощным чехлом осадочных образований (60-80 м), что существенно усложняет поиски новых кимберлитовых трубок.

1.2. Структурные особенности алмазов как показатель Р-Т условий их формирования

Дефектно-примесный состав и разнообразие морфологических форм алмазов в большей степени определены условиями образования алмазов. Общепринятыми формами алмаза принято считать габитусные формы в виде октаэдра и куба [Орлов, 1984]. Различные формы в большей степени зависят от механизма роста, состава среды [Zedgenizov et al., 2006; Буланова и др., 1993]. Экспериментально показано, что основными факторами, определяющими рост алмаза в кимберлитовом расплаве, являются температура, давление и состав среды кристаллизации [Пальянов и др., 2015]. Структурная примесь азота в алмазах часто используется как один из типоморфных признаков при прогнозно-поисковых работах [Хачатрян, 2013; Богуш, 2004] наряду с морфологическими признаками, включениями в алмазах и изотопным составом. Вместе с тем, содержание азота и его агрегация в алмазах несут в себе генетическую информацию об условиях образования алмаза, выступая геотермометром [Evans, Qi, 1982; Taylor et al., 1996].

Определение содержания азота в алмазах в его структурных модификациях – С, А и В средствами ИК-спектроскопии выступает в настоящее время одним из основных методов анализа и типизации алмазов из различных коренных и россыпных месторождений. Изучение пространственного распределения азота по кристаллу при помощи ИК-Фурье микроскопии также очень широко используется

вкупе с другими методами химического микроанализа для модельных построений условий генезиса природных алмазов.

Основой для столь широкого использования данных по азоту в алмазах в геологии могут быть два положения:

- количество азота в алмазе зависит от Р-Т условий его кристаллизации и состава материнской среды;
- степень агрегации азота из формы С в форму А и из формы А в форму В определяется температурно-временной историей пребывания кристалла в мантии до его выброса на поверхность.

В настоящее время считаются устоявшимися следующие структурные модели азотных центров: С – одиночные атомы азота в замещающем положении, А – пара азотных атомов в положении ближайших соседей и В – четыре атома азота, окружающих вакансию [Davies, 1976; Evans, 1992]. Также достаточно точно установлены коэффициенты связи между концентрацией азота в форме С, А и В и амплитудами соответствующих им кривых коэффициента ИК-поглощения в однофононной области [Boyd et al., 1995; Bursill et al., 1985]. Это позволяет достаточно быстро и надежно определять методом ИК-Фурье спектроскопии концентрации азота в кристалле в трех его основных формах в диапазоне концентраций от ~ 20 до 3000 at. ppm.

Экспериментальное изучение процессов агрегации азотных центров $C+C \rightarrow A$ и $A+A \rightarrow B$, осуществленное на синтетических и природных алмазах [Chrenko et al., 1977; Evans, Qi, 1982], позволило установить модель и основные параметры кинетики агрегации азота в алмазе. Агрегация С центров в форму А хорошо описывается уравнением кинетики второго порядка с константой скорости реакции агрегации К.

$$\frac{dN_C}{dt} = -K \times N_C^2 \quad (1)$$

Здесь N_C – текущая концентрация С-центров в процессе агрегации, а К – константа скорости реакции агрегации, которая в свою очередь определяется

энергией активации центров E_a и абсолютной температурой T , при которой осуществляется данный процесс.

$$K = A_r e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (2)$$

Здесь k_B – постоянная Больцмана, а A_r – постоянная Аррениуса. Значения констант A_r и E_a определяются в высокотемпературно-высокобарических экспериментах по определению константы скорости реакции агрегации центров при различных температурах процесса. Интегрирование уравнения (1) позволяет получить связь между начальной N_0 и конечной N_t концентрациями агрегирующих центров и произведением константы скорости реакции K и продолжительности процесса агрегации t для кинетики второго порядка.

$$Kt = \frac{1}{N_t} - \frac{1}{N_0} \quad (3)$$

Данное соотношение позволяет из данных о содержании азота в кристалле алмаза вычислить обобщенный параметр Kt , включающий в себя температуру и продолжительность процесса агрегации и, таким образом, может служить основой температурно-временных построений для вероятных сценариев генезиса природных алмазов.

На основе соотношений (2) и (3) была предложена двумерная диаграмма в осях – общий азот, $(A+B)$; степень агрегации в В-форме, $(B/(A+B))$ с нанесенными изолиниями различных постоянных температур [Taylor et al., 1995]. Продолжительность процесса агрегации t принималась постоянной для данной диаграммы и равной значительному отрезку геологического времени (от сотен Ма до единиц Ga). Нанесение пар значений (общий азот, агрегация) для кристаллов из выборки конкретного алмазоносного источника часто демонстрирует достаточно компактную локализацию точек на диаграмме, что указывает на определенную связь параметра агрегации Kt с условиями генезиса алмазов.

Согласно полученным результатам в экспериментах по определению константы скорости реакции агрегации С-центров в А-форму, осуществленных преимущественно на синтетических алмазах при различных температурах,

установлено, что энергия активации для данной реакции агрегации находится приблизительно в диапазоне (4÷5,5) eV.

Экспериментальное изучение реакции агрегации $A+A \rightarrow$ оказалось существенно более сложным, поскольку для измерения константы скорости данной реакции требуются очень высокие температуры, в силу большего значения величины энергии активации, приводящего к резкому уменьшению величины константы скорости реакции агрегации (формула (2)). Полученные в [Evans, Qi, 1982] оценочные значения для энергии активации процесса агрегации А-центров находятся в пределах (6,5÷7,5)eV. В работе [Mendelsohn et al., 1995] измерено значение энергии активации для данной реакции, равное 7 eV. Кроме того, при исследовании реакции агрегации $A+A \rightarrow B$, для описания ее кинетики были опробованы модели, где порядок реакции в уравнении (1) меньше двух (Степанов и др., 2007).

1.3. Современное представление процесса природного алмазообразования

Совершенствование как минералогических, так и других методов поиска алмазоносных пород в настоящее время невозможно без решения принципиально важного вопроса в алмазопроисковой геологии – места, факторов и условий образования этого минерала. Сегодня это стратегическое направление совершенствования метода поисков алмазоносных объектов, без которого трудно понять с какими минералами генетически связаны алмазы с определенными характеристиками той или иной территории – т.е. какие в определенном случае являются их «спутниками», оценить потенциальную алмазоносность коренных месторождений и месторасположение объектов с искомыми характеристиками кристаллов, решить ряд других важнейших задач поисковой геологии.

Аналитические данные инструментального изучения алмазов в совокупности с характеристиками их включений и минерального и химического состава их материнских пород являются объективным, обширным и важнейшим источником информации для расшифровки условий и мантийного уровня образования алмазов.

Развитие аппаратной базы для исследования алмазов, мантийных минералов и кимберлитов позволило геологам нашей страны и за рубежом получить за последнее десятилетие большой объем новых данных и существенно продвинуться в решении этой задачи.

С момента открытия кимберлитовых тел на Сибирской платформе и по сегодняшний день проводятся детальные исследования алмазов и кимберлитов визуально и с использованием имеющейся аппаратуры, на основе чего было предположено большое множество гипотез об условиях алмазо- и кимберлитообразования. В данной подглаве приведены литературные, наиболее распространенные, экспериментально или теоретически доказанные и хорошо согласующиеся с полученными при исследовании алмазов в рамках диссертационной работы результатами, данные по этим вопросам, принятыми за основу.

Обзор геолого-тектонического положения кимберлитов и лампроитов показывает, что пространственно они практически во всех случаях приурочены к стабильным участкам платформ или щитов [Бобриевич и др., 1959; Dawson 1980].

Последние публикации по петрологии кимберлитов и лампроитов указывают на то, что образование алмазоносных магм лежит на глубинах литосферной мантии. Изучение алмазоносных ксенолитов, экспериментальные данные по генезису позволили сформулировать несколько гипотез формирования кимберлитов. Большинство из них постулируют о том, что вещество переносится за счет смеси газа и флюидов с глубины мантийного магматического очага.

Генетический источник алмазов лежит на глубине 150-350 км, где наибольшее поле его стабильности (давление 4-7 ГПа и температура 900-1400°C, это подтверждают данные по изотопии углерода, состав включений в алмазах, а также сведения по алмазоносным ксенолитам [Соболев, 1960; Соболев, 1974; Meyer, 1987]. Следует отметить, что датирование большинства алмазов показало, что образование алмазов происходило намного раньше их захвата кимберлитовой магмой [Gurney et al., 1989; Meyer, 1985; Navon, 1999, Ringwood, 1990; Spetsius, 1995].

В настоящее время ксеногенная природа алмазов достаточно хорошо доказана экспериментальными данными и изучением вещества [Ефимова и др., 1977; Розен и др., 2002; Ireland et al., 1994], алмазы формировались в мантийных породах, а лампроиты и кимберлиты выступают только их транспортером.

Изучение минеральных включений в алмазах и алмазоносных ксенолитов в кимберлитах и лампроитах указывает на две главные среды формирования кристаллов – перидотитовую и эклогитовую, но алмазы встречаются в обширном спектре мантийных пород [Соболев, 1974; Anand et al., 2004; Ефимова и др., 1977]. Алмазоносные ксенолиты широко варьируют по количественному соотношению их основных породообразующих минералов – граната и клинопироксена для эклогита, граната и оливина для перидотитов и т. д., а также по химизму пород и минералов [Специус и др., 1990].

Широкое разнообразие и пестрота петрографического состава глубинных алмазоносных ксенолитов в кимберлитах даже одного коренного месторождения указывают на гетерогенность верхней мантии по вертикали [Соболев и др., 1974, 1984; Ringwood, 1990]. Разделение ультраосновной, эклогитовой и пироксенитовой сред верхней мантии по РТ параметрам и глубине свидетельствует о разнообразии этих параметров и глубин образования мантийных алмазов. Вопрос неоднородности мантии по латерали разработан значительно меньше [Харьков и др., 1985], но различия в ее составе фиксируются как по распространенности и соотношению ксенолитов мантийных пород в кимберлитовых трубках из различных сегментов Сибирской платформы, так и по геохимии кимберлитовых пород различных полей.

Внутреннее строение алмазов чрезвычайно разнообразно и зачастую неоднородно [Орлов, 1984; Бескрованов, 2000; Boyd et al., 1987]. Своеобразным ключом к решению вопросов алмазообразования является дефектно-примесный состав алмазов, т.к. наличие, последовательность появления и изменчивость структурных дефектов алмазов – комплекс важнейших, объективных хронореперов их истории. При этом надежным источником информации являются алмазы с вскрытыми включениями и из алмазоносных мантийных ксенолитов, так как

только в этом случае мы имеем представление о мантийном уровне роста данных индивидов и некоторых РТ-параметрах их образования. Исследование алмазных пластинок с известным парагенезисом алмазов позволяет не только установить РТ-параметры и возраст образования кристаллов, но и выявить динамику и дискретность этого процесса, закономерности метасоматических преобразований и тектонических процессов в пределах кимберлитовых провинций и отдельных платформ, а в ряде случаев и эволюции платформ и кратонов различных континентов.

В работе представлены результаты комплексного исследования минералогическими и физическими методами алмазов из кимберлитов Якутии перидотитового и эклогитового состава. При этом целенаправленно изучались алмазы перидотитового и эклогитового парагенезиса из различных алмазоносных районов, полей, кимберлитовых трубок Сибирской платформы. По полученным совокупным данным исследования содержания примесного азота и степени его агрегации в алмазах с известным парагенезисом произведена попытка восстановить условия образования алмазов различных месторождений Сибирской платформы.

1.4. Включения в алмазах как показатель среды их формирования

Состав сингенетических минеральных включений в алмазах во многом указывает на химическую среду, в которой формировался алмаз. Изучению включений в алмазах посвящен ряд публикаций о генезисе алмаза [Meyer, 1987; Harris et al., 1979; Логвинова и др., 2011; Соболев и др. 2001; Anand et al., 2004]. Современные представления о формировании алмазов сводятся к двум основным средам: перидотитовой и эклогитовой. На основании детального анализа глубинных ксенолитов [Специус и др., 1990] установлена как широкая вариация индикаторных минералов кимберлита по количественному содержанию граната, клинопироксена, оливина и других минералов, так и по их химическому составу для отдельных образцов. К основным минералам перидотитового парагенезиса

относятся: гранаты, оливины; эклогитового – клинопироксены и гранаты. В свою очередь, к редко встречающимся включениям в алмазах можно отнести коэситы, меджоритовые гранаты, перовскиты [Kaminsky et al., 2001; Похиленко и др., 2001; Sobolev et al., 2004; Зедгенизов и др. 2015; Бардухинов и др., 2016]. Исследования подобных минералов в виде включений значительно расширяют представления о формировании алмаза.

Включения графита в алмазах широко распространены и многообразны [Соболев, 1974]. Достаточно дискуссионным является вопрос о происхождении включений графита в алмазах. С одной стороны, исследователи утверждают эпигенетическую природу графита в алмазах [Harris, Vance, 1972], такое включение часто представлено в виде розеток, окружающее другое включение, или распространено по трещинам в алмазах. Протогенетические включения графита, по мнению авторов [Буланова и др., 1979; Korsakov et al., 2010], распространены в центральных частях минерала, имеют закономерную ориентировку и хорошо различимые грани. Алмазы с включениями графита сингенетического происхождения, представлены полифазными включениями [Zedgenizov et al., 2004], такие алмазы часто встречаются черного цвета. Включения графита, предположительно, эпигенетического происхождения можно наблюдать по трещинам в виде розеток, окружающих, в основном, сульфидные включения [Harris et al., 1972]. Одним из показателей высоких температур в приповерхностных условиях (более 1000 °C), вероятно, служит графит вокруг включений в алмазе [Нечаев и др., 2013].

Одним из наиболее распространённых силикатных включений в алмазах выступает оливин. Известно, что большинство включений оливина в литосферных алмазах, как правило, характеризуются пониженным содержанием фаялитового минала и, как следствие, повышенной магнезиальностью. В работе [Sobolev et al., 2009] отмечается, что магнезиальность $[100 \text{ Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe})]$ подавляющего большинства изученных оливинов варьирует между 91 и 94%. Исследования оливинов из кимберлитов позволили выделить два типа минерала: оливины I генерации (макрокристаллы) и оливины II генерации (в основном менее 0.5 мм),

при этом отметим, что в виде включений в алмазах доминируют оливины размером около 500 микрон.

Несомненным является факт, что природные алмазы кристаллизовались в мантии и благодаря кимберлитовым и лампроитовым магмам были вынесены на поверхность [Соболев и др., 1972; Костровицкий и др., 2015]. Заключенные в алмазах включения во многих случаях являются источником информации о среде и P-T условиях образования алмаза в верхней мантии. Исследования, направленные на изучение минеральных и флюидных включений в алмазах позволили установить парагенезисы минеральных включений: ультраосновной (перидотитовый) — У(П)-тип парагенезиса включений и эклогитовый — Э-тип [Meyer, 1972; Соболев, 1972].

Во многих случаях при изучении включений применяется деструктивный подход по отношению к минералу-хозяину, при этом включение выводится на поверхность и определяется его химический состав. Ввиду экономической и геологической ценности алмаза, особенно в валовых исследованиях алмазов, разрушение минерала хозяина не всегда представляется возможным и целесообразным. Одним из оптико-спектроскопических методов, широко применяющимся при изучении включений в алмазах неразрушающим способом, является спектроскопия комбинационного рассеяния. Рамановская спектроскопия совместно с ИК-спектроскопией, предоставляющие информацию о структурных дефектах в алмазе, позволяют установить минеральную фазу включений, оценить остаточное давление в алмазах, и температурно-временные характеристики их образования, с сохранением минерала-хозяина.

Ранее были определены содержания кальция в кристаллах оливина из магматических пород основного-ультраосновного состава, образовавшихся в различных геодинамических обстановках и разделенных на 3 фациальные разновидности, различающиеся по глубинам становления [Пономарев, 2014]. Эти данные, в свете закономерностей, установленных на оливинах из экспериментальных расплавов, позволяют предполагать, что кристаллы оливина в ряде случаев потеряли первичный кальций либо имели не магматический генезис. Только низкокальциевые оливины, представляющие включения этого минерала в

алмазах из кимберлитов, вероятно, свидетельствуют о не расплавленном генезисе кристаллов алмаза, выносимых кимберлитовыми магмами [Пономарев, 2014].

Исследования гранатов, как в виде сингенетических включений в алмазах, так и в виде индикаторных минералов кимберлитов, можно считать одними из самых многочисленных среди посвященных минералам-спутникам алмаза, публикаций. Большинство работ по гранатам посвящено двум взаимосвязанным проблемам: генезису граната и алмазообразованию [Meyer, 1968]. В последние годы повышен интерес к экспериментальному моделированию процесса алмазообразования, в том числе и в системах с участием граната [Дорошев и др., 1997]. Удалось установить парагенезисы включений гранатов с использованием КР- спектроскопии [Бардухинов и др. 2018]. Алмазы с включениями гранатов эклогитового парагенезиса характеризуются высокими концентрациями общего азота и средней его агрегацией, тогда как алмазы с включениями граната верлитового, дунит-гарцбургитового и лерцолитового парагенезисов отличаются низкой концентрацией азота и широкой вариацией степени его агрегированности азота, что обычно свойственно алмазам перидотитового генезиса.

Пара “коэсит в алмазе” имеет ряд уникальных преимуществ. Высокая сжимаемость и низкое тепловое расширение коэсита обеспечивают преимущества в сохранении давления с малой зависимостью от температуры. Композиционная простота коэсита позволяет избежать проблемы химических вариаций состава, как это происходит в оливине, гранате, флюидных включениях, потому что измеренные свойства (полосы колебаний, решеточные параметры) сдвигаются с составом так же, как и с давлением [Бардухинов и др., 2016].

Важную информацию о P-T условиях образования алмаза можно получить, изучая включения в алмазе. В образцах глубинных минералов часто содержатся включения, которые могут свидетельствовать об их высокобарическом происхождении [Dobrzhinetskaya et al., 1996]. Остаточное давление или механическое напряжение во включении редко сохраняется и наблюдается. Остаточное давление (также называемое «замороженным», «ископаемым», реликтовым или внутренним давлением включения) характеризует усредненное

механическое напряжение в приближении изотропного сжатия включения. Для наблюдения остаточного давления минеральное включение должно оставаться в прочном контейнере с приемлемыми относительными термоэластическими свойствами, а также должен быть использован неразрушающий метод анализа, чтобы измерить *in situ* замороженное давление во включении.

Алмаз довольно часто содержит минеральные включения, представляющие большой геологический интерес. Поскольку алмаз является самым твердым из известных природных материалов, его полировка и вскрытие минеральных включений представляет собой трудоемкий и часто дорогостоящий процесс. Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) позволяет идентифицировать включение, находящееся внутри алмаза-хозяина, Использование конфокальной Рамановской микроскопии дает возможность проанализировать минерал под поверхностью алмаза, когда нет возможности вскрыть включение.

Огромное количество работ посвящено изучению коэсита в Кокчетавском метаморфическом комплексе. В работе [Соболев, 2006] описаны поликристаллические агрегаты кварца, представляющие собой минеральные образования, псевдоморфозы, предположительно коэсита. В Барчинском участке обнаружены коэситовые включения в цирконе из эклогитов [Корсаков и др., 1998].

В пяти алмазах из кимберлитовых трубок Заполярная, Майская, Комсомольская-магнитная, россыпных месторождений Куойка и Большая Куонамка нами были идентифицированы коэситовые включения, представляющие собой бесцветные кристаллы различных форм и размеров от 20 мкм до 80 мкм. По кристалломорфологии алмазы с включениями коэсита представлены кристаллами I разновидности по Ю.Л. Орлову [Орлов, 1965] размерностью около 2 мм. Алмаз из трубки Заполярная представляет собой октаэдр с полицентрическими гранями. Кристаллы переходной формы отмечены в трубке Майская и россыпи Большая Куонамка. Ламинарные ромбододекаэдры встречены в трубке Комсомольская-магнитная и россыпи Куойка.

Выделению парагенетических типов гранатов включений в алмазах посвящено огромное количество публикаций, Н.В. Соболев [Соболев, 1974] на

основании огромного количества обобщенных данных по составу включений гранатов в алмазах, выделяет 4 основных парагенезиса (дунит-гарцбургитовый, эклогитовый, лерцолитовый и верлитовый). Так гранаты с содержанием хрома менее 0,2 мас. %, наиболее встречены в ксенолитах глубинных пород (в основном в эклогитовых), а также повышена встречаемость таковых среди включений в алмазах, такие включения относят к гранатам эклогитового парагенезиса. Включения гранатов, по классификации Н.В. Соболева [Соболев и др., 1969; Sobolev et al., 1973], отнесенные к дунит-гарцбургитовому, лерцолитовому и верлитовому парагенезисам, называют гранатами перидотитового парагенезиса.

Для оценки степени возможной алмазоносности кимберлитов по их минеральному составу до проведения опробования при проведении геологоразведочных работ на алмазы, на протяжении последних лет, были использованы индикаторные минералы алмазов (ИМА). Одними из главных ИМА являются гранаты, представляющие собой группу минералов с различным химическим составом. С переходом геологоразведочных работ на закрытые территории, содержание гранатов в минералогических пробах резко уменьшилось, при сохранении единичных находок алмаза. Последнее обстоятельство связано с более дальним переносом алмаза от своего коренного источника в связи с его более высокой устойчивостью по сравнению с ИМА. Любой кристалл алмаза, содержащий включения минералов, является специфичным контейнером глубинного материала, находившегося в окружающей среде в момент образования алмаза и сохранившегося в неизменном виде. Именно по этой причине в последние годы возросло количество публикаций, посвященных проблеме генезиса алмаза и включений ИМА, в которых особое место уделено химическому составу минералов, заключенных в алмазе, что позволяет получить информацию о петрогенезисе мантийных пород. Наиболее полное описание парагенетических ассоциаций включений алмазов приведено на примере кимберлитовой трубки Ботуобинская [Специус и др., 2005].

Определение химического состава включений гранатов обычно проводят с использованием электронного микронзонда [Соболев, 1974], при этом

изучаемое включение выводится на поверхность алмаза путем его шлифовки. Применение Рамановской спектроскопии позволяет упростить пробоподготовку и исключает в большинстве случаев разрушение исходного алмаза, являющегося минералом-хозяином по отношению к включениям гранатов в нем. Однако, определение химического состава гранатов методом комбинационной спектроскопии ограничено некоторыми параметрами, связанными со структурным строением минерала.

Так ранее были определены 25 валентных и деформационных колебаний, проявляющихся в Рамановской спектроскопии гранатов [Peng et.al., 1994]. При этом установлена зависимость между энергией внутренних растяжений и кручений связи Si-O и химического состава гранатов, что отражается в его рамановском спектре в виде сдвигов основных полос.

Измерения рамановских спектроскопических характеристик для различных конечных членов группы гранатов (пироп, альмандин, гроссуляр) рассмотрены в работе [Лялина, 2000]. Исследования данной работы направлены на определение положения наиболее интенсивных полос (около 900 и 370 см^{-1}) для пироба (927 и 365 см^{-1}), альмандина (917 и 342 см^{-1}) и гроссуляра (880 и 374 см^{-1}). Автор приводит систему уравнений, позволяющую выполнить полуколичественный расчет минерального состава гранатов, также отмечено, что среднее расхождение с результатами микронзондового определения составило 5%.

Оригинальные исследования провели ученые из университета Аризоны [Henderson et. al., 2009]. Благодаря связи рамановских мод и химического состава гранатов, ими создана корреляционная матрица для сравнения сдвигов положения пика комбинационного рассеяния и корреляционных изменений в химическом составе. Этот подход может характеризовать образцы силикатных гранатов с 13 вариациями химического состава с использованием шести комбинационных мод. Точность определения данным методом составляет порядка $\pm 5\%$ от электронного микронзондового расчета химического состава и достаточно правильно определяет все разновидности силикатных гранатов. Следует отметить, что использование данного матричного метода для определения химического состава включений

гранатов в алмазах без разрушения,—является перспективным направлением, Единственным ограничением можно считать, появление большого количество шумов в спектре включений, что не позволяет оценить все 6 требуемых комбинационных мод для расчета.

Глава 2 . Методы исследования

2.1. Минералогическое описание особенностей алмазов

Минералогическое описание внешней морфологии кристалла, а также внутреннего строения и наличия включений осуществлялось методом оптической микроскопии на микроскопе Leica Wild M420. Для возбуждения фотолюминесценции (ФЛ) при характеристике цвета свечения использован лазер АИЛ – 3 (λ – 337 нм.). Фотографирование кристаллов выполнено с использованием бинокулярного микроскопа Leica M205 с высокочувствительной цифровой видеокамерой Leica DFC 495 под управлением фирменного ПО LAS (Version 4.1.0 (Build 1264)).

Исследование включает морфологическую характеристику и описание его физиографических признаков (сохранность, характер скола, трещиноватость, скульптуры поверхности, включения, окраска, визуальная оценка цвета фотолюминесценции, наличие ожелезнения, пятен пигментации) каждого индивида. Морфологическая характеристика содержит определение разновидности алмаза (Таблица 2.1) по классификации Ю.Л. Орлова [Орлов, 1984] и сведения о морфологическом типе кристалла по системе минералогического описания алмазов, принятой в НИГП АК «АЛРОСА» (ПАО). Везде далее по тексту минералогическое описание приводится по аналогичной схеме (Таблица 2.1). В качестве примера на Рис. 2.1 приведены фотографии алмазов I разновидности.

Таблица 2.1. Кодировка символов морфологического описания алмазов

I разновидность			III разновидность		
октаэдры плоскогранные	Ia	1	кубы II-III разновидност.		39
окт. плоскогранные притупленными ребрами	IIa	2	эмал. кубы II-III разновид.		40
окт. с тригональными слоями роста	IIIa	3	кубы		41
октаэдры со сноповидной штриховкой	IVa	4	тетрагексаэдрониды		42
окт. с занозистой штриховкой дитригон	Va	5	IV разновидность		

октаэдры округлоступенчатые	VIa	6	кубы II-III разновидн.		43
октаэдры с блоковой скульптурой	VIIa	7	октаэдры	а	44
окт. с полицентрическими гранями	VIIIa	8	ПФ	б	45
окт. с полицентрическими гранями дитригон	IXa	9	ромбододекаэдры	в	46
ПФ с тригональными слоями роста	IIIb	10	кубы		47
ПФ со сноповидной штриховкой	IVb	11	куборомбододекаэдроид	КОР	48
ПФ с занозистой штриховкой	Vb	12	тетрагексаэдроид		49
ПФ округлоступенчатые	VIb	13	V разновидность		
ПФ с блоковой скульптурой	VIIb	14	октаэдры	а	50
ПФ с полицентрическим ростом граней	VIIIb	15	ПФ	б	51
ПФ с полицентрическими гранями дитригон	IXb	16	ромбододекаэдр	в	52
РД ламинарные с параллельной штриховкой	IIIв	17	шаровидные формы		53
РД ламинарные со сноповидно- заноз. дитригон	IVв	18	VI разновидность		
РД ламинарные тонкослоистые	Vв	19	полубалласы		54
РД ламинарные округлоступенчатые	VIв	20	VII разновидность		
РД ламинарные с блоковой скульптурой	VIIв	21	ромбододекаэдры		55
РД округлые скрытослоистые	XIII/1	22	додекаэдроиды		56
РД округлые со сноповидной штриховкой	XIII/2	23	VIII разновидность		
РД округлые с блоковой скульптурой	XIII/3	24	(борт крупнокристал)		
РД округлые с шагренью и ППД	XIII/4	25	октаэдры	а	57
РД округлые с кавернами	XIII/5	26	ПФ	б	58
октаэдроид		27	ромбододекаэдр	в	59
куборомбододекаэдроид	КОР	28	янусы		60
тетрагексаэдроид		29	IX разновидность		
кубы		30	(борт мелкокристал.)		
без типа		31	октаэдры	а	61
тригонтриоктаэдроиды		32	ПФ	б	62
псевдогемиморфные (янусы)		33	ромбододекаэдр	в	63
II разновидность					
кубы		34	X разновидность		
тетрагексаэдроиды		35	карбонадо Бразилии		64
куборомбододекаэдры		36			
додекаэдроиды		37	XI разновидность		

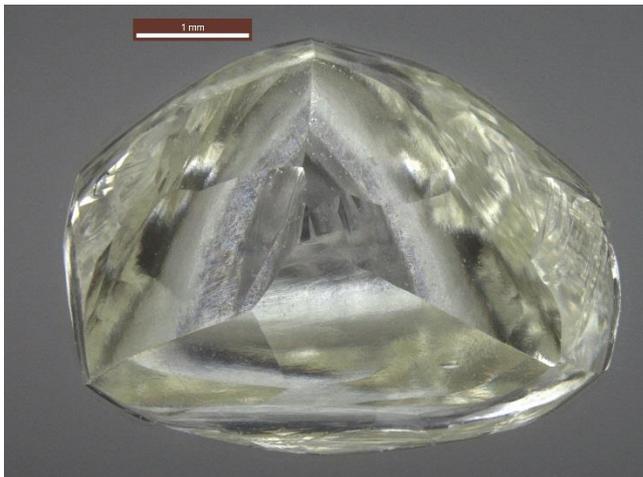
Куб + окт + ромбододекаэдр	38	якутиты	65
----------------------------	----	---------	----



(a)



(б)



(B)



(Г)



(Д)



(e)

Рис. 2.1. Фотографии алмазов I разновидности: а- октаэдр плоскогранный с притупленными ребрами, б- октаэдр с тригональными слоями роста, в- Ромбододекаэдр округлый скрытослоистый, г- Ромбододекаэдр округлый с шагренью и ППД, д- кристалл переходной формы с тригональными слоями роста, е- кристалл переходной формы со сноповидной штриховкой

2.2. Методика исследования методом ИК-Фурье спектроскопии

ИК-спектроскопия - спектроскопические исследования алмазов проводились на ИК-Фурье спектрометре VERTEX 70 (Bruker) в комплексе с ИК-микроскопом Hyperion 2000 (Рис. 2.2). Диапазон измерений: $400\text{--}5500\text{см}^{-1}$. Выполнена съемка интегральных (со всего объёма кристалла) спектров. Нормирование спектров осуществлялось по поглощению в двухфононной области [Бокий и др, 1986, Zaitsev, 2001]. По спектрам определялись концентрации А-, В1-, В2- дефектов алмазов.

Рассматривались интегральные спектры, нормирование которых осуществлялось по поглощению в двухфононной области [Бокий и др., 1986]. По спектрам определялись концентрации С-, А-, В1-, В2-дефектов алмазов. Согласно современным представлениям эти дефекты обусловлены: С – одиночными атомами азота, А – парами атомов азота в соседних узлах решетки [Davies 1976], В (В1) – агрегатами из четырех атомов азота, расположенных тетраэдрически вокруг вакансии [Bursill et al., 1985], В2 (В' или Р) – пластинчатыми дефектами (platelets) [Woods, 1986]. Для расчёта спектров алмаза, смешанного IaAB типа применяли предварительное разложение суммарного ИК-спектра с выделением контуров, соответствующих С-, А- и В-системам полос [Бокий и др., 1986]. Определение концентрации азота в А и В1 формах вычисляли в соответствии с [Boyd et al., 1994; Boyd et al., 1995]. Так как доля азота в В2 не установлена, то суммарный азот N_{tot} определялся сложением выявленных концентраций этой примеси в А-, В-, С-формах. Содержание В2-дефектов определялось по коэффициенту поглощения полосы в диапазоне $1358\text{--}1380\text{ см}^{-1}$, а размер – по положению максимума его полосы [Соболев и др., 1968]. При сравнении алмазов широко применяется такой

параметр как агрегация азота – процентное содержание азота в В-форме. Относительные погрешности определения коэффициентов поглощения для А, В1 и В2-центров составили около 10 %. Наблюдаемые в спектрах индивидов узкие линии на 3107 см^{-1} и 1405 см^{-1} (Н) приписываются колебаниям атомов в группе С-Н, связанным с кристаллической решеткой [Соболев и др., 1971].



Рис. 2.2. Внешний вид ИК-Фурье спектрометра VERTEX 70 (Bruker) в комплексе с ИК-микроскопом Hyperion 2000.

Вакансии и междоузельные атомы в алмазе могут появляться также и в результате пластической деформации, возникающей при росте кристаллов или в постростовой период в мантийных условиях. В спектрах ИК-поглощения природных алмазов со следами пластической деформации часто наблюдаются системы полос поглощения в области $4060\text{--}6200\text{ см}^{-1}$ («amber centre»), а в спектрах ФЛ и КЛ – с НФЛ на $490,7\text{ нм}$ [Бокий и др, 1986].

Надо отметить, что структурная примесь азота в алмазе является широко

распространённой (около 98% природных алмазов имеют значимые концентрации азота), определяет многие физические свойства алмазов и отражает их РТ-условия образования и дальнейшую термическую эволюцию [Boyd et al., 1987; Taylor et al., 1990]. К настоящему времени в алмазе известно несколько десятков различных азотных и связанных с ними центров. К основным дефектам обычно относят С-, А-, В1- и В2-центры, обладающие характерными спектрами ИК-поглощения [Davies, 1970]. Установлено, что С-центр – это одиночный замещающий атом азота в алмазной решётке, А-центр состоит из двух атомов азота в соседних узлах решётки [Соболев и др. 1972]. Центр В1 представляет собой агрегат из четырёх атомов азота и вакансии, а В2 (platelets) – пластинчатые обособления интерстициальных атомов углерода по {100}, содержащие примесь неструктурного азота [Fallon et al., 1995]. В ИК-области С-центр вызывает систему полос поглощения 1130, 1332, 1344 см^{-1} ; А-центры имеют в однофононной области ИК-спектров поглощения систему полос 480, 1100, 1215 и 1282 см^{-1} ; -центр определяет систему полос поглощения 1010, 1100, 1175, 1332 см^{-1} . Содержание В2-дефектов определяется по коэффициенту поглощения полосы в диапазоне 1358–1380 см^{-1} .

Агрегирование С центров в А дефекты алмаза посвящено ряд публикаций [Evans, 1992; Taylor et al., 1996]. Экспериментальное исследование выявило кинетические параметры процесса агрегирования. Существенные различия у исследователей в энергетических характеристиках позволяют лишь ориентировочно судить о температуре и времени пребывания кристаллов алмазов в мантии.

Обобщённый параметр Kt включает в себя температуру и продолжительность процесса агрегации и на основе этого, используется для температурно-временных построений и для вероятных сценариев генезиса природных алмазов.

К концу прошлого века опубликован ряд научных работ, посвященных изучению кинетики агрегирования А дефектов в В1 центры в алмазе [Evans et.al., 1982; Evans, 1992; Taylor et al., 1996]. Для определения температурно-временных характеристик по реакции агрегирования А в В1 довольно часто используют

геотермометр Тэйлора [Taylor et al., 1990].

Необходимо отметить, что, не смотря на свою привлекательность, полученные определения имеют оценочный и условный характер, когда не только задаётся время, порядок реакции, но и предполагается постоянство этих значений на всем периоде роста и нахождения алмазов в мантии. Они не могут считаться способом датировки, однако такие расчёты позволяют определить диапазон допустимых значений времени и температуры. Такие вычисления также важно использовать для сравнения температуры отжига перидотитовых и эклогитовых алмазов при предположении одновременного их образования или сравнения времени отжига перидотитовых и эклогитовых алмазов различных генераций при заданных температурах и порядке реакции.

Число установленных оптически активных центров в алмазе в настоящее время достигает 300, при этом число описанных линий, соответствующих этим центрам, превышает 2000 [Dischler, 2012]. Часть этих центров отвечает за поглощение в видимой области, и таким образом, определяет цветовые характеристики алмаза, а значит, его ювелирное качество и цену. Характеристики центров в поглощении света в ИК и видимой области, а также их проявление в фотолюминесценции, дают количественную и качественную информацию о примесях в алмазе и дефектах алмазной решетки, позволяющих судить о природе кристалла и постростовых воздействиях на кристалл с целью облагораживания его цветовых характеристик. В настоящее время накоплен и обобщен значительный материал по иерархии возникновения и модификации оптически активных центров в алмазе в процессе его роста в природных и лабораторных условиях, а также в процессе искусственной модификации центров в постростовой период [Dobrinets et. al., 2013; Davies, 2009; Zaitsev, 2001]. Представленный в перечисленных монографиях справочный материал значительно облегчает эвристический анализ экспериментальных данных по изучению спектральных характеристик поглощения и фотолюминесценции как синтетических, так и природных алмазов на предмет установления их природы и цвета.

Основной примесью в природном алмазе является азот, который входит в подавляющее большинство описанных в алмазе центров, в большинстве своем представляющих собой азотные и азотно-вакансионные комплексы в различных зарядовых состояниях. Кроме азота, в природных алмазах может присутствовать бор, который определяет отдельную разновидность безазотных полупроводящих алмазов – тип IIb. Также в подавляющем числе природных кристаллов диагностируется присутствие водорода в различных комбинациях и возможно присутствие металлов (Ni, Ti и др.) в очень незначительных концентрациях, образующих различные оптически активные центры и проявляющих себя в фотолюминесценции и поглощении.

2.3. Методика исследования КР- спектроскопии в приложении к исследованию алмазов

При прохождении излучения через вещество происходит рассеяние света на неоднородностях среды, например, на флуктуациях плотности вещества, возникающих за счет теплового движения молекул [Конингстайн, 1975]. Такое рассеяние происходит без изменения частоты света, поскольку обусловлено упругим взаимодействием фотонов падающего излучения с веществом, и называется Рэлеевским рассеянием. Комбинационное рассеяние (КР) света обусловлено неупругим взаимодействием света с молекулами вещества, либо с колебательными модами кристалла – фононами, а также с другими квазичастицами (поляритонами, магнонами) и сопровождается заметным изменением частоты. Спектр комбинационного рассеяния соответствует колебательно-вращательным переходам в молекулах исследуемого вещества либо симметрично разрешенным переходам при взаимодействии излучения с колебательными состояниями кристаллической решетки. При этом в рассеянном спектре может содержаться набор частот, как меньших частоты исходного излучения (стоксова компонента), так и больших её (антистоксова компонента), причем при обычных температурах интенсивность антистоксовых линий существенно ниже стоксовых. В свою очередь, интенсивность стоксовых компонент КР также чрезвычайно мала и

составляет $10^{-5} \div 10^{-6}$ от величины рэлеевского рассеяния. Этот факт порождает проблему отсечения света с длиной волны падающего излучения из исследуемого в КР-спектрометре спектра. Задача решается применением специальных узкополосных оптических фильтров (рэлеевских фильтров), оставляющих в спектре стоксовых компонент рассеянного света только частоты со сдвигом относительно частоты возбуждающего излучения на величину порядка 100 см^{-1} и более.

При анализе колебательных спектров вещества метод КР может быть дополнительным к методу ИК-Фурье спектроскопии, так как разрешенные колебательные переходы в ИК-поглощении не активны в спектрах КР и наоборот. При этом метод КР обладает существенным преимуществом перед методом ИК-спектроскопии, поскольку диапазон исследуемых частот Рамановского сдвига соответствует длинам волн порядка 10 мкм (частота 1000 см^{-1}), и методом ИК-поглощения невозможно исследовать образцы с поперечными размерами, сравнимыми с длиной волны, из-за дифракции света на объекте исследования. В то же время методом КР можно исследовать образцы с поперечными размерами от 1 мкм и выше, поскольку возбуждающее КР когерентное излучение лазера имеет длину волны, соответствующую видимому диапазону (в нашем приборе 0.325 мкм , 0.532 мкм и 0.785 мкм) и может быть сфокусировано до поперечного размера порядка 1 мкм . Фиксируемый в нашем приборе диапазон частот Рамановского сдвига составляет $100 \div 9000 \text{ см}^{-1}$. Длинноволновая граница измеряемых спектров ограничена чувствительностью ССД-детектора и составляет величину, порядка 1000 нм . Таким образом, для лазера 785 нм максимальная измеряемая величина рамановского сдвига будет равна приблизительно 3000 см^{-1} (1027 нм).

Идеальный монокристалл алмаза ^{12}C имеет одну активную в рамановском рассеянии трижды вырожденную фононную моду, дающую острый пик на рамановской частоте 1332.4 см^{-1} [Dobrinets et.al., 2013; Davies, 2009; Zaitsev, 2001]. Ширина пика на полувысоте составляет при комнатной температуре 1.2 см^{-1} .

Наблюдаемая ширина рамановской линии в алмазах различного происхождения и качества может изменяться в широких пределах от 1.2 до 40 см^{-1} .

На частоту линии КР в алмазе может влиять изотопный состав входящего в алмаз углерода. Например, при содержании в алмазе x частей углерода ^{13}C и $(1-x)$ частей углерода ^{12}C , «средняя масса» углерода алмазной решетки будет равна $12+x$, и таким образом, уменьшенная, за счет утяжеления «средней массы».

В природных и синтетических алмазах часто наблюдаются КР спектры графитов с различной степенью упорядоченности, и аморфного углерода. Даже оптически прозрачный кристалл алмаза может содержать различные дефекты в своей структуре. В результате в КР спектрах регистрируются дополнительные полосы, некоторые из которых предположительно относят к кластерам аморфного углерода с полосами КР около 1380-1450 см^{-1} . Очень слабую полосу около 1315 см^{-1} относят [Vogelgesang et. al., 1998; Spear, 1989] к микропримесям лонсдейлита – гексагональной модификации алмаза.

Кристаллический графит имеет полосу КР 1582 см^{-1} , а разупорядоченный графит – дополнительную полосу при 1360 см^{-1} , причем соотношение интенсивностей этих полос пропорционально концентрации дефектов в структуре графита [Kawashima Katagiri, 1995; Pasteris et. al., 1991]. В графитовой пленке, иногда развивающейся на поверхности алмаза, основная полоса графита может сдвигаться до 1600 см^{-1} и выше по частоте, что можно использовать для оценки остаточного напряжения [Tan et. al., 1998].

Визуальная идентификация включений в алмазе с использованием бинокулярного микроскопа не всегда дает правильный результат, в силу оптических особенностей минеральных включений в алмазе, а также субъективного подхода исследователя. Следовательно, спектроскопическое исследование минералов-включений позволяет исключить все недостатки, связанные с идентификацией включений визуально. Одним из современных и инновационных подходов в изучении включений в алмазе является метод Рамановской спектроскопии.

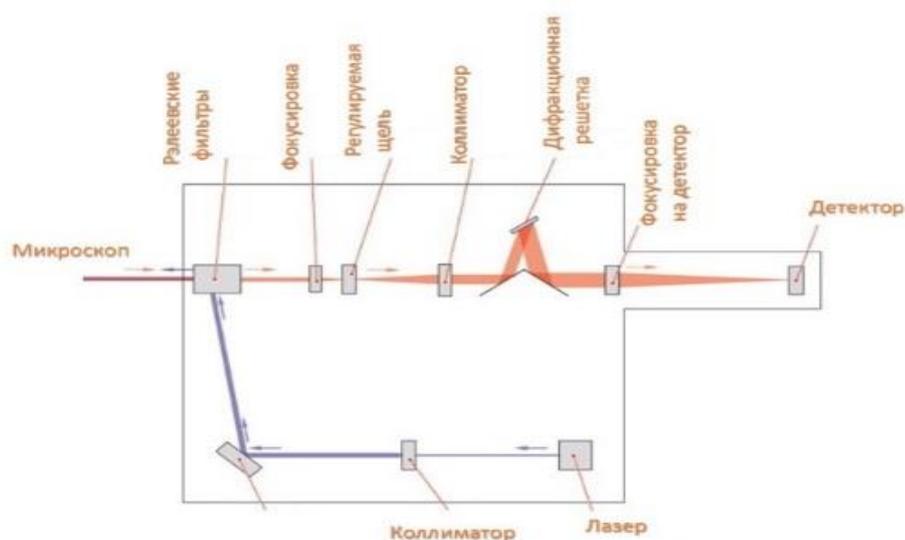
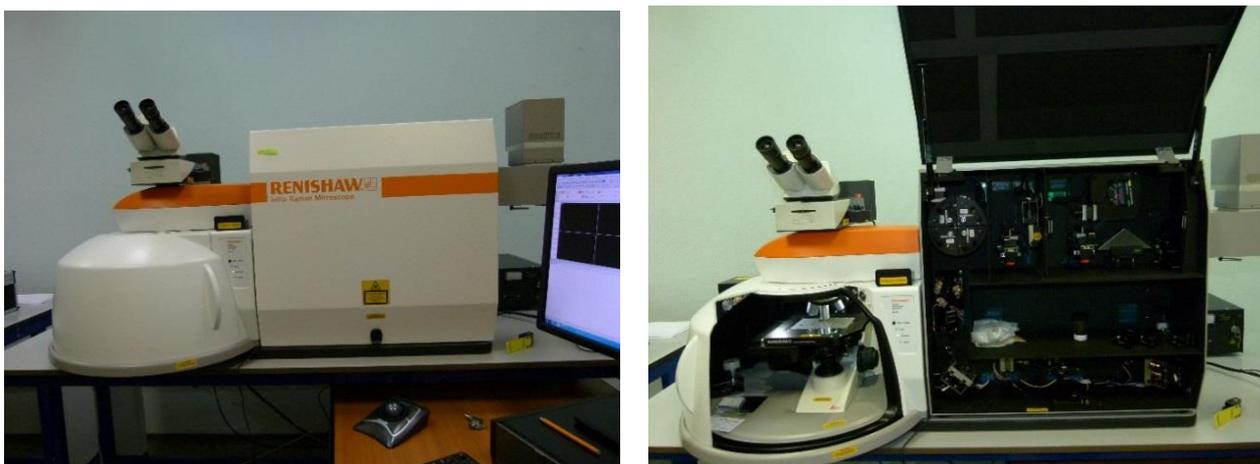


Рис. 2.3. Внешний вид Рамановского спектрометра inVia (RENISHAW) и схематическое расположение основных блоков.

На основе использования конфокального Рамановского микроскопа InVia (Renishaw) (Рис. 2.3) возможна диагностика минеральных включений в алмазе (Рис. 2.5). Спектр комбинационного рассеяния алмаза имеет одну из самых интенсивных полос около 1332 см^{-1} (Рис. 2.4), что, в свою очередь усложняет процесс регистрации КР – спектра минерального включения. В то же время, большое количество рамановских спектров известных минералов, находящихся в библиотеке WIRE, записаны в области от 0 до 1200 см^{-1} , это дает возможность регистрировать спектр включения алмаза до 1200 см^{-1} , обходя высокоинтенсивную линию рамановского отражения алмаза. Стоит отметить, что характеристическая

полоса комбинационного рассеяния включения графита расположена после алмазной линии, около 1600см^{-1} .

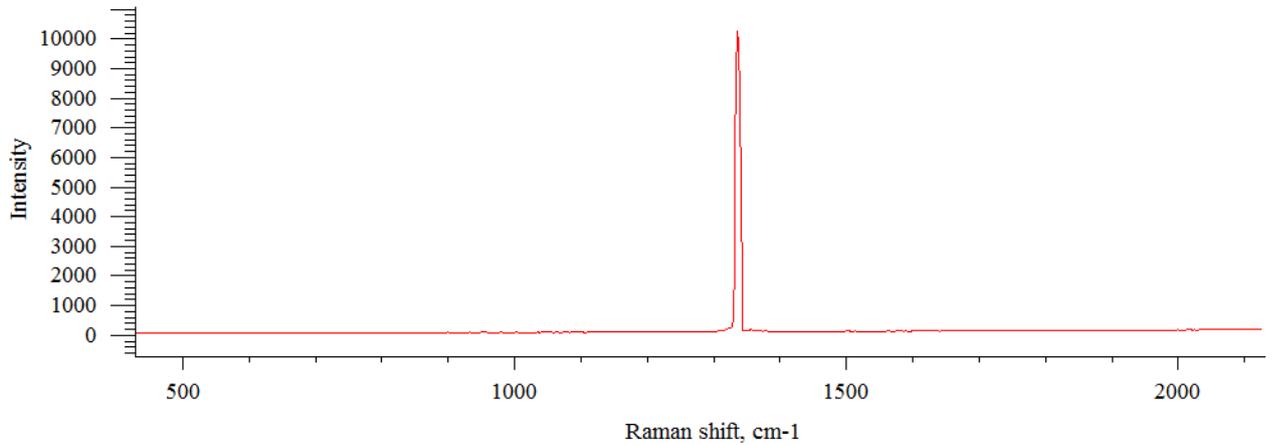
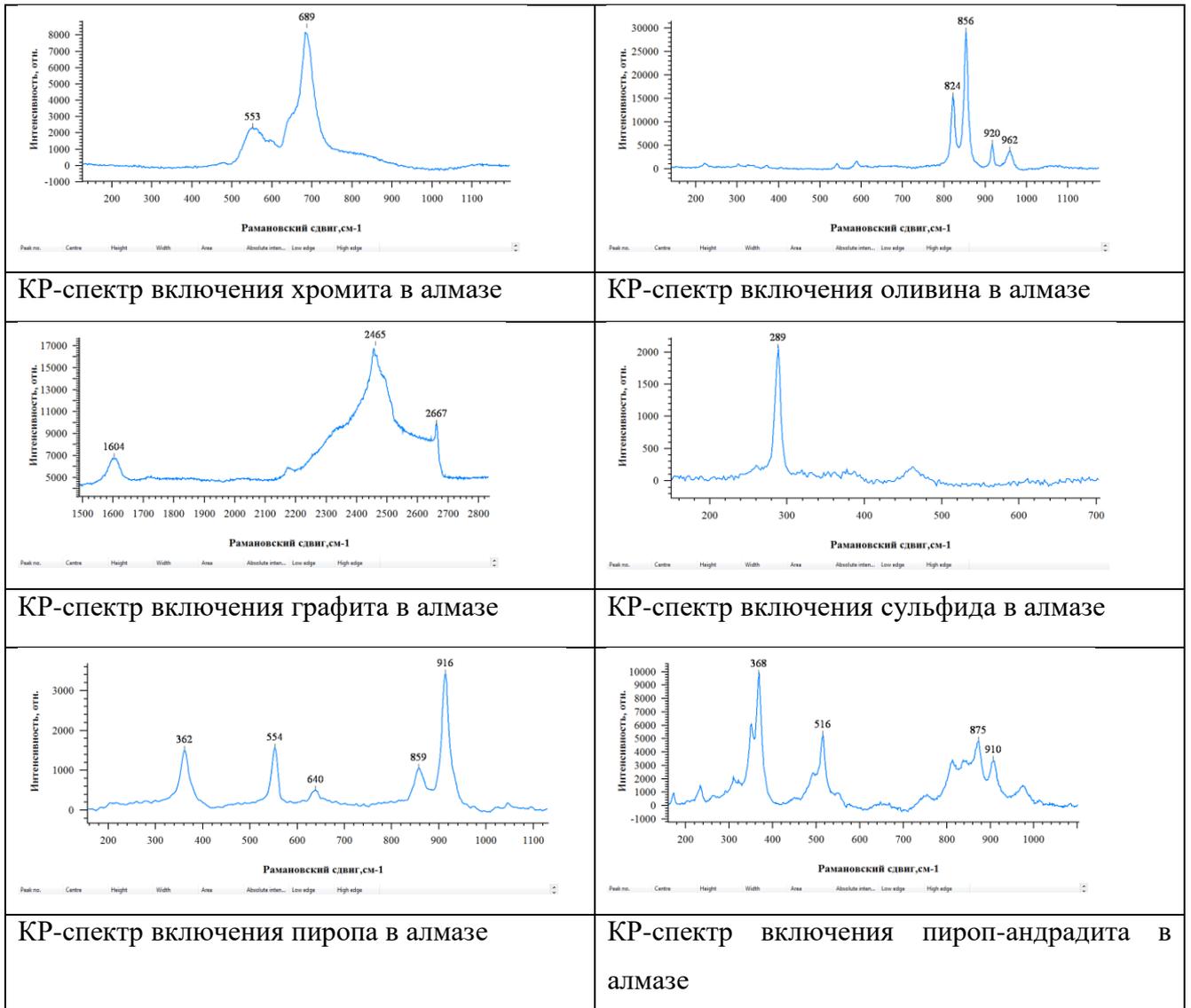


Рис. 2.4. Спектр комбинационного рассеяния алмаза



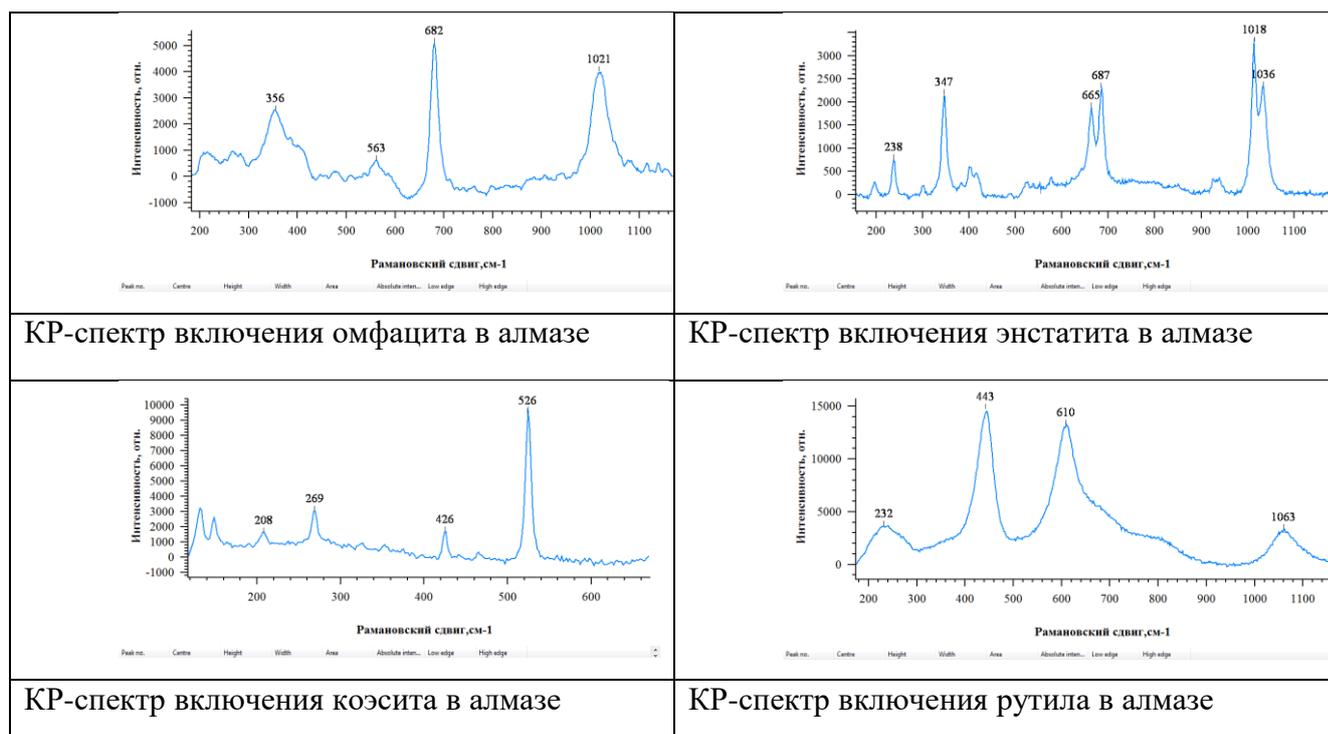


Рис. 2.5. Спектры комбинационного рассеяния включений в алмазах из кимберлитов Якутской алмазоносной провинции

2.4. Экономический эффект от внедрения микроскопа-спектрометра Invia (Renishaw)

Расчет вероятного экономического эффекта от внедрения микроскопа-спектрометра Invia (Renishaw) для неразрушающего изучения включений в алмазах.

Впервые в НИГП, Рамановский микроскоп inVia позволил идентифицировать минеральные включения в алмазах без их разрушения и с высокой точностью определения. Благодаря прибору проанализированы включения в 2000 алмазах (Таблица 2.2) и при этом были сохранены их исходное качество, ювелирная и геологическая и практическая ценность.

Таблица 2.2. Показатели внедрения микроскопа-спектрометра Invia (Renishaw)

№	Наименование показателя	Ед. изм.	Вариант базовый	Вариант нового оборудования
1	Объем производства	пробы	200	2000
2	Стоимость 1 анализа в текущих ценах	руб.	2405	2019,15

3	Стоимость анализа коллекции	руб.	4 810 000	4 038 300
---	-----------------------------	------	-----------	-----------

Рассматриваемый подход в изучении включений в алмазах является инновационным и не имеет экономической базы для сравнения. Прирост прибыли был рассчитан исходя из нулевой прибыли по базовому варианту. Прибыль по новому оборудованию рассчитывается из стоимости и затрат (Таблица 2.3), понесенных на реализацию 1 анализа (энергия, оплата труда, амортизация). Для расчета использована методика определения экономической эффективности использования новой техники, технологии АК «АЛРОСА»). Согласно пункту 8 методики определения экономической эффективности использования новой техники, технологии АК «АЛРОСА» годовой экономический эффект от производства новой продукции или продукции повышенного качества на основе изобретений и рационализаторских предложений, рассчитывается по формуле 4.

$$(\text{Э}) = (\text{П} - \text{Ен} * \text{К}) * \text{А2} \quad (4)$$

Таблица 2.3. Расчет экономического эффекта от внедрения нового оборудования микроскопа-спектрометра Invia (Renishaw)

№	Наименование показателя	Ед. изм.	Затраты (базовый вариант) 31, руб	Затраты (вариант нового оборудования) 32, руб	Примечание
1	Потеря стоимости алмазного сырья	Руб.	100*170*62=1 054 000	0	100 дол.- средняя цена 1 кар. Алмазов, 170 кар.-средний вес 2000 кристаллов, 62-курс дол.
2	Стоимость анализа коллекции	Руб.	2000*2405=4 810 000	2019.15*2000=4 038 300	2000 алмазов, 2405 стоимость микрондогового анализа, стоимость анализа на КР-спектрометре
3	Стоимость распиловки алмазов	Руб.	500*2000= 1 000 000	0	500- стоимость распиловки
4	Капитальные вложения, с учетом нормативного коэффициента эффективности (0.15)	Руб.	0	13709447*0.15=2 056 417.05	13 709 447- стоимость КР-микроскопа, 0,15-нормативный коэффициент окупаемости
5	Итого	Руб.	6 864 000	6 094 717.05	
Экономический эффект от внедрения нового оборудования				769 282.95	

Удельный прирост прибыли (П) рассчитывается, исходя из норм на выполнение анализов в НИГП для измерений и обработки КР-спектров включения в алмазе. Удельные капиталовложения (К) определены, согласно остаточной стоимости оборудования микроскопа-спектрометра Invia (Renishaw) на единицу анализа. Таким образом, в годовом выражении экономический эффект от внедрения нового оборудования микроскопа-спектрометра Invia (Renishaw) составил около 770 тыс. рублей. В тоже время, нужно учитывать, что изучение алмазов проводилось не деструктивным способом, тем самым сохранена бесценная геологическая и практическая ценность изученных образцов и при этом получена уникальная информация по алмазам.

2.5. Методика исследований фотолюминесценции алмаза

Рамановский спектрометр (Рис. 2.3) может быть также использован для получения спектров фотолюминесценции (ФЛ). При возбуждении ФЛ лазером 325 нм, в измеряемый в данной конфигурации диапазон прибора 326÷742 нм попадает большинство линий и полос ФЛ, оптически активных центров в алмазе, от центра N3 (415.2 нм) до центра GR1 (741 нм) (Рис. 2.6). Оптические центры, проявляющиеся в красном и ближнем инфракрасном диапазоне, можно наблюдать при возбуждении зеленым лазером 532 нм (535 ÷ 1021 нм). Присутствующая в КР-спектрометре InVia технология записи спектра SynchroScan позволяет прописать за один проход спектр всего диапазона без сшивки фрагментов, с высокой скоростью и с очень высоким спектральным разрешением, позволяющим, при локальном увеличении любого фрагмента полученного графика, наблюдать качественную картину тонких особенностей спектра.

При комнатной температуре тонкие безфонные линии спектров ФЛ оптически активных центров в алмазе, а также их фонные повторения, скрадываются широкими полосами фотолюминесценции, обусловленными температурным возмущением фонного спектра. Поэтому для надежной идентификации центров по их спектру ФЛ необходимо осуществлять запись

спектра при температуре жидкого азота 77.3 К (-195.7 °С). На спектрометре InVia это можно осуществить посредством использования термоизолированной ванночки для жидкого азота. Кристалл при таком способе измерения нижней своей частью погружен в жидкий азот.

При достаточно интенсивной люминесценции образца присутствующая при записи спектра ФЛ линия КР алмаза может служить внутренним стандартом интенсивности ФЛ в данном образце, в этом случае можно нормировать спектр на высоту пика линии КР алмаза. При слабой ФЛ необходимо исключать из записываемого диапазона линию КР алмаза для возможности увеличения времени накопления сигнала при съемке спектра.

Съемка спектров фотолюминесценции кристаллов алмазов выполнена с использованием возможностей КР-микроскопа InVia (фирма Renishaw, Великобритания). Все спектры были сняты при температуре жидкого азота ($T = 77\text{K}$). Источник возбуждения – лазер КР – микроскопа, $\lambda = 325\text{nm}$, мощность 20 мВт. Использовалась отражательная голографическая дифракционная решетка 2400 лин/мм, измеряемый спектральный диапазон при возбуждающем излучении 325 нм составляет $326 \div 740$ нм. УФ объектив Thorlabs 15x, числовая апертура 0.32, рабочее расстояние 8.5 мм. Приёмником излучения служит Пельтье-охлаждаемая CCD-матрица 1024×256 , размер пикселя 26 мкм. Заявленное производителем спектральное разрешение не хуже 0.5 см^{-1} в видимом диапазоне (при использовании соответствующих комбинаций источников света, объективов и решеток), воспроизводимость не хуже 0.1 см^{-1} . На всех снятых спектрах ФЛ присутствуют линии комбинационного рассеяния алмаза первого (339.7 нм) и второго (355.8 нм) порядка, а также их дифракционные повторения. Кроме того, на некоторых спектрах присутствуют высокие узкие (0.05 нм) паразитные пики, обусловленные срабатыванием матричного CCD-приемника при случайном воздействии космических лучей.

У доминирующего количества изученных алмазов регистрируется широко известный и распространённый N3-дефект (Рис. 2.6) с БФЛ 415,2 нм (2.985 эВ). По

совокупности данных дефекту приписывается структура из трёх атомов азота, окружающих вакансию (N3V).

В тоже время в алмазах довольно часто встречается дефект N3 (Рис. 2.7). На сегодняшний день известно [Davies, 1970], что N3-, N2-дефекты представляют собой А-центры, захватившие вакансию. Различия состоят в том, что центр N3 захватил его в нейтральном, а дефект N2 с отрицательным зарядом. С дефектом N3 связывается зеленоватая окраска алмазов и их жёлто-зелёная фотолюминесценция с БФЛ 503,2 нм (2,463 эВ). Фотолюминесценция является весьма чувствительной к появлению или изменению концентрации оптически-активных центров. Это предопределяет использование спектроскопии фотолюминесценции для анализа возможного изменения оптико-спектроскопических характеристик алмазов в постростовой период.

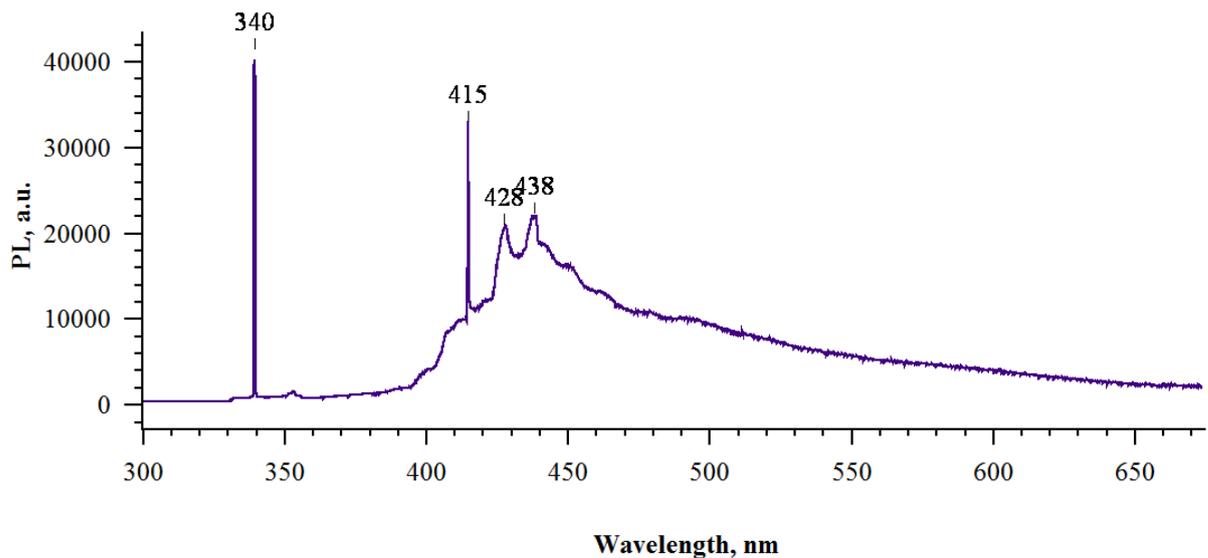


Рис. 2.6. Спектр фотолюминесценции алмаза из тр. Нюрбинская

Таким образом, в большинстве случаев спектроскопия фотолюминесценции алмазов не может быть использована в качестве критерия при паспортизации кристаллов из кимберлитовых тел, в силу того, что алмазы довольно часто имеют зонально-секторальное строение [Специус и др., 2015], тем самым спектр фотолюминесценции отражает дефектно-примесный состав локальной области на поверхности алмаза.

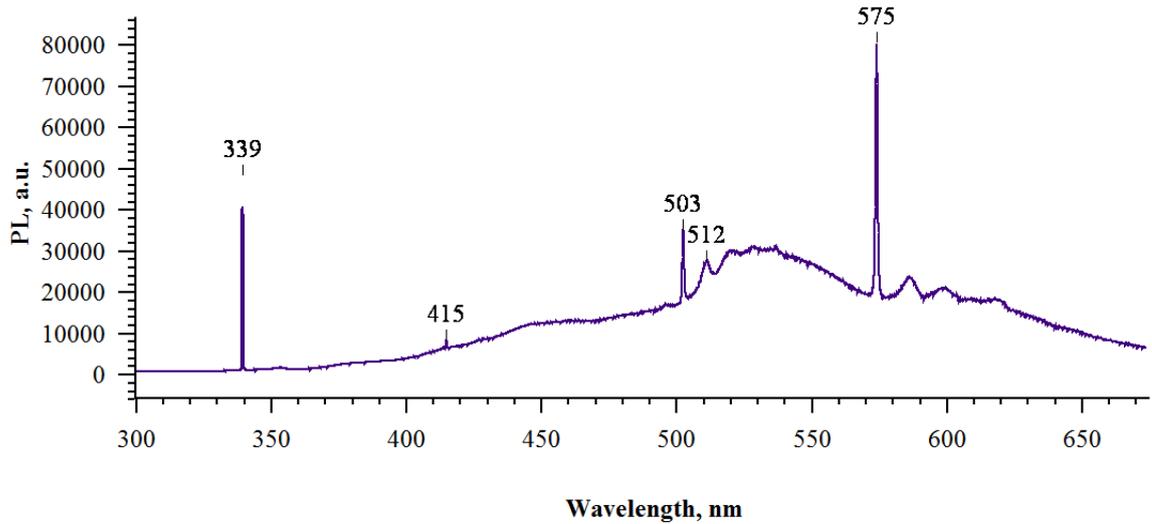


Рис. 2.7. Спектр фотолюминесценции алмаза из тр. Айхал

Неоспоримым фактом в пользу применимости фотолюминесценции алмаза может являться высокая чувствительность метода. Установлено, что в безазотных алмазах, определенных по данным ИК-спектроскопии (Рис. 2.8. Спектр ИК-поглощения (а) и спектр фотолюминесценции (б) без азотного алмаза из тр. Юбилейная (Рис. 2.8, а), обнаружены азотные дефекты N3, N3 по данным спектроскопии фотолюминесценции (Рис. 2.8, б).

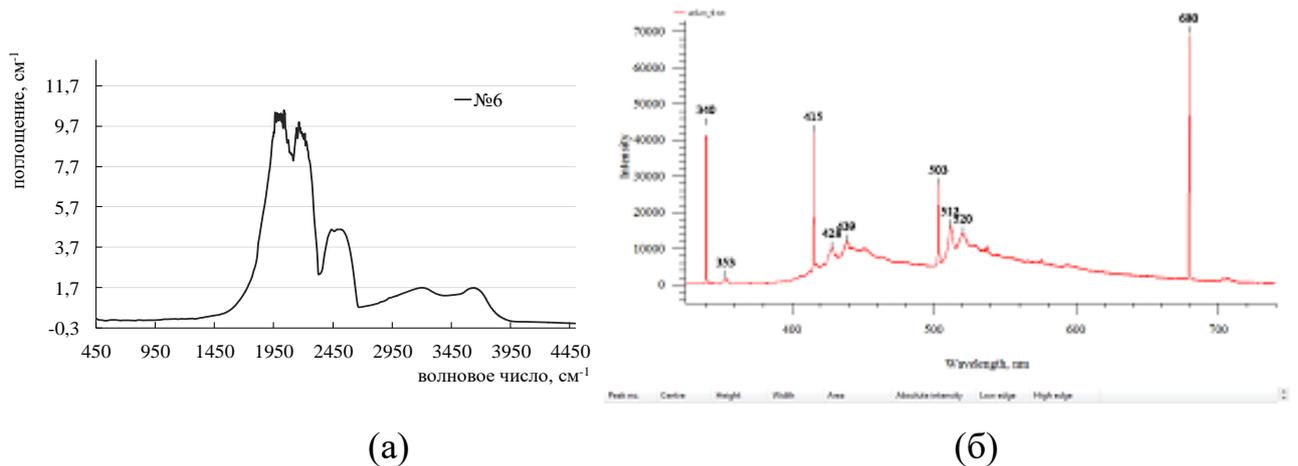


Рис. 2.8. Спектр ИК-поглощения (а) и спектр фотолюминесценции (б) без азотного алмаза из тр. Юбилейная

Глава 3 . Особенности внутреннего строения алмазов по данным ИК спектроскопии

3.1. Результаты исследования алмазов Накынского кимберлитового поля

3.1.1. Алмазы из кимберлитовой трубки Нюрбинская

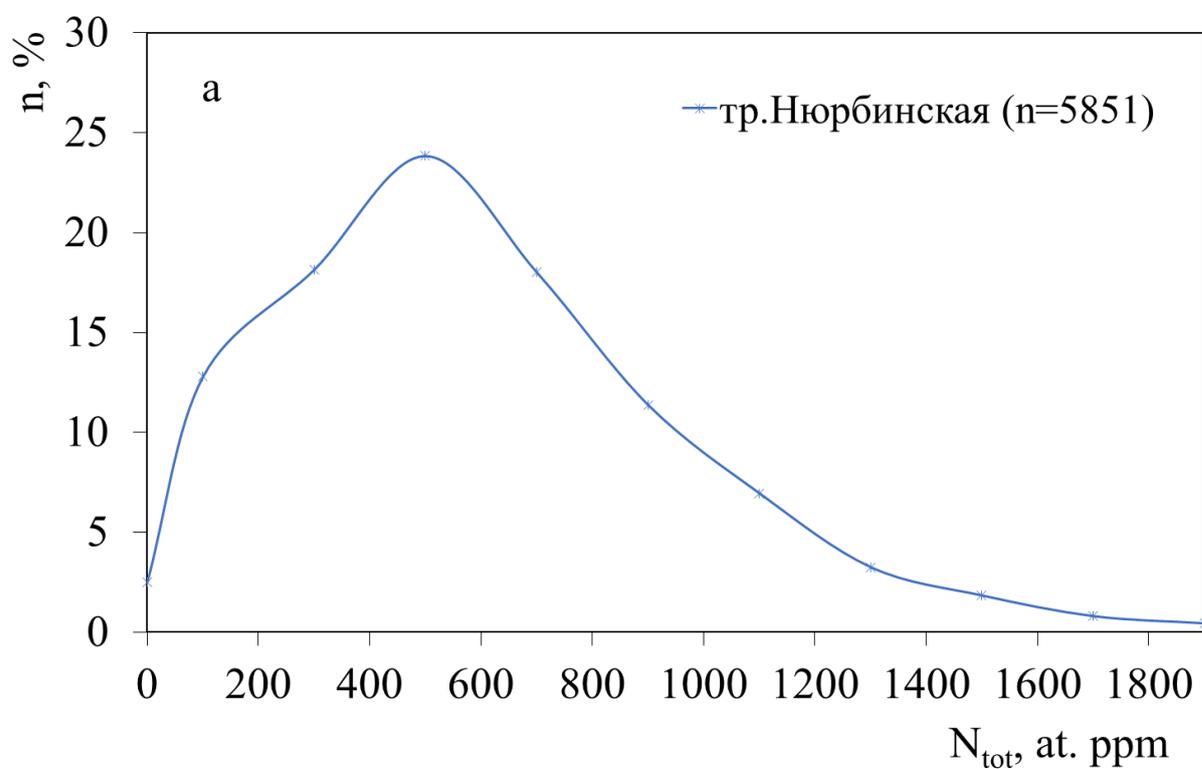
Всего изучено более 5000 алмазов из кимберлитовой трубки Нюрбинская методом оптической спектроскопии.

По данным ИК-спектроскопии, среди изученных алмазов из трубки Нюрбинская в близких долях присутствуют алмазы с малыми (до 400 at. ppm) и средними (от 400 до 800 at. ppm) – 33 и 42% соответственно, а с высокими (от 800 до 2200 at. ppm) концентрациями структурной примеси азота около 25% (Рис. 3.1). «Безазотных» (с концентрацией менее 25 at. ppm, тип IIa) – менее 3 %, остальные алмазы можно отнести к физическому типу Ia. Полосы поглощения С-центра (одиночный атом азота в позиции замещения) выявлены только у отдельных кристаллов IV разновидности, причем С-центр сосредоточен в оболочке и эту крайнюю область алмаза можно отнести к типу Ib. Распределение алмазов по содержанию общего азота одномодальное с преобладанием в выборке кристаллов с содержанием азота около 500 at.ppm. У 98% алмазов доминирует азот в А-форме (Рис. 3.1б). Наряду с А-центрами у всех изученных кристаллов типа Ia отмечаются азотные В-дефекты, что позволяет отнести эти образцы к смешанному подтипу IaAB. Распределение по содержанию азота в В-форме имеет основной максимум на 25%, и только у 2% кристаллов более 60% примеси находится в В-форме (Рис. 3.1б). Концентрации азота в малоагрегированной А-форме и высокоагрегированной В-форме у алмазов находятся в широком диапазоне, достигая 1540 и 1600 at. ppm соответственно. Кристаллы типа IaV1 не выявлены: у всех алмазов с высокой агрегацией азота (более 80% в В-форме) зарегистрированы интенсивные полосы В2-центров. Коэффициенты поглощения В2-центров в спектрах достигают 38 см^{-1} , а у 72% кристаллов типа Ia они более 2 см^{-1} , а усредненное значение $5,9 \text{ см}^{-1}$. Доминируют кристаллы с этими пластинчатыми

дефектами в основном средних размеров (положение максимума основной полосы поглощения в диапазоне 1363–1373 см^{-1}). Содержания примеси водорода повышены у 40% алмазов, коэффициент поглощения узкой линии на 3107 см^{-1} у них более 1 см^{-1} при максимальном значении 38 см^{-1} , а усредненный по выборке – 2,4 см^{-1} (Таблица 3.1).

Таблица 3.1. Усредненные содержания дефектов в алмазах

Объект	Кол-во, шт.	N_{tot} , at. ppm	A, at. ppm	B, at. ppm	B, %	B2, см^{-1}	ν_{B2} , см^{-1}	H, см^{-1}
тр. Нюрбинская	5851	583,5	385,7	197,8	31,7	5,9	1367,4	2,4
тр. Ботуобинская	1436	405,6	304,7	100,8	23,5	3,0	1365,9	1,3
тр. Айхал	698	360,0	219,3	140,6	37,4	4,9	1364,0	1,3
тр. Комсомольская	260	387,8	215,6	172,1	40,9	5,8	1365,2	1,5
тр. Юбилейная	1554	422,5	257,2	165,3	40,4	5,2	1365,9	1,2



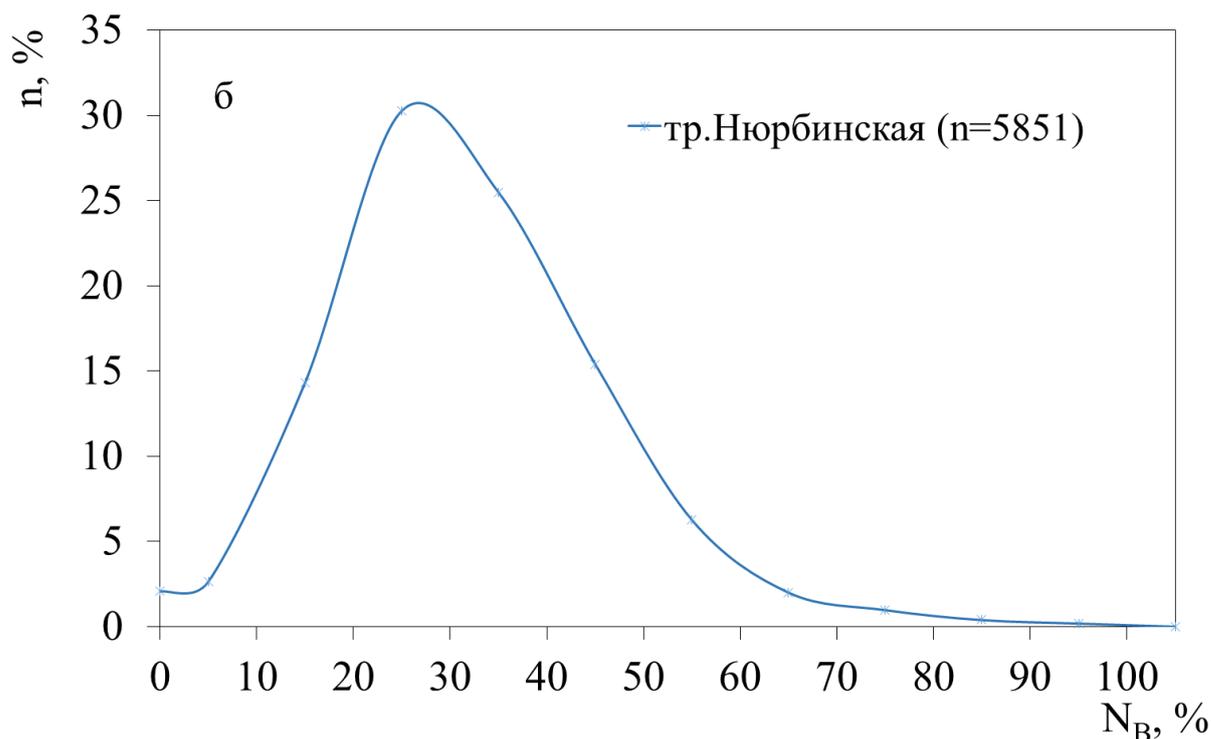
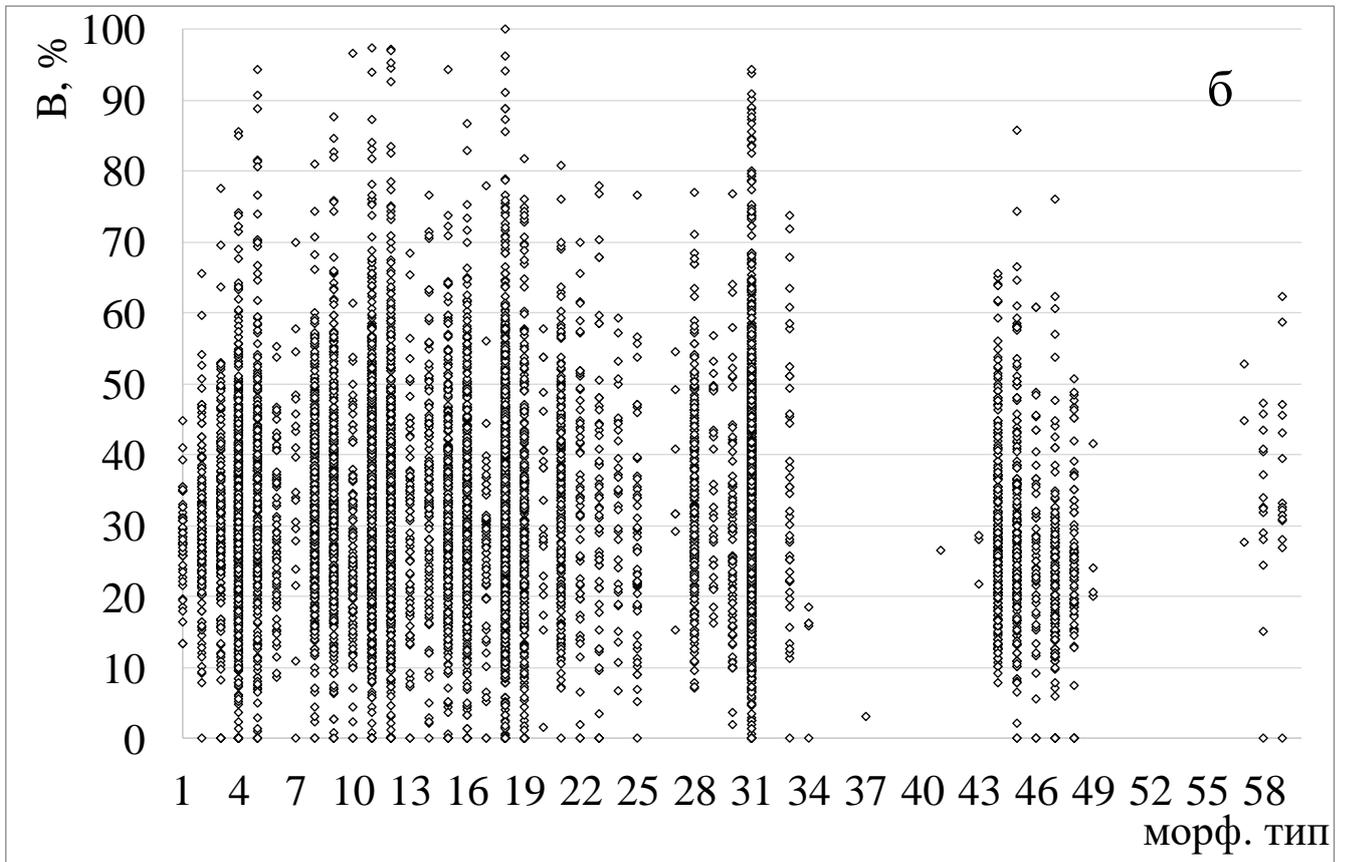
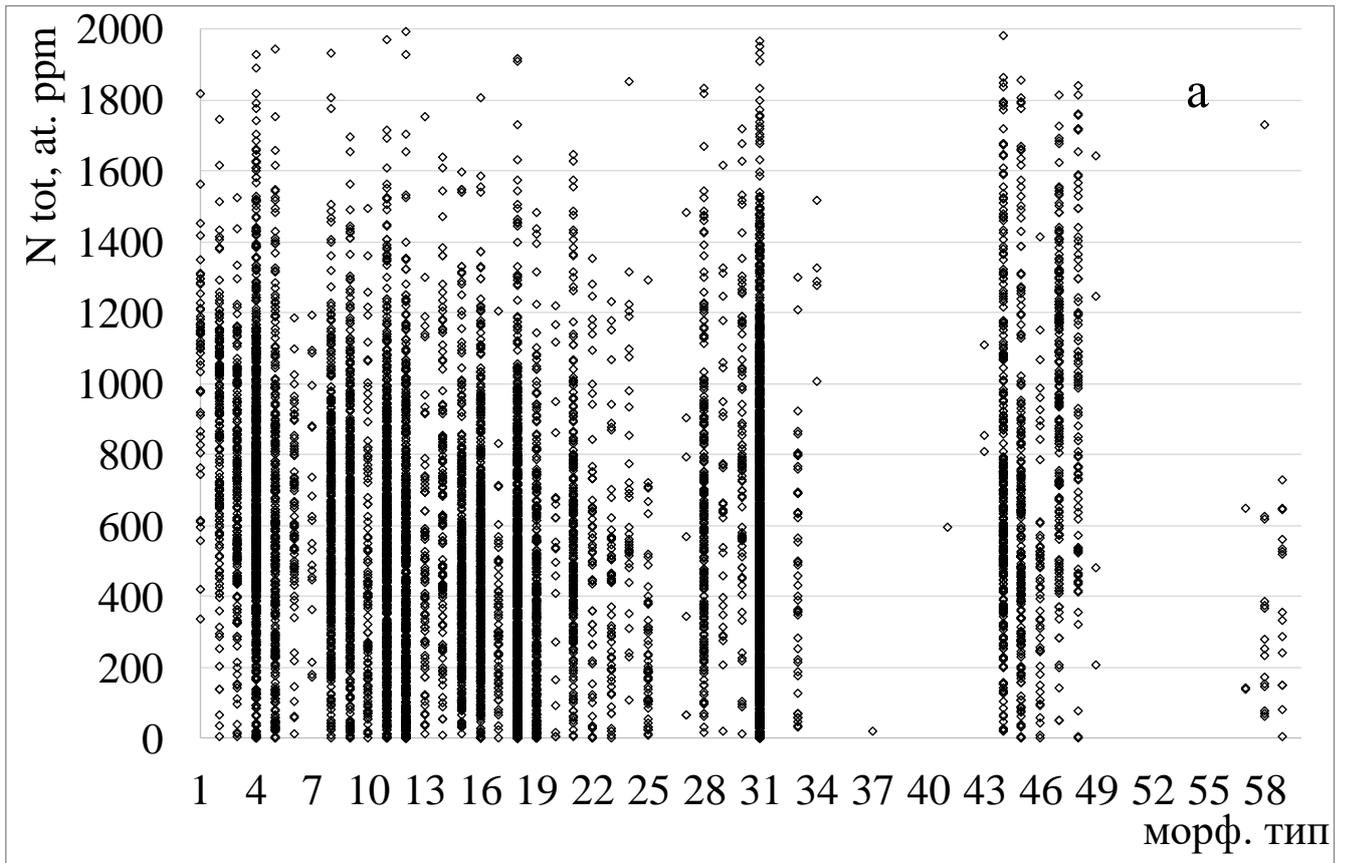


Рис. 3.1. Распределение алмазов из тр. Нюрбинская по содержанию суммарного азота (а) и по процентному содержанию азота в В-форме (б)

Среди исследованных октаэдров из трубки Нюрбинская заметно больше алмазов с содержанием примеси азота от 600 до 1500 at.ppm по сравнению с ламинарными ромбододекаэдрами и кристаллами переходных форм (Рис. 3.2 а). Малоазотистые алмазы (менее 300 at.ppm) в основном представлены кристаллами переходных форм и ламинарными ромбододекаэдрами, а среди изученных бесформенных осколков данной выборки много с концентрацией 300–800 at.ppm азота. В основном изученные алмазы имеют небольшую агрегацию примеси азота. Алмазы с повышенной (50-90% в В-форме) агрегацией азота, концентрацией В2-центра и примеси водорода в основном представлены кристаллами переходных форм и бесформенными осколками (Рис. 3.2 б-г).

Кристаллов IV разновидности по Ю.Л. Орлову в выборке около 7%, они имеют в основном повышенное содержание азота (более 600 at.ppm) преимущественно в А-форме (80%), содержат пластинчатые В2-образования малых размеров и в небольших концентрациях (Рис. 3.2 в). Для этих кристаллов

отмечаются малые концентрации примеси водорода.



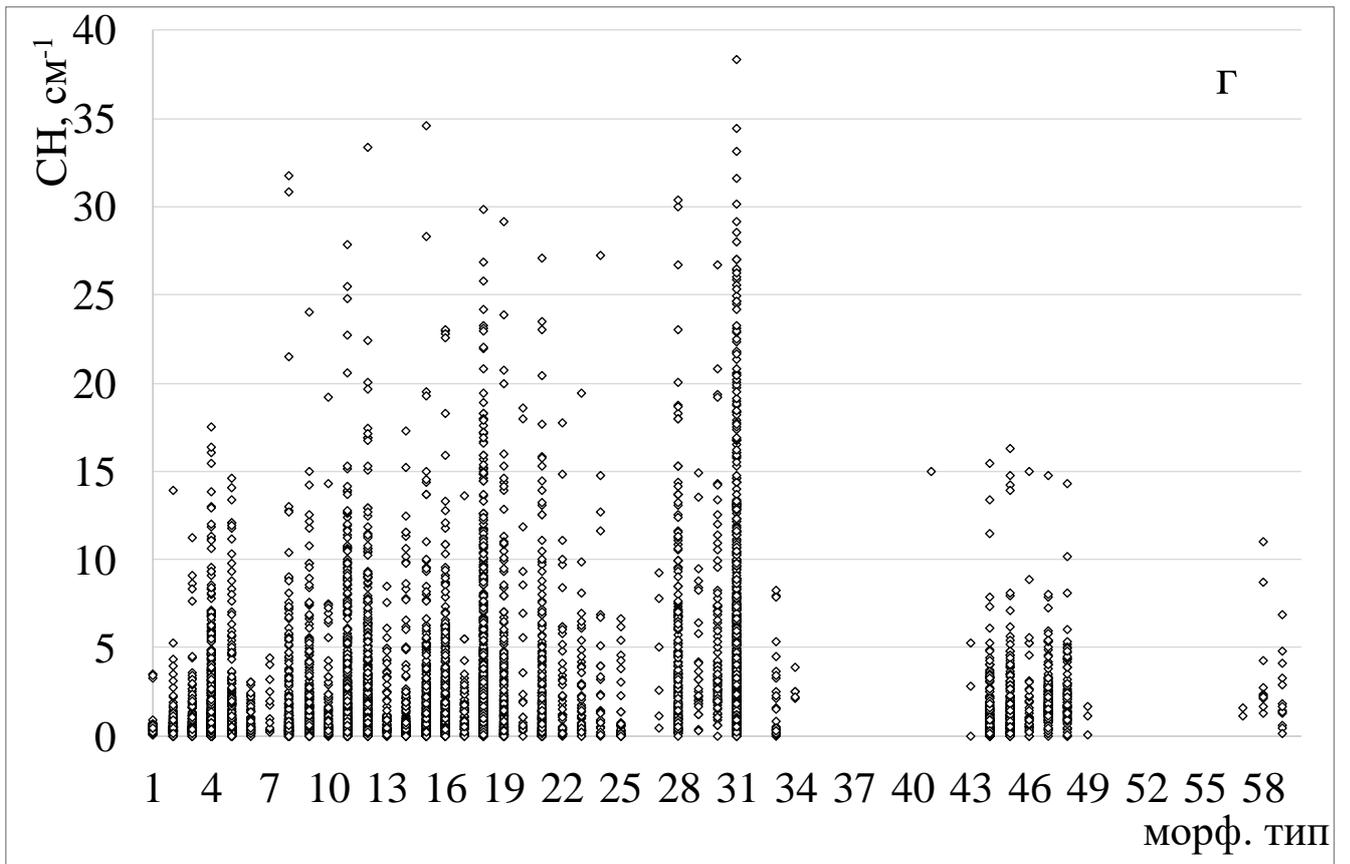
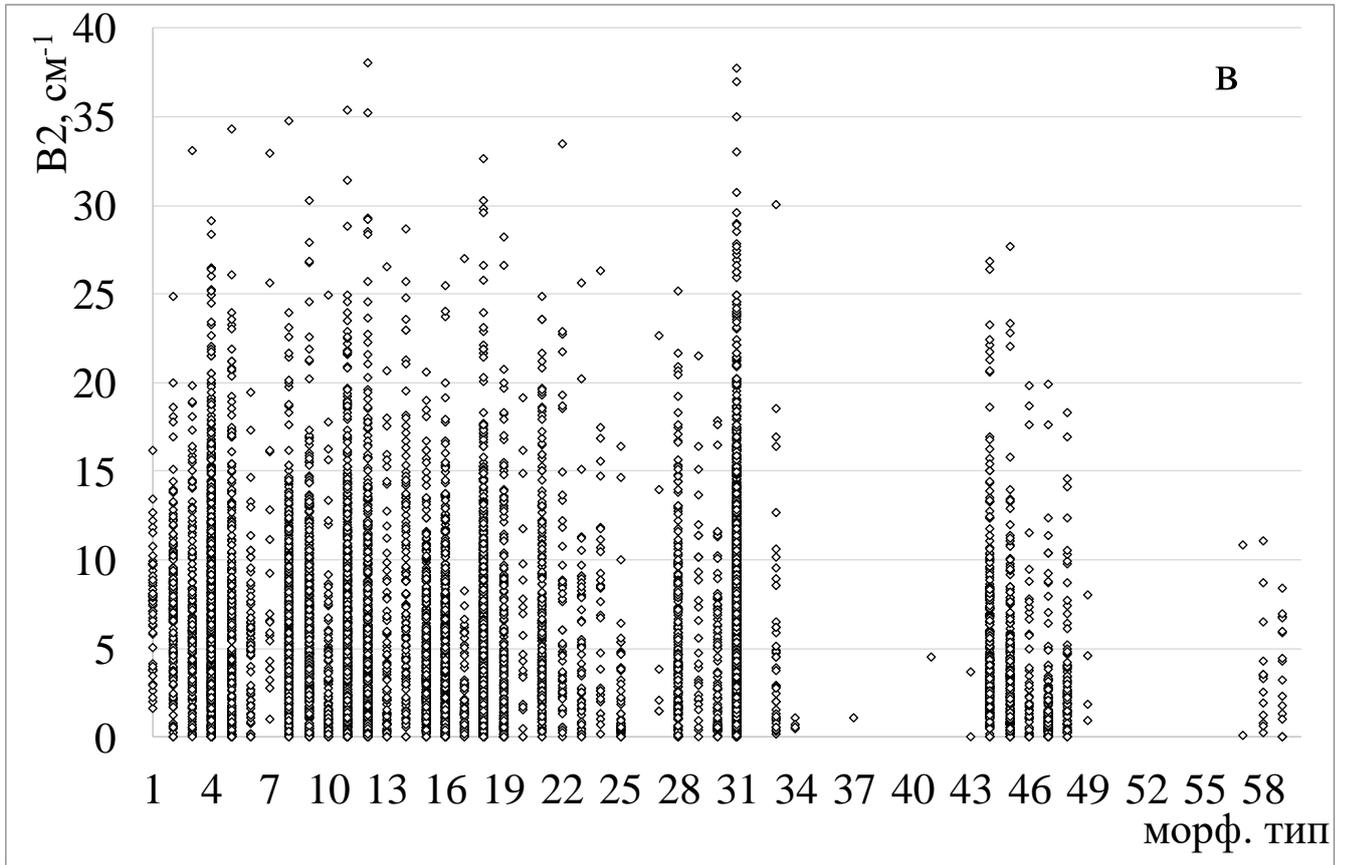


Рис. 3.2. Концентрация общего азота (а), процентное содержание азота в В-форме (б), коэффициенты поглощения полос В2 (в) и Н (г) центров в алмазах определенных морфологических типов из тр. Нюрбинская

Функция плотности вероятности распределения алмазов из тр. Нюрбинская имеет одномодальный вид (Рис. 3.3). Функция плотности вероятности распределения кристаллов из кимберлитовой трубки Нюрбинская по логарифму Kt отражает температурно-временной разброс процессов роста для разных кристаллов.

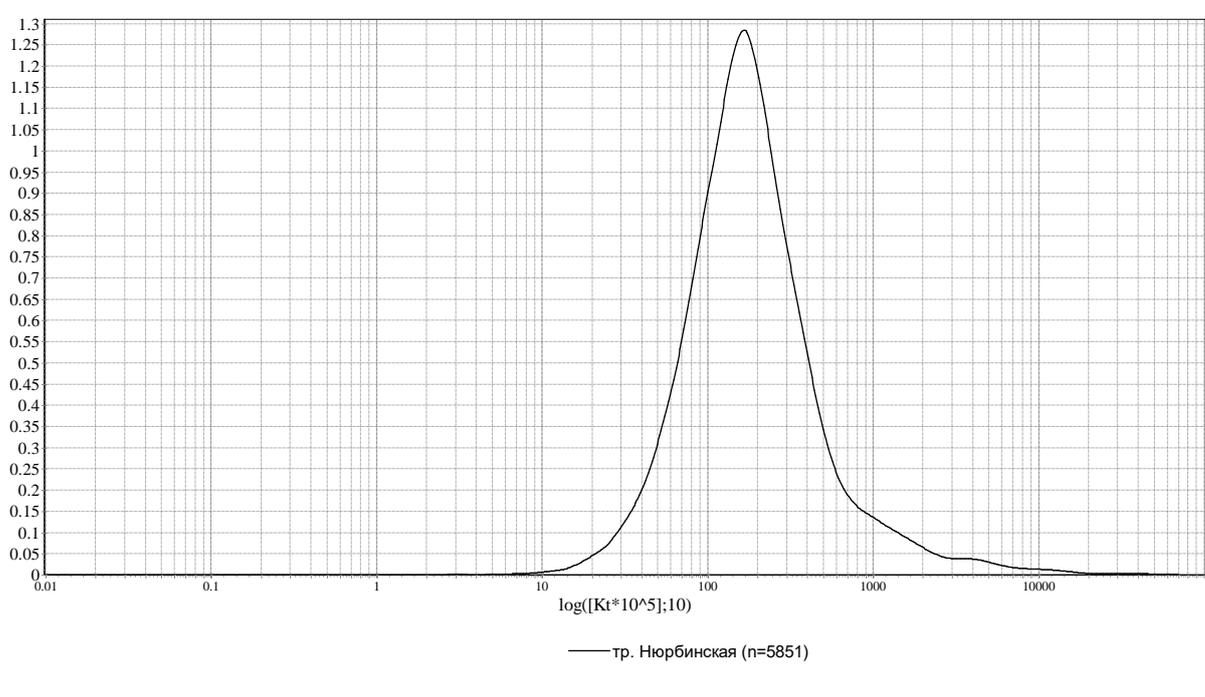


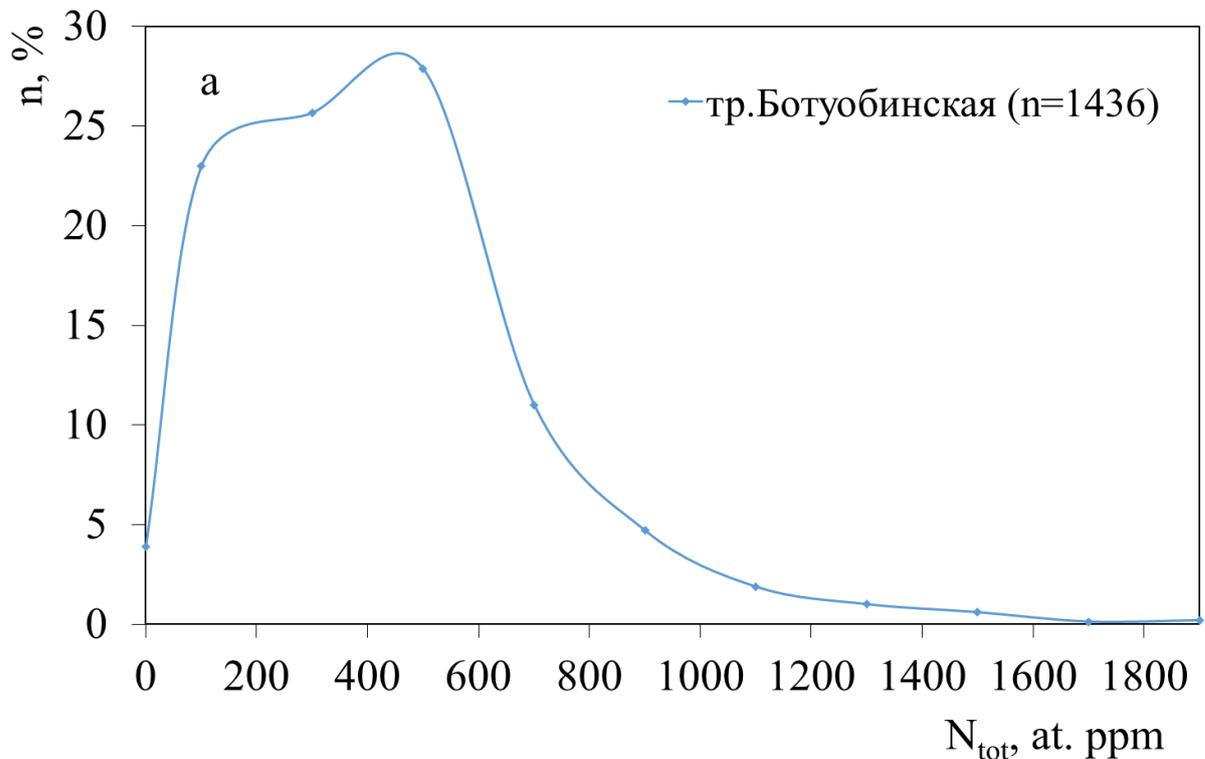
Рис. 3.3. Функция плотности по $\lg Kt$ для тр. Нюрбинская

3.1.2. Алмазы из кимберлитовой трубки Ботубинская

Всего изучено более 1400 алмазов из кимберлитовой трубки Ботубинская методом оптической спектроскопии.

По данным ИК-спектроскопии среди изученных алмазов из трубки Ботубинская в близких долях присутствуют алмазы с малыми (до 400 at. ppm) и средними (от 400 до 800 at. ppm) — 53 и 39% соответственно, а с высокими (от 800 до 2200 at. ppm) концентрациями структурной примеси азота около 8% (Рис. 3.4). «Безазотных» (с концентрацией менее 25 at. ppm, тип Па) — менее 4 %, остальные

алмазы можно отнести к физическому типу Ia. Распределение алмазов по содержанию общего азота двумодальное с преобладанием в выборке кристаллов с содержанием азота около 500 at.ppm и подчиненным максимумом около 200 at.ppm. У 97% алмазов доминирует азот в А-форме (Рис. 3.4). Наряду с А-центрами у всех изученных кристаллов типа Ia отмечаются азотные В-дефекты, что позволяет отнести эти образцы к смешанному подтипу IaAB. Распределение по содержанию азота в В-форме имеет основной максимум на 25%, и только у 1% кристаллов более 60% примеси находится в В-форме (Рис. 3.4). Концентрации азота в малоагрегированной А-форме и высокоагрегированной В-форме у алмазов находятся в широком диапазоне, достигая 1200 и 1300 at. ppm соответственно. Кристаллы типа IaV1 не выявлены: обнаружен один кристалл с высокой агрегацией азота (более 70% в В-форме). Коэффициенты поглощения В2-центров в спектрах достигают 23 см^{-1} , а у 50% кристаллов типа Ia они более 2 см^{-1} , а усредненное значение $3,0 \text{ см}^{-1}$ (Таблица 3.1). Содержания примеси водорода повышены у 31 % алмазов, коэффициент поглощения узкой линии на 3107 см^{-1} у них более 1 см^{-1} при максимальном значении 28 см^{-1} , а усредненный по выборке – $1,3 \text{ см}^{-1}$ (Таблица 3.1).



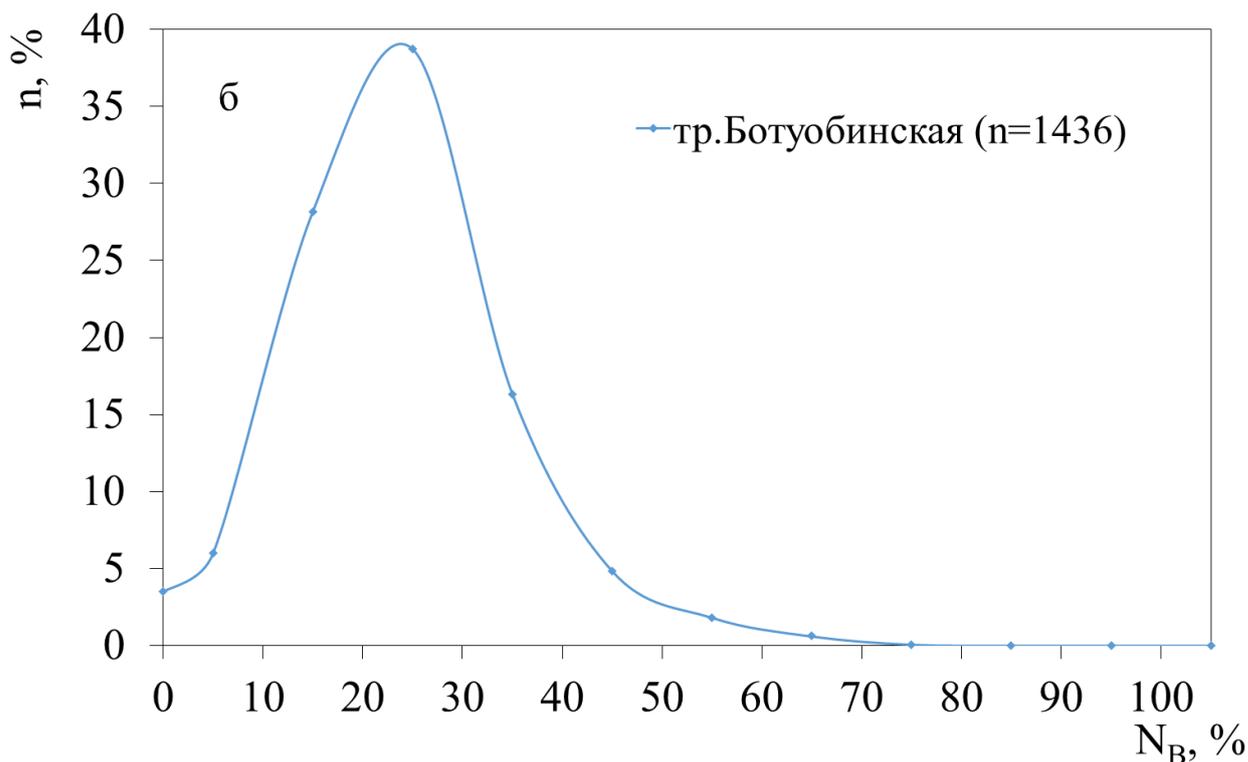
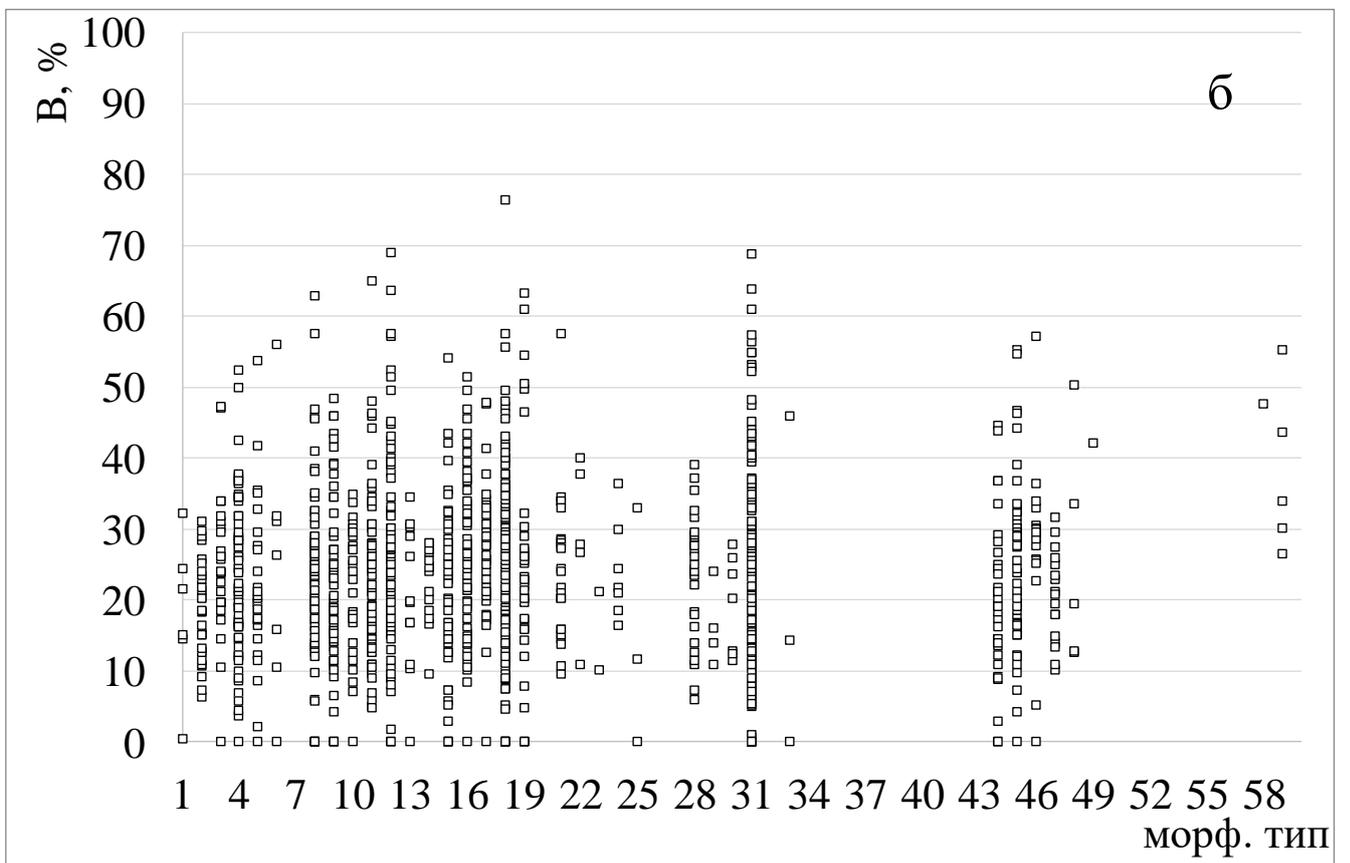
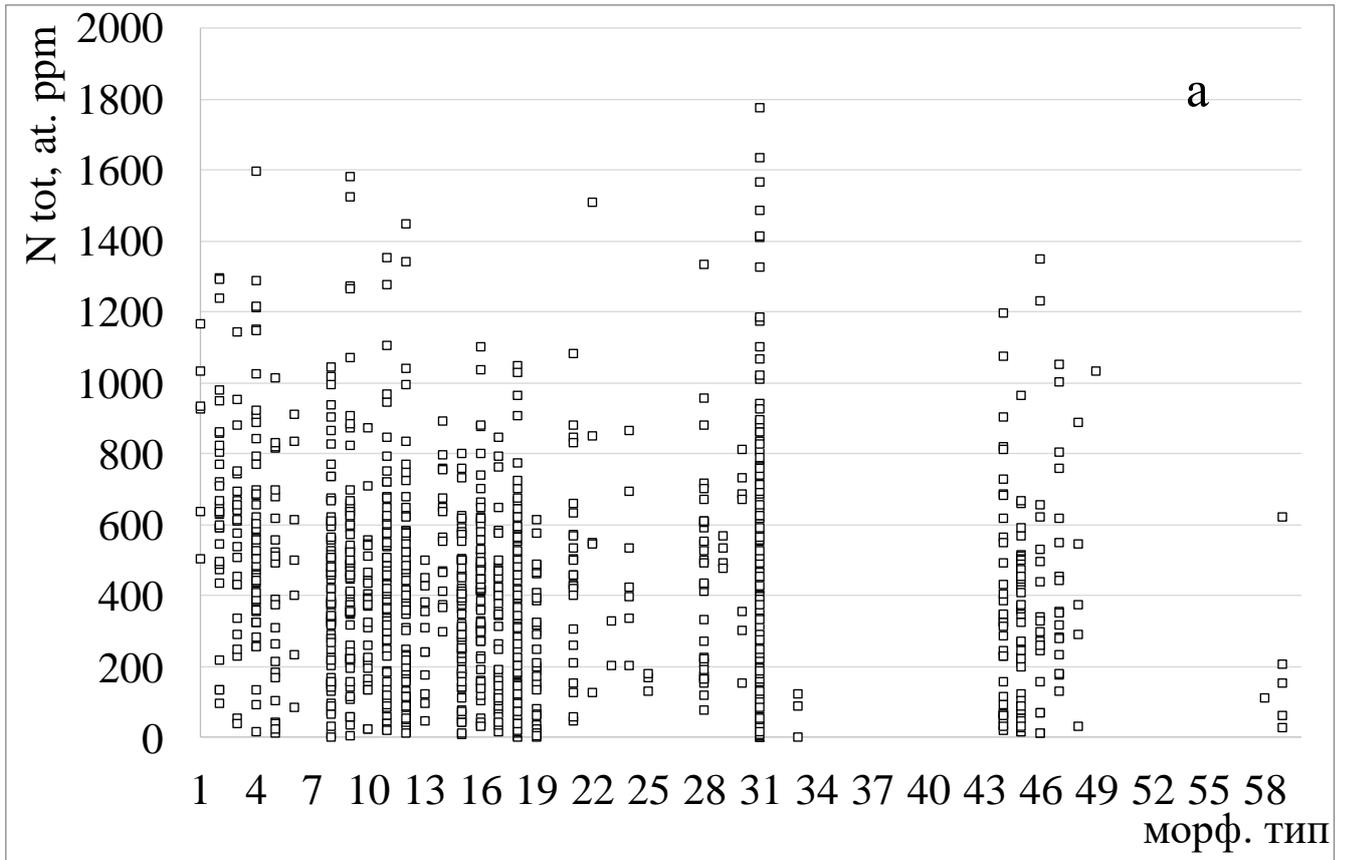


Рис. 3.4. Распределение алмазов из тр. Ботуобинская по содержанию суммарного азота (а) и по процентному содержанию азота в В-форме (б)

Среди исследованных октаэдров из трубки Ботуобинская, также как и в трубке Нюрбинская, заметно больше алмазов с содержанием примеси азота от 600 до 1500 at.ppm по сравнению с ламинарными ромбододекаэдрами и кристаллами переходных форм (Рис. 3.5 а). Малоазотистые алмазы (менее 300 at.ppm) в основном представлены кристаллами переходных форм и ламинарными ромбододекаэдрами, а среди изученных бесформенных осколков данной выборки много с концентрацией 300–800 at.ppm азота. В основном изученные алмазы имеют небольшую агрегацию примеси азота. Алмазы с повышенной (50-90% в В-форме) агрегацией азота, концентрацией В2-центра и примеси водорода в основном представлены кристаллами переходных форм и бесформенными осколками (Рис. 3.5 б-г).

Кристаллов IV разновидности по Ю.Л. Орлову в выборке около 9%, они имеют в основном повышенное содержание азота (более 600 at.ppm) преимущественно в А-форме (80%), содержит пластинчатые В2-образования

малых размеров и в небольших концентрациях (Рис. 3.5 в). Для этих кристаллов отмечаются малые концентрации примеси водорода.



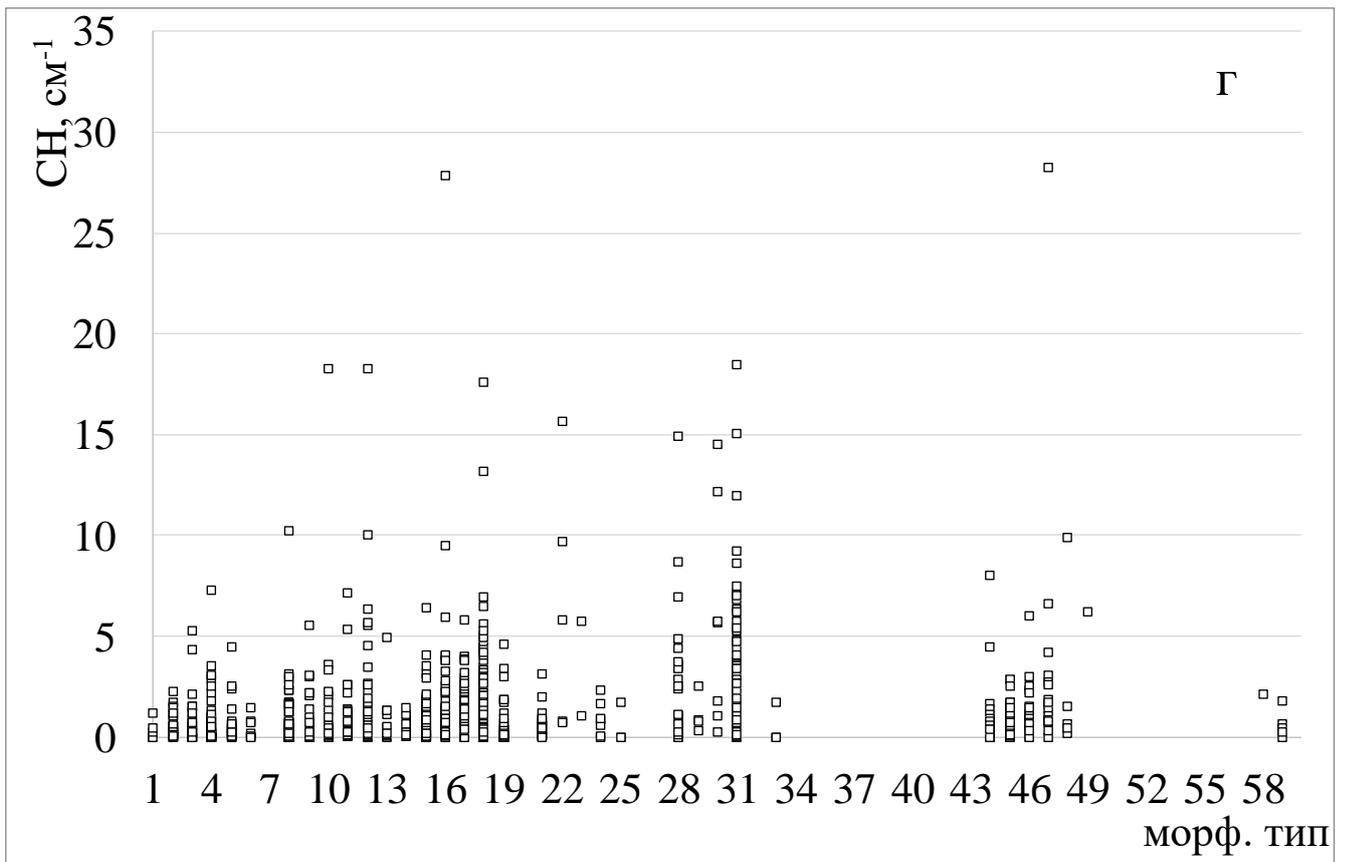
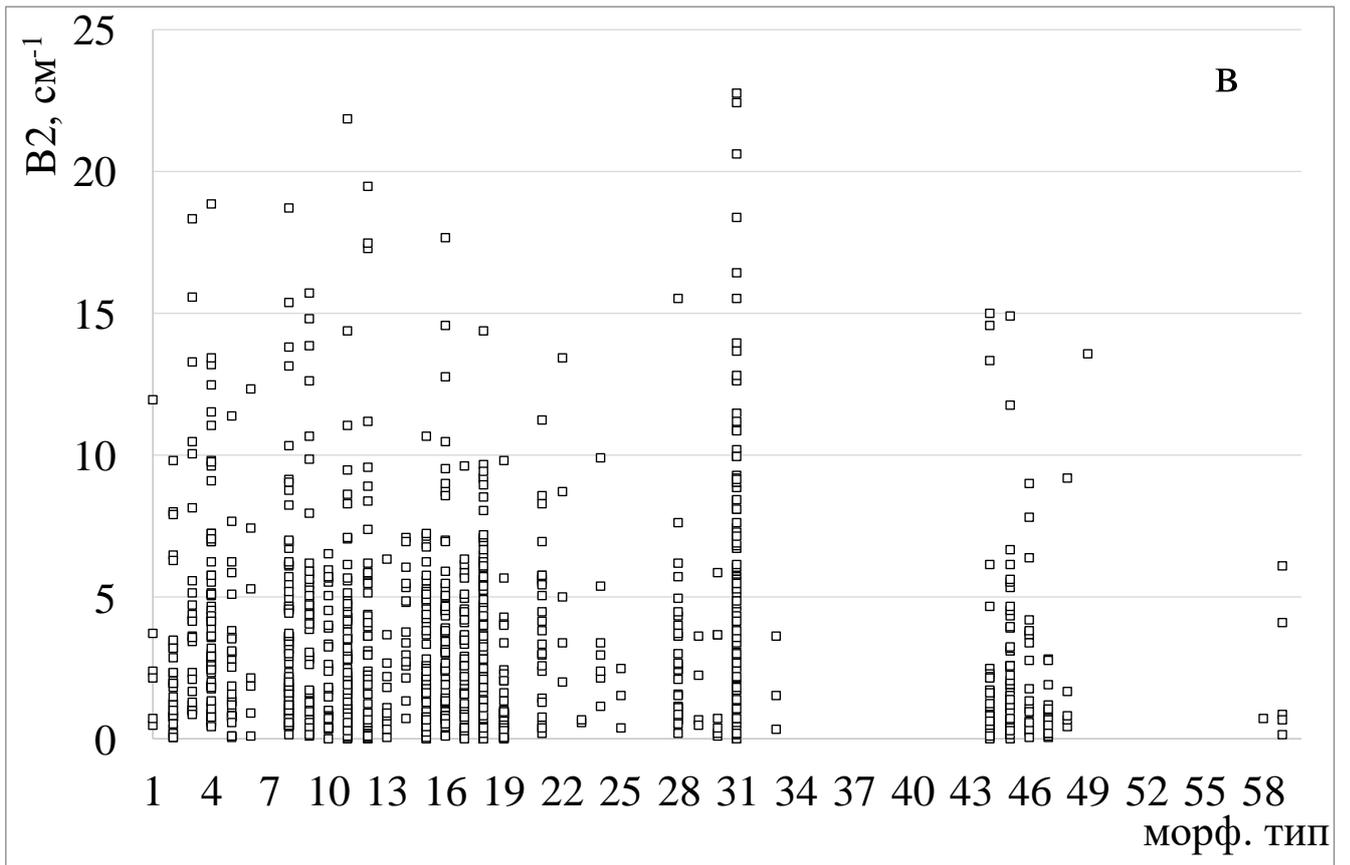


Рис. 3.5. Концентрация общего азота (а), процентное содержание азота в В-форме (б), коэффициенты поглощения полос В2 (в) и Н (г) центров в алмазах определенных морфологических типов из тр. Ботуобинская

Функция плотности вероятности распределения алмазов из тр. Ботуобинская по Кт (Рис. 3.6) имеет две моды. Функция плотности вероятности распределения кристаллов из кимберлитовой трубки Ботуобинская по логарифму Кт отражает температурно-временной разброс процессов роста для разных кристаллов.

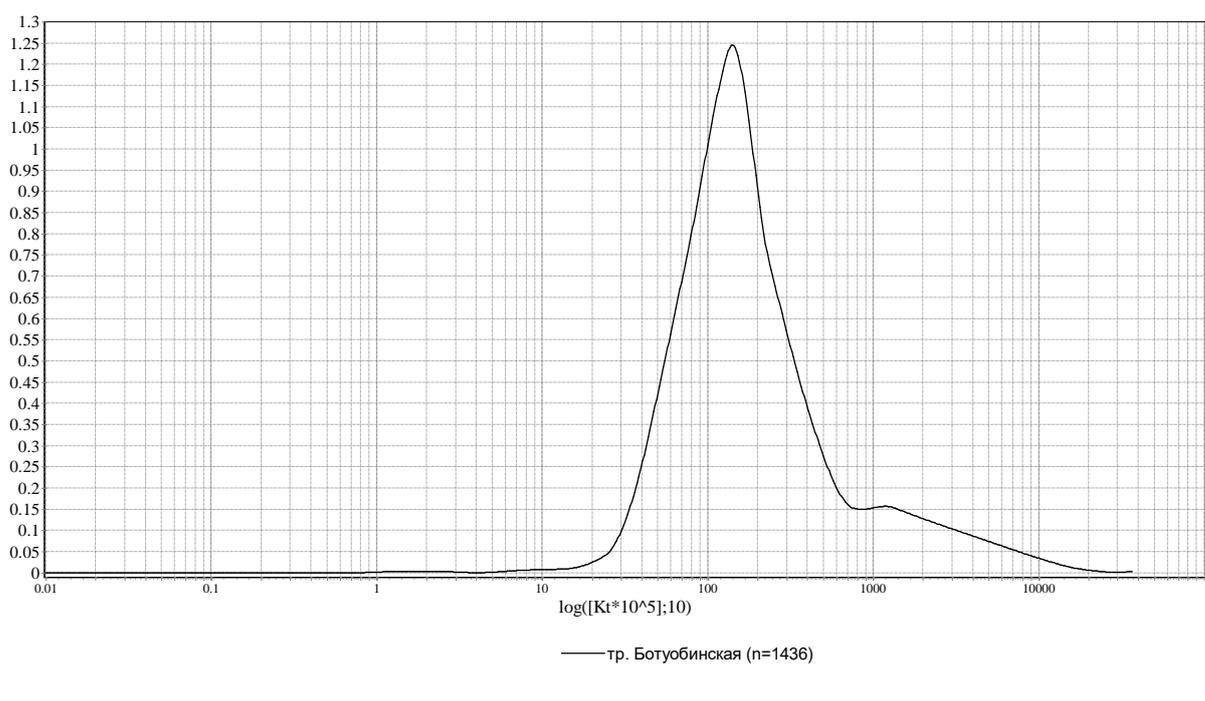


Рис. 3.6. Функция плотности по $\lg Kt$ для тр. Ботуобинская.

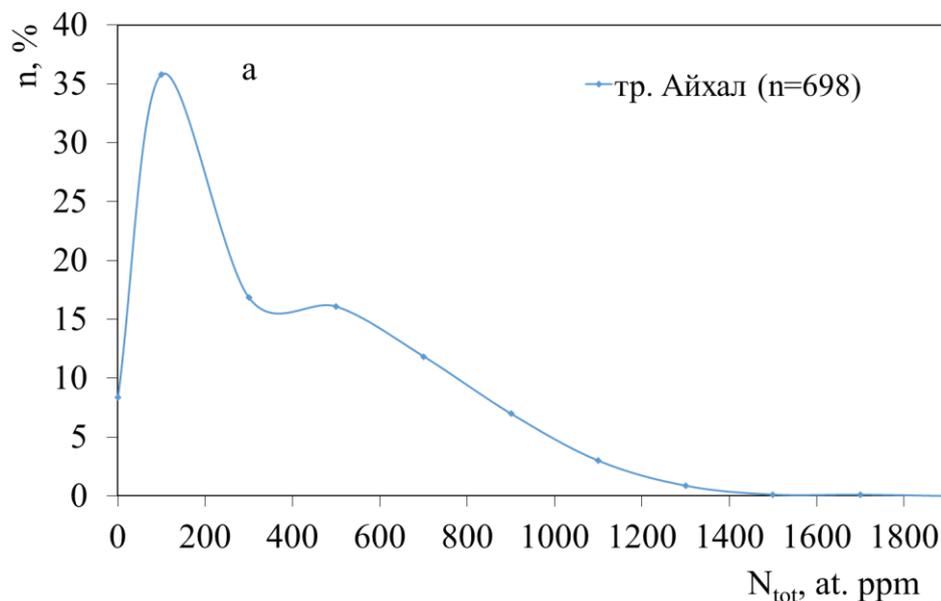
3.2. Результаты исследования алмазов Алакит-Мархинского кимберлитового поля

3.2.1. Алмазы из кимберлитовой трубки Айхал

Всего изучено около 700 алмазов из кимберлитовой трубки Айхал методом оптической спектроскопии.

По данным ИК-спектроскопии среди изученных алмазов из трубки Айхал в выборке повышено количество алмазов с малыми (до 400 at. ppm)- около 61 %, а со средними (от 400 до 800 at. ppm) – 28% и высокими (от 800 до 2200 at. ppm) концентрациями структурной примеси азота всего 11% (Рис. 3.7). «Безазотных» (с

концентрацией менее 25 at. ppm, тип IIa) – около 8 %, остальные алмазы можно отнести к физическому типу Ia. Распределение алмазов по содержанию общего азота имеет две моды с преобладанием в выборке кристаллов с содержанием азота около 100 at.ppm. У 79% алмазов доминирует азот в А-форме (Рис. 3.7). Наряду с А-центрами у всех изученных кристаллов типа Ia отмечаются азотные В-дефекты, что позволяет отнести эти образцы к смешанному подтипу IaAB. Распределение по содержанию азота в В-форме имеет основной максимум на 25%, и только у 11% кристаллов более 60% примеси находится в В-форме (Рис. 3.7). Концентрации азота в малоагрегированной А-форме и высокоагрегированной В-форме у алмазов находятся в широком диапазоне, достигая 950 и 1200 at. ppm соответственно. Кристаллы типа IaB1 не выявлены: у всех алмазов с высокой агрегацией азота (более 80% в В-форме) зарегистрированы интенсивные полосы В2-центров. Коэффициенты поглощения В2-центров в спектрах достигают 24 см^{-1} , а у 56% кристаллов типа Ia они более 2 см^{-1} , а усредненное значение $4,9 \text{ см}^{-1}$. Доминируют кристаллы с этими пластинчатыми дефектами в основном средних размеров (положение максимума основной полосы поглощения в диапазоне $1363\text{--}1373 \text{ см}^{-1}$). Содержания примеси водорода понижены у 19% алмазов, коэффициент поглощения узкой линии на 3107 см^{-1} у них более 1 см^{-1} при максимальном значении 35 см^{-1} , а усредненный по выборке – $1,3 \text{ см}^{-1}$ (Таблица 3.1).



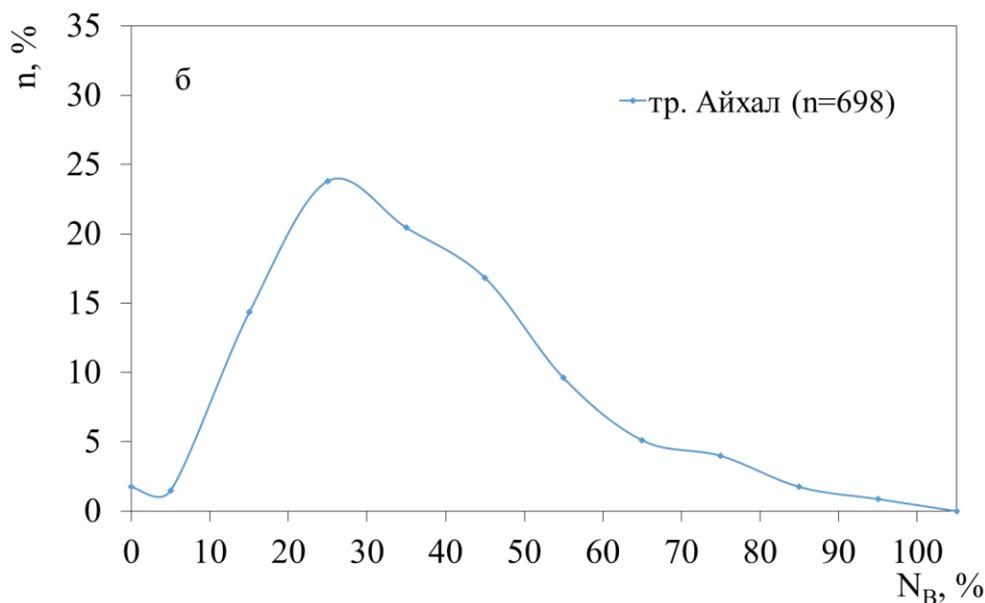
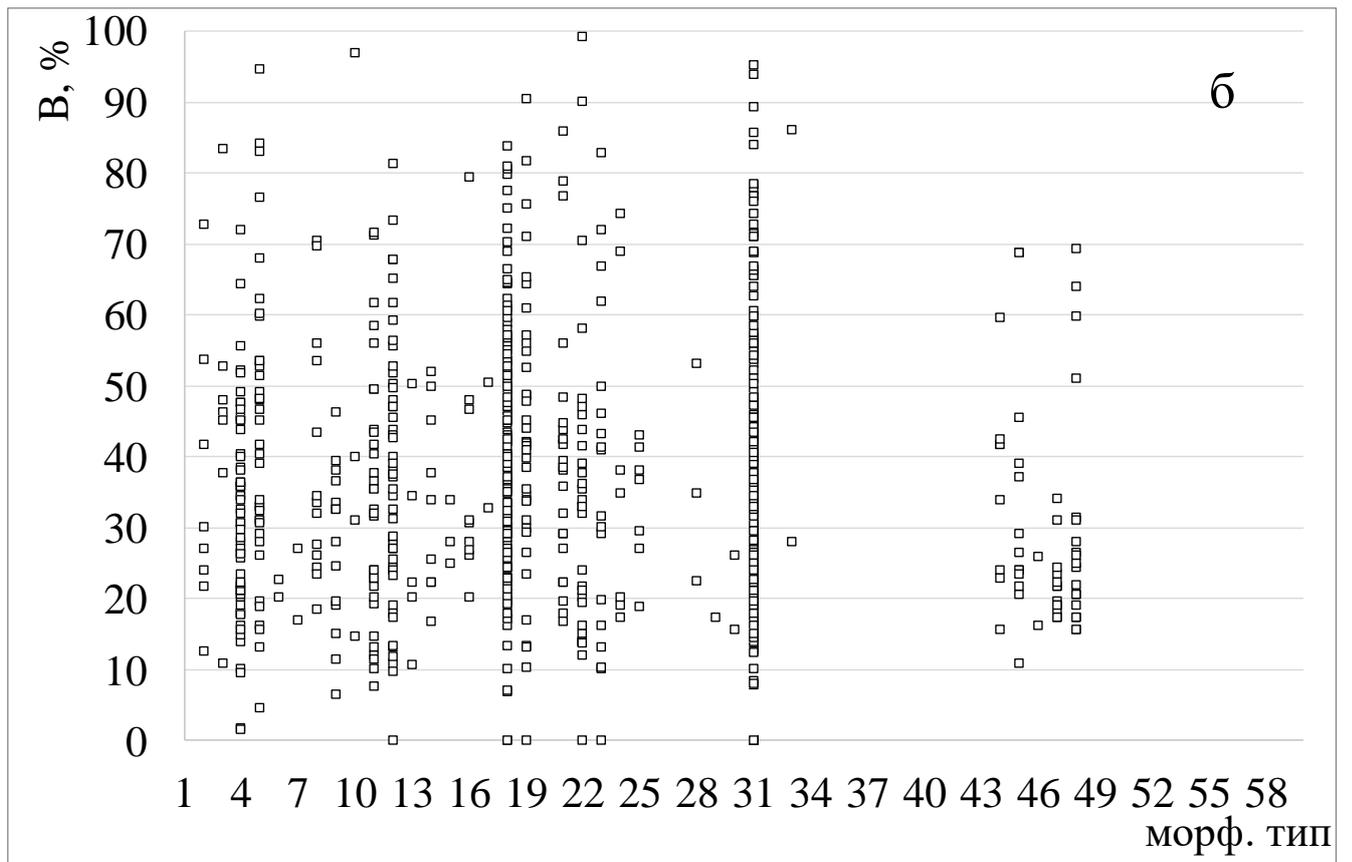
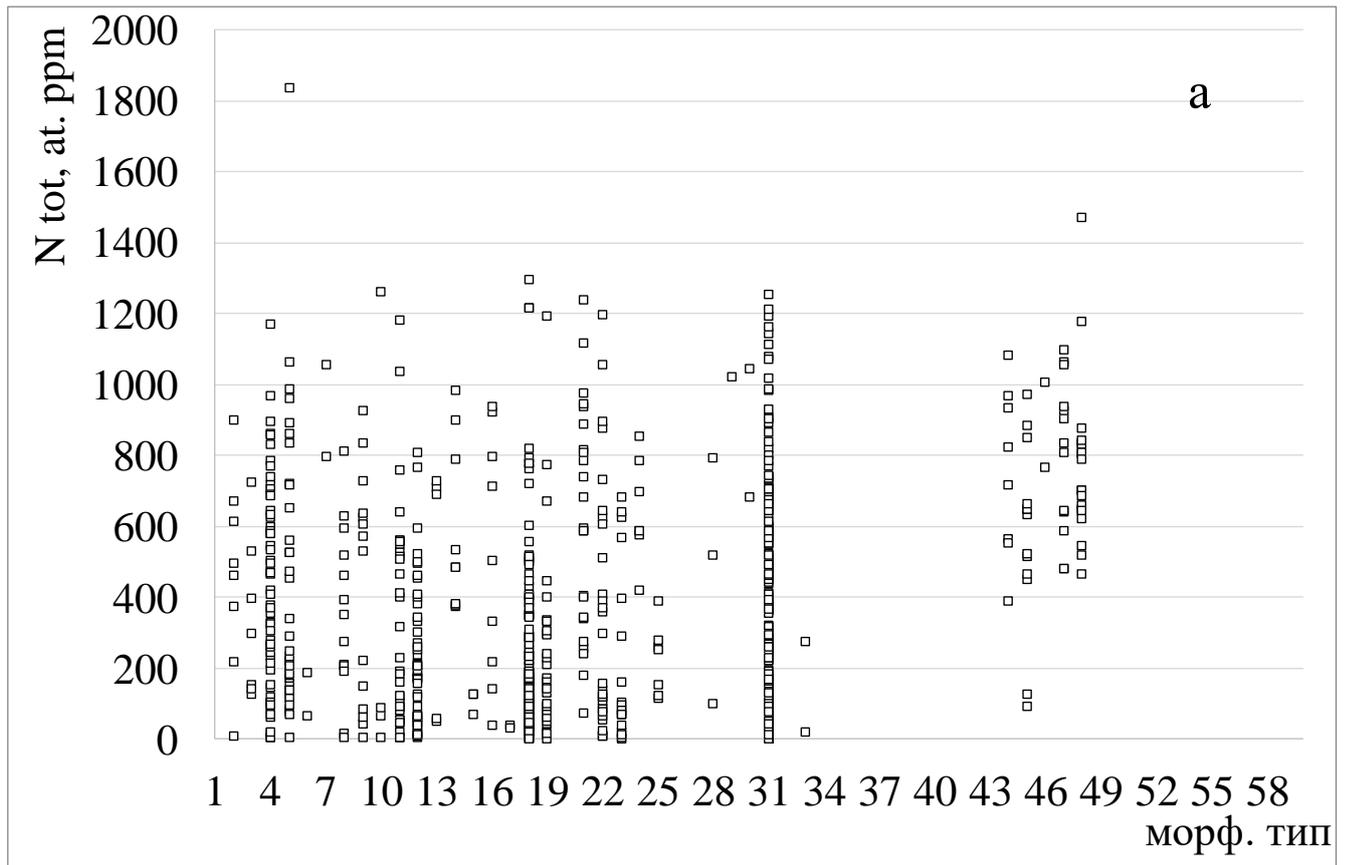


Рис. 3.7. Распределение алмазов из тр. Айхал по содержанию суммарного азота (а) и по процентному содержанию азота в В-форме (б)

Среди исследованных октаэдров из трубки Айхал заметно больше алмазов с содержанием примеси азота от 600 до 1500 at.ppm по сравнению с ламинарными ромбододекаэдрами и кристаллами переходных форм (Рис. 3.8 а). Малоазотистые алмазы (менее 300 at.ppm) в основном представлены кристаллами переходных форм и ламинарными ромбододекаэдрами, а среди изученных бесформенных осколков данной выборки много с концентрацией 300–1000 at.ppm азота. В основном изученные алмазы имеют небольшую агрегацию примеси азота. Алмазы с повышенной (50-90% в В-форме) агрегацией азота, концентрацией В2-центра и примеси водорода в основном представлены кристаллами переходных форм и бесформенными осколками (Рис. 3.8 б-г).

Кристаллов IV разновидности по Ю.Л. Орлову в выборке около 6%, они имеют в основном повышенное содержание азота (более 600 at.ppm) преимущественно в А-форме (80%), содержит пластинчатые В2-образования малых размеров и в небольших концентрациях (Рис. 3.8 в). Для этих кристаллов отмечаются малые концентрации примеси водорода.



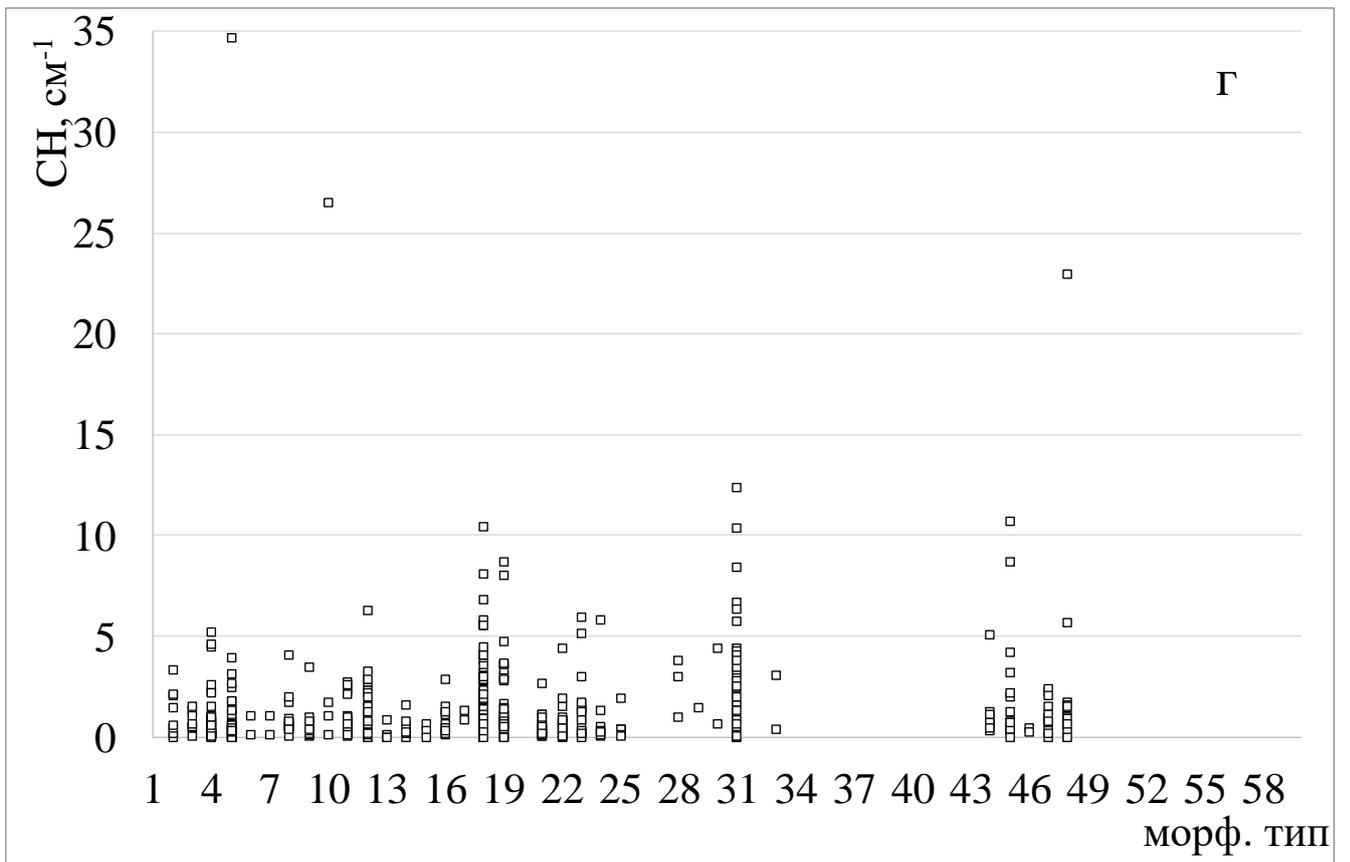
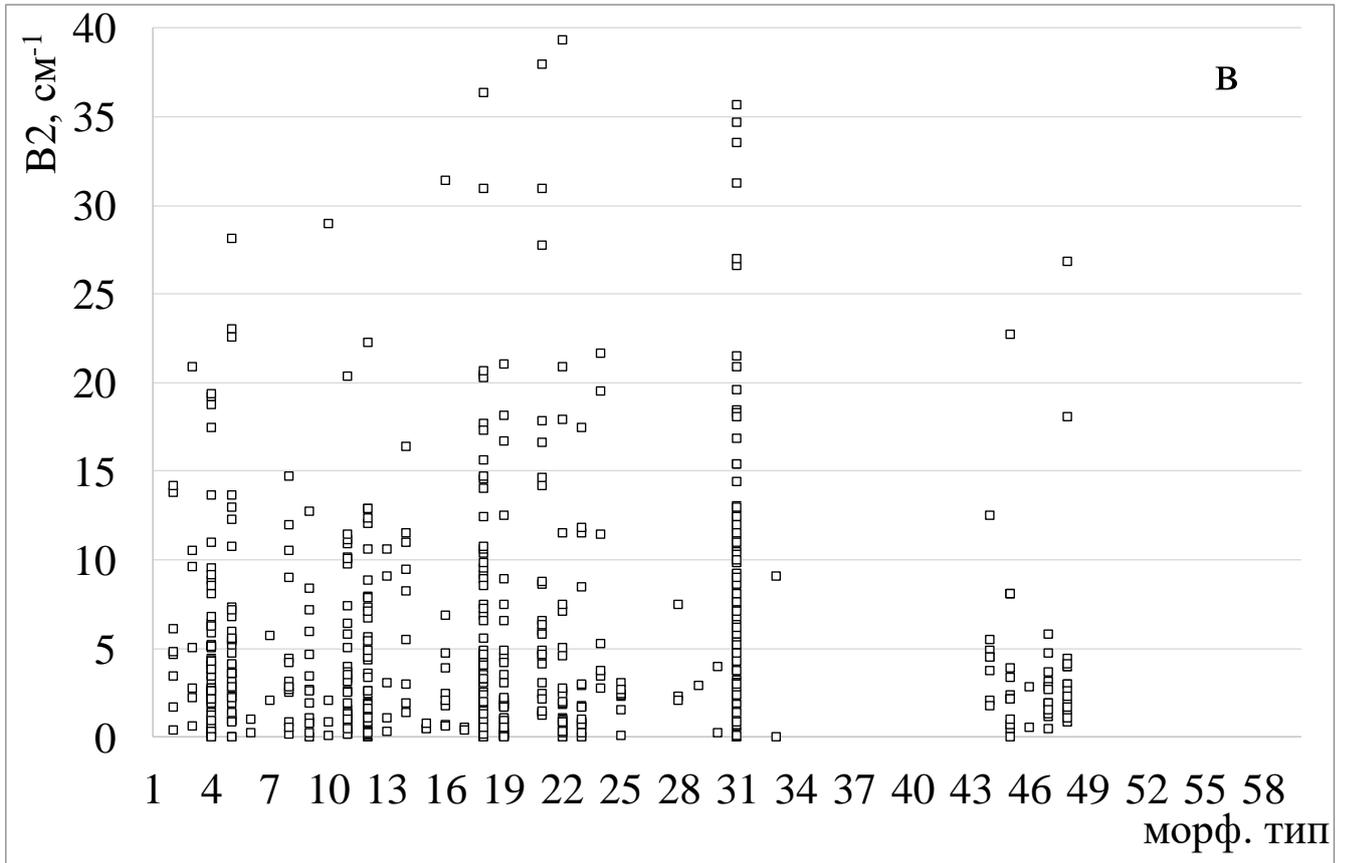


Рис. 3.8. Концентрация общего азота (а), процентное содержание азота в В-форме (б), коэффициенты поглощения полос В2 (в) и Н (г) центров в алмазах определенных морфологических типов из тр. Айхал

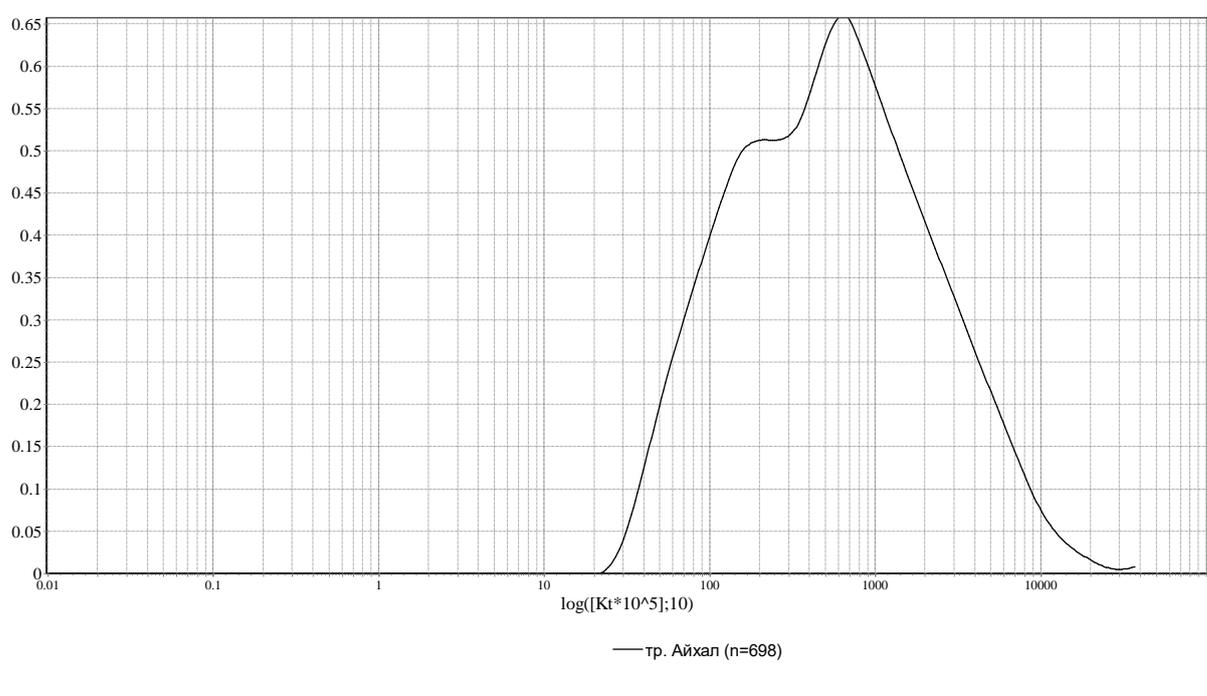


Рис. 3.9. Функция плотности по $\lg Kt$ для тр. Айхал

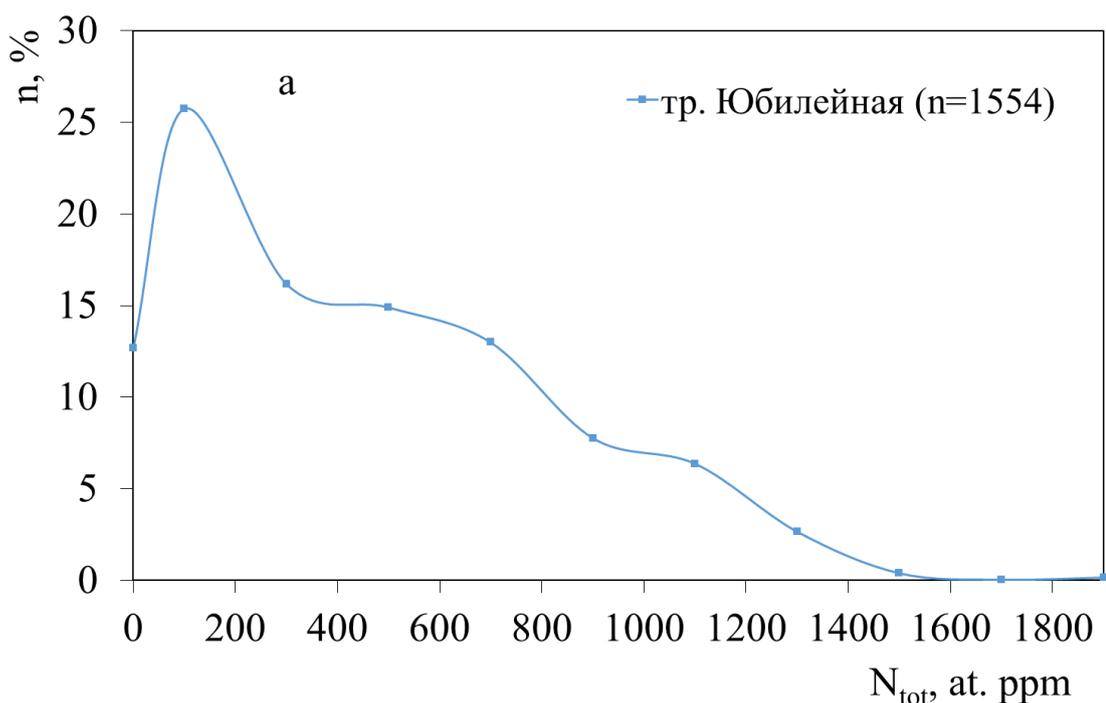
Функция плотности вероятности распределения алмазов из тр. Айхал по Kt (Рис. 3.9) имеет две моды. Функция плотности вероятности распределения кристаллов из кимберлитовой трубки Айхал по логарифму Kt отражает температурно-временной разброс процессов роста для разных кристаллов.

3.2.2. Алмазы из кимберлитовой трубки Юбилейная

Всего изучено около 1500 алмазов из кимберлитовой трубки Юбилейная методом оптической спектроскопии.

По данным ИК-спектроскопии среди изученных алмазов из трубки Юбилейная в выборке повышено количество алмазов с малыми (до 400 at. ppm) — около 55 %, а со средними (от 400 до 800 at. ppm) — 28% и высокими (от 800 до 2200 at. ppm) концентрациями структурной примеси азота всего 17% (Рис. 3.10). Повышено содержание «безазотных» (с концентрацией менее 25 at. ppm, тип Па) — около 13 %, остальные алмазы можно отнести к физическому типу Ia.

Распределение алмазов по содержанию общего азота имеет три моды с преобладанием в выборке кристаллов с содержанием азота около 100 at.ppm. У 72% алмазов доминирует азот в А-форме (Рис. 3.10). Наряду с А-центрами у всех изученных кристаллов типа Ia отмечаются азотные В-дефекты, что позволяет отнести эти образцы к смешанному подтипу IaAB. Распределение по содержанию азота в В-форме имеет основной максимум на 25%, и два подчиненных ему максимума на 45% и 75% (Рис. 3.10). Концентрации азота в малоагрегированной А-форме и высокоагрегированной В-форме у алмазов находятся в широком диапазоне, достигая 1200 и 2000 at. ppm соответственно. Обнаружены два кристалла типа IaV1, при этом у всех алмазов с высокой агрегацией азота (более 80% в В-форме) зарегистрированы интенсивные полосы В2-центров. Коэффициенты поглощения В2-центров в спектрах достигают 40 см^{-1} , а у 66% кристаллов типа Ia они более 2 см^{-1} , а усредненное значение $5,2 \text{ см}^{-1}$. Доминируют кристаллы с этими пластинчатыми дефектами в основном средних размеров (положение максимума основной полосы поглощения в диапазоне $1363\text{--}1373 \text{ см}^{-1}$). Содержания примеси водорода понижены у 23% алмазов, коэффициент поглощения узкой линии на 3107 см^{-1} у них более 1 см^{-1} при максимальном значении 21 см^{-1} , а усредненный по выборке – $1,2 \text{ см}^{-1}$ (Таблица 3.1).



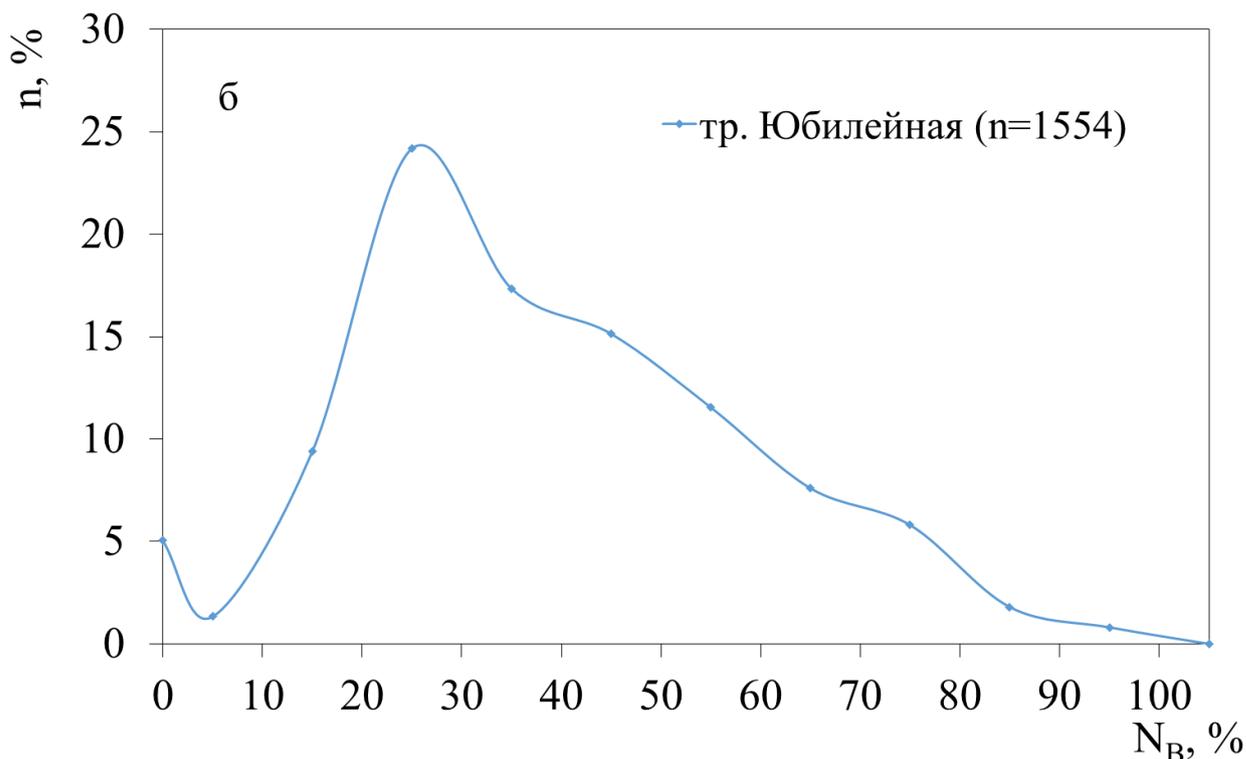
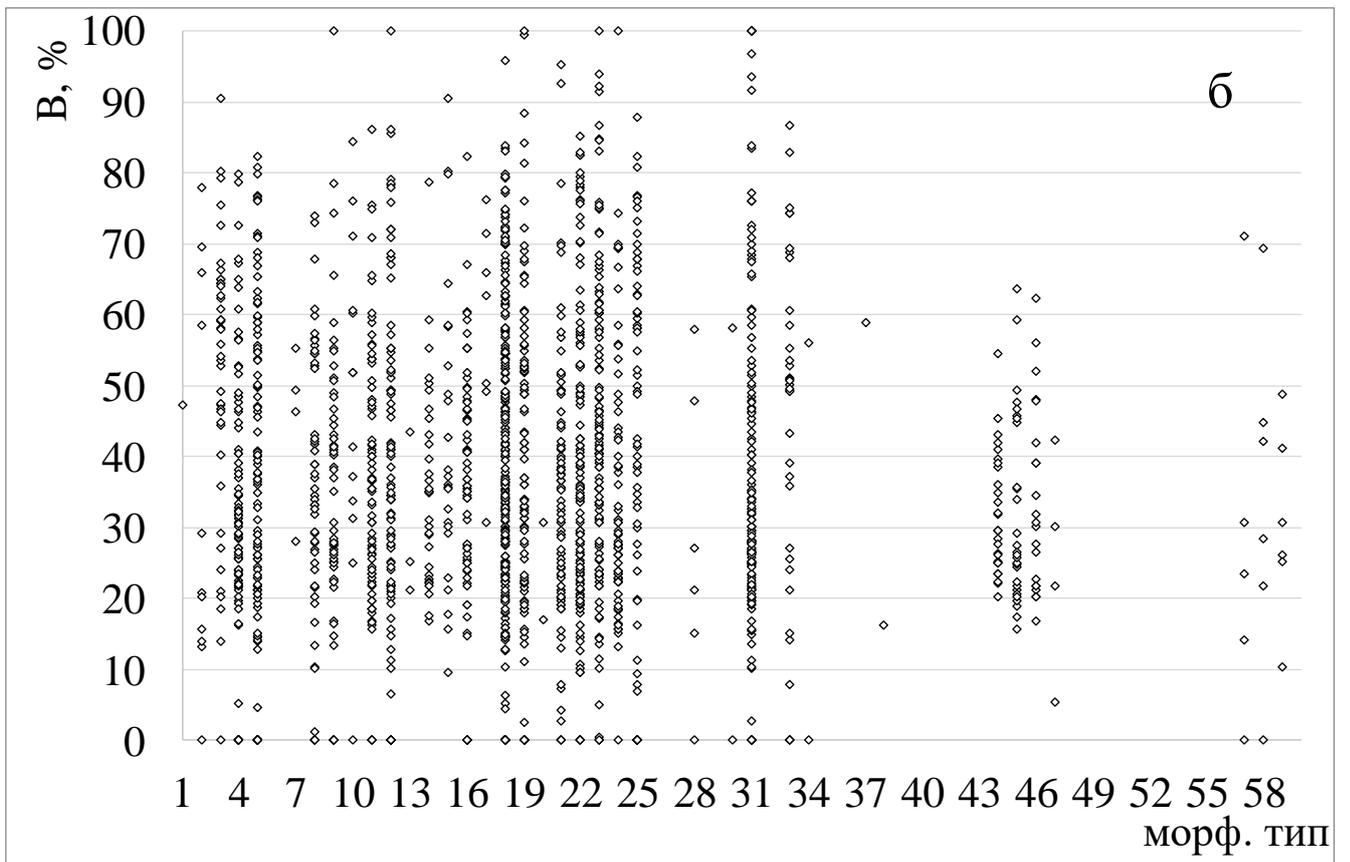
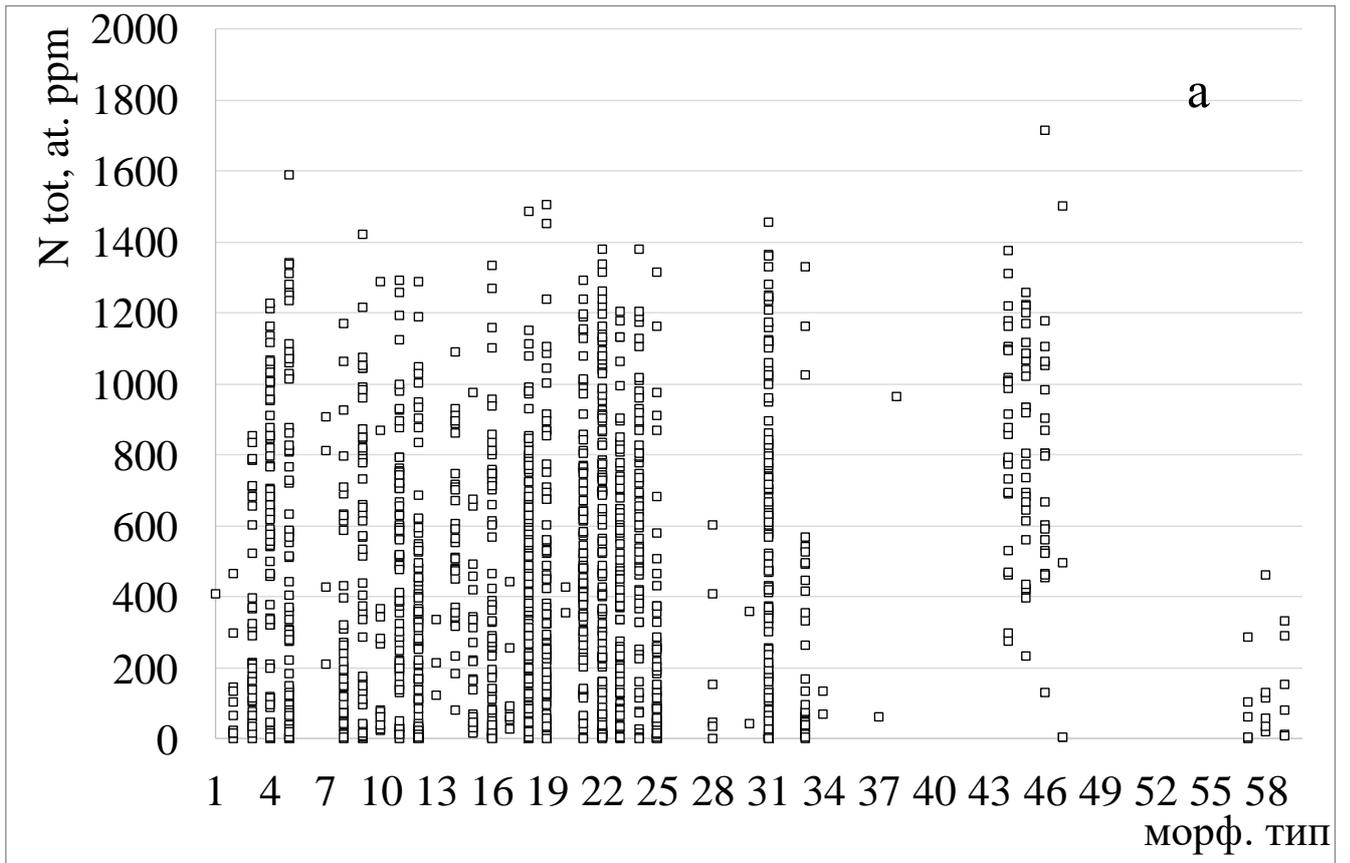


Рис. 3.10. Распределение алмазов из тр. Юбилейная по содержанию суммарного азота (а) и по процентному содержанию азота в В-форме (б)

Среди исследованных октаэдров из трубки Юбилейная заметно больше алмазов с содержанием примеси азота от 600 до 1500 at.ppm по сравнению с ламинарными ромбододекаэдрами и кристаллами переходных форм (Рис. 3.11 а). Малоазотистые алмазы (менее 300 at.ppm) в основном представлены кристаллами переходных форм и ламинарными ромбододекаэдрами, а среди изученных бесформенных осколков данной выборки много с концентрацией 300–1000 at.ppm азота. В основном изученные алмазы имеют небольшую агрегацию примеси азота. Алмазы с повышенной (50-90% в В-форме) агрегацией азота, концентрацией В2-центра и примеси водорода в основном представлены кристаллами переходных форм и бесформенными осколками (Рис. 3.11 б-г).

Кристаллов IV разновидности по Ю.Л. Орлову в выборке около 4%, они имеют в основном повышенное содержание азота (более 600 at.ppm) преимущественно в А-форме (80%), содержит пластинчатые В2-образования малых размеров и в небольших концентрациях (Рис. 3.11 в). Для этих кристаллов

отмечаются малые концентрации примеси водорода.



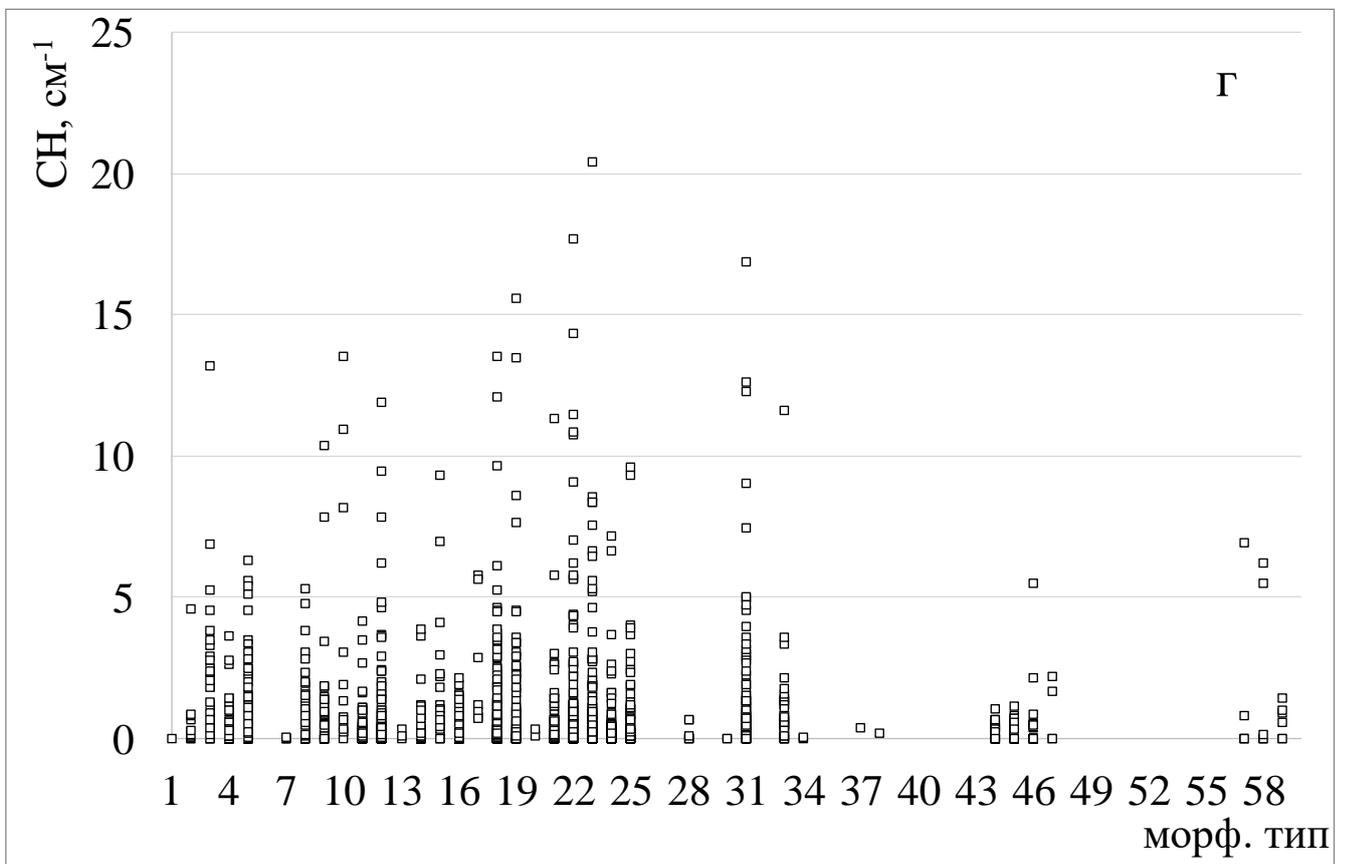
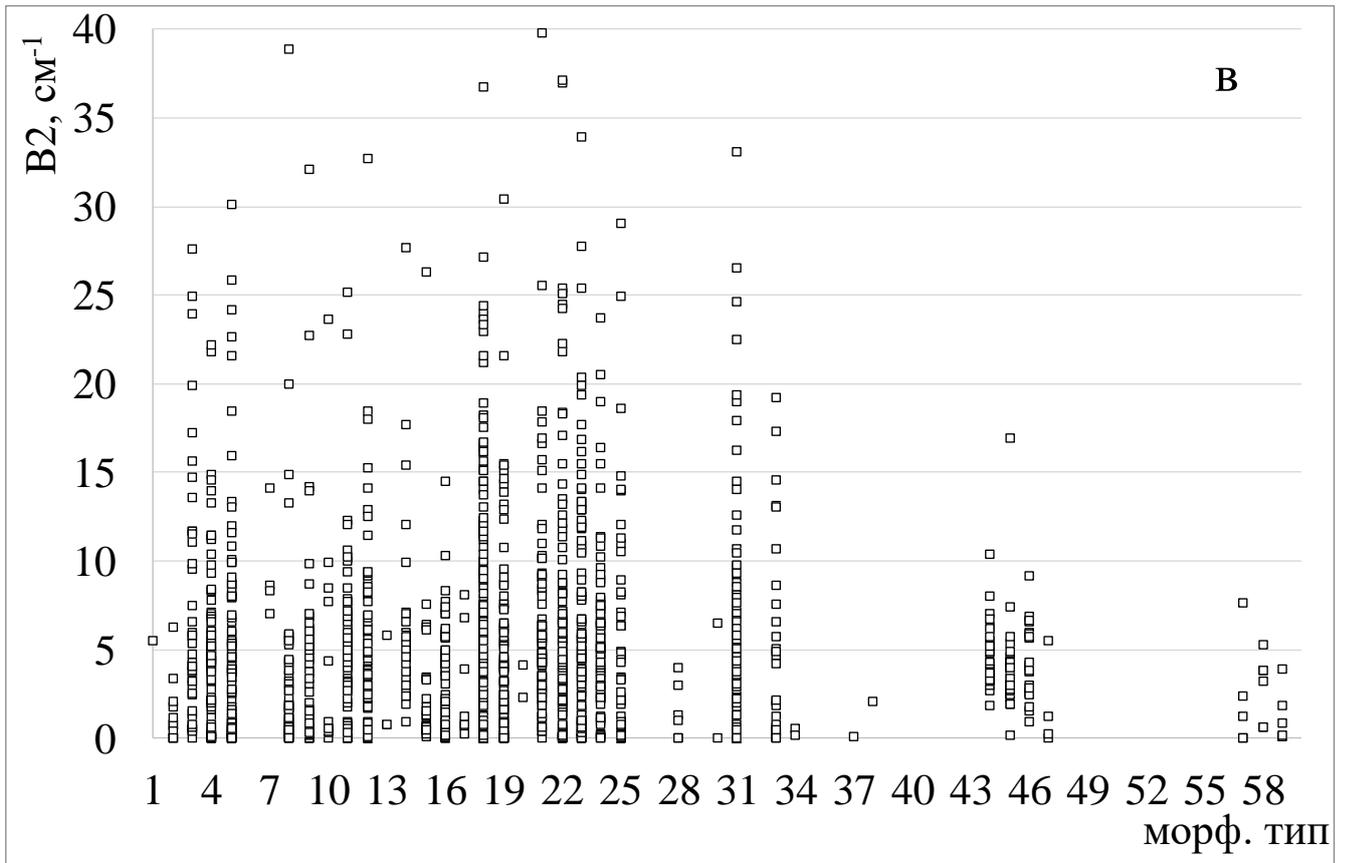


Рис. 3.11. Концентрация общего азота (а), процентное содержание азота в В-форме (б), коэффициенты поглощения полос В2 (в) и Н (г) центров в алмазах определенных морфологических типов из тр. Юбилейная

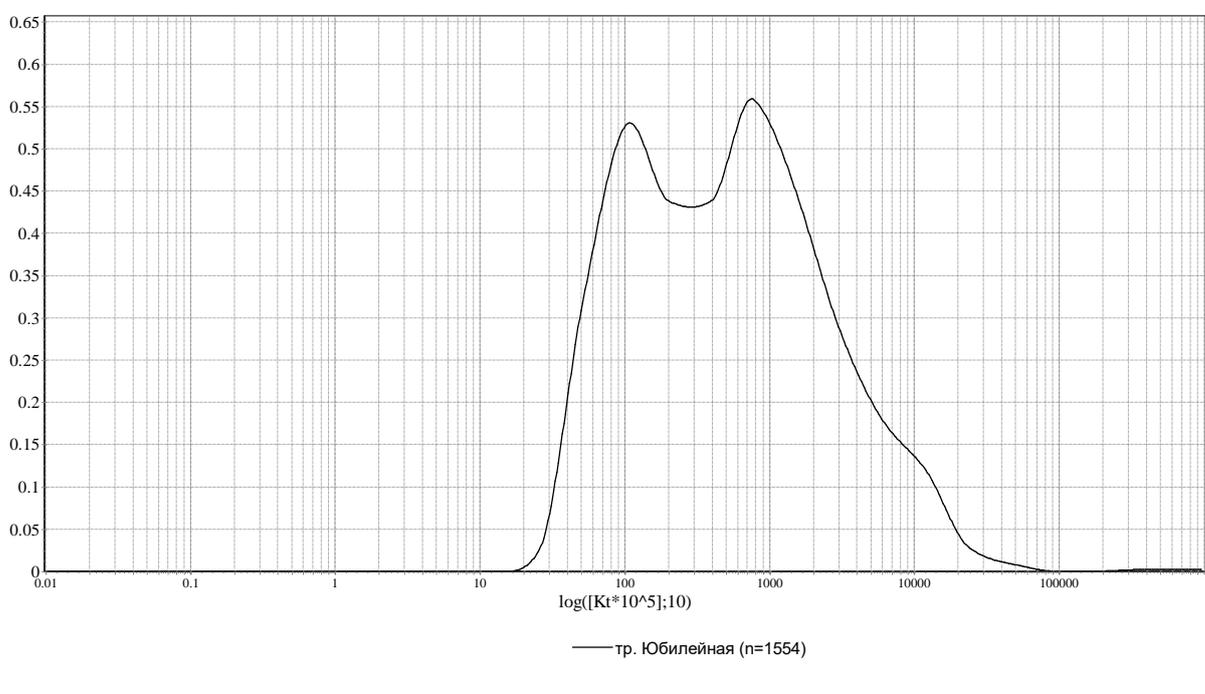


Рис. 3.12. Функция плотности по lgKt для тр. Юбилейная

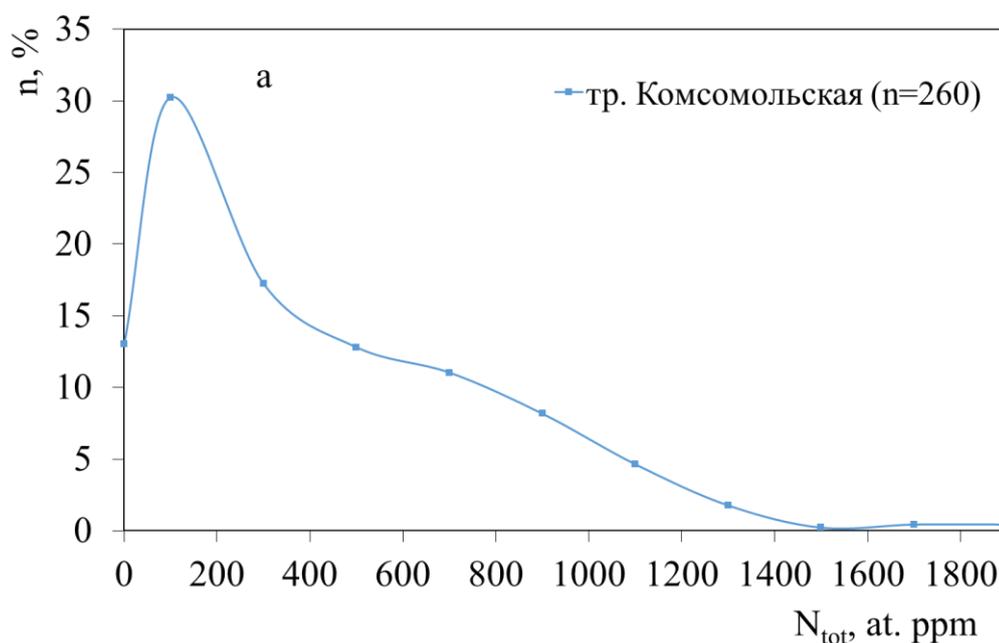
Функция плотности вероятности распределения алмазов из тр. Юбилейная по Kt (Рис. 3.12) имеет две моды, причем практически равнозначные. Функция плотности вероятности распределения кристаллов из кимберлитовой трубки Юбилейной по логарифму Kt отражает температурно-временной разброс процессов роста для разных кристаллов.

3.2.3. Алмазы из кимберлитовой трубки Комсомольская

Всего изучено около 260 алмазов из кимберлитовой трубки Комсомольская методом оптической спектроскопии.

По данным ИК-спектроскопии среди изученных алмазов из трубки Комсомольская в выборке повышено количество алмазов с малыми (до 400 at. ppm)- около 60 %, а со средними (от 400 до 800 at. ppm) – 24% и высокими (от 800 до 2200 at. ppm) концентрациями структурной примеси азота всего 16% (Рис. 3.13). Повышено содержание «безазотных» (с концентрацией менее 25 at. ppm, тип Па) –

около 13 %, остальные алмазы можно отнести к физическому типу Ia. Распределение алмазов по содержанию общего азота имеет один максимум с преобладанием в выборке кристаллов с содержанием азота около 100 at.ppm. У 73% алмазов доминирует азот в А-форме (Рис. 3.13). Наряду с А-центрами у всех изученных кристаллов типа Ia отмечаются азотные В-дефекты, что позволяет отнести эти образцы к смешанному подтипу IaAB. Распределение по содержанию азота в В-форме имеет основной максимум на 35%, и один подчиненный ему максимум на 75% (Рис. 3.13). Концентрации азота в малоагрегированной А-форме и высокоагрегированной В-форме у алмазов находятся в широком диапазоне, достигая 1300 и 1400 at. ppm соответственно. Обнаружены два кристалла типа IaB1, при этом у всех алмазов с высокой агрегацией азота (более 80% в В-форме) зарегистрированы интенсивные полосы В2-центров. Коэффициенты поглощения В2-центров в спектрах достигают 23 см^{-1} , а у 58% кристаллов типа Ia они более 2 см^{-1} , а усредненное значение $5,8 \text{ см}^{-1}$. Доминируют кристаллы с этими пластинчатыми дефектами в основном средних размеров (положение максимума основной полосы поглощения в диапазоне $1363\text{--}1373 \text{ см}^{-1}$). Содержания примеси водорода понижены у 35% алмазов, коэффициент поглощения узкой линии на 3107 см^{-1} у них более 1 см^{-1} при максимальном значении 19 см^{-1} , а усредненный по выборке – $1,5 \text{ см}^{-1}$ (Таблица 3.1).



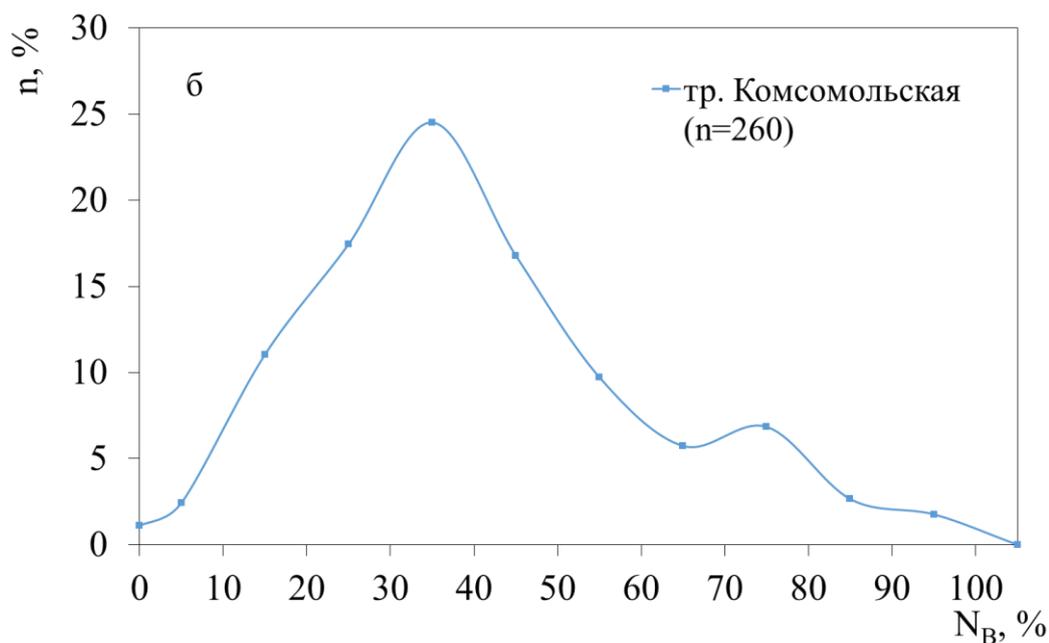
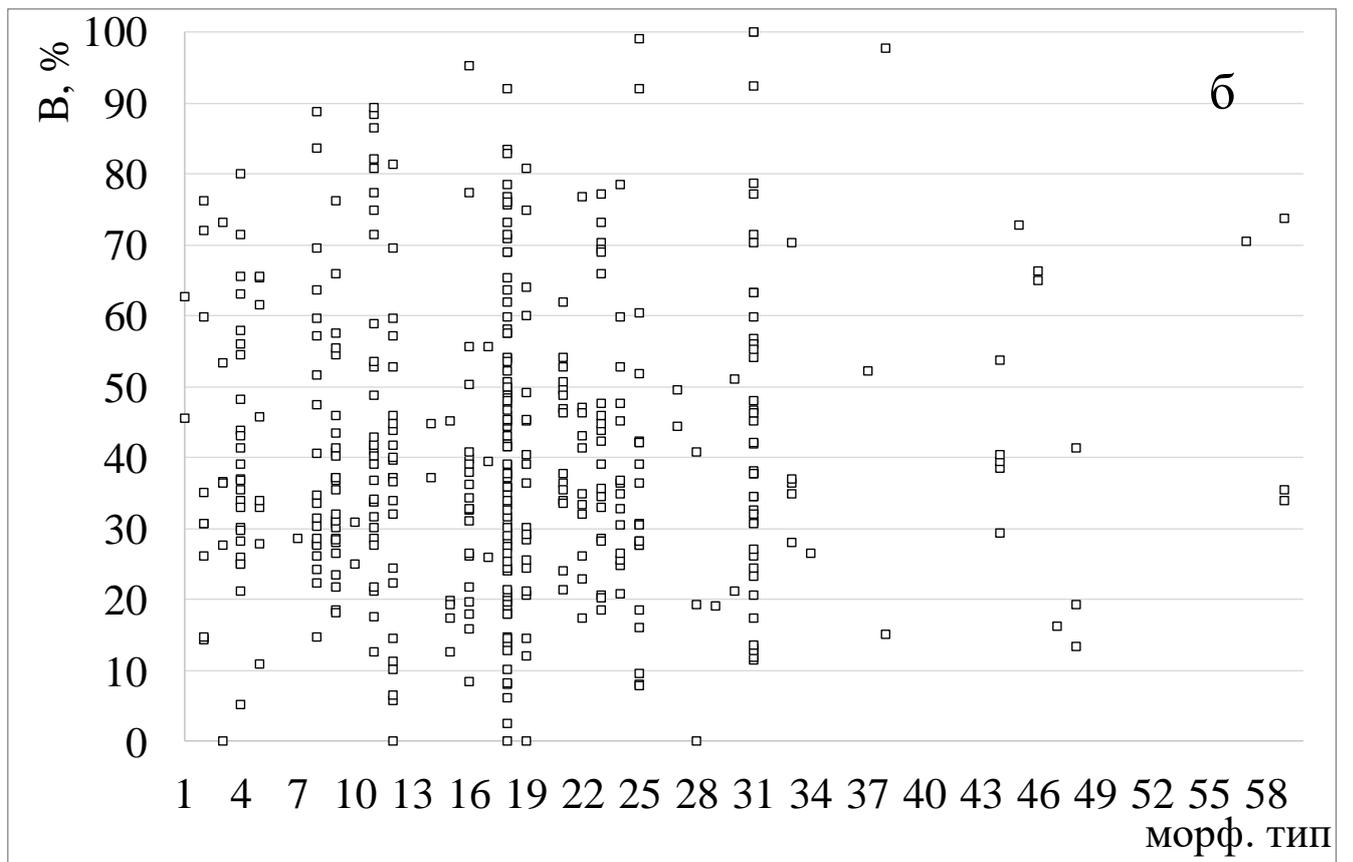
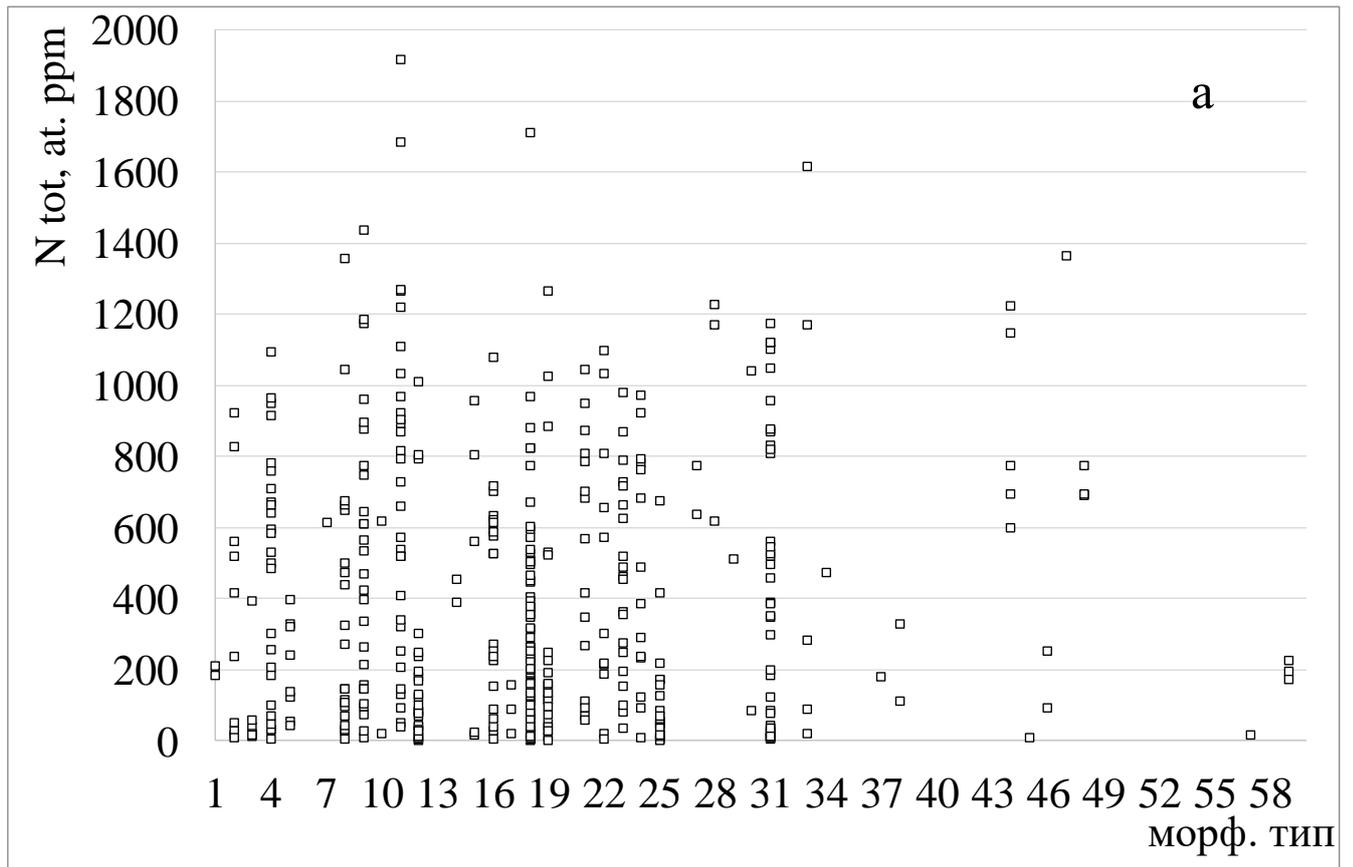


Рис. 3.13. Распределение алмазов из тр. Комсомольская по содержанию суммарного азота (а) и по процентному содержанию азота в В-форме (б)

Среди исследованных октаэдров из трубки Комсомольская заметно больше алмазов с содержанием примеси азота от 600 до 1500 at.ppm по сравнению с ламинарными ромбододекаэдрами и кристаллами переходных форм (Рис. 3.14 а). Малоазотистые алмазы (менее 300 at.ppm) в основном представлены кристаллами переходных форм и ламинарными ромбододекаэдрами, а среди изученных бесформенных осколков данной выборки много с концентрацией 300–1000 at.ppm азота. В основном изученные алмазы имеют небольшую агрегацию примеси азота. Алмазы с повышенной (50-90% в В-форме) агрегацией азота, концентрацией В2-центра и примеси водорода в основном представлены кристаллами переходных форм и бесформенными осколками (Рис. 3.14 б-г).

Кристаллов IV разновидности по Ю.Л. Орлову в выборке около 3%, они имеют в основном повышенное содержание азота (более 600 at.ppm) преимущественно в А-форме (80%), содержит пластинчатые В2-образования малых размеров и в небольших концентрациях (Рис. 3.14 в). Для этих кристаллов отмечаются малые концентрации примеси водорода.



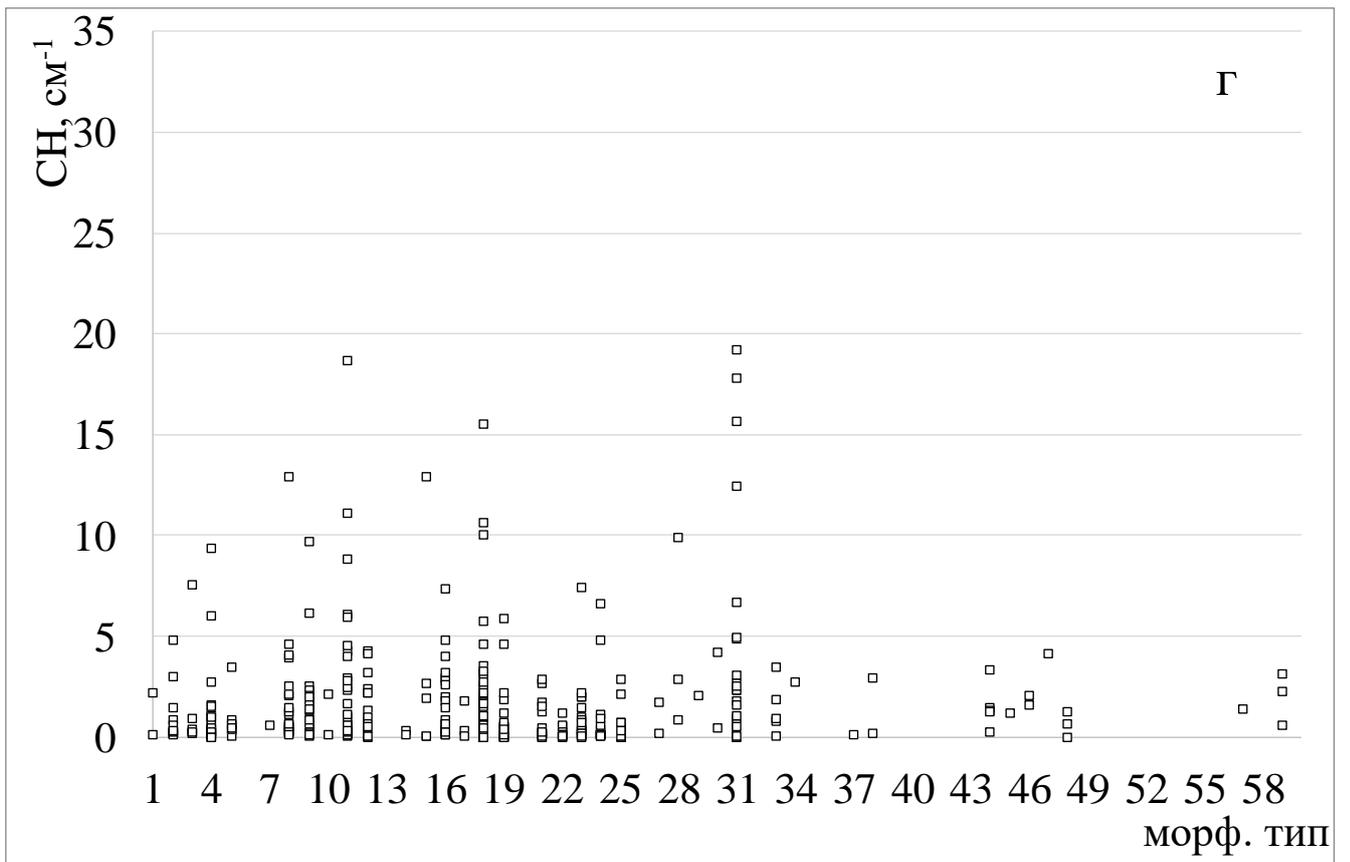
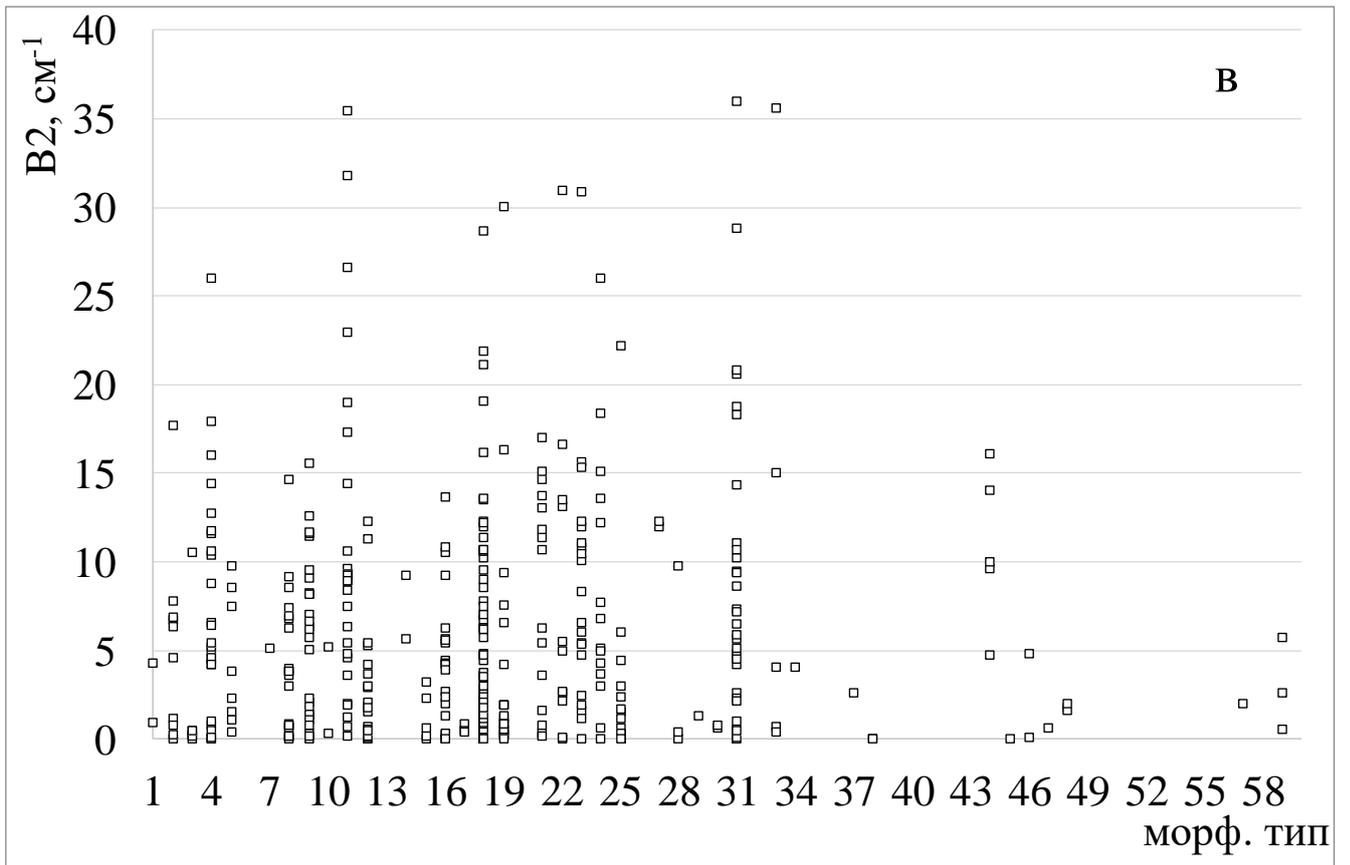


Рис. 3.14. Концентрация общего азота (а), процентное содержание азота в В-форме (б), коэффициенты поглощения полос В2 (в) и Н (г) центров в алмазах определенных морфологических типов из тр. Комсомольская

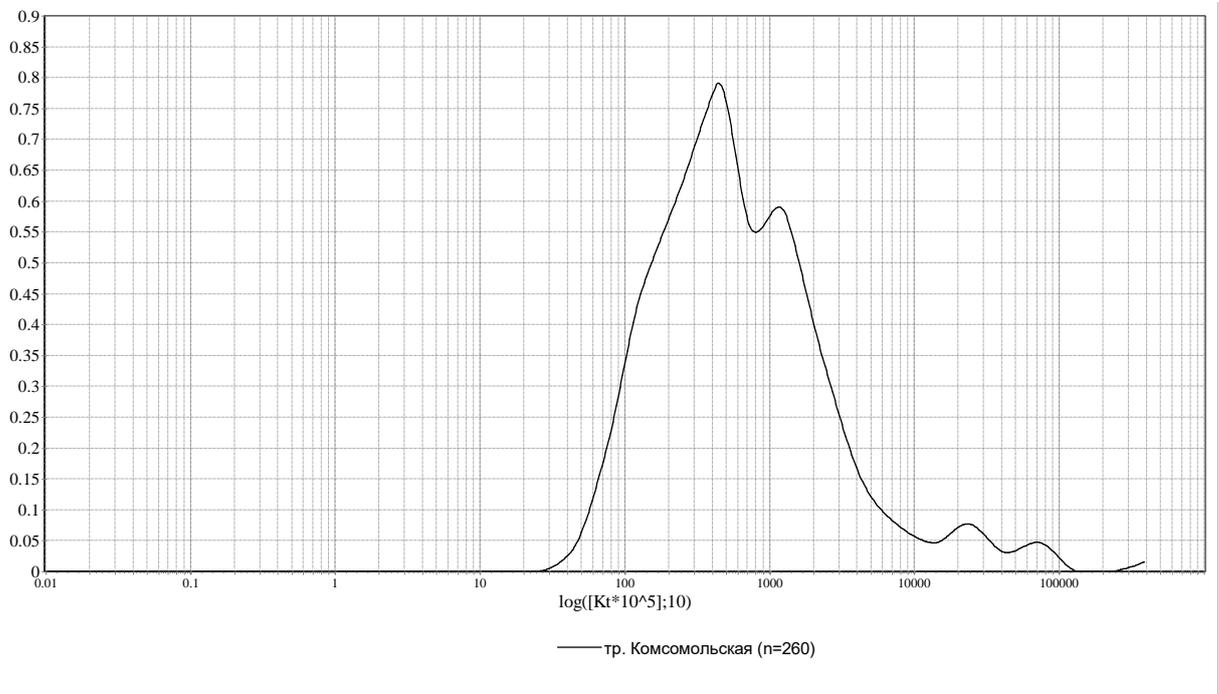


Рис. 3.15. Функция плотности по $\lg Kt$ для тр. Комсомольская

Функция плотности вероятности распределения алмазов из тр. Комсомольская по Kt (Рис. 3.15) имеет две моды. Функция плотности вероятности распределения кристаллов из кимберлитовой трубки Комсомольская по логарифму Kt отражает температурно-временной разброс процессов роста для разных кристаллов.

3.2.4. Оптико-спектроскопические свойства, функции плотности распределения по Kt для алмазов из кимберлитов Алакит-Мархинского поля

В целом, для кимберлитовых тел Алакит-Мархинского поля характерны алмазы с пониженным содержанием структурной примеси азота (около 100 at.ppm), высокая доля «безазотных» кристаллов (менее 25 at.ppm) (Рис. 3.17). Выборки алмазов для каждой из трубок Алакит-Мархинского поля имеют достаточно близкие содержания азота (Таблица 3.2), что не позволяет точно привязать вновь найденные находки алмазов к уже открытым кимберлитовым телам.

Таблица 3.2. Усредненные содержания дефектов в алмазах из кимберлитов Алакит-Мархинского поля

Объект	Кол-во, шт.	N_{tot} , at. ppm	B, %	B_2 , cm^{-1}	ν_{B_2} , cm^{-1}	H, cm^{-1}
30 лет Айхалу	122	281,8	32,9	2,3	1365,7	1,5
Айхал	698	360,0	37,4	4,9	1364	1,3
Восток	804	263,2	57,4	4,0	1364,1	2,0
Заря	2497	384,3	40,6	5,4	1372,1	1,5
Комсомольская	260	387,8	40,9	5,8	1365,2	1,5
Краснопресненская	2999	303,8	42,0	5,0	1364,2	1,2
Молодость	1744	415,3	54,1	7,4	1367,9	1,7
Озерная	807	302,5	43,0	4,4	1363,7	1,9
Радиоволновая	825	375,8	54,0	6,1	1364,9	2,0
Соболева	393	366,0	53,7	6,4	1364,2	1,9
Сытыканская	3809	318,0	33,9	4,2	1363,7	1,5
Чукукская	137	293,6	45,1	4,9	1363,3	1,6
Щукина	55	44,6	56,5	0,9	1361,3	4,3
Юбилейная	1554	422,5	40,4	5,2	1365,9	1,2

Усредненные значения концентрации азота и его агрегации в алмазах из кимберлитов Накынского и Алакит-Мархинского полей вынесены на диаграмму (Рис. 3.16). На основе термодинамических расчетов определены изохорные линии нахождения алмазов в мантии при различных температурах, позволяющие определить время образования кристаллов [Evans, 1992]. Предположительно, можно считать, что образование алмазов из трубок Накынского поля было многоэтапным и часть алмазов сформирована незадолго до времени формирования кимберлитового субстрата, в сравнении с кристаллами из трубок Алакит-Мархинского поля.

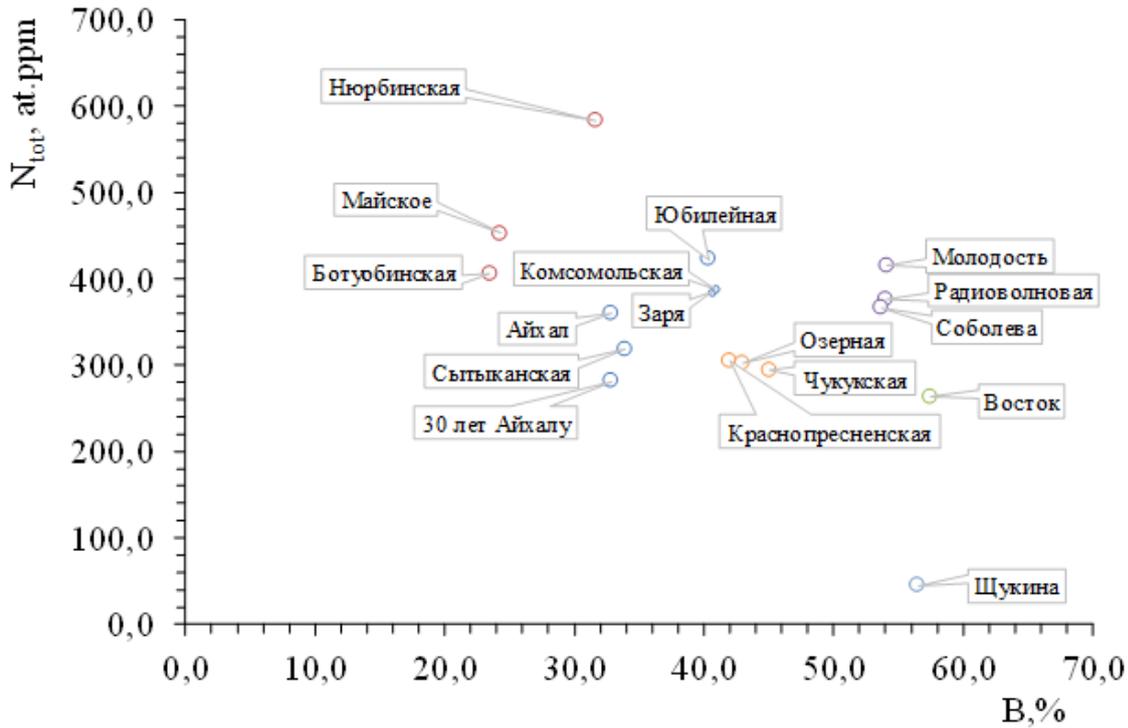


Рис. 3.16. Усредненные значения концентрации азота и его агрегации в алмазах из кимберлитов Накынского и Алакит-Мархинского полей

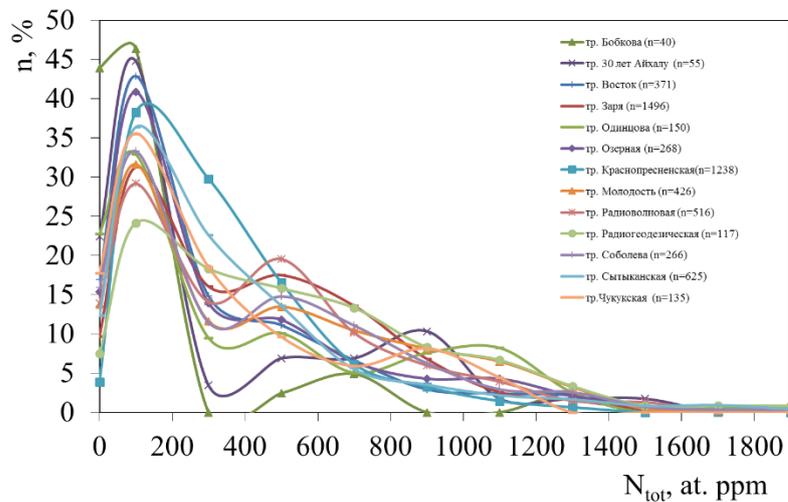


Рис. 3.17. Распределение алмазов из кимберлитов Алакит-Мархинского поля по содержанию суммарного азота

Так как функция плотности вероятности распределения кристаллов по логарифму Kt отражает температурно-временной разброс процессов роста для разных кристаллов, видно что распределение алмазов по $LgKt$ для трубок Алакит-Мархинского кимберлитового поля имеет различный характер (Рис. 3.18). Условно,

алмазы из трубок Алакит-Мархинского поля можно разделить по характеру распределения $LgKt$ на одномодальные (Краснопресненская), бимодальные (Заря, Сытыканская) и имеющие три моды в распределении (Восток).

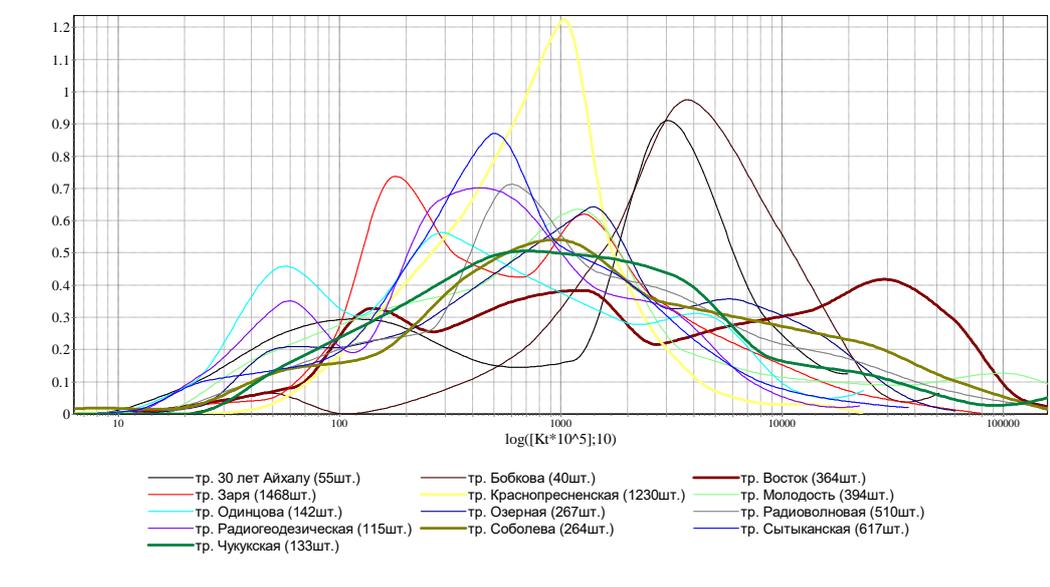


Рис. 3.18. Функции плотности по $lgKt$ коренных объектов Алакит-Мархинского кимберлитового поля

3.3. Статистический анализ выборок алмазов из россыпных и коренных источников на примере Накынского кимберлитового поля

Об использовании методических подходов по исследованию поглощения алмазов в инфракрасной области и применении полученных характеристик в качестве инструмента при минералогическом районировании известно давно [Богущ, 2004; Хачатрян, 2010]. Так, Хачатрян Г.К. [2010] выделяет 6 типов популяций алмаза, по распределению структурной примеси азота и водорода в алмазах. По мнению автора, в зависимости от температуры и соответствующей ей глубине алмазообразования изменяется содержание азота и его агрегация. Предложенная методика прогноза и поиска коренных месторождений алмаза, основанная на типоморфных признаках алмаза (тип популяции, содержание азота, водорода) [Хачатрян, 2013] позволяет идентифицировать алмазы из россыпей и коренных источников и сравнивать их между собой. Признаком еще не выявленного коренного источника являются различия в типоморфизме алмазов

известного коренного источника с россыпным проявлением. Одним из ограничений, предложенной Хачатрян Г.К. [2010] методики, является апробация представленных моделей на реальных алмазоносных россыпях.

В каждом из случаев, авторы постулируют об уникальности выборок алмазов конкретного месторождения по набору азотных, водородных дефектов. При этом применимость вышеуказанных подходов по идентификации малопредставительных находок алмазов в россыпепроявлениях Накынского кимберлитового поля не оценена.

Кристалломорфологические особенности алмаза в большей степени зависят от заключительного этапа роста и растворения алмаза, по этой причине, акцент в статистическом анализе сделан на количественные параметры, зависящие от условий алмазобразования.

Критерий однородности и критерий согласия Пирсона предоставляет возможность осуществления математически обоснованной вероятностной количественной оценки принадлежности малопредставительных выборок алмазов из россыпей к тем или иным коренным источникам посредством сравнения их функций плотности вероятности по выбранному параметру. Обоснованность применения критериев Пирсона для установления вероятных коренных источников россыпных алмазов базируется на следующих предположениях, использующих свойство «генеральности» совокупности алмазов из данного коренного источника, вытекающего из наблюдаемой предельности форм его функций плотности по физическим параметрам при увеличении числа алмазов в выборке.

Любая достаточно представительная часть выборки алмазов из коренного источника, обладающая значениями физического параметра внутри выбранного пользователем диапазона, также может считаться генеральной, так как обеспечивает вычисление достоверных отношений вероятностей обнаружения алмазов, принадлежащих различным интервалам физического параметра внутри выбранного пользователем диапазона.

Для алмазов из кимберлитовых трубок и россыпей Накынского кимберлитового поля проведен статистический анализ, с использованием критерия Пирсона.

На рисунках ниже (Рис. 3.19-Рис. 3.22) приведены функции плотности по логарифмам агрегации $B\%$, общего азота N и параметра $Kt \times 10^5$ для трубок Нюрбинская и Ботуобинская и россыпей Нюрбинская и р. Накын (ГРР Южно-Накынский).

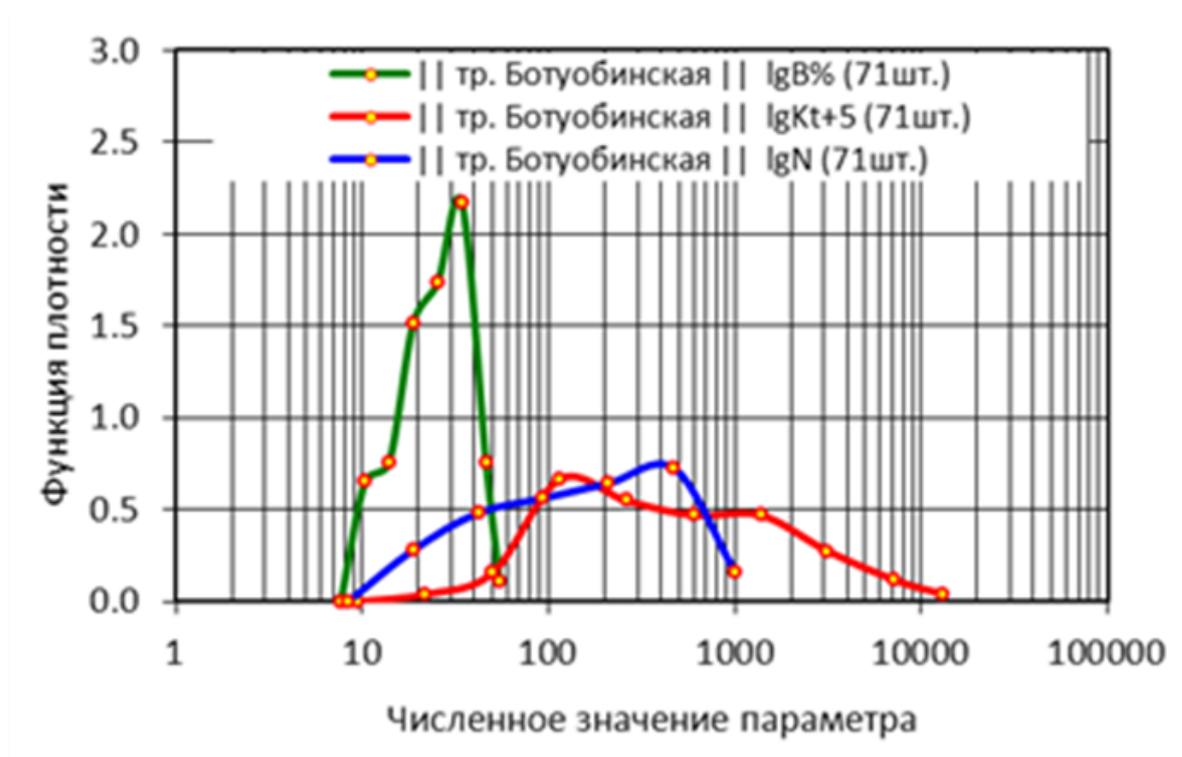


Рис. 3.19. Функции плотности по логарифмам агрегации $B\%$, общего азота N и параметра $Kt \times 10^5$ для тр. Ботуобинская

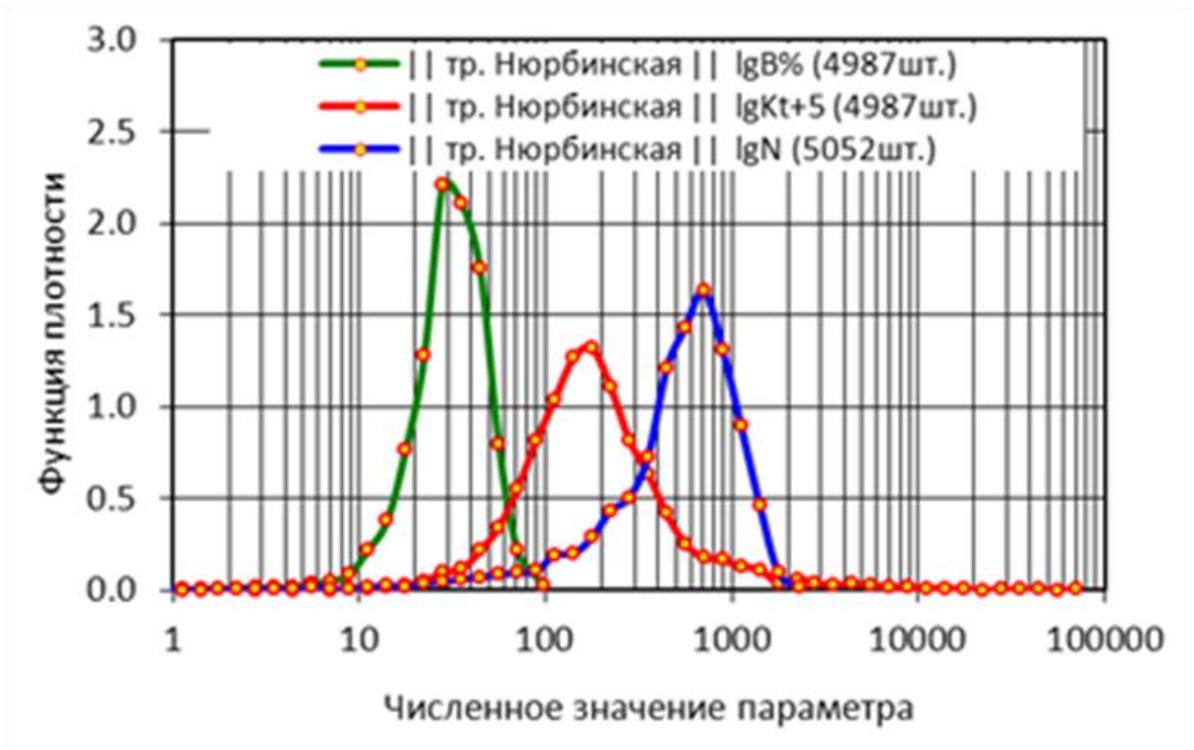


Рис. 3.20. Функции плотности по логарифмам агрегации V%, общего азота N и параметра $Kt \times 10^5$ для тр. Нюрбинская

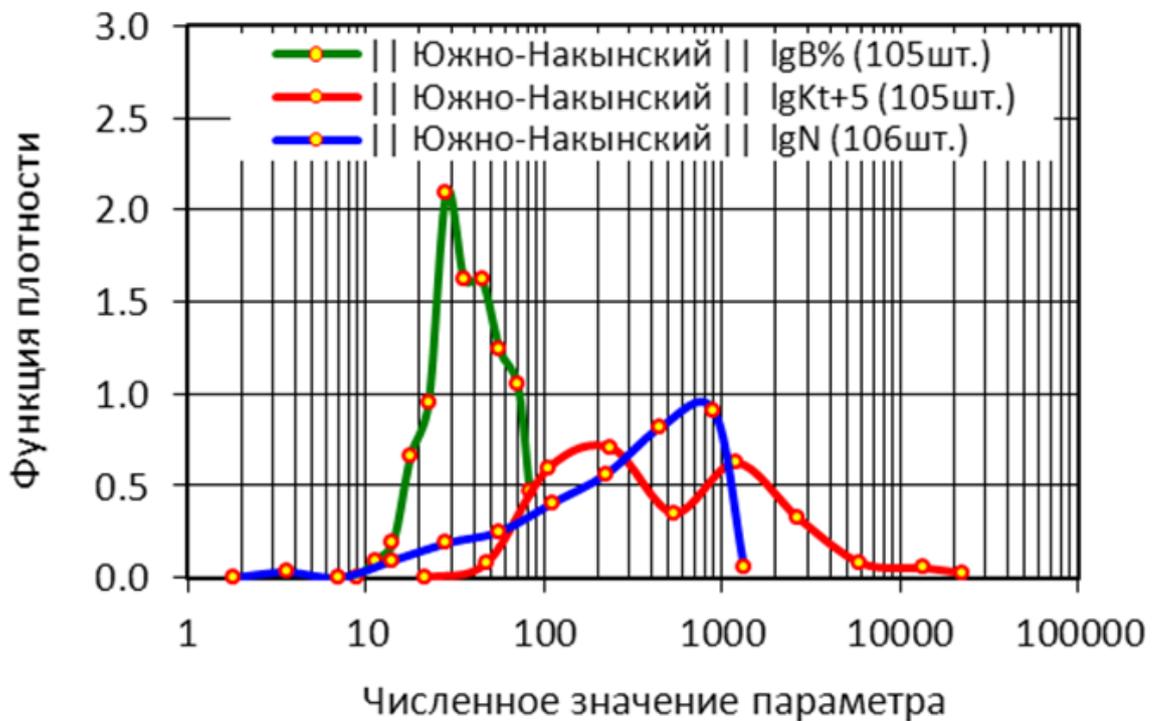


Рис. 3.21. Функции плотности по логарифмам агрегации V%, общего азота N и параметра $Kt \times 10^5$ для объекта Накын, ГРП Южно-Накынский

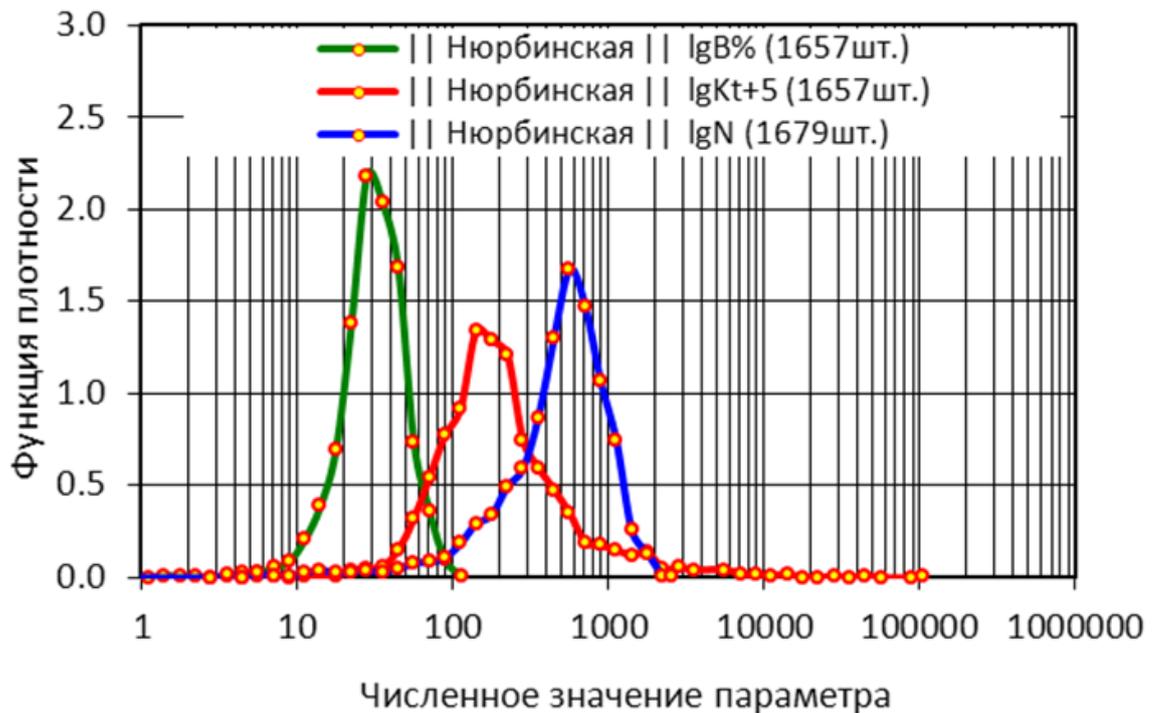


Рис. 3.22. Функции плотности по логарифмам агрегации V%, общего азота N и параметра $Kt \times 10^5$ для россыпи Нюрбинская

Сравнение функций плотности по логарифмам V%, общего азота N для вышеуказанных объектов Накынского кимберлитового поля показало достаточную близость рассматриваемых объектов. Ввиду того, что функции плотности по $lgKt$ обладают наибольшей вариативностью форм у различных объектов, далее объекты рассматриваются именно по этому параметру.

Ниже приведено сравнение функций плотности по $lgKt$ у объектов тр. Ботубинская и объекта Накын, ГРП Южно-Накынский по критерию согласия Пирсона.

Процедура сравнения статистического сравнения по критерию Пирсона предполагает:

а) Выбор расчетного диапазона изменения физического параметра при сравнении функций плотности, разбиение выбранного диапазона сравнения двух функций плотности на k интервалов. Рекомендуемые параметры: количество интервалов – не меньше 8, количество алмазов, попадающих в один интервал – не

меньше 7. Таким образом, минимальная статистически достоверная выборка n состоит из 56 кристаллов.

б) Программный перерасчет, нормирующий площади функций плотности россыпи и трубки над выбранным диапазоном сравнения на единицу и осуществляющий: расчет числа n кристаллов выборки, попадающих в выбранный диапазон; расчет частот попадания в выбранные интервалы ν_i для россыпи; расчет средних частот $n\nu_i$ попадания в выбранные интервалы, исходя из функции плотности для трубки; вычисление численного значения критической статистики η .

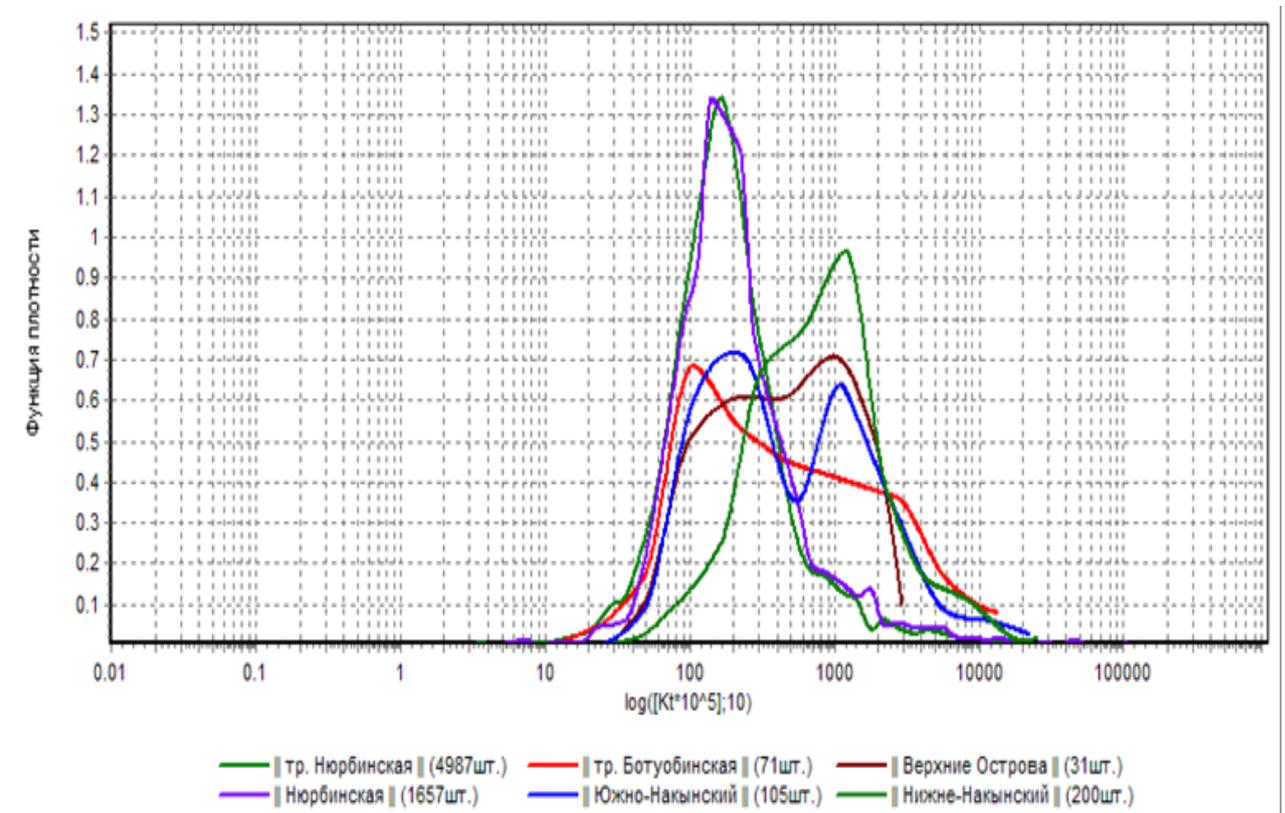


Рис. 3.23. Функции плотности по $\lg Kt$, выбранных для анализа некоторых коренных и россыпных объектов Средне-Мархинского района ЯАП

На приведенном Рис. 3.24 видно, что по результатам расчета, гипотеза о принадлежности алмазов объекта Южно-Накынский коренному источнику тр. Ботубинская принимается. Выбранный уровень значимости α равен 0,05 и отображен на кривых функции распределения и функции плотности красными квадратами. Расчетное численное значение критической статистики χ^2 по

критерию согласия Пирсона, равно 6,5 и отображено зеленым кружком. Число интервалов $k = 7$ выбрано по Стерджесу, число степеней свободы m у функции распределения и функции плотности равно $b = k - 1$, максимум функции плотности достигается при $4 = m - 2$, среднее значение функции плотности достигается при значении $b = m$.

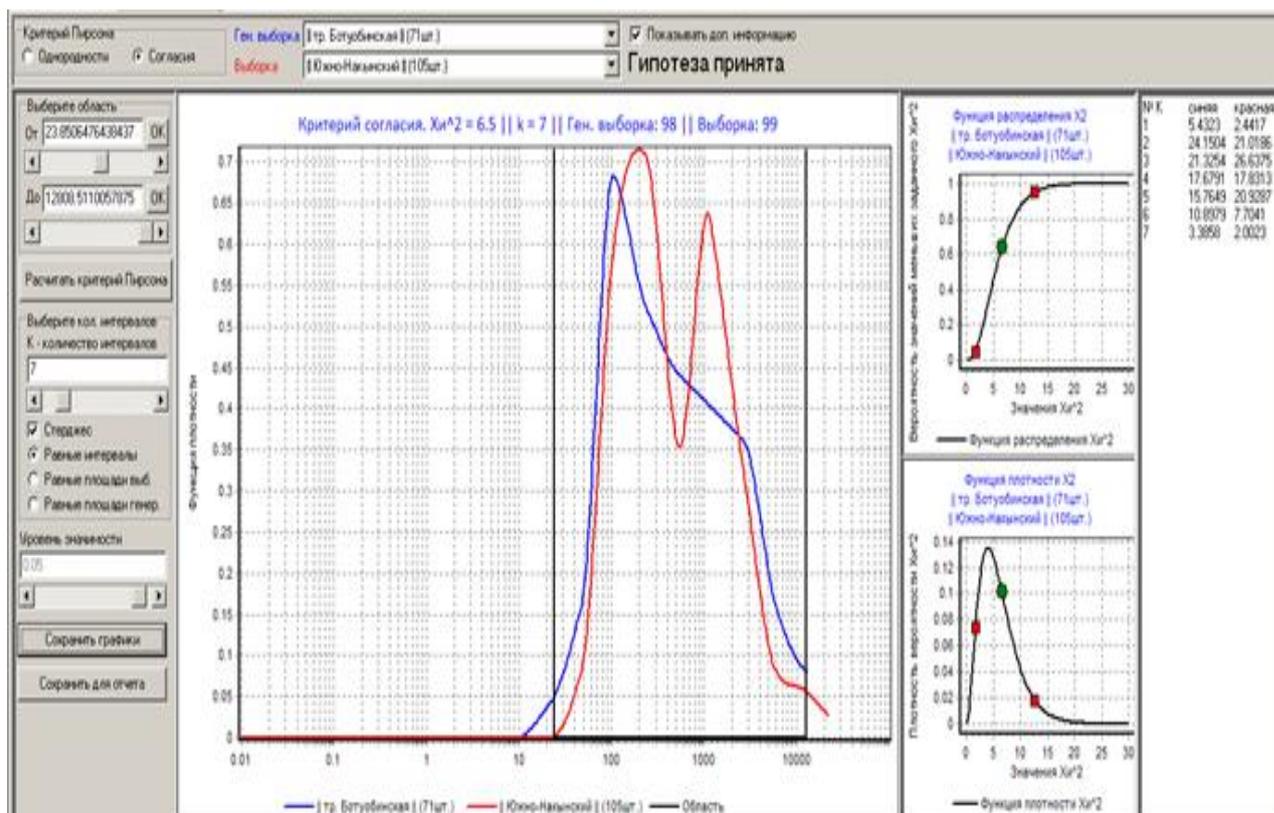


Рис. 3.24. Сравнение по критерию согласия тр. Ботубинская с объектом Накын (ГРП Южно-Накынский), значение критерия равно 6,5

Вопрос о том, насколько достоверно можно судить о принадлежности данной россыпи предполагаемому коренному источнику, можно решить исходя из значения вероятности на функции распределения, соответствующей вычисленному значению критерия, равного 6,5. Как видно из графика функции распределения, вероятность принимает значение χ^2 меньше, чем 6,5 составляет 0,63 или 63%. Это означает, что если бы мы выбрали уровень значимости α равным 0,37 и отвергли бы гипотезу о принадлежности выборки данной генеральной совокупности, то ошибка составила бы в 37 случаях из 100, или, другими словами, приблизительно

в 2-х случаях из 5-ти. Если бы полученное численное значение критической статистики оказалось бы равным, например, медианному значению на функции плотности (50/50) – оно обычно находится примерно посередине между средним ($m - 2$) и наимвероятным (m) значением, тогда вероятность ошибки при отвержении гипотезы была бы 50%, то есть ни «да» ни «нет».

Высокая достоверность вывода в пользу принятия гипотезы будет достигаться при значениях вычисленного критерия η , соответствующих на функции распределения вероятностям $0,1 \div 0,2$. В этом случае отвержение гипотезы приведет к ошибке в 80%÷90% процентах случаев. Такая ситуация наблюдается, например, при сравнении алмазов из тела Майское (668 шт.) и россыпи Майская (54 шт.).

Численное значение критической статистики равно 1,7. Величина вероятности иметь значения критерия χ^2 меньше 1,7 равна, согласно функции распределения для 5-ти степеней свободы, 0,12 или 12%. Таким образом, отвержение предлагаемой гипотезы приведет к ошибке в 9 случаях из 10 (Рис. 3.25).

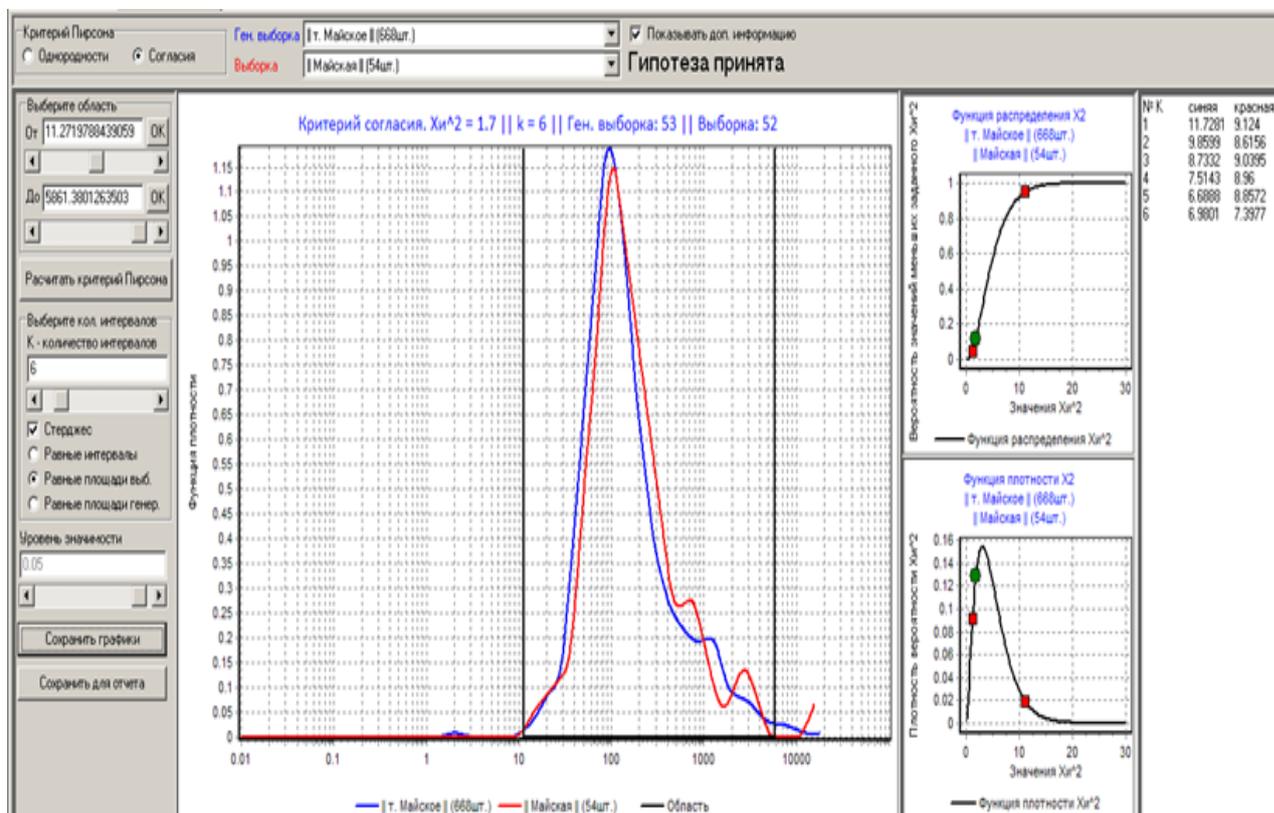


Рис. 3.25. Сравнение по критерию согласия тело Майское с россыпью Майская, значение критерия равно 1,7 вероятность на функции распределения равна 0,12 или 12%

Ниже приведены результаты сопоставления по критерию согласия функций плотности по $\lg Kt$ алмазов тр. Ботуобинская с некоторыми россыпными объектами Средне-Мархинского района. В скобках указаны представительности выборок. Ассоциированными с тр. Ботуобинская можно считать объекты ГРР Южно-Накынский и Верхние острова (Рис. 3.26-Рис. 3.29).

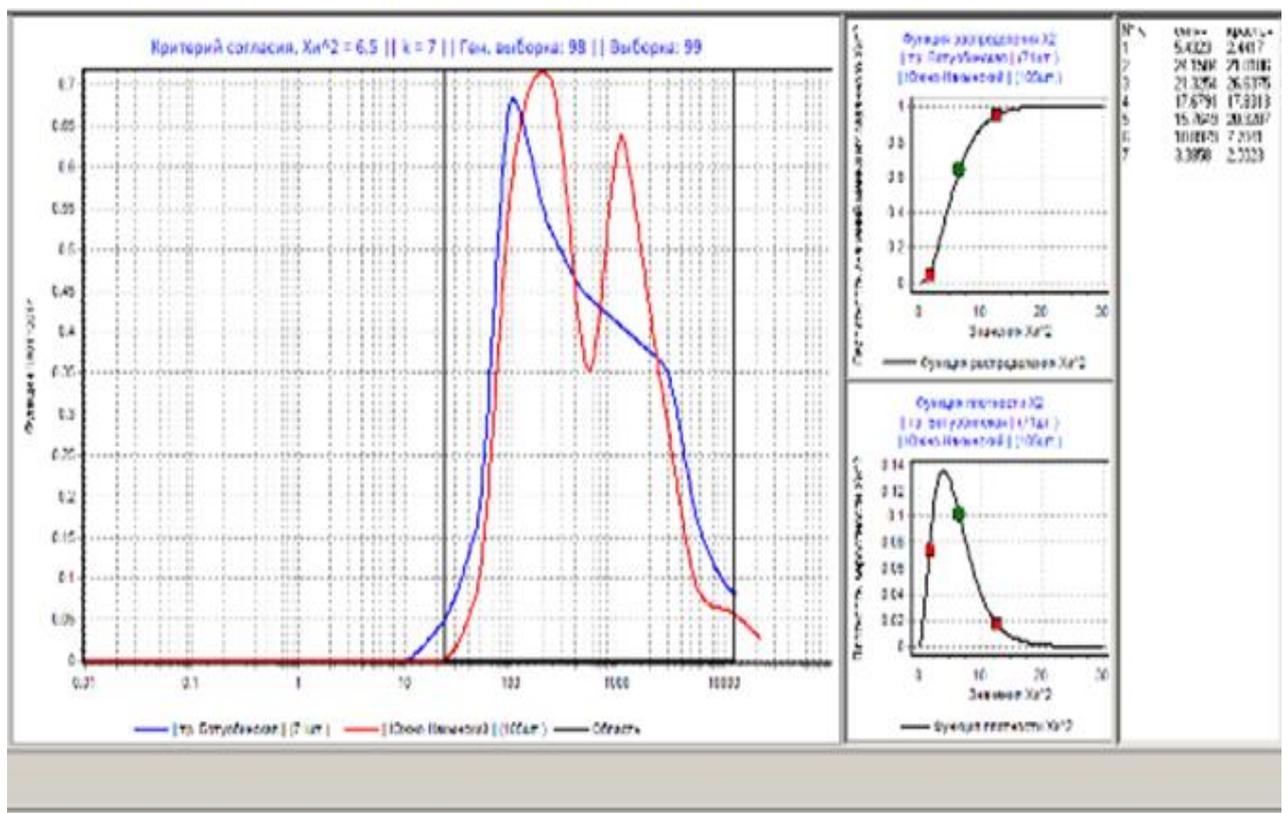


Рис. 3.26. Тр. Ботуобинская (71 шт.) и объект Накын, ГРР Южно-Накынский (105 шт.) $k=7$; $\eta=6,5$; $P(\eta)=0,63$. Гипотеза принимается

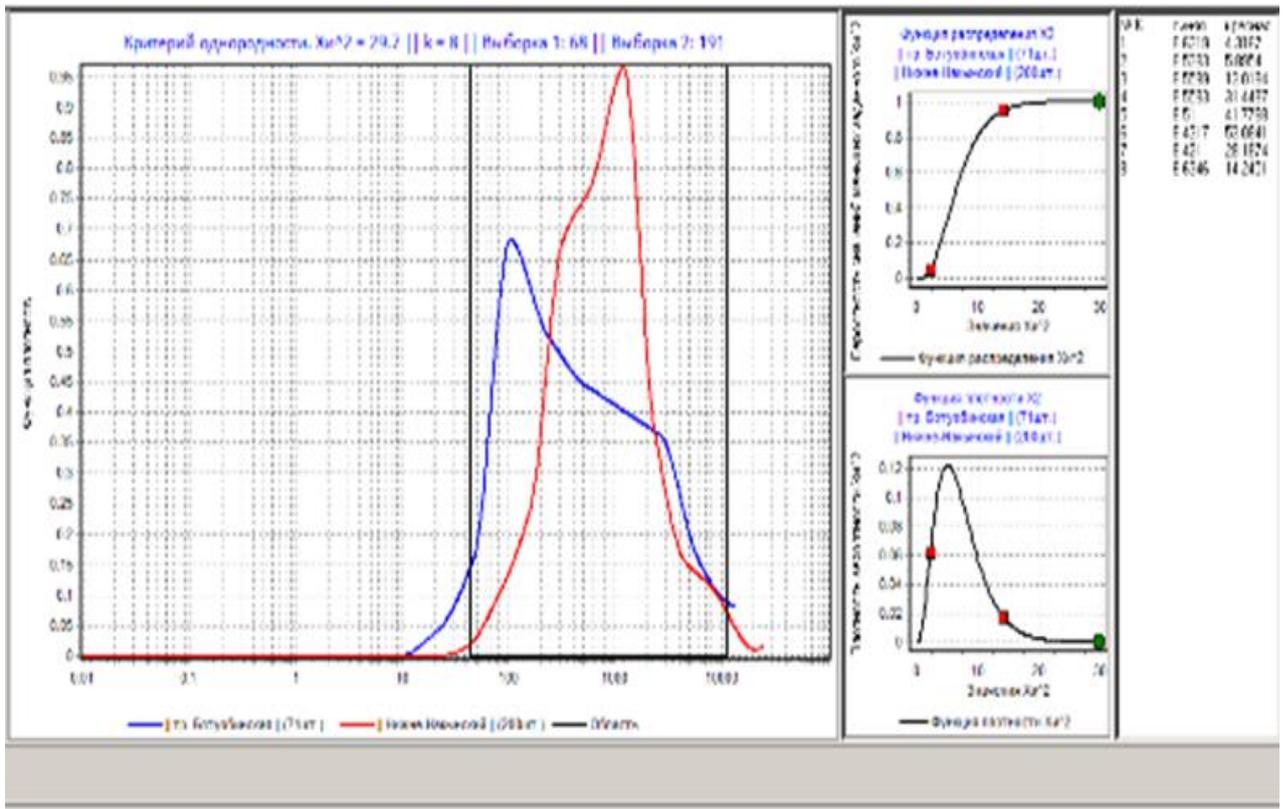


Рис. 3.27. Тр. Ботуобинская (71 шт.) и объект Накын, ГРР Нижне-Накынский (200 шт.), $k=8$; $\eta=29,7$; $P(\eta)=0,9999$. Гипотеза отвергается

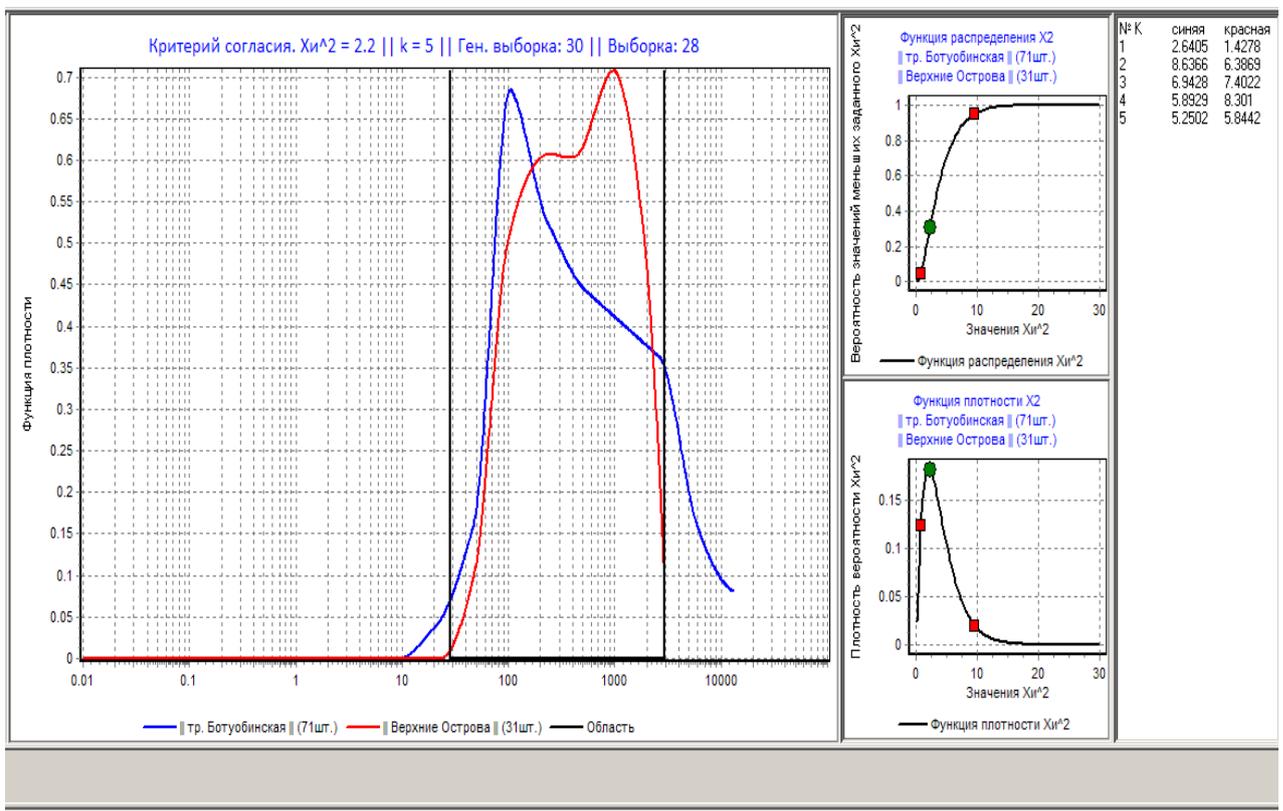


Рис. 3.28. тр. Ботуобинская (71 шт.) и р. Верхние Острова (31 шт.), $k=5$; $\eta=2,2$;
 $P(\eta)=0,27$. Гипотеза принимается

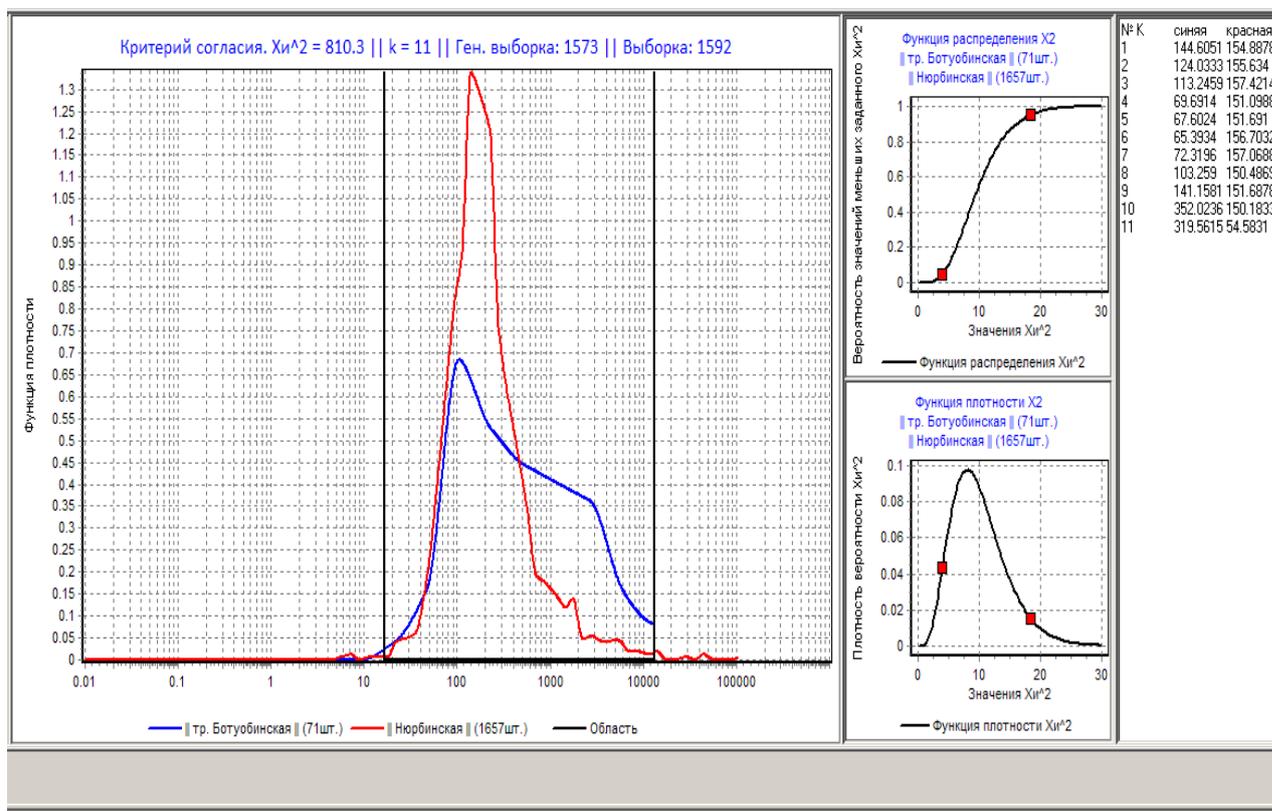


Рис. 3.29. тр. Ботуобинская (71 шт.) и рос. Нюрбинская (1573шт.), $k=11$; $\eta=810,3$;
 $P(\eta)>0,999999$. Гипотеза отвергается

Функции плотности по $\lg Kt$ для всех коренных и россыпных объектов Средне-Мархинского района, которые внесены в настоящий момент в базу данных и имеют представительность выборки более 20, приведены на нижеследующем графике (Рис. 3.30). Проведен попарный статистический анализ всех коренных объектов со всеми россыпными объектами района.

Результаты статистического сравнения этих функций плотности у коренных и россыпных источников на основе критерия согласия Пирсона представлены в виде Таблица 3.3. В верхней строке таблицы представлены коренные объекты, в столбце слева – россыпные. В скобках указаны представительности выборок. В столбцах под коренными источниками приведены численные значения результатов статистического анализа: число интервалов разбиения области сравнения (k); вычисленное значение критической статистики (η); значение вероятности на

функции распределения χ^2 для $k-1$ степеней свободы, соответствующее вычисленному значению η .

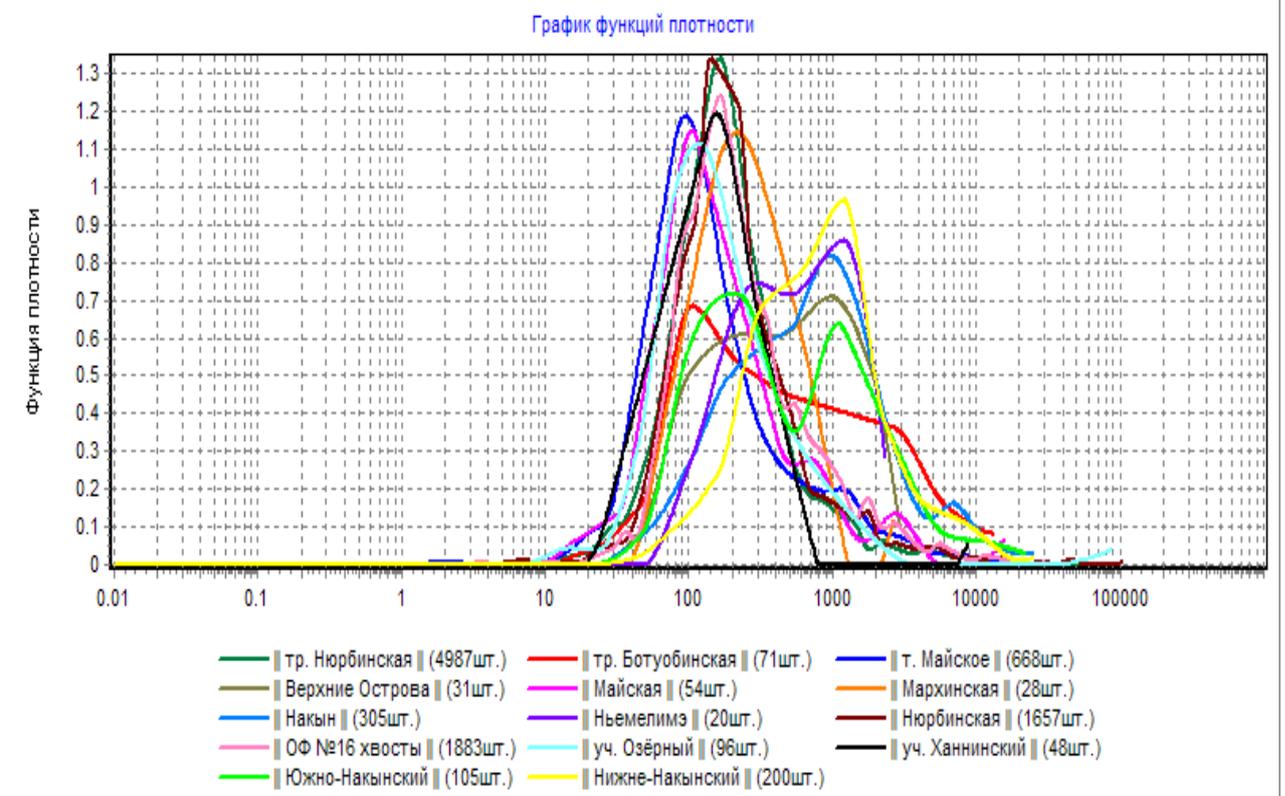
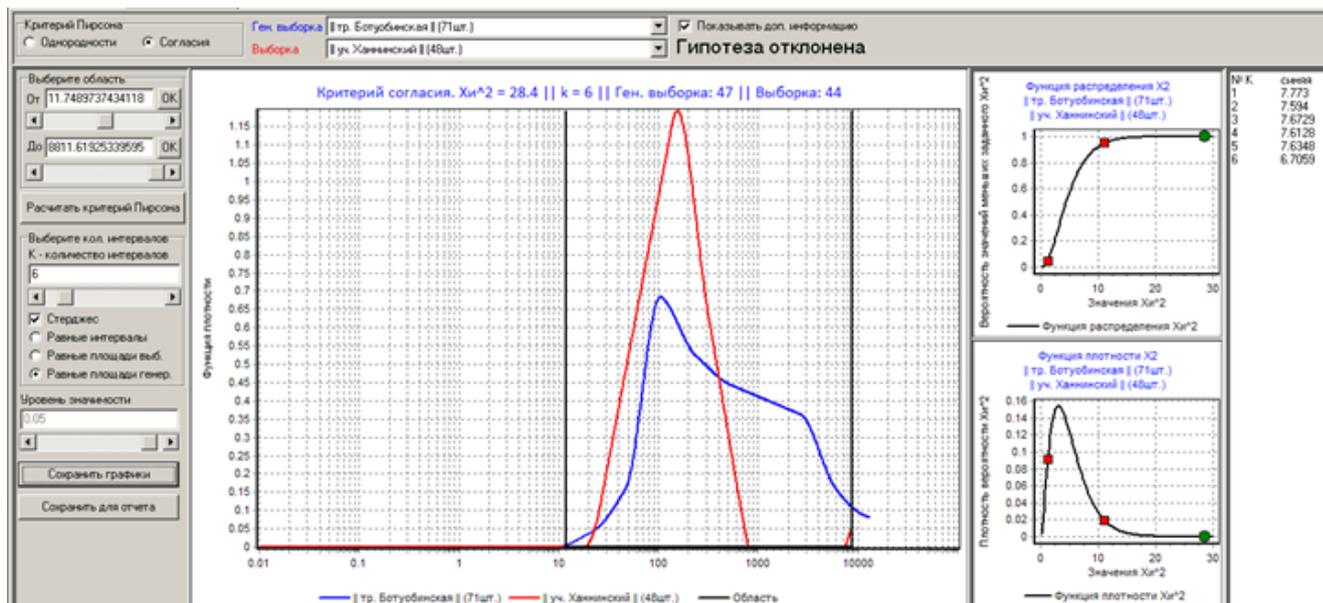


Рис. 3.30. Функции плотности по $\lg Kt$ для всех объектов Средне-Мархинского района, занесенных в базу НИГП по ИК измерениям

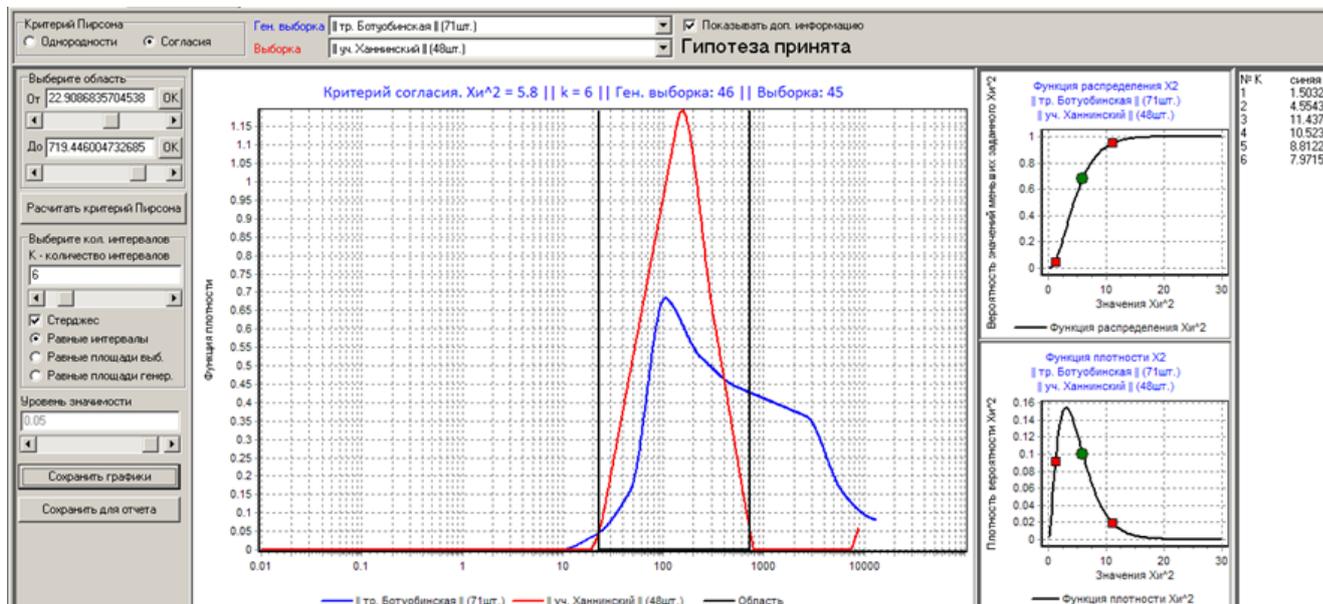
Таблица 3.3. Результаты сравнения функций плотности у коренных и россыпных объектов Средне-Мархинского района по критерию согласия Пирсона

Средне-Мархинский р-н.		тр. Ботуобинская (71)			тр. Нюрбинская (4987)			тело Майское (668)		
		k	η	$P(\eta)$	k	η	$P(\eta)$	k	η	$P(\eta)$
тр. Нюрбинская	1657	11	810,3	1	30	33,7	0,75	11	575	1
р. Накын (ГРР Южно-Накынский)	105	7	6,5	0,63	7	152,3	1	7	96,3	1
р. Накын (ГРР Нижне-Накынский)	200	8	29,7	1	8	675,6	1	8	458	1
Верхние Острова	31	5	2,2	0,27	5	47,1	1	5	32,5	1
т. Майская	54	6	18,4	0,998	6	5,8	0,67	6	1,7	0,12
т. Мархинская	28	5	3,8	0,42	5	4,3	0,63	5	16,1	0,997
уч. Ньемелимэ	20	5	4,1	0,61	5	42,3	1	5	24,8	1
уч. Озерный	96	7	23,8	1	7	5,9	0,57	7	7,5	0,72
уч. Ханнинский	48	6; 28,4(5,8); 1(0,67)			6	3,5	0,38	6	4,6	0,53

Таким образом, единственным объектом, не ассоциированным ни с одним из трех рассмотренных коренных тел, является объект Накын (ГРР Нижне-Накынский). Результат сравнения тр. Ботубобинская с уч. Ханнинский отражает применение двух, приведенных ниже, вариантов выбора диапазона сравнения – широкого (Рис. 3.31а) и узкого (Рис. 3.31б). В первом случае гипотеза отвергается ($P(\eta)=1$), во втором – принимается ($P(\eta)=0,67$).



а



б

Рис. 3.31. Сравнение по критерию согласия тр. Ботубобинская и объекта уч. Ханнинский. На верхнем фото выбран широкий интервал перекрытия – гипотеза

отклонена (значение критерия 28,4), на нижнем фото выбран узкий интервал перекрытия, гипотеза принимается (значение критерия 5,8)

3.4. Перспективы наличия (обнаружения) крупных алмазов в кимберлитовых трубках Якутии

В прошлом веке малопродуктивные кимберлиты с очень низким содержанием (менее 0.5 карат) алмазов на тонну обработанной руды не представляли достаточный интерес у крупных мировых компаний в плане разработки таких месторождений в силу экономической рентабельности. Переломным моментом во взглядах на перспективность освоения таких месторождений послужило обнаружение в низкопродуктивных телах Karowe (Ботсвана) и Letseng (Лесото) крупных и одновременно дорогостоящих алмазов, где общее содержание алмазов в кимберлитах невысокое (несколько десятков карат на 100 т породы), однако выше содержание крупных камней и камней хорошего качества.

На сегодняшний момент известно большое количество открытых кимберлитовых трубок в Якутской алмазоносной провинции с низкой и убогой алмазоносностью, при этом разработка таких месторождений экономически считается не рентабельной. В тоже время существуют примеры разрабатываемых месторождений, где основной вклад в рентабельность оказывают находки крупных кристаллов. Известно, что крупные камни массой более 50 карат встречаются крайне редко. Такие алмазы традиционно продаются на аукционах, где пользуются большим спросом и, следовательно, имеют исключительно высокую стоимость отдельных уникальных камней. За пятидесятилетнюю историю существования компании «АЛРОСА» (ПАО) (бывшее название ПНО «Якуталмаз») накоплена информация по таким крупным алмазам. Известно, что алмазам – гигантам, вес которых достигает 50 и более карат, принято присваивать собственные имена, тем самым их часто называют «именные алмазы». Изучение крупных алмазов достаточно проблематично, особенно разрушающими методами, вследствие их высокой стоимости и ограниченного доступа к ним. Небольшая серия публикаций

посвящена исследованию крупных алмазов, где предпринята попытка, на основании исследования включений, установить генезис таких алмазов. Важное доказательство того, что крупные алмазы кристаллизовались из окислительно-восстановительной металлической жидкой фазы, установлено на определении включений затвердевшего железо-никель-углерод-серного расплава, сопровождаемый тонким жидким слоем метана-водорода, и иногда мэйджоритовым гранатом (Evan, et al., 2016). Довольно часто, в работах сообщается о сверхглубоком происхождении алмазов-гигантов, доказательством которого могут служить отсутствие включений (Smith et al., 2016). Большинство таких алмазов часто безазотные, так сообщается (D'Haenens-Johansson et al. 2017), что крупные алмазы из кимберлитов Karowe в основном не содержат азота и относятся к типу Па по физической классификации, либо содержат азот в высоко агрегированной форме (тип IaB). В тоже время, ранее установлено, что встречаются литосферные алмазы из перидотитовых и эклогитовых пород, относящиеся к типу Па (Moore, 2014). На представительной коллекции показано (Evan, et al., 2017), что доля алмазов типа Па резко возрастает при рассмотрении только крупных алмазов.

В последние годы на примере изучения включений алмазов из кимберлитов Karowe было показано, что в основном это эклогитовые алмазы (53%), несколько меньше алмазов перидотитового парагенезиса (44%), всего 2 % алмазов с признаками сублитосферного происхождения. Индивидуальным отличием месторождения Karowe можно считать наличие алмазов с включениями эклогитового мэйджоритового граната (Motsamai et al., 2018).

Поиск крупных алмазов весьма сложная задача, как с точки зрения поисковой геологии, так и для научных задач по его генезису. Для того чтобы оценить кимберлитовое тело на перспективность обнаружения алмазов-гигантов требуется колоссальное вложение средств на эксплоразведочные работы, такие алмазы достаточно редкие и спрогнозировать наличие их в конкретных пробах, с учетом большой неопределенности, достаточно сложная задача.

В месторождениях Якутской алмазоносной провинции по состоянию на конец 2018 года было добыто 610 алмазов с массой выше 50 карат. Среди лидеров

по количеству таких алмазов, можно выделить следующие месторождения: трубка Юбилейная - 220, Удачная - 122, Мир - 103, Интернациональная - 28, Нюрбинская - 31, Сытыканская - 20, Айхал – 17 кристаллов.

По данным отдела эксплуатационной геологии АК «АЛРОСА» (ПАО) количество обработанной руды коренных месторождений за период с 2001 по 2018 г. составляет (тыс. тонн): Юбилейная – 85 800, Удачная – 42 096, Зарница – 21 474, Нюрбинская – 13 754, Комсомольская – 9 223, Интернациональная – 5 511 и Мир – 4 658. Нами произведено нормирование количества крупных кристаллов для вышеуказанных тел с учетом обработанной руды за период с 2001 по 2018 г. (Рис. 3.32). Полученные значения хорошо коррелируют с алмазоносностью месторождений (Рис. 3.32), в тоже время необходимо отметить, что для трубок Юбилейная и Комсомольская можно наблюдать повышенное количество крупных алмазов на миллион тонн руды в сравнении с их относительно низкой алмазоносностью.

С целью выяснения особенностей алмазов, которые могут коррелироваться с повышенными содержаниями крупных алмазов в кимберлитах отдельных трубок, нами изучены и проанализированы некоторые характеристики физических свойств кристаллов алмаза из геологических коллекций кимберлитовых трубок Зарница, Нюрбинская, Мир, Удачная, Юбилейная, Комсомольская и Интернациональная.

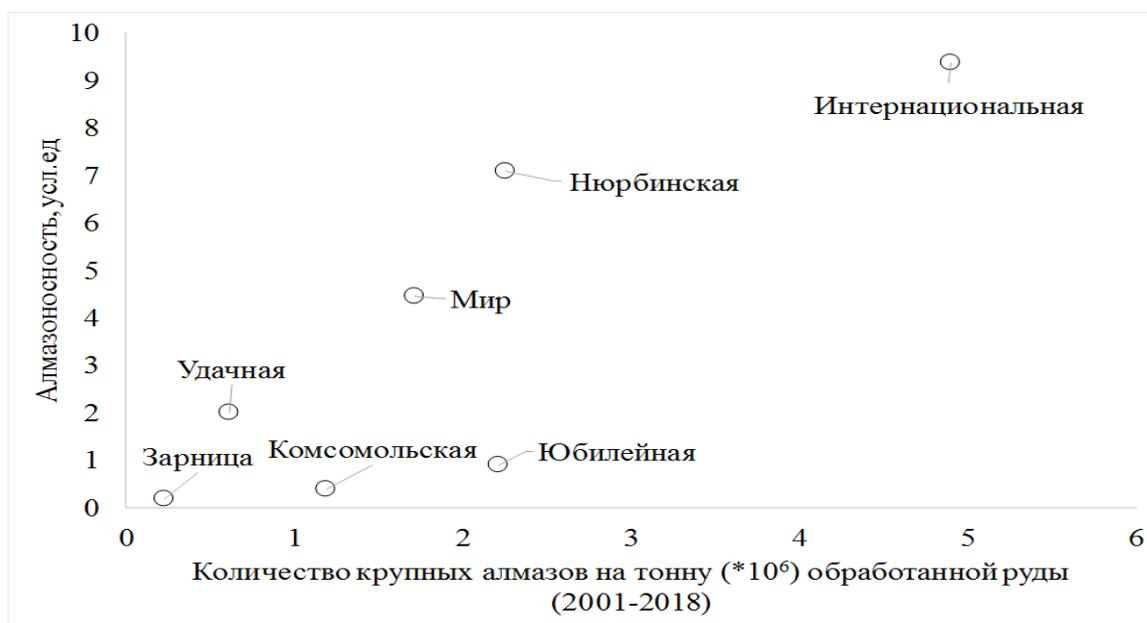


Рис. 3.32. Алмазность и количество крупных алмазов на миллион тонн обработанной руды (2001-2018) для кимберлитов трубок Нюрбинская, Интернациональная, Мир, Удачная Юбилейная, Зарница и Комсомольская.

Для изученных алмазов из кимберлитов Нюрбинская, Интернациональная, Мир, Удачная Юбилейная, Зарница и Комсомольская дефектно-примесный состав алмаза различен. Для кимберлитов ураганно и высокоалмазоносных трубок типично наличие высокоазотных кристаллов (от 400 до 1400 at.ppm), причем для тр. Интернациональная таковых более 70% (Рис. 3.32). Полученные результаты представлены на широко известной диаграмме В.Тэйлора (Рис. 3.33, а), из которой очевидно, что алмазы высокопродуктивных кимберлитов образуют популяцию алмазов с агрегацией примеси азота в основном от 15 до 40%, можно предположить, что алмазы таких трубок формировались в основном при температуре около 1100 С и представляют собой одну генерацию алмазов в процессе алмазообразования.

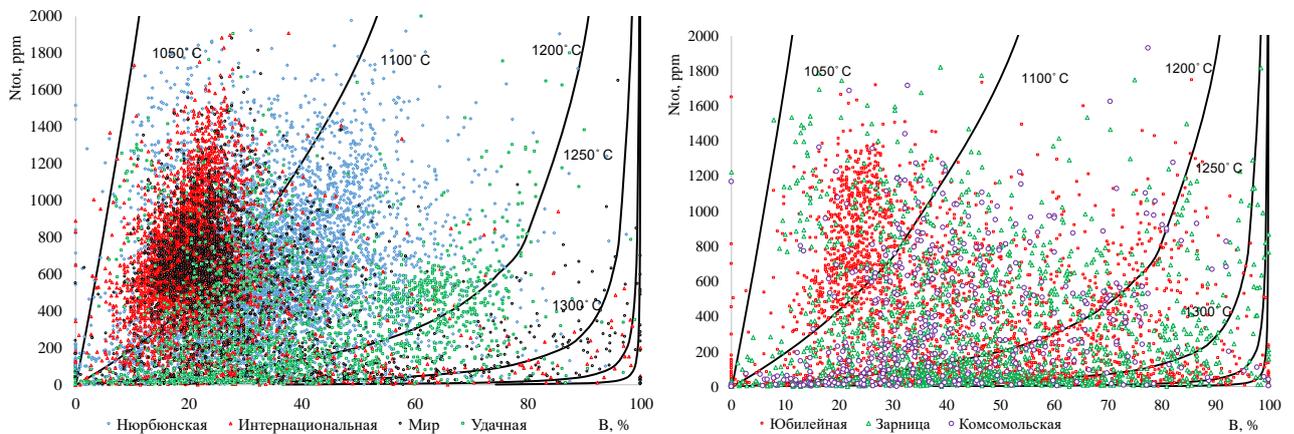


Рис. 3.33. Распределение значений концентрации суммарного азота (N_{tot}) и степени агрегации азота (%V) в алмазах из трубок: Нюрбинская, Интернациональная, Мир и Удачная (а); Юбилейная, Зарница, Комсомольская (б). Значения нанесены на диаграмму Тейлора (Расчетный возраст алмаза – 3 млрд. лет) (Taylor, 1990).

В свою очередь, для алмазов из трубок Юбилейная, Зарница и Комсомольская характерно широкая вариация распределения азота и его агрегации

(Рис. 3.33, б), что может указывать на существование как минимум двух генераций в процессе алмазообразования этих месторождений.

Крупные алмазы, как уже отмечалось выше, чаще всего являются безазотными (низкоазотными), при этом довольно часто низкопродуктивные тела обнаруживают среди геологических коллекций алмазов повышенное содержания безазотных алмазов. Так с увеличением содержания крупных алмазов в месторождении можно наблюдать снижение процентного содержания низкоазотных алмазов в месторождении (Рис. 3.34), в тоже время необходимо отметить исключения для алмазов из трубок Юбилейная и Комсомольская, для которых характерно повышенное содержания низкоазотных алмазов и количество обнаруженных крупных алмазов.

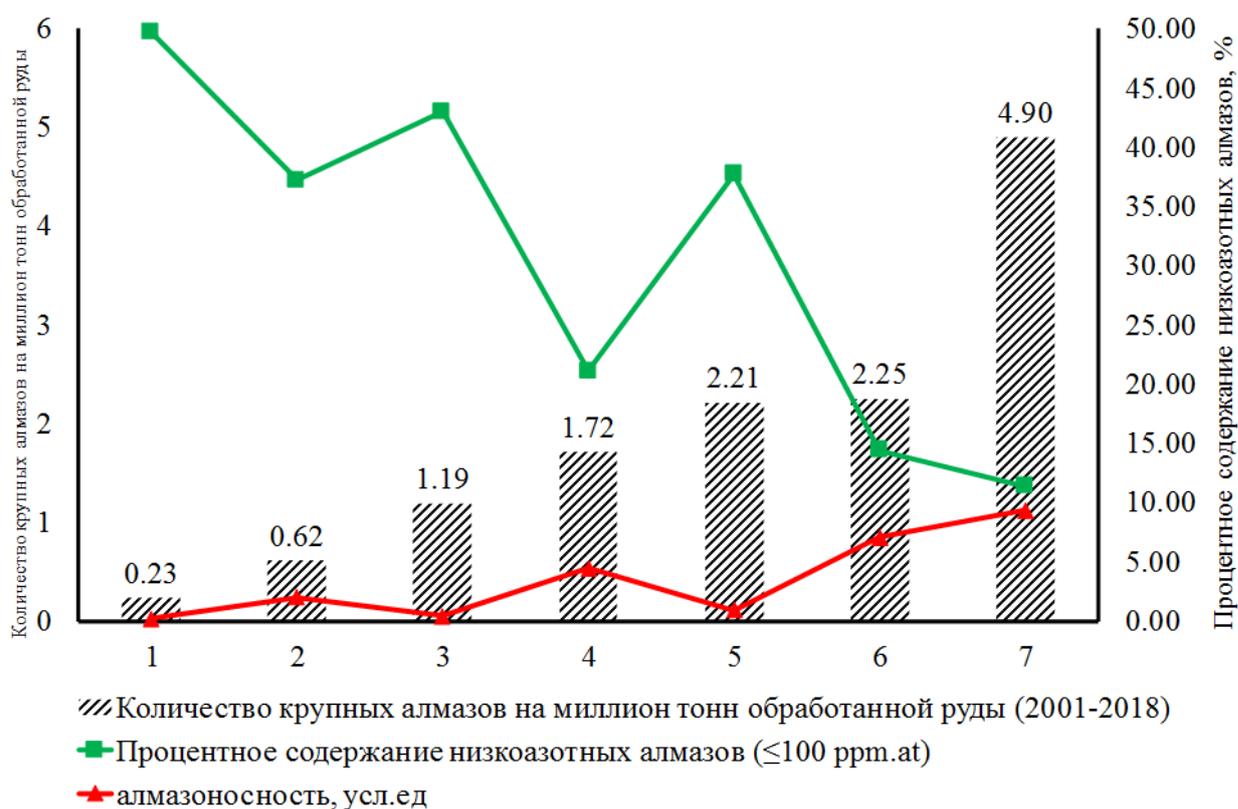


Рис. 3.34. Соотношение содержания крупных алмазов на миллион тонн обработанной руды и процентного содержания низкоазотных алмазов в трубках ЯАП: 1 – Зарница, 2 – Удачная, 3 – Комсомольская, 4 – Мир, 5 – Юбилейная, 6 – Нюрбинская, 7 – Интернациональная.

Таким образом, условия формирования крупных алмазов для высокопродуктивных и низкопродуктивных тел различные. Для первых очевидно наличие единой генерации алмазов различных классов крупности, в свою очередь для низкоалмазных месторождений отмечается наличие как минимум двух этапов алмазообразования, с различными условиями.

Глава 4 . Минералого-геохимические особенности включений в алмазах

4.1. Минеральные включения в алмазах кимберлитовых трубок Алакит-Мархинского и Накынского кимберлитовых полей

Включения в основном представлены: графитом, оливином, хромитом, пиропом, гранатом, хромдиопсидом, омфацитом, рутилом, сульфидом, коэситом и собственно самим алмазом (Рис. 4.1). Наиболее распространены в алмазах Якутии включения оливинов, гранатов и графитов. Характерные спектры идентифицированных включений различных минералов приведены (Рис. 2.5).

В кимберлитовых телах Накынского и Алакит-Мрахинского кимберлитового поля, обнаружены сингенетические включения перидотитовой (оливин, хромит, пироп малиновый, энстатит и хромдипсид) и эклогитовой (гранат оранжевый, омфацит, коэсит) ассоциаций. Среди эпигенетических включений в алмазах наиболее распространенным является графит.



(a)



(б)



(B)



(Г)



(Д)



(e)



(Ж)



(з)



(и)

Рис. 4.1. Фото включений в алмазах из кимберлитов Алакит-Мархинского поля:

а- включение граната, б- включение оливина и сульфида, в- включение хромита, г- включение омфациита, д- включение хромита и оливина, е- включение оливина, ж-включение пирропа, з- включение алмаза, и-включение энстатита

Статистическая оценка распространенности твердых включений и их ассоциаций определена, главным образом, при визуальном исследовании включений, подтвержденным в большинстве случаев Рамановской спектроскопией. По распределению алмазов с твердыми включениями установлено, что их общее содержание с учетом всего набора различных включений обычно составляет более 50% от общего количества кристаллов. Основную массу составляют эпигенетические включения графита. Ниже нами приведено содержание включений в алмазах различных трубок без учета

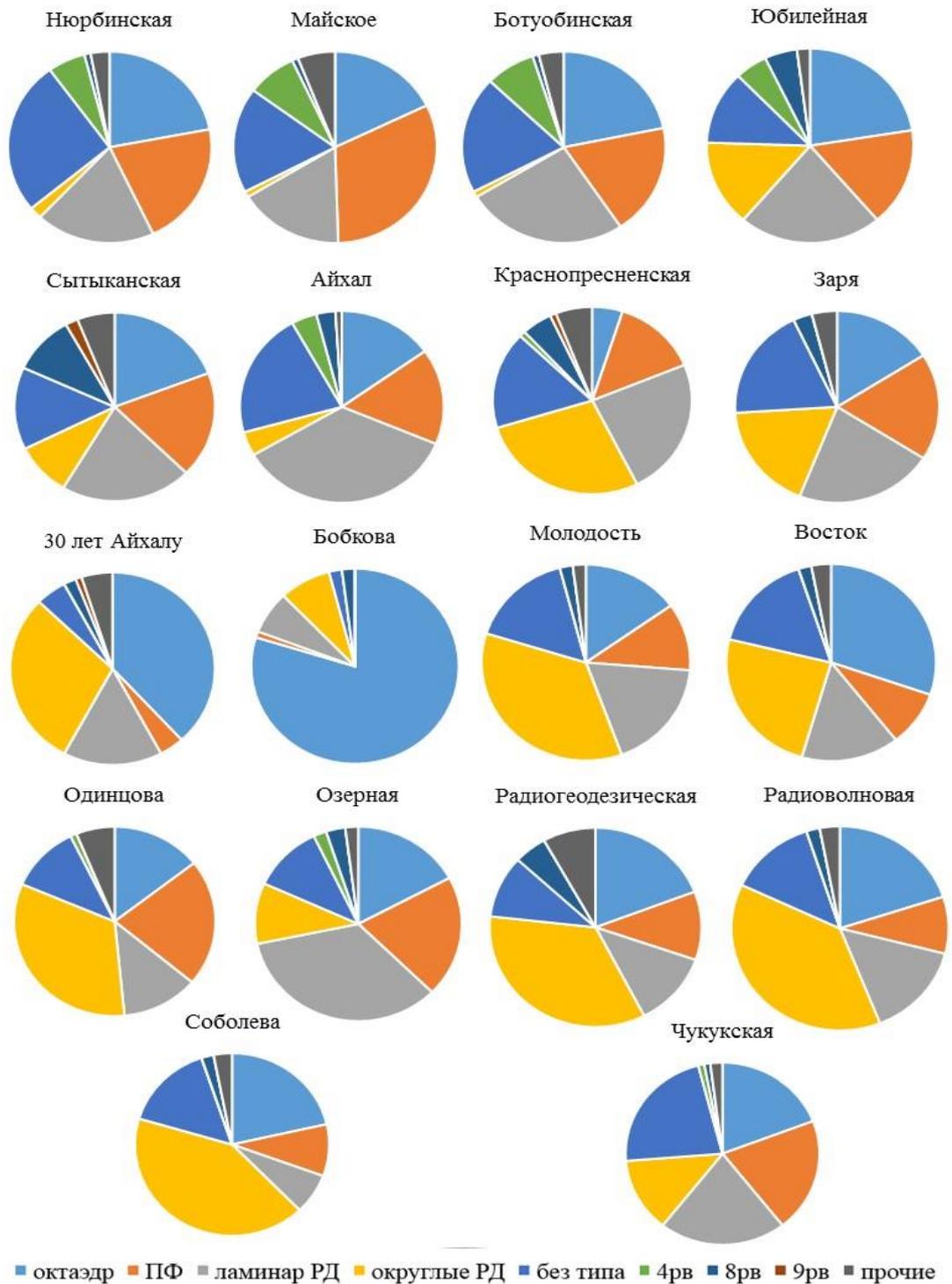


Рис. 4.2. Разновидности и габитус алмазов (%) в кимберлитовых телах Накынского и Алакит-Мархинского полей.

кристаллов с включениями графита и сульфидов, которые не могут быть соотнесены с определенными парагенетическими ассоциациями. На долю сингенетических включений в сумме приходится не более 3% (Рис. 4.3). Отмечено, что наибольшая частота встречаемости включений характерна для алмазов из

трубок Алакит-Мархинского кимберлитового поля, в частности для трубок Чукукская и Озерная - более 2%. Относительно высокое содержание минеральных включений (более 1%) встречено в трубках Юбилейная (1,21%), Щукина (1,82%), Февральская (1,51%), Молодость (1,43%), Краснопресненская (1,51%), Комсомольская (1,95%), Заря (1,64), Восток (1,36%). Заметно более низкая встречаемость твердых включений установлена для алмазов из кимберлитов Накынского поля (менее 0,5%).

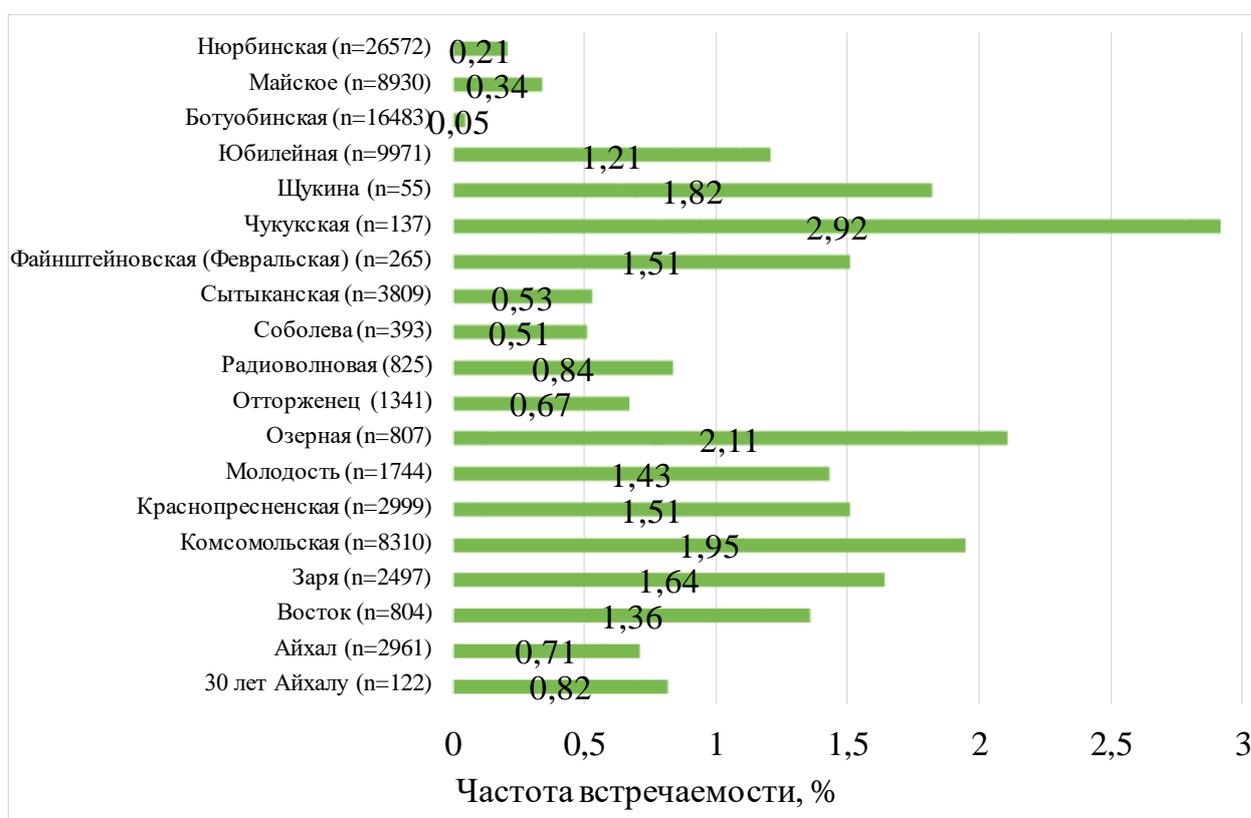


Рис. 4.3. Частота встречаемости сингенетических включений в алмазах из кимберлитовых трубок Накынского и Алакит-Мархинского полей

Среди сингенетических включений наиболее распространенными являются включения оливина и хромшпинелида, причем первые несколько преобладают. Остальные включения встречаются заметно реже (Рис. 4.4 - Рис. 4.5). Среди рассматриваемых трубок Алакит-Мархинского и Накынского полей можно выделить тела с содержанием алмазов с включениями оливинов более и менее 0,8%. Так для трубок 30 лет Айхалу, Заря, Краснопресненская, Озерная, Чукукская,

Восток, Комсомольская, Молодость, Файнштейновская, Щукина частота встречаемости включений оливинов более 0,8% (Рис. 4.4), а для трубок Айхал, Радиоволновая, Сытыканская, Ботуобинская, Отторженец, Соболева, Юбилейная, Майское, Нюрбинская таковых менее 0,8% (Рис. 4.5). Наибольшая частота встречаемости включений оливина установлена в трубках Щукина (1,82%), Файнштейновская (1,51%) и Чукукская (1,46%). При этом наименьшее отмечается в трубках Сытыканская (0,16%), Нюрбинская (0,13%) и Ботуобинская (0,04%). Доминирующая позиция включений хромита в алмазах определена в трубках Комсомольская (0,63%) и Радиоволновая (0,48%), в тоже время для остальных рассматриваемых трубок данный показатель менее 0,3 %, а для большинства около 0%.

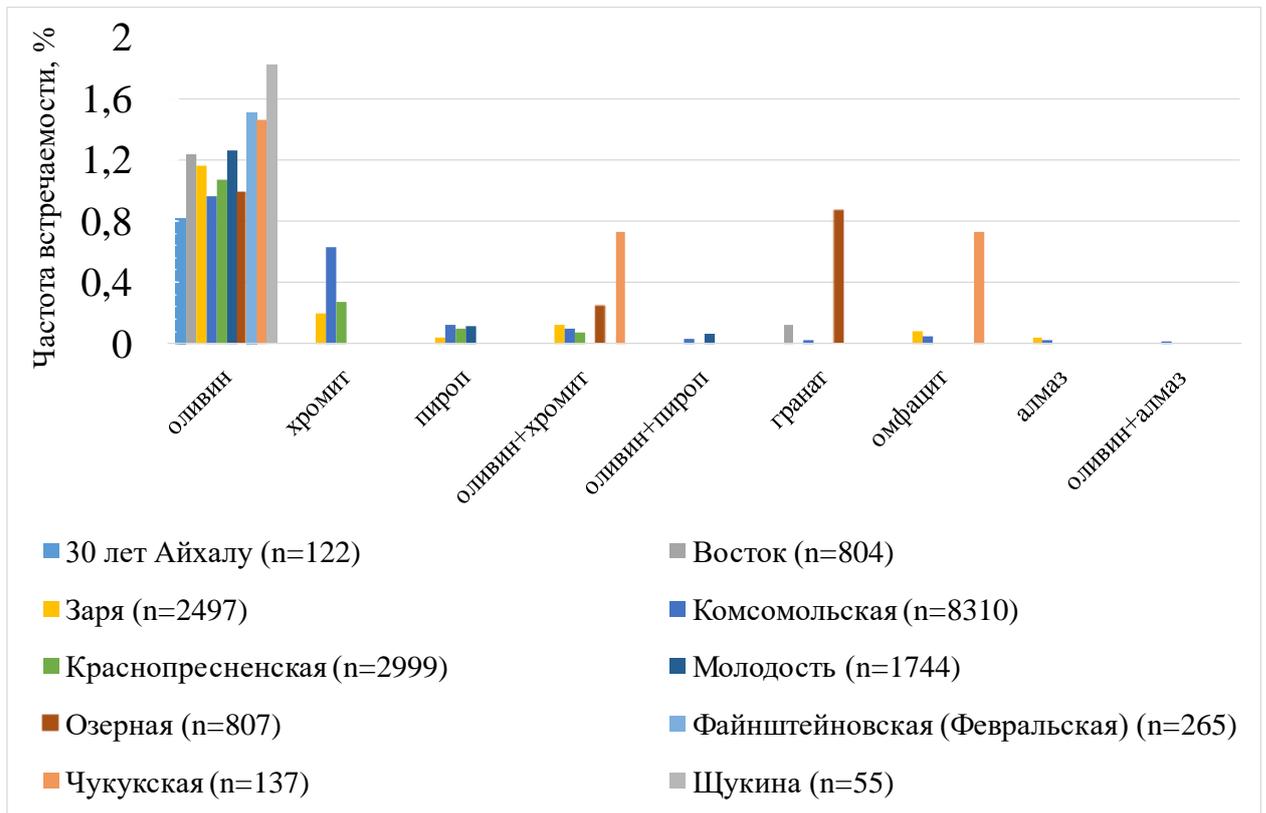


Рис. 4.4. Частота встречаемости сингенетических включений в алмазах из кимберлитовых трубок Алакит-Мархинского поля (частота встречаемости оливина более 0,8%)

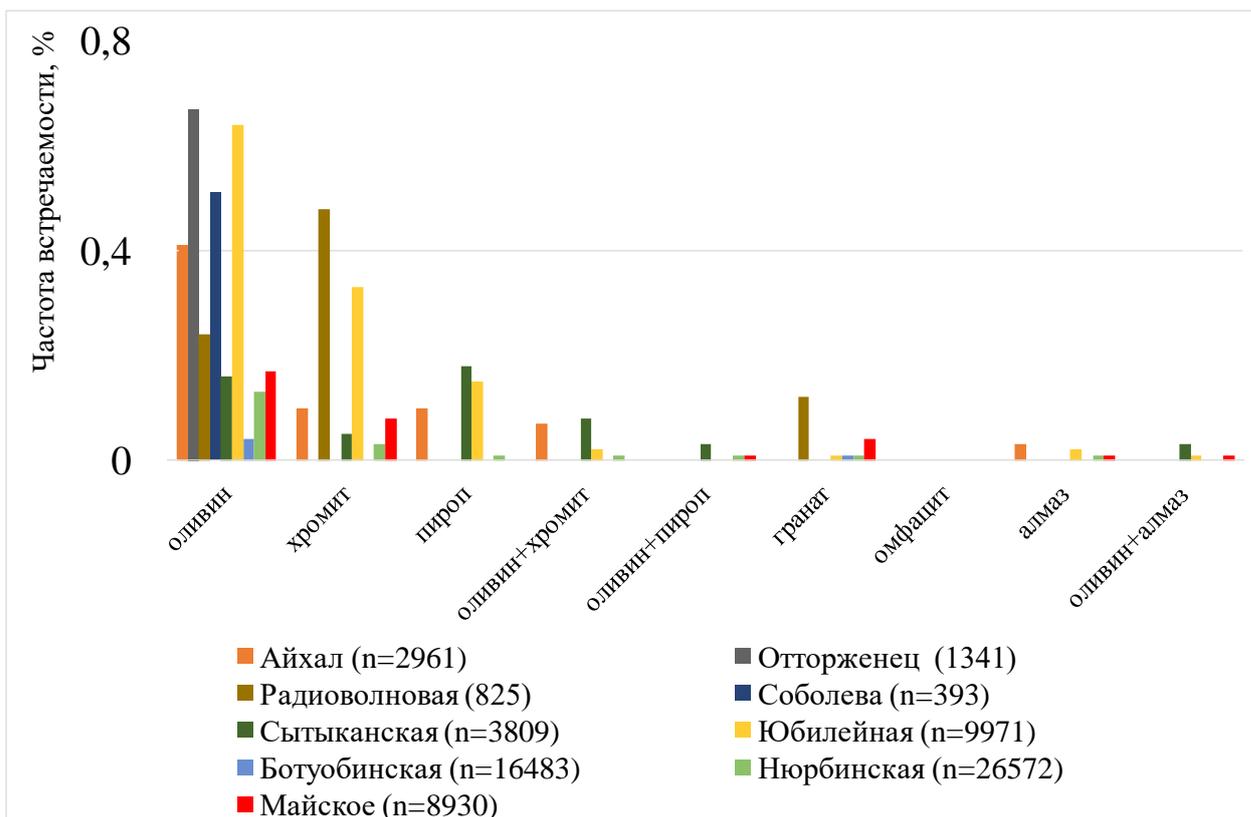


Рис. 4.5. Частота встречаемости сингенетических включений в алмазах из кимберлитовых трубок Накынского и Алакит-Мархинского полей (частота встречаемости оливина менее 0,8%). В скобках указано количество изученных алмазов.

Подсчет содержания твердых включений в алмазах позволяет определить долю кристаллов с ультраосновной и эклогитовой ассоциацией включений (Рис. 4.6.) Преобладающим типом включений в алмазах кимберлитовых пород трубок Накынского и Алакит-Мархинского полей являются включения ультраосновной ассоциации (Р-тип), а на долю включений эклогитовой ассоциации (Е-тип) приходится 50 % от общего количества кристаллов с сингенетическими включениями (Рис. 4.6). На фоне преобладания алмазов перидотитового генезиса для большинства рассматриваемых кимберлитовых тел, можно выделить трубки Озерная (Е-тип-41%), Чукукская (Е-тип 25%), Ботуобинская (Е-тип-20%), Радиоволновая (Е-тип-14%) и тело Майское (Е-тип-18%) с относительно повышенной долей алмазов с включениями эклогитовой ассоциации (Рис. 4.6), что,

вероятно, свидетельствует о своеобразии термодинамических и геохимических условий образования этих алмазов.

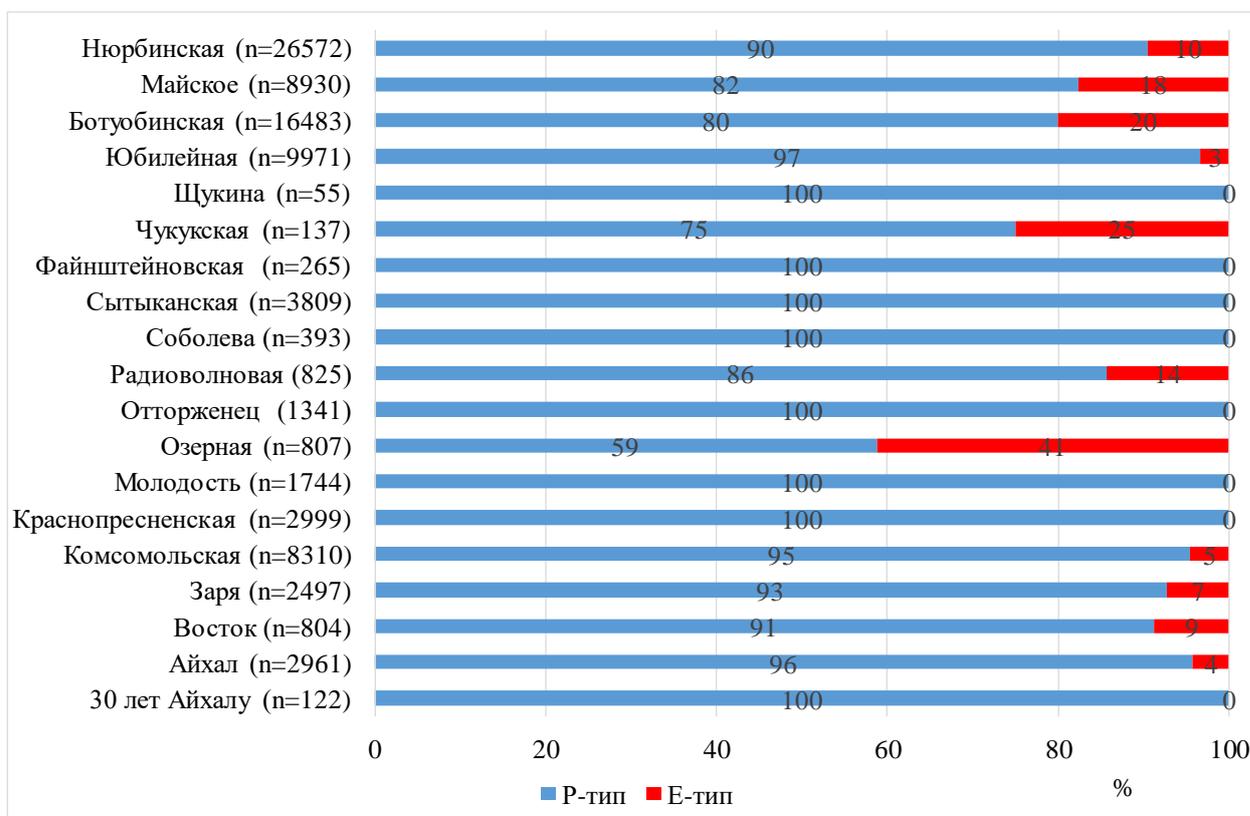


Рис. 4.6. Доля кристаллов ультраосновной (Р-тип) и эклогитовой (Е-тип) ассоциации включений в алмазах из кимберлитовых тел Накынского и Алакит-Мархинского полей.

В результате проведенной работы по исследованию алмазов Накынского и Алакит-Мархинского кимберлитовых полей установлено:

-низкая частота встречаемости твердых включений для алмазов из кимберлитов Накынского поля (менее 0,5%),

-в алмазах из кимберлитов Алакит-Мархинского поля относительно чаще встречаются включения оливина,

-высокая доля алмазов с включениями ультраосновной ассоциации для трубок Алакит-Мархинского поля,

-алмазы трубок Нюрбинская и Ботубинская резко отличаются по содержанию азота и его агрегации от таковых из трубок Алакит-Мархинского поля.

Для них характерны средние содержания примеси азота (400-800 at.ppm) и относительно низкая агрегация азота (20-30%)

Таким образом, алмазы кимберлитовых трубок Накынского поля отличаются от кристаллов кимберлитовых трубок Алакит-Мархинского поля пониженным содержанием твердых включений, а также низкой частотой встречаемости оливина, повышенной долей алмазов с включениями эклогитовой ассоциации и более высоким процентным содержанием алмазов со средней концентрацией примеси азота.

4.2. Геобарометр по данным изучения включений коэсита в алмазах

Важно заметить, что в алмазах вокруг включений не были найдены трещины и другие следы пластических деформаций, что может говорить о сохранении напряжения внутри алмаза. Для исследования замороженного давления в алмазе были использованы спектры КР алмаза и коэситового включения в нем.

Изучение включений коэсита в алмазах проводились при комнатной температуре на дисперсионном КР-спектрометре InVia Reflex, фирмы RENISHAW. Длина волны возбуждающего излучения 532 нм, дифракционная решетка 3000 лин/мм, CCD приемник с полудюймовой матрицей, размер пикселя 22 мкм. На Рис. 4.7 приведен спектр КР включения коэсита в алмазе из кимберлитовой трубки Заполярная с характеристиками положения Рамановского пика. Рамановский спектрометр имел разрешение 1–2 см⁻¹. Точность волнового числа составляла не менее 0.5 см⁻¹ и калибровалась с помощью монокристаллического кремниевого стандарта. Спектры регистрировали с использованием объектива N PLAN с увеличением ×50 (Leica, Германия). Идентификация и анализ спектров КР осуществлялось с использованием спектроскопической библиотеки RENISHAW.

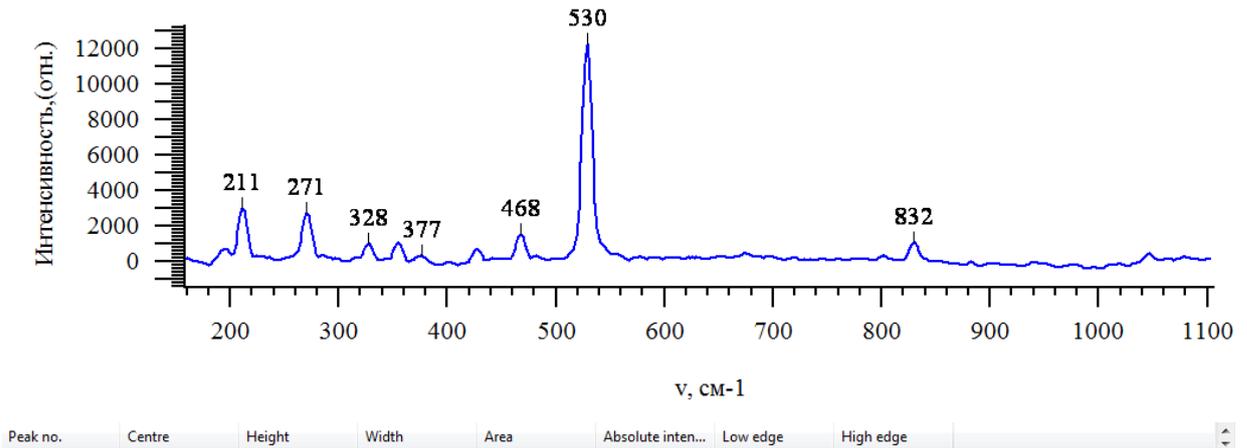


Рис. 4.7. Спектр включения коэсита в алмазе из россыпи Большая Куонамка

Алмазы в нашем исследовании не полировались, и включения были изучены *in situ* без изменения состояния кристалла, с максимальной защитой ископаемого давления.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света широко используется для идентификации включений и дает информацию о природе включений и минеральной фазе [Israeli et al., 1999]. Типичные минеральные спутники алмаза такие как, как оливин и гранат. демонстрируют сдвиги в спектрах КР, указывая на их сжатое состояние [Yasuzuka et al., 2009]. Подчеркнем, что некоторые первые КР-исследования твердых включений были проведены на паре алмаз-коэсит, однако не было сообщено о заключенном во включении давлении [Boyer et al., 1985].

Первое систематическое исследование спектров КР включений коэсита в алмазе провели Н.В. Соболев и соавторы [Sobolev et al., 2000]. Они продемонстрировали закономерное увеличение сдвига пиков изученных спектров коэсита и соответствующее ему остаточное давление в алмазах из Венесуэлы (3.62 (± 0.18) ГПа), позволяющее оценить давление в момент формирования алмаза 5.5 (± 0.5) ГПа.

Рамановские геобарометры и геотермометры на основе включений в минералах могут быть использованы для расчета условий роста минералов [Kohn et al., 2014]. Поскольку модули объемной упругости и коэффициенты теплового расширения различаются в алмазе и включении, то в природных условиях после сбрасывания давления и температуры алмаз и включения в нем оказываются

напряженными. В первом приближении алмаз можно считать почти несжимаемым и сохраняющим начальный объем включения, близкий к таковому в момент рождения, тогда как вещество включения сильно сжимаемо и стремится расшириться после снятия давления. В результате при измерении спектра КР включения в алмазе при нормальных условиях оказывается, что частоты полос КР сдвинуты, что соответствует наличию во включении замороженного остаточного давления, по которому можно рассчитать P-T- условия роста алмаза. В частности, в работе [Israeli et al., 1999] для этой цели использованы напряженные включения оливина в алмазе из трубки Удачная. С использованием фазовых диаграмм [Israeli et al., 1999], по сдвигу самой интенсивной полосы КР при 856 см^{-1} было рассчитано остаточное давление в нескольких включениях оливина, составившее от 0.13 до 0.65 ГПа и давление при росте алмаза 4.4-5.2 ГПа при 1200 С.

Наиболее интенсивная КР-полоса коэсита при 521 см^{-1} (Рис. 4.7) имеет значительную скорость сдвига $2.9 (\pm 0.1) \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$. Эта полоса используется для измерения остаточного давления [Hemley, 1987].

КР-спектры, полученные от 5 коэситовых включений в алмазах из кимберлитовых трубок Заполярная, Майская, Комсомольская-Магнитная, россыпей Куойка и Большая Куонамка, дали некоторый сдвиг полосы на 521 см^{-1} на величины $\Delta\nu=7,9; 6,1; 5,3; 7,8; 9 \text{ см}^{-1}$ соответственно. С учетом компрессионной разности между алмазом и коэситом, можно говорить о достаточно высоком остаточном давлении, в частности для россыпных кристаллов из р. Куойка и р. Большая Куонамка ($2,7\pm 0,07; 3,1\pm 0,1 \text{ ГПа}$ соответственно). Среди алмазов из коренных месторождений установлено, что для октаэдрического кристалла трубки Заполярная характерно наибольшее остаточное давление ($2,7\pm 0,07 \text{ ГПа}$). Для кристалла переходной формы из трубки Майская отмечено промежуточное значение данного параметра ($2,1\pm 0,07 \text{ ГПа}$). При этом минимальный сдвиг в спектре КР был определен для коэсита в алмазе из трубки Комсомольская-Магнитная, расчетное значение замороженного давления для которого составило $1,8\pm 0,03 \text{ ГПа}$. Таким образом, установлено, что кристаллизация октаэдрических и алмазов ромбододекаэдрического габитуса коренных месторождений изученных

алмазов происходила в различных Р-Т условиях. Для алмазов из россыпных месторождений отмечено несколько большее остаточное давление, в сравнении с изученными из коренных тел. Следует отметить, что кристалл переходной от октаэдра к ромбододекаэдру формы из россыпи Большая Куонамка имеет на порядок выше остаточное давление в сравнении с кристаллом ромбододекаэдрического габитуса из россыпи Куойка.

Некоторые из включений в алмазах образуются при экстремально высоких давлениях, ближе к основанию верхней мантии. Хотя они образуются как одиночные кристаллы, они стали нестабильными во время их подъема в мантии и должны декомпозироваться, проходя в несколько этапов. На Рис. 4.8 представлена Рамановская карта коэсита в алмазе. Полученное изображение, —демонстрирует наличие остаточного давления в центре, с последующим его уменьшением на границе алмаз-коэсит.

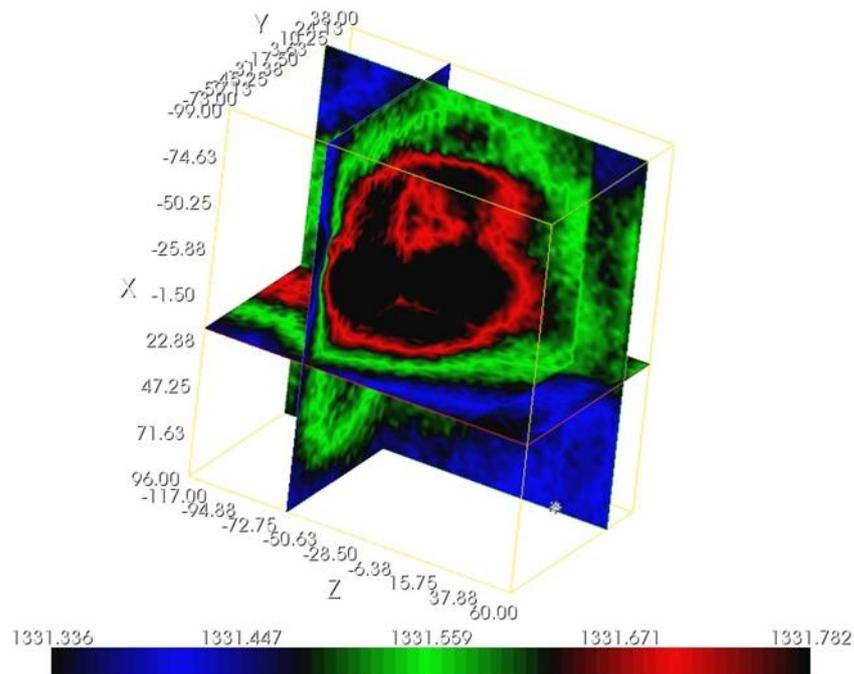


Рис. 4.8. Рамановское картирование включения коэсита в алмазе из трубки Майская

Алмаз и его включения содержат большую информацию о петрогенезисе и геохимии глубин Земли [Cartigny et al., 1998]. Хотя коэсит- и алмаз-содержащая

порода явно имеют высокобарическое происхождение, собственно коэсит покрывает широкое P-T поле стабильности [Sobolev et al., 1990], что предполагает его использование в качестве достаточно точного геобарометра, несмотря на то, что он дает только нижнюю границу давления алмазообразования. Во многих случаях предполагаются гораздо более высокие давления образования алмаза, что основано на данных минеральных равновесий [Литвин, 2007]. Однако они зависят от экспериментальных калибровок, осуществленных на простых системах, отличающихся от природных сложных композитов, тогда как пары включений в алмазе обеспечивают возможность непосредственного определения P-T параметров образования кристалла.

Обладая очень высокими объемным и сдвиговым модулями упругости, алмаз может сохранить сжатые минеральные включения при эффективном давлении до нескольких гигапаскаль без пластических деформаций.

Сохранение остаточного давления зависит от разности сжимаемости и теплового расширения алмаза-хозяина, и включения. Многие минералы, в частности оливин и хромит, найденные как включения в алмазах, демонстрируют термоэластичность, которая показывает малое остаточное давление [Каги и др., 2009] после того, как алмаз был транспортирован до земной поверхности.

Пара «коэсит в алмазе» имеет ряд уникальных преимуществ. Высокая сжимаемость и низкое тепловое расширение коэсита обеспечивают преимущества в сохранении давления с малой зависимостью от температуры. Композиционная простота коэсита позволяет избежать проблемы химических вариаций состава, как это происходит в оливине, гранате, флюидных включениях, потому что измеренные свойства (полосы колебаний и решеточные параметры) сдвигаются с составом также, как и с давлением.

Таким образом, коэситовые включения в алмазах не следует рассматривать как очень редкие, и они могут быть использованы как геобарометр для алмазов многих месторождений. В заключение можно отметить, что на основании сравнительного анализа результатов проведенного исследования остаточного давления в алмазах с включениями коэсита установлена зависимость

кристалломорфологической формы кристалла от остаточного давления в нем. Предполагается, что октаэдрические кристаллы формировались в мантии при более высоком давлении, чем алмазы ромбододекаэдрического габитуса.

4.3. Парагенезисы включений граната в алмазах

В качестве образцов для исследования выбраны алмазы с включениями гранатов из кимберлитовых трубок Удачная, Заполярная, Комсомольская-Магнитная, Юбилейная, Комсомольская, Айхал, Мир и Майская Якутской алмазонасной провинции (Рис. 4.9). Зарегистрированы КР-спектры включений гранатов и ИК- спектры соответствующих им алмазов. Использованы материалы из базы данных НИГП (Научно-исследовательское геологоразведочное предприятие) по ИК-спектроскопии алмазов ЯАП.

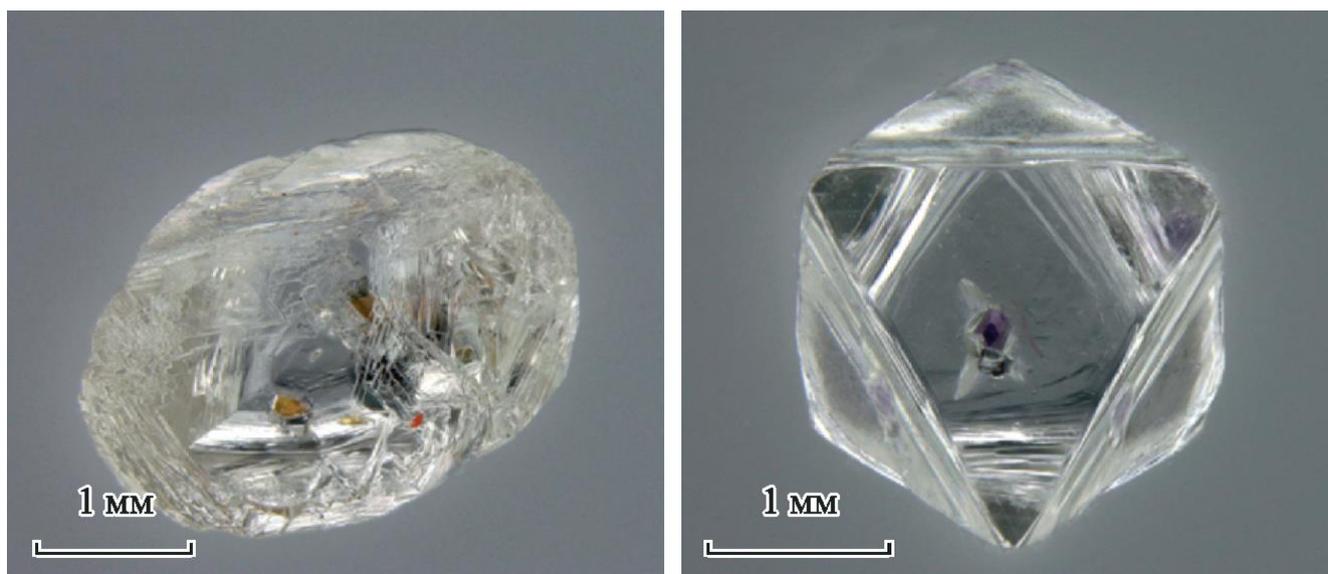


Рис. 4.9. Фото включений гранатов эклогитового и ультраосновного парагенезиса в алмазах из кимберлитовой трубки Юбилейная

С целью установления корреляционных зависимостей между рамановской спектроскопией гранатов и их химическим составом, проведены дополнительные исследования 57 минералов с известным составом, определенным с помощью рентгеновского микроанализатора Superprobe JXA-8800R (фирма Jeol Ltd., Япония) в стандартных условиях.

Методика определения минерального и химического составов гранатов Рамановской спектроскопией.

В спектрах Рамановской спектроскопии положение пиков R_1 , R_2 , R_3 позволяет производить полуколичественные перерасчеты минеральных составов гранатов,

и

с

$$1 = \text{Pyr} + \text{Alm} + \text{Gross}$$

$$R_3 = 927\text{Pyr} + 917\text{Alm} + 880\text{Gross}$$

п

$$R_1 = 365\text{Pyr} + 342\text{Alm} + 374\text{Gross},$$

где R_1 и R_3 - волновые числа высоко- и низкочастотных (соответственно) пиков, Pyr, Alm, Gross - минеральные пропорции пирропа, альмандина, гроссуляра.

Для 57 гранатов из кимберлитовых трубок Удачная, Ботубинская, Нюрбинская, Интернациональная и Юбилейная с известным химическим составом были сняты Рамановские спектры. В качестве примера на Рис. 4.10 представлены КР-спектры пирропа и андрадита. Определение положения пиков осуществлялось процедурой Curve Fit в программном пакете WIRE 3. Для всех полученных значений проведены последующие расчеты по системе уравнений, приведенной выше. Минералы представлены следующими цветовыми разновидностями: зеленой, красной, фиолетовой, оранжевой и дихроичной. Химические составы гранатов определены с помощью микроанализатора с электронным зондом по стандартной методике.

м

у

у

р

а

в

н

е

н

и

й

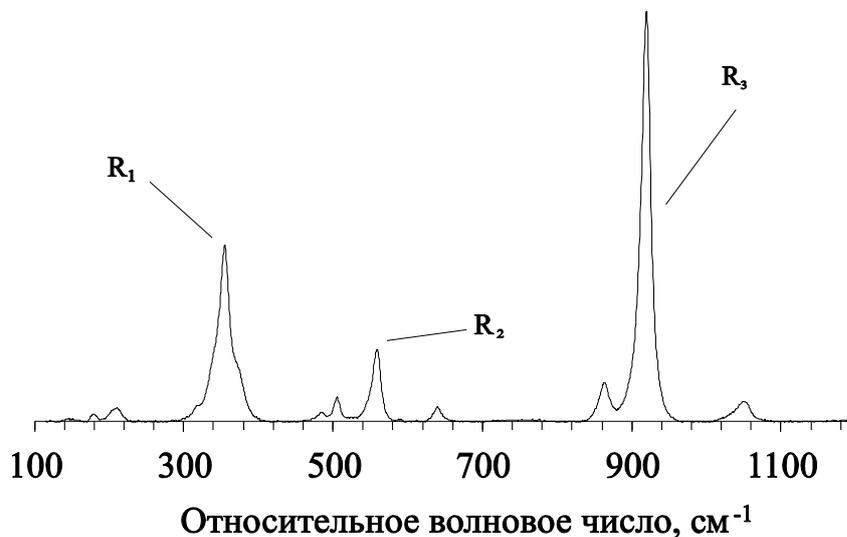


Рис. 4.10. Рамановский спектр гранатов

В наших исследованиях гранатов, в том числе в виде включений, положение линий основных полос в спектре КР принимает достаточно широкий диапазон значений, так для R1 от 353.6 см^{-1} до 368.8 см^{-1} , для R2 от 542.7 см^{-1} до 559.1 см^{-1} и для R3 от 899.7 см^{-1} до 922.1 см^{-1} . В расчетах минимального состава гранатов, использованы значения R1 и R3, для оценки химизма гранатов в корреляции с содержанием Cr_2O_3 в гранатах был использован параметр R2.

Сравнение полученных данных по минимальным и химическим составам (КР и микронзондовый анализ) показало, что в большинстве случаев расхождения в соотношениях пиропового, альмандинного и гроссулярового компонентов обычно не превышает 5%. Встречающиеся максимальные расхождения до 10% связаны, в основном, с параметрами расчета по трем компонентам, не учитывающие существование других минералов гранатов.

С целью установления зависимости положения комбинационных мод в рамановском спектре от химического состава гранатов, произведен анализ полученных результатов. Проанализированные гранаты представляют собой несколько парагенетических ассоциаций. К различным разновидностям лерцолитов подлежит отнести 21 % общего числа зерен. Около 30% изученных гранатов принадлежит к алмазонасным ассоциациям. Среди последних резко преобладают гранаты гарцбургитового парагенезиса. Также в выборке представлены гранаты эклогитового и, в небольшом количестве, гранаты верлитового парагенезисов. Таким образом, выбранные для исследования гранаты имеют обширный интервал содержаний основных компонентов и принадлежат к различным парагенетическим группам.

Установлена корреляционная зависимость положения КР полосы около (R_3) 920 см^{-1} от содержания CaO (%) (Рис. 4.11 а) и комбинационной моды на 555 см^{-1} (R_2) от количества Cr_2O_3 % (Рис. 4.11 б). Следует подчеркнуть, что прямолинейные зависимости наблюдаются в строго определенных интервалах, предположительно, связанные с разной природой минерала. На диаграмме $R_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ (Рис. 4.11 б) можно обнаружить разделение на четыре группы гранатов по концентрации Cr_2O_3 около 5% и менее 0.5 %, соответствующие границам, выделенным ранее на диаграмме

CaO – Cr₂O₃ [Соболев и др., 1969; Sobolev et al., 1973]. Подобная картина прослеживается и на диаграмме R₃-CaO (Рис. 4.11 а), где пограничные значения содержания CaO зафиксированы в пределах от 0% до 3%, от 4% до 6 % и от 6% до 16%.

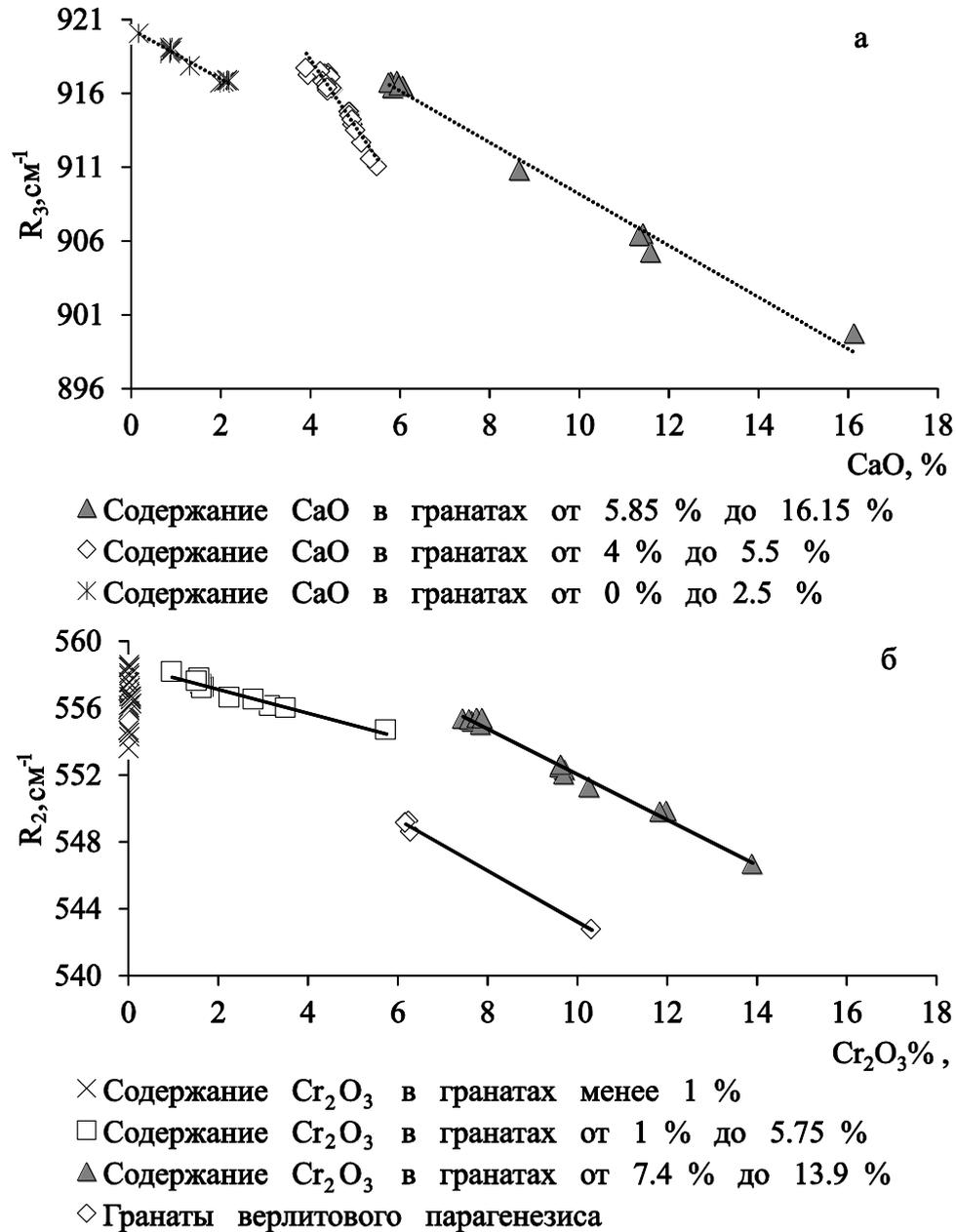


Рис. 4.11. Калибровочная зависимость R₃-CaO (а), R₂-Cr₂O₃ (б)

Известно, что в минералах группы гранатов Cr³⁺ может представлять собой видообразующий элемент (как в уваровите — Ca₃Cr₂[SiO₄]₃ и кноррингите — Mg₃Cr₂[SiO₄]₃), но чаще всего он является примесным элементом, изоморфно замещающим алюминий [Мацюк и др., 2001]. Поскольку, ионы хрома

располагаются в октаэдрических позициях (Y) структуры гранатов, то положение линий (R_2) в КР спектре граната будут зависеть прежде всего от геометрических особенностей координационных октаэдров. Рассматриваемые гранаты, в основном, представлены сложными смесями двух изоморфных рядов — пироп-кноррингит-уваровит и пироп-гроссуляр-уваровит. Решающее влияние на размеры Y-позиций оказывает изоморфизм магний-кальций и алюминий-хром. Предположительно, изоморфное замещение магния кальцием и алюминия хромом оказывает однонаправленное влияние на размеры Y-позиций в сторону их увеличения, что однозначно проявляется в КР-спектре в виде смещения полос.

Полученные калибровочные уравнения могут быть применены для расчета концентраций CaO и Cr₂O₃, используя комбинационные моды в рамановском спектре гранатов, вместе с тем следует учитывать определенную группу гранатов на диаграмме (Рис. 4.11). На диаграммах (Рис. 4.11 б) также присутствуют гранаты с содержанием хрома менее 1%, отнесенные к эклогитовому парагенезису. На диаграмме Соболева границы состава гранатов определены исходя из содержаний CaO и Cr₂O₃ в гранатах из включений в алмазах и с учетом их парагенезиса.

Одним из возможных применений данного исследования является характеристика химического состава гранатовых включений в алмазах без разрушения. Следует отметить, что расчеты требуют корректировки с учетом влияния давления, смещающее комбинационные полосы гранатов в алмазе. Гранаты внутри алмазов могут испытывать давления от 1 ГПа до 2 ГПа, в соответствии с использованием 2D-рамановского картирования [Nasdala et.al., 2005]. Максимальное давление, заметно влияющее на смещение КР полосы гранатов составляет более 2 ГПа [Gillet et. al., 1992], следовательно, расчеты химического состава в нашем исследовании в большинстве случаев позволяют не учитывать влияние давления на смещение полос КР.

Таким образом, метод рамановской спектроскопии можно успешно применять, как для определения минимальных составов гранатов, так и для установления их парагенетической принадлежности. Соответственно, описанные

выше методические подходы для гранатов из кимберлитов могут быть применены при расчетах миналов и химического состава включений гранатов в алмазах.

Минальный состав включений гранатов в алмазах из кимберлитов Якутии.

Минальные составы проанализированных включений гранатов показывают, что они в основном соответствуют пироп-альмандиновым гранатам (Рис. 4.12). Отмечено, что для кимберлитовых тел наблюдается свое закономерное распределение на диаграмме соотношения минального состава включений гранатов по Alm-Gross-Pyr (Рис. 4.11), что может свидетельствовать о специфике условий образования алмазов из разных кимберлитовых тел. Для включений гранатов из трубки Юбилейная наблюдается преобладание пиропового компонента (более 0.75), что характерно и для включений гранатов из трубки Удачная. Несколько обособленно располагаются на диаграмме минальные составы включений из трубки Комсомольская-Магнитная, для них типично преобладание альмандинового компонента (более 0.4). Достаточно широкие вариации в соотношениях миналов с повышенным содержанием гроссуляра (более 0.3), можно отметить, для гранатов из алмазов кимберлитовой трубки Заполярная.

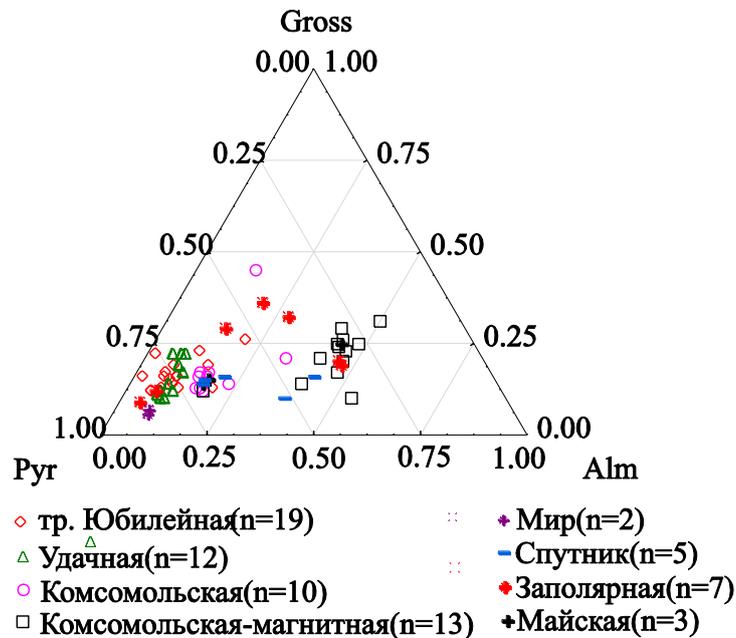


Рис. 4.12. Соотношение миналов во включениях гранатов в алмазах из кимберлитовых трубок Якутии (по данным КР-спектроскопии)

Парагенезисы включений гранатов в алмазах.

Исследования гранатов, как в виде сингенетических включений в алмазах, так и в виде индикаторных минералов кимберлитов, можно считать одними из самых многочисленных, среди посвященных минералам-спутникам алмаза, публикаций. Среди работ по гранатам большинство посвящено двум взаимосвязанным проблемам: генезису гранатов и алмазообразованию [Соболев, 1964; Соболев и др., 1969; Meyer, 1968]. В последние годы повышен интерес к области экспериментального моделирования процесса природного алмазообразования, в том числе и в системах с участием гранатов [Дорошев и др., 1997; Butvina et.al., 1999]. Отмечено, что увеличение доли гроссулярового минала до 40% не влияет на характер диаграммы плавкости системы пироп-альмандин.

Несмотря на то, что в последних публикациях по включениям в алмазах отмечается, что абсолютное большинство силикатных и оксидных включений, обнаруженных к настоящему времени в кристаллах алмаза, относится к гарцбургитовому парагенезису [Туркин и др., 2009], наши исследования спектроскопией комбинационного рассеяния включений гранатов в алмазах показали повышенную частоту встречаемости включений гранатов гарцбургитового парагенезиса при умеренной доли включений лерцолитовой ассоциации (Рис. 4.12). Установлено, что большинство включений гранатов в алмазах из трубки Комсомольская-Магнитная относится к эклогитовому парагенезису, с повышенным содержанием кальция (более 5%). Следует отметить, что большинство включений гранатов в алмазах из кимберлитовых трубок Юбилейная, Айхал, Удачная, Комсомольская и Майская попали в потенциально алмазоносную область.

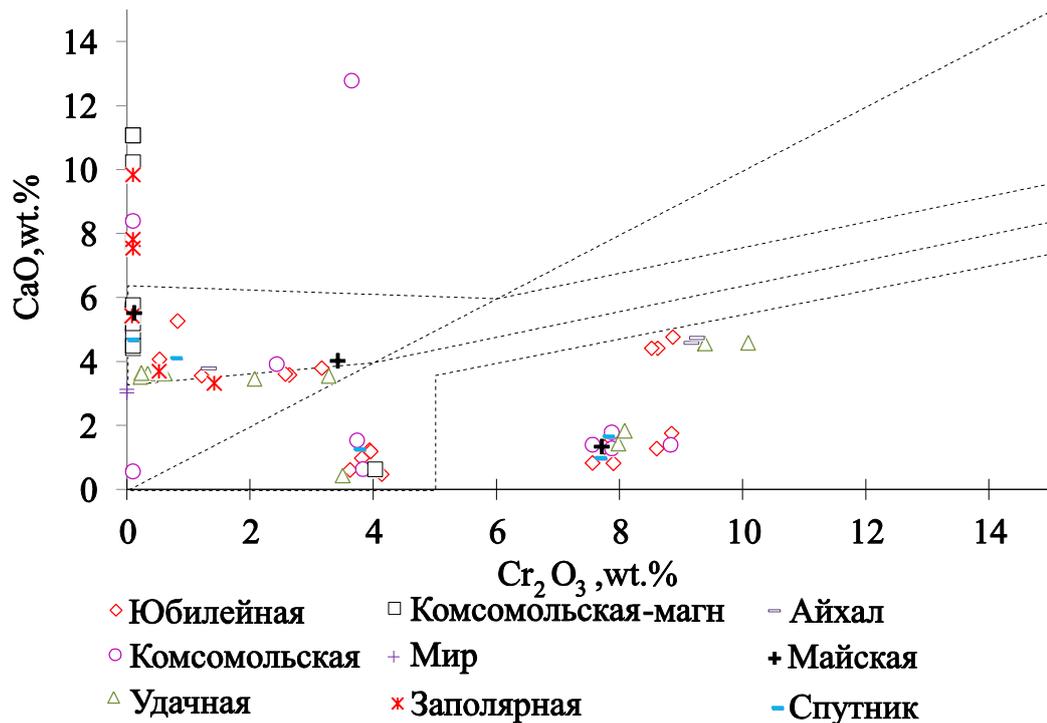


Рис. 4.13. Состав включений гранатов в алмазах из кимберлитовых трубок Юбилейная, Комсомольская, Удачная, Комсомольская-Магнитная, Мир, Заполярная, Айхал, Майская, Спутник на диаграмме CaO – Cr₂O₃ (по данным КР-спектроскопии)

Наряду с указанными парагенетическими разностями по включениям гранатов в алмазах разных кимберлитовых трубок, можно отметить и вариации по дефектно-примесному составу соответствующих алмазов (рис. 6). Так алмазы с включениями гранатов гарцбургитового, лерцолитового и верлитового парагенезисов в основном содержат общий азот до 500 at. ppm и широкие вариации его агрегации, что соответствует перидотитовому генезису алмазов. В свою очередь, содержание общего азота в алмазах с включениями гранатов эклогитового парагенезиса (рис. 6) превышает 500 at. ppm при средней агрегации примеси азота (30-50%). Наряду с этим, существует тренд изменения общего содержания азота и его агрегации. Закономерную тенденцию можно проследить у наиболее представительной выборки алмазов перидотитового парагенезиса из кимберлитовых трубок Юбилейная, Комсомольская, Удачная (Рис. 4.14). Для последней на диаграмме N_{tot}-B% можно заметить несколько положительных корреляций,

соответствующая разным генерациям алмазов. Каждую из выявленных зависимостей можно описать одним уравнением. Обычно, температурно-временные характеристики образования алмаза описываются параметром Kt , присутствующим в уравнении агрегации А-центров [Evans et.al., 1982]. Таким образом, распределение алмазов с включениями гранатов перидотитового парагенезиса каждого коренного месторождения на диаграмме N_{tot} - $B\%$ могут быть описаны параметром Kt , являющегося показателем условий роста алмаза.

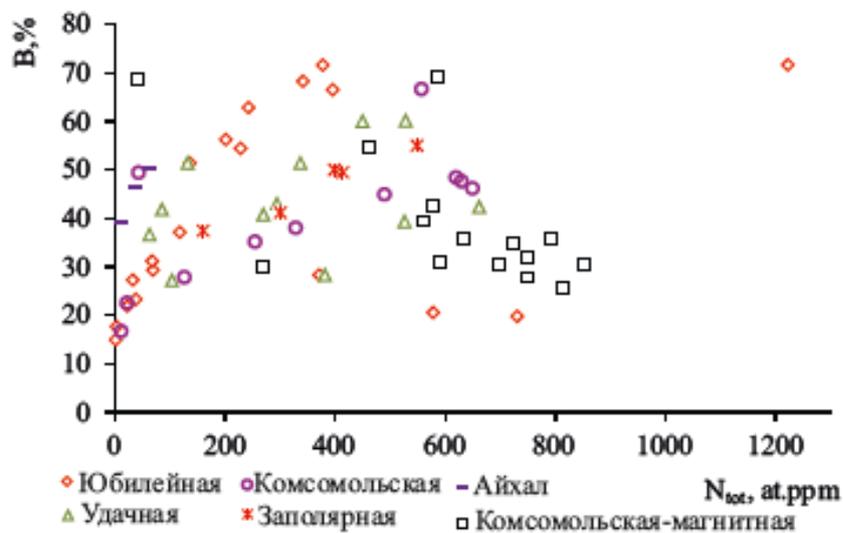


Рис. 4.14. Содержание суммарного азота (N_{tot}) и его агрегация ($B\%$) в алмазах с включениями граната из кимберлитовых трубок Юбилейная, Комсомольская, Удачная, Комсомольская-магнитная, Заполярная, Айхал

В свою очередь, алмазы с включениями гранатов эклогитового парагенезиса из трубки Комсомольская-Магнитная, имеют среднюю агрегацию азота около 30-40% при повышенном содержании общего азота около 600-800 at.ppm., что может быть их отличительным критерием от кристаллов перидотитового парагенезиса из других кимберлитовых тел. Иногда эклогитовые включения гранатов встречаются в алмазах совместно с коэситом [Бардухинов и др., 2016], свидетельствующем о высокобарическом происхождении последних.

В качестве примера, приведены результаты ИК-спектроскопических исследований большой выборки алмазов из кимберлитовых трубок Юбилейная,

Комсомольская, Удачная, Комсомольская-Магнитная, Заполярная, Айхал (Рис. 4.15). В целом, распределение показало близость рассматриваемых трубок по оптико-спектроскопическим свойствам. Необходимо отметить, что наблюдаются незначительные различия между алмазами из трубок Муно-Тюнгского и Далдыно-Алакитского алмазоносного районов по содержанию общего азота и его агрегации. Необходимо подчеркнуть, что в нашем исследовании алмазов с включениями гранатов, показаны результаты сравнения небольшой выборки кристаллов из разных трубок, при этом можно наблюдать некоторое отличие алмазов в соотношении N_{tot} -B% даже из трубок одного кимберлитового поля (Рис. 4.15).

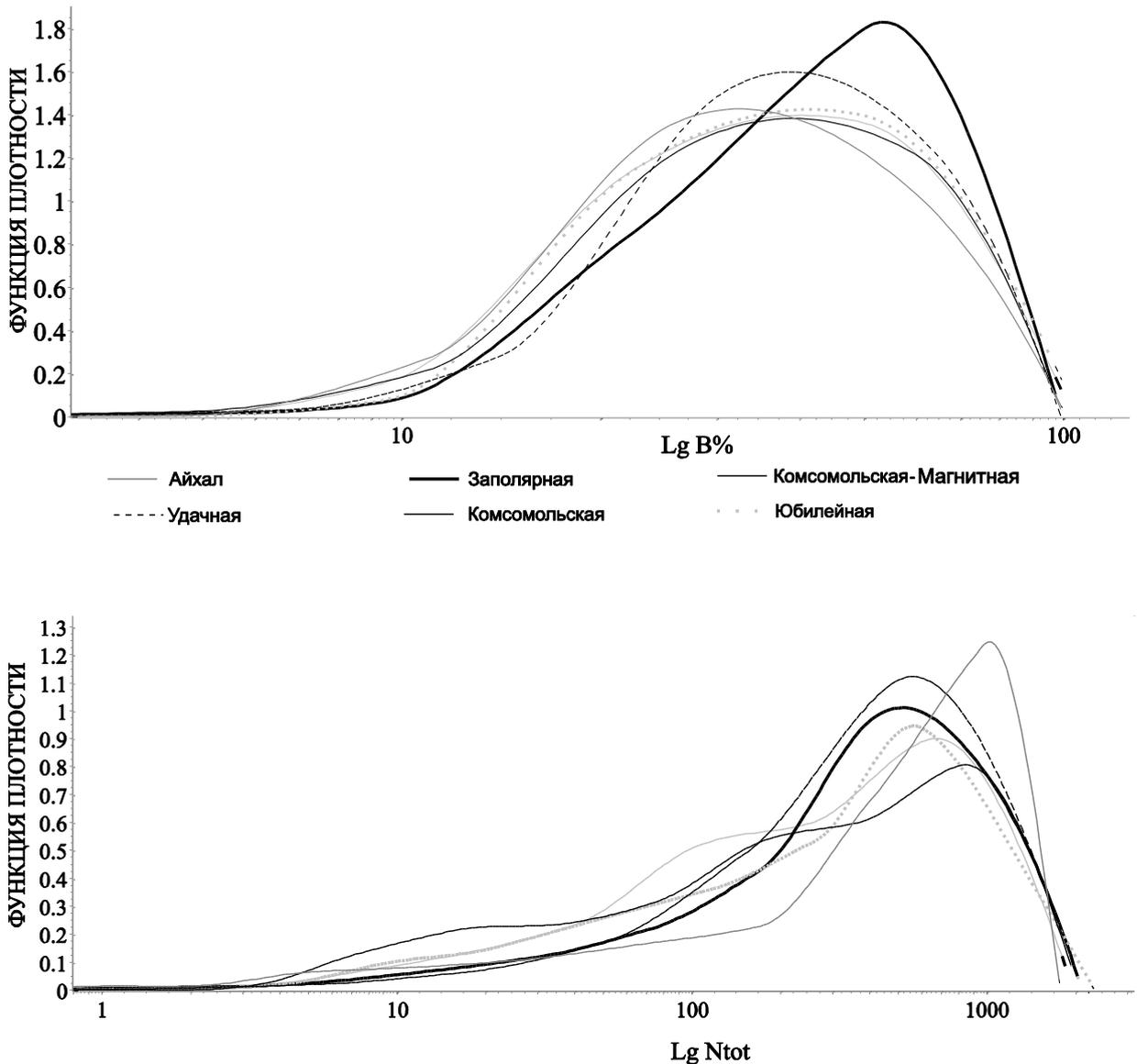


Рис. 4.15. Распределение алмазов из кимберлитовых трубок по содержанию азота ($Lg N_{tot}$) и его агрегации ($Lg N B\%$) (База данных НИГП АК «АЛРОСА» (ПАО).

Кимберлитовые трубки: Айхал (n=700 шт.), Заполярная (n=1939 шт.), Удачная (n=1346 шт.), Комсомольская (n=450 шт.), Комсомольская-Магнитная (n=979 шт.), Юбилейная (n=1230 шт.)

Результаты проведенного изучения целых кристаллов алмаза с различными парагенетическими включениями гранатов, в основном согласуются с выводом, сделанным ранее в работе [Специус и др., 2015] на основании комплексного исследования алмазных пластин из ксенолитов трубки Нюрбинская, где показано, что эклогитовые и перидотитовые кристаллы различаются между собой по физическим характеристикам, внутреннему строению и другим особенностям: алмазы эклогитового парагенезиса имеют области повышенных концентраций азота, в то время как для перидотитовых характерны мало- и среднеазотистые кристаллы, процентное содержание азота в В-форме в них выше, чем в эклогитовых кристаллах.

В целом, оптико-спектроскопические характеристики алмазов из коренных тел разных кимберлитовых полей различаются между собой [Хачатрян, 2010], но получение корректных результатов требует исследования достаточно представительных выборок алмазов, что зачастую невозможно при обнаружении единичных находок алмазов из непривязанных россыпных проявлений. Комплексирование методов Рамановской и ИК-спектроскопии при изучении алмазов, позволит в дальнейшем соотносить даже единичные находки алмазов с включениями гранатов с таковыми из известных кимберлитовых тел.

Разработана методика определения химического составов гранатов методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Установлена положительная корреляция между химическим составом гранатов и положением основных комбинационных мод в КР спектре. На основе полученных уравнений, выделены несколько групп гранатов, границы составов которых на диаграмме $CaO - Cr_2O_3$ практически совпадают с выделенными ранее [Соболев и др., 1969; Sobolev et al.,

1973].

Впервые выполнено представительное количество определений минерального и химического состава включений гранатов в алмазах из ряда кимберлитовых трубок ЯАП с применением инновационного подхода, обеспечивающего сохранение целостности «алмаза-хозяина».

Выявлено, что алмазы с включениями эклогитовых гранатов содержат высокие концентрации азота и имеют среднюю его агрегацию, в свою очередь кристаллы с верлитовыми, дунит-гарцбургитовыми и лерцолитовыми включениями гранатов обладают широкой вариацией степени агрегированности азота и низкой концентрацией общего азота, что обычно свойственно алмазам перидотитового генезиса.

Выборка алмазов из одного коренного месторождения с установленным перидотитовым генезисом, на диаграмме содержания общего азота (N_{tot}) и его агрегации ($B1/(A+B1)$) имеет распределения, соответствующее одной или нескольким генерациям алмазов, каждая из которых может быть описана постоянным параметром Kt . Соответственно, можно предположить, что формирования алмазов определенной парагенетической принадлежности из конкретного коренного месторождения происходило в единых температурно-временных условиях. Таким образом, полученные результаты дают возможность сопоставлять оптико-спектроскопические данные единичных находок алмазов с включениями гранатов с уже изученными коллекциями из известных кимберлитовых тел.

Поскольку, индикаторами алмазоносности кимберлитов являются составы минералов-спутников алмаза, в первую очередь гранатов, применение методики Рамановской спектроскопии для определения химического состава включений гранатов в алмазах позволит идентифицировать их состав и отнести к определенной парагенетической группе, в том числе к потенциально алмазоносной, без пришлифовки алмаза.

4.4. Сингенетические и протогенетические включения оливина в алмазах

Кристаллы с включениями оливинов были отобраны для исследования из геологических коллекций алмазов из кимберлитовых трубок Якутской алмазоносной провинции (ЯАП): Заполярная (22 шт.), Комсомольская-Магнитная (10 шт.), Юбилейная (n=15 шт.), Комсомольская (6 шт.), Ботуобинская (13 шт.), Айхал (7 шт.) и Мир (8 шт.) (Рис. 4.16). Включения оливина в алмазах находились как в виде множественных скоплений, так и отдельных индивидов. Оливины представлены бесцветными кристалликами различного размера, в основном от 10 до 500 мкм, которые находятся в периферийных зонах алмазов или в центре кристаллов. Внешний вид включений оливина весьма разнообразен. Обычно они имеют форму хорошо ограненных кристаллов с ясно различимыми гранями разного габитуса. Алмазы с включениями оливина были представлены кристаллами I разновидности, согласно классификации Ю.Л.Орлова (1984). Более половины изученных алмазов, помимо включений оливина, содержали в себе хромиты. Все исследования включений проведены без разрушения «алмаза-хозяина».

Наиболее крупные включения оливинов в алмазах, с видимыми гранями, позволили разделить их на две группы — в первой группе плоскость оливина (101) параллельна плоскости алмаза (101), во-второй - плоскость алмаза (111) ориентирована плоскости оливина (010). Для каждой из групп сняты Рамановские спектры включений оливинов с двух ориентационных положений алмаза.

Зарегистрированные Рамановские спектры включений оливинов и ИК-спектры включающих их алмазов приведены ниже (Таблица 4.1).

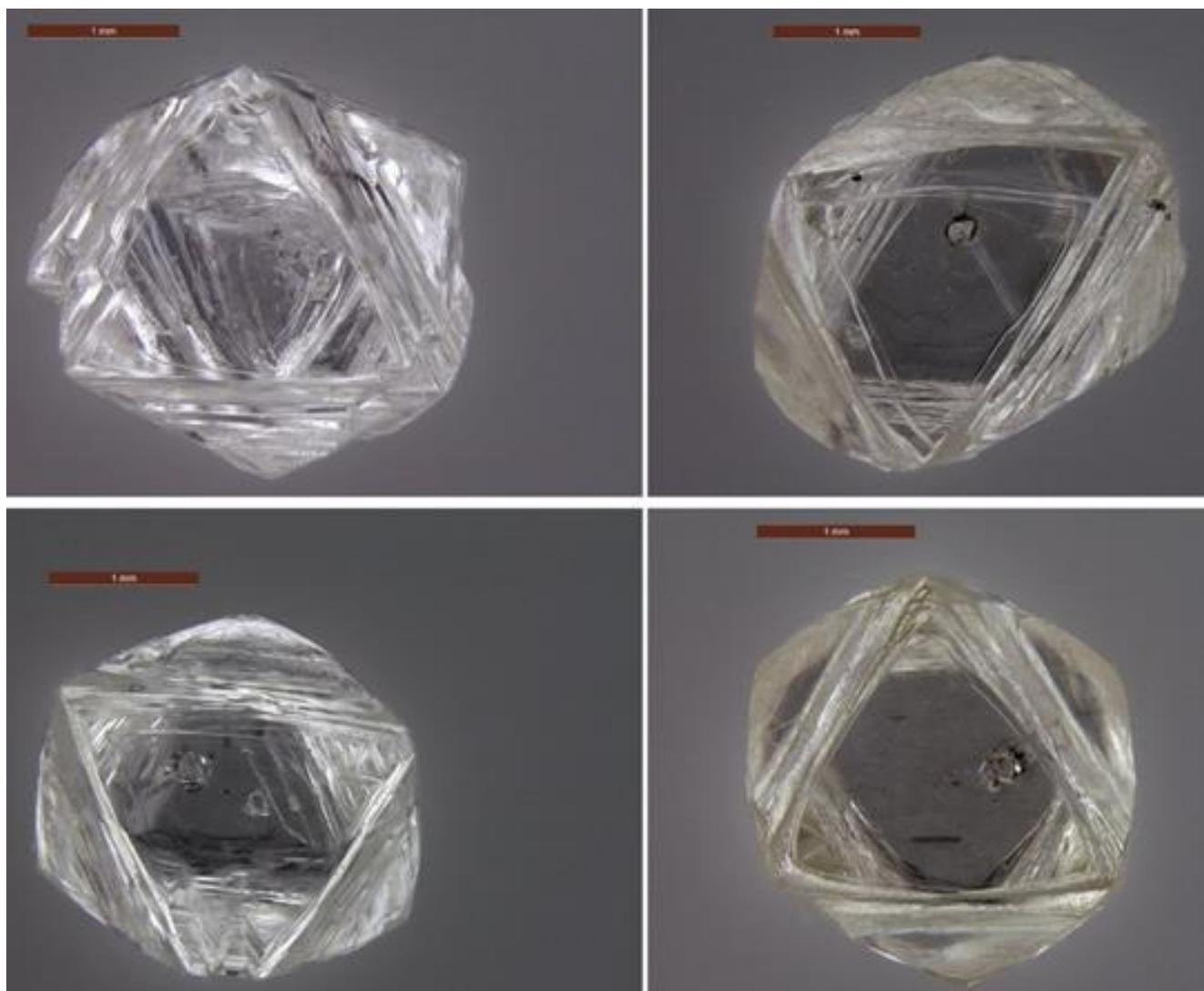


Рис. 4.16. Алмазы с включениями оливинов из трубок Алакит-Мархинского поля

Таблица 4.1. Результаты определения магнезиальности включений оливинов, остаточного давления и содержание азота в алмазах

№	Δ , cm^{-1}	Mg#	∂P , ГПа	N_{tot} , ppm	B, %	№	Δ , cm^{-1}	Mg#	∂P , ГПа	N_{tot} , ppm	B, %
a-2	0.5	93.1	0.15	362.3	49.6	k-12	1.3	90.7	0.41	45.1	12.1
a-14	1.0	94.7	0.33	400.5	64.5	k-43	2.7	82.7*	0.88	660.7	31.7
a-6	0.2	94.5	0.06	333.3	48.3	k-44	0.3	91.9	0.09	150.7	26.6
a-7	2.7	80.7*	0.88	24.8	0.0	k-60	2.9	82.9*	0.95	469.7	69.4
a-15	2.7	77.9*	0.86	118.8	38.7	k-68	3.1	82.5*	0.99	30.5	9.9
a-19	2.8	78.8*	0.92	385.4	30.9	k-100	0.8	93.9	0.25	310.9	40.3
a-21	2.3	82.6*	0.74	110.6	20.2	z-76	1.9	92.1	0.06	514.3	38.7

km-48	1.1	92.7	0.36	256.8	40.6	z-86	1.4	90.2	0.46	414.1	38.2
km-50	2.1	94.1	0.69	305.1	45.7	z-177	0.2	93.5	0.06	640.8	46.5
km-74	2.0	94.6	0.64	197.3	28.4	z-219	0.2	94.4	0.08	562.1	58.3
km-35	0.9	93.2	0.29	206.1	26.8	z-237	2.9	99.1	0.95	748.4	58.4
km-69	1.4	90.7	0.46	402.4	41.9	z-246	0.9	92.7	0.29	40.4	21.2
km-23	1.8	94.0	0.59	176	42.2	z-256	3.0	94.2	0.96	705.3	33.7
km-73	2.2	93.7	0.7	0.0	0.0	z-275	0.6	91.9	0.2	640.3	46.2
km-88	1.7	93.9	0.55	345.1	50.8	z-305	0.2	92.7	0.07	182.3	39.7
km-51	0.9	93.9	0.28	101.8	17.1	z-343	0.7	93.4	0.24	267.7	47.8
km-91	0.7	90.4	0.23	54.4	10.0	z-364	0.3	92.3	0.11	67.7	22.5
m-1	2.9	86.8*	0.95	599	100.0	z-372	2.7	94.6	0.86	159.2	35.1
m-6	0.5	92.6	0.17	450.8	44.8	z-432	2.2	94.4	0.72	53.2	29.8
m-18	2.1	87.5*	0.68	546.2	18.2	z-435	2.9	95.0*	0.94	422.9	26.7
m-21	0.7	90.6	0.22	712.7	42.3	z-442	0.7	94.2	0.24	541.4	42.9
m-23	2.5	75.6*	0.82	142.2	8.7	z-469	0.8	91.5	0.27	97.7	33.8
m-25	0.7	91.2	0.24	140.5	55.1	z-476	0.8	94.3	0.25	255.8	26.0
m-26	0.3	92.2	0.11	0.0	0.0	z-515	2.5	95.2*	0.82	493.5	37.6
m-33	1.7	90.2	0.54	515.1	100.0	z-530	0.6	92.8	0.18	59.8	31.3
ub-1	2.3	95.3	0.75	279.2	53.0	z-593	2.9	77.2*	0.93	180.2	14.6
ub-3	2.7	82.5*	0.87	65.9	30.8	z-598	2.9	76.9*	0.94	157.9	40.2
ub-5	0.5	91.6	0.16	135.5	40.3	z-642	0.4	91.2	0.14	64.5	31.4
ub-16	1.8	91.4	0.58	578.8	20.5	b-6	2.5	80.2*	0.81	118.81	44.3
ub-18	1.6	95.4	0.51	0.0	0.0	b-106	0.1	91.5	0.05	1153.54	36.3
ub-24	0.3	91.9	0.1	199.5	59.5	b-107	1.6	90.5	0.52	297.82	15.0
ub-28	0.2	91.0	0.06	363.3	36.2	b-154	3	98.5*	0.97	749.55	39.1
ub-32	0.6	93.4	0.18	0.0	0.0	b-283	1.5	95.8*	0.49	5.07	18.6
ub-33	3.0	96.7*	0.97	0.0	0.0	b-420	0.6	90.1	0.19	106.00	20.1
ub-34	2.9	95.4*	0.93	98.2	34.8	b-519	1.3	93.1	0.42	347.13	20.1
ub-37	2.0	91.3	0.64	173.2	49.5	b-768	2.5	98.2*	0.82	554.22	30.4
ub-39	2.7	98.4*	0.87	44.6	26.3	b-671	2.9	83.5*	0.94	408.90	25.0
ub-40	0.5	92.4	0.17	0.0	0.0	b-699	0.5	91.2	0.16	15.36	20.5
ub-42	2.8	79.6*	0.91	123.7	36.9	b-795	0.8	91.5	0.26	38.31	41.7
ub-44	0.1	92.5	0.02	133	50.8	b-829	1.1	94.5	0.36	62.62	27.3
						b-957	0.3	95.4	0.10	16.62	21.0

Примечание. Условные обозначения включений оливинов из алмазов разных кимберлитовых трубок: а – тр. Айхал; km – тр. Комсомольская-Магнитная; ub – тр. Юбилейная; k – тр. Комсомольская; z – тр. Заполярная, b – тр. Ботубинская. Δ – Рамановский сдвиг полосы, Mg# – магнезиальность, ∂P – остаточное давление, N_{tot} – содержание общего азота, В – агрегация азота. * – некорректные определения магнезиальности. Магнезиальность оливинов и остаточное давление определены методом Рамановской спектроскопии. Содержание азота и агрегации в алмазах определены ИК-спектроскопией.

Положение и интенсивность Рамановских сдвигов в спектре характеризует кристаллическое строение и химический состав минерала. Рамановский спектр оливина имеет характерный набор из двух интенсивных линий около $825 \text{ см}^{-1}(K_1)$ и $855 \text{ см}^{-1}(K_2)$, которым соответствуют колебания кристаллической решетки связи Si-O (асимметричное растяжение и симметричное валентное колебание соответственно).

Рамановский спектр оливина зависит от химического состава [Takashi et al., 2008]; соответствующее Рамановское исследование на синтетических минералах группы оливина (форстерит, фаялит, кнебелит и тефроит) позволило вывести формулу для расчета магнезиальности оливинов.

Нами произведен расчет степени магнезиальности включений оливинов (Mg#) в исследуемых алмазах из кимберлитовых трубок Якутии (Таблица 4.1). Расчетная магнезиальность оливина в алмазах изменяется в достаточно широких пределах и варьирует от 75% до 99%, что не согласуется с работой [Sobolev et al., 2009], где приведены результаты высокоточного определения химического состава оливинов. Определение магнезиальности включений оливинов Рамановской спектроскопией в алмазах осложнено влиянием остаточного давления, смещающее полосы в Рамановском спектре оливина, что непременно вносит ошибки. Наиболее точные определения магнезиальности оливинов (от 90,1 до 95,8 %) можно наблюдать для индивидов с невысокими значениями остаточного давления (менее 0,70 ГПа). Среднее значение форстеритового минерала в алмазах из трубок Мир составило 90,7 %, тр. Комсомольская-Магнитная – 93,1 %, тр. Юбилейная - 91,7 %, тр. Заполярная - 92,7 %. Установлено, что остаточное давление искажает результаты определения магнезиальности, в дальнейшем, предполагается введение поправок на давление при расчетах магнезиальности.

Одновременный рост алмаза и его сингенетического включения происходит в некоторой постоянной среде, но после подъема алмаза на поверхность возникает разница в параметрах объемного расширения, по причине декомпрессии и охлаждения, между включением и минералом-хозяином, что приводит к увеличению давления на включении со стороны алмаза. Так называемое «остаточное давление» можно определить по сдвигам линий в Рамановских спектрах, зафиксированных для включения внутри алмаза. Наиболее интенсивные полосы валентных колебаний SiO_4 -групп в спектре оливина наблюдались в виде дублета с максимумами около 825 и 857 см^{-1} , которые имеют скорость сдвига по давлению $2,81 \pm 0,09$ и $2,69 \pm 0,12 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$ [Yasuzuka et al., 2009].

Анализ Рамановских спектров включений оливина в алмазах показал, что эти полосы имели максимальные сдвиги по частоте для включения в образце из тр. Юбилейная: $827,8$; $858,1 \text{ см}^{-1}$. В спектрах включений оливина в алмазах значения сдвигов $K1$ и $K2$ были использованы для определения остаточного давления P (ГПа). Так Рамановские спектры, полученные от оливинового включения, дали максимальный сдвиг каждой из полос дублета на величину $\Delta\nu$ (см^{-1}), что соответствует внутреннему остаточному давлению во включении P . В результате установленное остаточное давление во включениях (Таблица 4.1) может быть использовано для оценки давления в момент кристаллизации алмаза, используя геобарометр [Israeli et. al., 1999].

Состав включений оливинов в алмазах подробно изучен в работе [Sobolev et al., 2008]. Высказанное в работе предположение о существовании двух генераций оливиновых минералов, разделяемых на раннюю с низкой магнезиальностью и более позднюю с высоким содержанием магния, подтверждает полученные нами распределения по магнезиальности включений оливинов в алмазах из кимберлитовых трубок ЯАП (Таблица 4.1).

Совокупность данных по Рамановской спектроскопии включений оливинов в алмазах из изученных кимберлитовых трубок позволяет провести оценку генетической природы включений. Предполагается, что Рамановские спектры сингенетических и протогенетических включений оливина отличаются

дополнительными полосами в спектрах (Рис. 4.17 в), которые указывают на захват стороннего материала среды образования. Так, в протогенетических включениях оливина зафиксированы полосы в Рамановском спектре около 1060 см^{-1} , возможно, отвечающие за комбинационное рассеяние аморфного углерода [Ferrari et al., 2004].

В работе [Нойзер и др., 2015] показаны результаты исследования, позволяющие с некоторой точностью ответить на вопрос о совместном образовании алмаза и оливина. Базируясь на этих сведениях и полученных результатах, разработан метод по выявлению закономерностей взаимной ориентировки алмаза и включения на восьми кристаллах оливина в четырех алмазах из кимберлитовой трубки Юбилейная методом дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD).

Рамановская спектроскопия, наряду с методом дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD), позволяет изучать ориентацию кристаллов оливина [Chopelas, 1991]. В наших исследованиях, эпитаксиальное соотношение между включением и вмещающим его алмазом определено по характеристикам Рамановского спектра оливинов. Алмазы, с наиболее крупными включениями оливина, исследованы в двух направлениях - плоскость оливина (101) и (010), размещались поочередно в одной плоскости симметрии под объективом Рамановского микроскопа, при этом предполагается, что при взаимной ориентировке кристаллов «узника» и «хозяина» наблюдается спектр, изображенный на Рис. 4.17 а. Предположено, что Рамановские спектры оливина (Рис. 4.17 б), полученные при аналогичной ориентировки кристалла под объективом микроскопа, могут отвечать за их эпитаксиальный рост, соответственно, могут являться протогенетическими включениями, образовавшимися, раньше алмазов. Это подтверждают—данные по ИК-спектроскопии соответствующих алмазов. Алмазы с протогенетическими включениями, довольно часто, имеют повышенные содержания азота (более 400 at.ppm.), которые обычно характерны для алмазов эклогитового генезиса [Специус и др., 2015], в то время как, для алмазов, содержащих включения сингенетических оливинов, типичны низкие содержания азота.

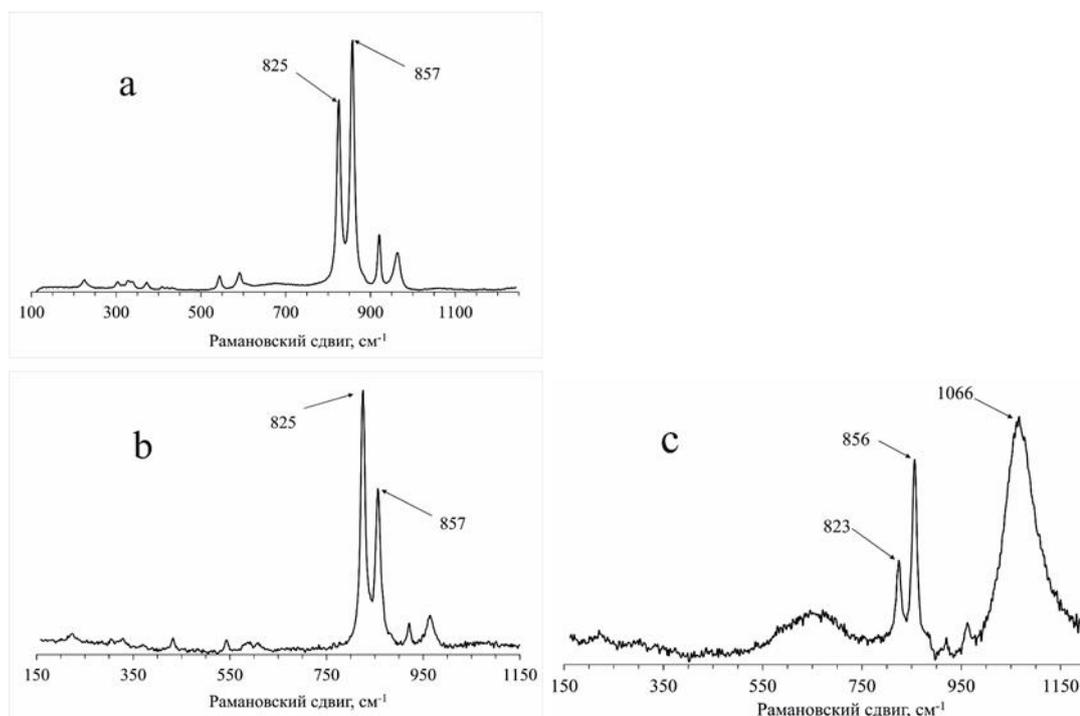


Рис. 4.17. КР-спектры оливина в алмазах из кимберлитовой трубки Ботуобинская, а-нормальный спектр оливина; б, с - спектры оливинов с признаками протогенетического образования

Критерием сингенетичности включений оливинов в алмазах можно считать: эпитаксиальное соотношение между включением и вмещающим его алмазом, а также в некоторой степени идентичность Рамановских спектров в части основных полос оливина.

Для алмазов с включениями оливинов из ряда трубок были получены спектры ИК-поглощения. По данным ИК-спектроскопии, алмазы с включениями оливинов имеют широкие вариации как по содержанию общего азота, так и по его агрегации (Рис. 4.18 а). Содержание общего азота в алмазах варьирует от 0 до 1200 at. ppm, причем у большей части кристаллов с включениями оливинов отмечены пониженные (менее 400 at. ppm) концентрации структурного азота. Агрегация азота у исследуемых кристаллов имеет значения, основном, более 20 % и менее 60 %. Алмазы из трубки Ботуобинская с включениями оливина имеют два тренда по содержанию общего азота от 0 до 100 at.ppm и от 300 до 1200 at.ppm (Рис. 4.18 б), такое же двойное распределение имеют кристаллы из трубки Заполярная, что

может указывать на существование нескольких генераций алмазов [Bulanova, 1995].

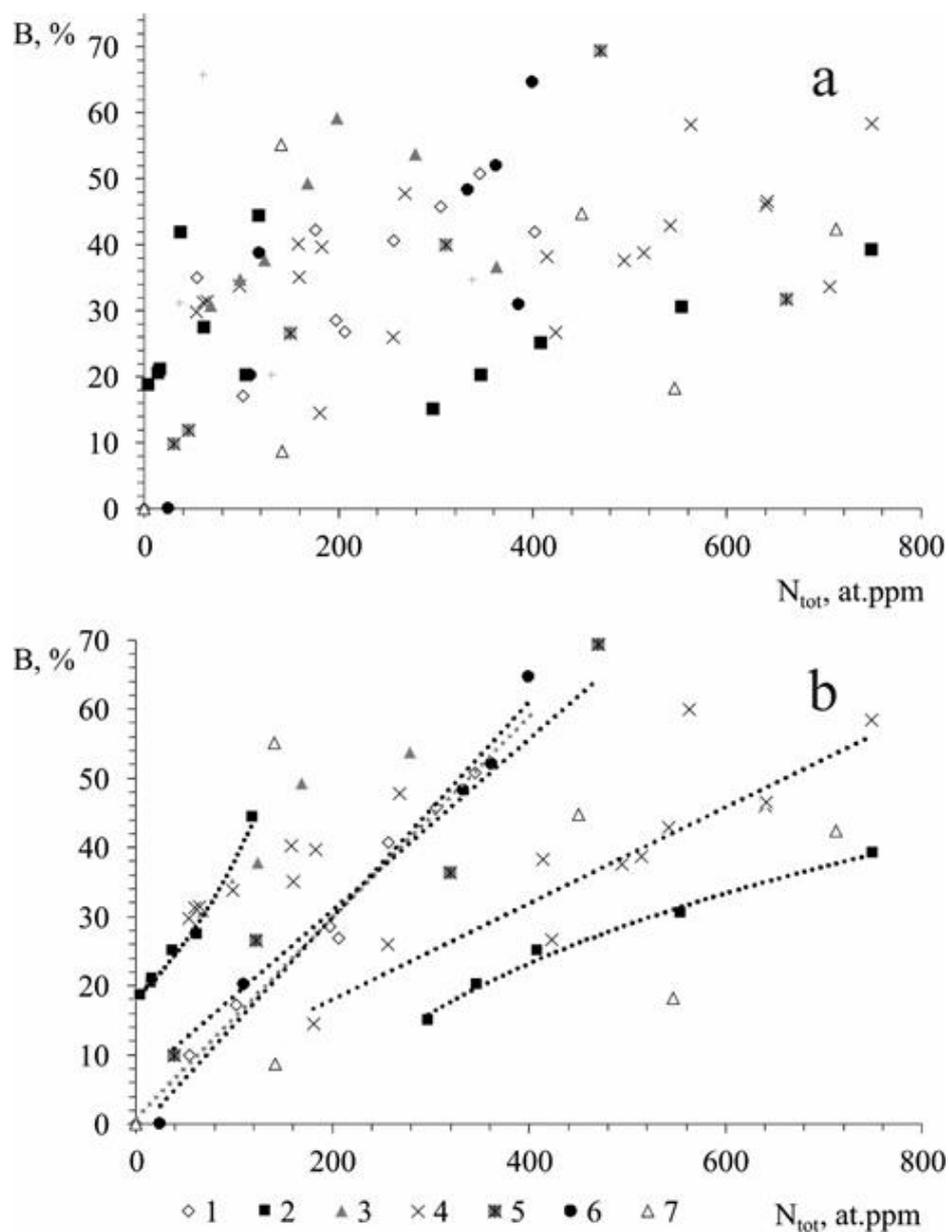


Рис. 4.18. Суммарная концентрация азота и ее агрегация в алмазах с включениями оливина из кимберлитовых трубок 1- Комсомольская-Магнитная, 2- Ботуобинская, 3- Юбилейная, 4- Заполярная, 5- Комсомольская, 6- Айхал и 7- Мир: а - все изученные алмазы с включениями оливина, б - алмазы только с сингенетическими включениями оливина

Данные по кристаллам с включениями оливина, имеющим признаки сингенетического роста, были выделены из общей базы коллекции исследуемых алмазов (Рис. 4.18 б), при этом для кристаллов с сингенетическими включениями

получены прямолинейные зависимости соотношений концентрации и процентного содержания азота В-форме в алмазах. Вычисленные уравнения зависимости N_{tot} - В% для кристаллов с сингенетическими включениями оливина позволят в дальнейшем, после наработки достаточного количества определений, использовать их как один из признаков идентификации единичных находок алмазов с включением оливина на предмет их принадлежности к известному коренному источнику.

Таким образом, в соответствии с результатами проведенной работы, можно с известной долей вероятности утверждать возможность сингенетического и протогенетического формирования включений оливина в алмазах. Различные значения остаточного давления в алмазах с включениями оливина в каждом конкретном месторождении также указывают на различные условия формирования; в большинстве случаев, установлено, что повышенное остаточное давление наблюдается в алмазах с высоким содержанием примеси азота. В качестве критерия сингенетического роста можно рассматривать эпитаксиальное соотношение между включением и вмещающим его алмазом. Рамановская спектроскопия позволяет достаточно точно определять магниальность включений оливина в алмазе без разрушения, при условии отсутствия повышенного остаточного давления в алмазах.

Алмазы с включениями оливинов имеют широкие значения концентрации азота 0 - 800 at.ppm и его агрегации 0-70 %, при этом обнаруживаются характерные зависимости в соотношении N_{tot} - В% для каждого конкретного месторождения. Предлагается, что последнее обстоятельство может быть использовано при проведении прогнозно-поисковых работ на алмазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате комплексного изучения алмазов из кимберлитовых тел Накынского и Алакит-Мархинского кимберлитовых полей установлено, что набор структурных дефектов и включений в алмазах специфичны для каждого поля:

– Результаты изучения алмазов из русловых отложений р. Накын позволяют утверждать, что они не ассоциированы с кристаллами близлежащих известных коренных тел по параметру Kt, содержанию азота и его агрегации, что указывает на их специфический коренной источник.

– Алмазы трубок Нюрбинская и Ботубинская (Накынное поле) резко отличаются по содержанию азота и его агрегации от таковых из трубок Алакит-Мархинского поля. Для них характерны средние содержания примеси азота от 400 до 800 at.ppm и относительно низкая агрегация азота (20-30%).

– Алмазы из трубок Алакит-Мархинского поля по характеру распределения LgKt подразделяются на одномодальные (Краснопресненская), бимодальные (Заря, Сытыканская) и имеющие три моды в распределении (Восток).

– Условия формирования крупных алмазов для высокопродуктивных и низкопродуктивных кимберлитовых тел различные. Для первых очевидно наличие единой генерации образования алмазов различных классов крупности; в свою очередь для низкоалмазных месторождений отмечается наличие как минимум двух этапов алмазообразования с различными условиями, по данным ИК спектроскопии.

– Низкая частота встречаемости твердых включений для алмазов из кимберлитов Накынского поля (менее 0,5%).

– В алмазах из кимберлитов Алакит-Мархинского поля относительно чаще встречаются включения оливина.

– Высокая доля алмазов с включениями ультраосновной ассоциации для трубок Алакит-Мархинского поля.

Полученные результаты свидетельствуют о различии алмазообразующей среды (мантийного субстрата) под этими полями. С юга на север провинции

повышается доля алмазов эклогитового парагенезиса; характер распределения азотных дефектов в алмазах Алакит-Мархинского поля отражает многостадийность алмазообразующих процессов, что позволяет использовать данные параметры при крупномасштабном районировании поисковых территорий (разделение алмазов на перидотитовые и эклогитовые с учетом стадийности генераций) и это необходимо учитывать при проведении поисковых работ на алмазы. Оптико-спектроскопические характеристики алмазов из кимберлитовых тел рассматриваемых полей, позволяют сопоставлять их с таковыми из поисковых площадей региона на наличие алмазов, отличающихся по типоморфным признакам, что рассматривается как основание для поиска новых еще не открытых коренных источников. Внесение полученных сведений в базу данных НИГП позволит оптимизировать этот процесс.

Впервые проведенное детальное изучение дефектно-примесного состава алмазов и включений в них с использованием современной аппаратуры (ИК и КР спектрометры) позволило получить следующие результаты:

– Установлена положительная корреляция между химическим составом включений гранатов в алмазах и положением основных комбинационных мод в КР спектре, что позволяет достаточно надежно идентифицировать их парагенетическую принадлежность.

– Установлено, что алмазы с включениями гранатов эклогитового парагенезиса характеризуются высокими концентрациями общего азота и средней его агрегацией, тогда как алмазы с включениями гранатов верлитового, дунит-гарцбургитового и лерцолитового парагенезисов отличаются низкой концентрацией азота и широкой вариацией степени его агрегированности, что свойственно алмазам перидотитового генезиса.

– Впервые исследованы представительные коллекции алмазов из кимберлитовых трубок Накынского и Алакит-Мархинского полей, в которых методом КР-спектроскопии идентифицированы включения оливина, граната, энстатита, рутила, графита и коэсита, что позволило обобщить и получить новую достоверную

информацию о распространенности минеральных фаз в алмазах из конкретных коренных тел этих полей.

– На основании сравнительного анализа результатов исследования остаточного давления в алмазах с включениями коэсита установлена взаимосвязь кристалломорфологии алмазов и остаточного давления в них. Установлена широкая распространенность включений коэсита в алмазах из россыпей, в первую очередь северных полей ЯАП, что позволяет утверждать о возрастании роли эклогитового субстрата как алмазообразующей среды в северных полях провинции. Отмечено также, что октаэдрические кристаллы формировались в мантии при более высоком давлении, чем ромбододекаэдрические.

– Впервые показано, что спектры КР включений оливина в алмазах и данные по ИКС соответствующих им алмазов, позволяют использовать эти сведения в качестве одного из критериев сингенетического происхождения оливина.

– Предложена методика идентификации принадлежности единичных находок алмазов с включениями из россыпей и последующего отнесения их к алмазам из известных коренных источников.

– Установлены два тренда корреляционной зависимости между алмазоносностью месторождений и количеством крупных алмазов на миллион тонн обработанной руды. Полученные сведения позволят в дальнейшем использовать эти результаты для обоснования обнаружения крупных и уникальных алмазов в отдельных трубках ЯАП.

Список литературы

1. Афанасьев, В.П. Поисковая минералогия алмаза / Н.Н. Зинчук, Н.П. Похиленко / Новосибирск: Ак. изд-во «Гео», 2010. – 650 с.
2. Бардухинов, Л.Д. Парагенезисы включений гранатов в алмазах из кимберлитов Якутии по данным Рамановской и ИК-спектроскопии / З.В. Специус, Е.В. Кислов, А.С. Иванов, Р.В. Монхоров // ЗРМО.- 2018.- вып. 2.- С. 25-35.
3. Бардухинов, Л.Д. Включения коэсита в алмазах Якутии / З.В. Специус, Р.В. Монхоров // Докл. РАН.- 2016.- Т. 470.- № 5.- С. 558-561.
4. Бескрованов, В. В. Онтогенез алмаза / В.В. Бескрованов / - Новосибирск: Наука, 2000. – 264 с.
5. Бобриевич, А.П., Алмазные месторождения Якутии / М.Н. Бондаренко, М.А. Гневушев/ М.: Госгеолтехиздат, 1959. – 525 с.
6. Богущ, И.Н. Методическое пособие исследованию поглощения алмазов инфракрасной области при прогнозировании и поисках коренных месторождений / И.Н. Богущ / - Мирный: Алроса, 2004.– 32 с.
7. Бокий, Г.Б. Природные и синтетические алмазы / Г.Н. Безруков, Ю.А. Клюев, А.М. Налётов, В.И. Непша / М.: Наука, 1986.– 222 с.
8. Буланова, Г.П. Природный алмаз-генетические аспекты / Ю.П. Барашков, С.Б. Тальникова, Г.Б. Смелова / Новосибирск: Наука, 1993. –168 с.
9. Буланова, Г.П. О «центральных» включениях в природном алмазе / А.В. Варшавский, Н.В. Лескова, Л.В. Никишова // Докл. АН СССР.-1979. - т. 224. - № 3. - с. 261-269.
10. Дорошев, А.М., Брай Г.П., Гирнис А.В., Туркин А.И., Когарко Л.Н. Гранаты пироп-кноррингитового ряда в условиях мантии Земли: экспериментальное изучение в системе // Геология и геофизика, 1997, т. 38 (2) с. 523—545.
11. Ефимова, Э.С., Соболев Н.В. Распространенность кристаллических включений в алмазах Якутии // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. № 6. С. 1475-1478.

12. Зедгенизов, Д.А., Шацкий В.С., Панин А.В., Евтушенко О.В., Рагозин А.Л., Каги Х. Свидетельства фазовых переходов минеральных включений в сверхглубинных алмазах из месторождения Сао-Луис (Бразилия) // Геология и геофизика 2015, т. 56, № 1—2, с. 384—396.
13. Зинчук, Н.Н., Коптиль В.И. Типоморфизм алмазов Сибирской платформы. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2003. – 603 с.
14. Каги, Х., Одаке Ш., Фукура С., Зедгенизов Д.А. Определение глубины образования алмаза методом спектроскопии КР: разработка и приложение метода // Геология и геофизика. – 2009. – Т. 50, №12. – С. 1524 – 1529.
15. Конингстайн, И. Введение в теорию комбинационного рассеяния света - М.: Мир, 1975. - 326с.
16. Корсаков, А. В., Шацкий В. С., Соболев Н. В. Первая находка коэсита в эклогитах Кокчетавского массива // Докл. РАН, 1998, т. 360, № 1, с. 77 — 81.
17. Костровицкий, С.И., Специус З.В., Яковлев Д.А., Фон-дер-Флаасс Г.С., Суворова Л.Ф., Богущ И.Н. Атлас коренных месторождений алмазов Якутской кимберлитовой провинции // Отв. редактор ак. Н.П. Похиленко. НИГП АК «АЛРОСА» (ПАО). г. Мирный; типография ООО «МГТ», 2015, 480 с.
18. Литвин, Ю. А. (2007), Эксперимент в решении проблемы генезиса алмаза, Записки Российского Минералогического общества, том 136, №7, сс. 138–158
19. Логвинова, А.М., Вирт Р., Томиленко А.А., Афанасьев В.П., Соболев Н.В. Особенности фазового состава наноразмерных кристаллофлюидных включений в аллювиальных алмазах северо-востока Сибирской платформы // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (11), с. 1634—1648.
20. Лялина, Л.М. Рамановская спектроскопия минералов группы граната из метаморфических пород Лапландского гранулитового пояса. // Вестник МГТУ. 2000. Т. 3. №2. С. 293—298.
21. Мацюк, С.С., Зинчук Н.Н. Оптическая спектроскопия минералов верхней мантии. М.: Недра, 2001. 432 с.

22. Нечаев, Д.В., Хохряков А.Ф. Образование эпигенетических включений графита в кристаллах алмаза: экспериментальные данные // Геология и геофизика, 2013, т. 54, № 4, с. 523—532.
23. Нойзер, Р.Д., Шертл Г.П., Логвинова А.М., Соболев Н.В. // Исследование включений оливина в сибирских алмазах методом дифракции обратно рассеянных электронов: признаки сингенетического роста? // Геология и геофизика, 2015, т. 56, № 1—2, с. 416—425.
24. Орлов, Ю.Л. Минералогия алмаза, М.: Наука, 1984, 264 с.
25. Орлов, Ю.Л. Разновидности кристаллов и поликристаллических сростков алмазов // Новые данные о минералах СССР. (Тр. Минер. музея им. А.Е. Ферсмана). 1965, вып. 16, с. 141—154.
26. Пальянов, Ю.Н., Сокол А.Г., Хохряков А.Ф., Крук А.Н. Условия кристаллизации алмаза в кимберлитовом расплаве по экспериментальным данным // Геология и геофизика, 2015, т. 56, № 1—2, с. 254—272.
27. Пономарев, Г. П. Содержания кальция в кристаллах природного оливина как показатель их генезиса. часть 2 // Литосфера, 2014, № 5, с. 57—70.
28. Похиленко, Н.П., Соболев Н.В., Мак-Дональд Дж. А. Кристаллические включения в алмазах из кимберлитов района Снеп-Лейк (кратон Слейв, Канада): новые свидетельства аномального строения литосферы // ДАН. 2001. Т. 380. № 3. С. 374—379.
29. Розен, О.М., Серенко В.П., Специус З.В., Манаков А.В., Зинчук Н.Н. Якутская кимберлитовая провинция: положение в структуре Сибирского кратона, особенности состава верхней и нижней коры. Геология и геофизика, 2002, т.43, №1, С. 3-26.
30. Соболев, Е.В., Лисойван В.И. Примесные центры в алмазах // Тез. VIII отчетн. научн. Конф.—Новосибирск, 1971. — С. 60—61.
31. Соболев В.С. Соболев Н.В. Лаврентьев Ю.Г. Включения в алмазе из алмазоносного эклогита // ДАН, 1972, т. 207. № 1, с. 164—167.
32. Соболев В.С. Условия образования месторождений алмазов // Геология и геофизика. - 1960. - № 1. С. 7-22.

33. Соболев, Е.В., Ленская С.В., Лисойван В.И. О пластинчатых образованиях в структуре природных алмазов // Журнал структурной химии, 1968. – Т.9. – № 6. – С. 1029–1033
34. Соболев, Е.В., Лисойван В.И. О природе свойств алмазов промежуточного типа // Докл. АН СССР, 1972, т. 204 (1), с. 88–91.
35. Соболев, Н. В. Коэсит как индикатор сверхвысоких давлений в континентальной литосфере // Геология и геофизика, 2006, т. 47, № 1, с. 95 — 105.
36. Соболев, Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск, Наука, 1974, 264 с.
37. Соболев, Н.В. Парагенетические типы гранатов. М.: Наука, 1964. 218 с.
38. Соболев, Н.В., Ефимова Э.С., Логвинова А.М., Суходольская О.В., Солодова Ю.П. Распространенность и состав минеральных включений в крупных алмазах Якутии // Докл. РАН, 2001, т. 376, № 3, с. 382—386.
39. Соболев, Н.В., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н., Соболев Е.В. Хромовые пиропы из алмазов Якутии // Докл. АН СССР. 1969. Т. 189. № 1. С. 162—165.
40. Соболев, Н.В., Похиленко Н.П., Ефимова Э.С. Ксенолиты алмазоносных перидотитов в кимберлитах и проблема происхождения алмазов // Геология и геофизика. 1984, № 12. С. 63-80.
41. Специус, З.В., Богущ И.Н., Ковальчук О.Е. // ИК–картирование алмазных пластин из ксенолитов эклогитов и перидотитов трубки Нюрбинская (Якутия): генетические следствия. // Геология и геофизика, 2015, т. 56, № 1—2, с. 442—454.
42. Специус, З.В., Митюхин С.И., Иванов А.С., Банзерук С.В. Парагенезис включений в алмазах из кимберлитовой трубки Ботуобинская (Накынское поле, Якутия) // Докл. РАН. 2005. Т. 403. №2. С. 248—252.
43. Специус, З.В., Серенко В.П. Состав континентальной верхней мантии и низов коры под Сибирской платформой. М.: Наука, 1990. 272 с.

44. Степанов, А.С., Шацкий В.С., Зедгенизов Д.А., Соболев Н.В.. Причины разнообразия морфологии и примесного состава алмазов из эклогита трубки Удачная. Геология и геофизика, 2007, т. 48, № 9, с. 974-988.
45. Туркин, А.И., Соболев Н.В. Пироп-кноррингитовые гранаты: обзор экспериментальных данных и природных парагенезисов // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 12. С. 1506—1523.
46. Харьков, А.Д., Зинчук Н.Н., Крючков А.И. Коренные месторождения алмазов мира. – М.: ОАО «Издательство «Недра», 1998. – 555 с.
47. Хачатрян, Г.К. Азот и водород в кристаллах алмаза в аспекте геолого-генетических и прогнозно-поисковых проблем алмазных месторождений // Отечественная геология, 2013, №2, С. 29-42.
48. Хачатрян, Г.К. Типизация алмазов из кимберлитов и лампроитов по распределению азотных центров в кристаллах // Руды и металлы. 2010. №2. С. 46—60.
49. Anand M., Taylor L. A., Misra K. C., Carlson W. R., Sobolev N. V. Nature of diamonds in Yakutian eclogites: views from eclogite tomography and mineral inclusions in diamonds // Lithos. 2004. - Vol. 77. - p. 333-348.
50. Bowen D.C., Ferraris R.D., Palmer C.E., Ward J.D. (2009) On the unusual characteristics of the diamonds from Letšeng-la-Terae kimberlites, Lesotho. Lithos, Vol. 112S, pp. 767–774.
51. Boyd F.R., Nixon P.H. Ultramafic nodules from the Kimberlite pipes, South Africa // Geochim. Cosmochim. Acta. 1978, v. 42, № 9, p. 1367—1382.
52. Boyd S. R., Kiflawi I., Woods G. S. The relationship between infrared absorption and the A defect concentration in diamond // Phil. Mag. B, 1994, V.69, p.1149–1153
53. Boyd S.R., Matthey D.P., Pillinger C.T., Milledge H.J., Mendelsohn M., Seal M. Multiple growth events during diamond genesis: an integrated study of carbon and nitrogen isotopes and nitrogen aggregation state in coated stones // Earth Planet. Sci. Lett., 1987, v. 86, p. 341–353.

54. Boyd. S. R., Kiflawi I., Woods G. S. Infrared absorption by the B nitrogen aggregate in diamond // *Phil. Mag. B*, 1995, V. 72, p. 351–361.
55. Boyer, H., Smith, D.C., Chopin, C. et al. Raman microprobe (RMP) determinations of natural and synthetic coesite. // *Phys Chem Minerals*, 1985. Vol. 12, 45–48.
56. Bulanova G.P. The formation of diamond // *J. Geochem. Explor.* 1995, v. 53, p. 1—23.
57. Bursill L., A., Glaisher R.W. Aggregation and dissolution of small and extended defect structures in type Ia diamond // *Amer. Miner.*, 1985. Vol. 70. P. 608–618.
58. Butvina V. G., Bobrov A. V., Litvin Yu. A. The pyrope-almandine system at 6.5 GPa. *Experiment in Geosciences*. 1999. Vol. 9. N 2. P. 66—68.
59. Cartigny, P., Harris, J.W., and Javoy, M., (1998) Eclogitic diamond formation at Jwaneng: No room for a recycled component: *Science*, v. 280, p. 1421–1424
60. Chopelas A. Single crystal Raman spectra of forsterite, fayalite, and monticellite // *American Mineralogist*, 1991, v. 76, No. 7-8, p. 1101-1109.
61. Chrenko R.M., Tuft R.E., Strong H.M. Transformation of the state of nitrogen in diamond // *Nature*, 1977. – Vol. 270. – P. 141-144.
62. D’Haenens-Johansson UFS, Smith EM, Smit KV, Wang W, Moses TM (2017) The 812-carat pure Type IaB constellation diamond from Karowe- Part of an even larger rough? *Extended Abstracts, 11th International Kimberlite Conference, Gaborone, Botswana, 11IKC-4611.*
63. Davies G. Aggregation of Nitrogen in Diamond // *Nature*, 228, (1970), 758.
64. Davies G. Basic Properties of Diamond: Phonon Spectra, Thermal Properties, Band Structure/ in *CVD Diamond for Electronic Devices and Sensors*/Ed. R.S.Sussman. – Wiley, 2009. – P. 3-28.
65. Davies G. The A nitrogen aggregate in diamond – its symmetry and possible structure. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, Vol. 9, 1976. p. L537–L542.
66. Dawson, J. B. *Kimberlites and their xenoliths*. Berlin: Springer-Verlag, 1980. 252 p.

67. Dischler B. Handbook of spectral lines in diamonds/Springer, 2012. - 467 p.
68. Dobrinets I.A., Vins V.G., Zaitsev A.M. HPHT treated diamonds. Diamonds forever/Springer, 2013. - 257 p.
69. Dobrzhinetskaya, L., Green, H.W., and Wang, S. (1996) Alpe Arami: A peridotite massif from depths of more than 300 kilometers. *Science*, 271, 1841–1845
70. Evan M. Smith, Steven B. Shirey, and Wuyi Wang. THE VERY DEEP ORIGIN OF THE WORLD'S BIGGEST DIAMONDS/ GEMS & GEMOLOGY, V.LIII, 2017, C. 388-403.
71. Evan M. Smith, Steven B. Shirey, Fabrizio Nestola, Emma S. Bullock, Jianhua Wang, Stephen H. Richardson and Wuyi Wang. Large gem diamonds from metallic liquid in Earth's deep mantle. *Science*, 2016, V. 354 (6318), 1403-1405.
72. Evans T. Aggregation of nitrogen in diamond // The properties of natural and synthetic diamond. London, ed. by Field, 1992, p. 259-290.
73. Evans T., Qi Z. The kinetics of aggregation of nitrogen atoms in diamonds // *Proc. Roy. Soc. London*, 1982, A381, p. 238-242.
74. Fallon P.J., Brown L.M., Barry J.C., Bruley J. Nitrogen determination and characterization in natural diamond platelets // *Phil. Mag.*, 1995, v. 72, № 1, p. 21-37.
75. Ferrari A.C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. , *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* (2004) 362, p. 2477–2512.
76. Gillet P., Fiquet G., Malézieux J., Geiger C. High-pressure and high-temperature Raman spectroscopy of end-member garnets: pyrope, grossular, and andradite. *European Journal of Mineralogy*. 1992. Vol. 4. P. 651—664.
77. Gurney, J.J. Diamonds. In: Ross J. et al. (eds) *Diamonds, Kimberlites and Related Rocks*, Volume 2. *Geol. Soc. Aust. Spec. Publ.*, 14, Blackwell Scientific Publications, Melbourne, 1989. P. 935-965.
78. Gurney, J.J. Diamonds. In: Ross J. et al. *Diamonds, Kimberlites and Related Rocks*, Volume 2. *Geol. Soc. Aust. Spec. Publ.*, 14, Blackwell Scientific Publications, Melbourne, 1989. P. 935-965.

79. Haggerty S.E. Diamond genesis in a multiplied constrained model // *Nature*, 1986, v. 320, P. 34-38.
80. Harris J.W., Gurney J.J. Inclusions in diamond // *The properties of diamond* / Ed. J.E. Field. Academic Press, London, 1979, p. 555—591.
81. Harris J.W., Vance E.R. Induced graphitization around crystalline inclusions in diamond // *Contr. Miner. Petrol.*, 1972, v. 35, p. 227—234.
82. Hemley R. J. In *High-Pressure Research in Mineral Physics* // Terra Scientific, 1987, pp 347–359.
83. Henderson R.R., Downs R.T. Determining chemical composition of the silicate garnets using Raman spectroscopy. RRUFF Project. Department of Geosciences. University of Arizona. Gould-Simpson Building #77. 1040 E 4th St. Tucson. AZ 85721. 2009.
84. Ireland, T. R., Rudnick, R. L and Spetsius, Z. V. Trace elements in diamond inclusions from eclogites reveal link to Archean granites. *Earth and Planetary Science Letters* 128, 1994. P.199-213.
85. Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O. Raman barometry of diamond formation. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, v.173, p. 351-360.
86. Kaminsky F.V., Zakharchenko O.D., Davies R. Superdeep diamonds from the Juina area, Mato Grosso State, Brazil // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2001. V. 140. P. 734–753.
87. Kawashima Y., Katagiri G. Fundamentals, overtones, and combinations in the Raman spectrum of graphite / *Phys. Rev. B.* – 1995. – 52(14) – P. 10053-10059.
88. Kohn M.J. “Thermoba-Raman-try”: Calibration of spectroscopic barometes and thermometers for mineral inclusions. *Earth Planet Sci Lett.* 2014. V. 388. P. 187–196.
89. Korsakov A.V., Perraki M., Zedgenizov D., Bindi L., Vandenabeele P., Suzuki A., Kagi H. Diamond-graphite relationships in ultrahigh-pressure metamorphic rocks from the Kokchetav massif, Northern Kazakhstan // *J. Petrol.*, 2010, v. 51, p. 763—783.

90. Mendelssohn M.J., Milledge H.J. Geologically significant information from routine analysis of the mid-infrared spectra of diamonds // *Intern. Geol. Rev.*, 1995. Vol. 37. P. 95–110.
91. Meyer H.O., Boyd F.R. Composition and origin of crystalline inclusions in natural diamonds // *Geo Cosm. Acta*, 1972, v. 36, p. 1255—1274.
92. Meyer H.O.A. Inclusions in diamonds // *Mantle xenoliths* / Ed. P.H. Nixon. Wileys, Chichester, England, 1987, p. 501—523.
93. Meyer H.O.A. Chrome-pyrope: an inclusion in natural diamonds // *Science*, 1968, v. 160, p. 1447.
94. Meyer, H.O.A. Genesis of diamond: a mantle saga. *American Mineralogist* 70, 1985. P. 344-355.
95. Moore A.E. The origin of large irregular gem-quality type II diamonds and the rarity of blue type IIb varieties. / *South African J Geol*, 2014, p.117, C.219–236.
96. Moore R.O., Gurney J.J. Pyroxene solid solution in garnets included in diamonds // *Nature*, 1985, v. 318, P. 553-555.
97. Moore R.O., Gurney J.J. Ultra-high pressure garnet inclusions in Monastery diamonds: trace element abundance patterns and conditions of origin // *Eur. J. Miner.*, 1991, v. 3, P. 213-230.
98. Motsamai T., Harris J.W., Stachel T., Pearson D.G., Armstrong J. Mineral inclusions in diamonds from Karowe Mine, Botswana: super-deep sources for super-sized diamonds? / *Mineralogy and Petrology*. 2018, c.
99. Nasdala L, Hofmeister W, Harris J W, Glinnemann J. Growth zoning and strain patterns inside diamond crystals as revealed by Raman maps. *American Mineralogist*. 2005. Vol. 90. P. 745—748.
100. Navon O. Diamond formation in the Earth's mantle // *Proc. VII Intern. kimb. conf.* / Eds. J.J. Gurney, J.L. Gurney, M.D. Pascoe, S.H. Richardson. V. 2, Red Roof Design, Cape Town, 1999, P. 584-604.
101. Pasteris J.D., Wopenka B. Raman spectra of graphite as indicators of degree of metamorphism/ *Canadian Mineralogist*. – 1991. – 29(1) – P. 1-9.

102. Peng Migsheng H.K., Mao Li Dein and Chao E.C.T. Raman spectroscopy of garnet-group minerals. *Chinese Journal of Geochemistry*. 1994. Vol. 13, N 2. P. 176—183.
103. Ringwood, A. E., 1990. Slab-mantle interactions, 3. Petrogenesis of intraplate magmas and structure of the upper mantle. *Chemical Geology* 82, P. 187-207
104. Scott Smith B.H., Danchin R.V., Harris J.W., Stracke K.J. Kimberlites near Orroroo, South Australia // *Kimberlites I: Kimberlites and related rocks* / J. Kornprobst (ed). Amsterdam, Elsevier, 1984, P. 121-142.
105. Smith EM, Shirey SB, Nestola F, Bullock ES, Wang J, Richardson SH, Wang W (2016) Large gem diamonds from metallic liquid in Earth's deep mantle. *Science* 354:1403–1405.
106. Sobolev N., Logvinova A., Zedgenizov D., Pokhilenko N., Malygina E., Kuzmin D., Sobolev A. Petrogenetic significance of minor elements in olivines from diamonds and peridotite xenoliths from kimberlites of Yakutia // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 701—713.
107. Sobolev N.V., Fursenko B.A., Goryainov S.V., Shu J.F., Hemley R.J., Mao H.K., Boyd F.R. Fossilized high pressure from the Earth's deep interior: the coesite-in-diamond barometer // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2000, v. 97, p. 11875—11879.
108. Sobolev N.V., Lavrentev Y.G., Pokhilenko N.P., Usova L.V. Chrome-rich garnets from the kimberlites of Yakutia and their parageneses. *Contr. Miner. Petrol.*, 1973. Vol. 40. N 1. P. 39—52.
109. Sobolev N.V., Logvinova A.M., Zedgenizov D.A., Pokhilenko N.P., Kuzmin D.V., Sobolev A.V. Olivine inclusions in Siberian diamonds: high precision approach to minor elements // *Europ. J. Miner.*, 2008, v. 20 (3), p. 305—315.
110. Sobolev N.V., Shatsky V.S. (1990) Diamond inclusions garnets from metamorphic rocks: a new environment for diamond formation // *Nature*, V. 343. – P. 742–746
111. Sobolev V.N., Logvinova A.M., Zedgenizov D.A. Mineral inclusions in microdiamonds and macrodiamonds from kimberlites of Yakutia: a comparative study // *Lithos*. 2004. V. 77. N 1/4. P. 225–242.

112. Spear K.E. Diamond – ceramic coating of the future/*J. Amer. Ceram. Soc.* – 1989. – 72(2). – P. 71-191.
113. Spetsius Z.V. Occurrence of diamond in the mantle: a case study from the Siberian Platform // *J. Geochem. Explor*
114. Takashi Mouriand, Masaki Enami. Raman spectroscopic study of olivine-group minerals. // Department of Earth and Planetary Sciences, Nagoya University. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 2008, v. 103, p. 100-104.
115. Tan P.H., Deng Y.M., Zhao O. Temperature-dependent Raman spectra and anomalous Raman phenomenon of highly oriented pyrolytic graphite/ *Phys. Rev. B.* – 1998. – 58(9). – P. 5435-5439.
116. Taylor W.R., Canil D., Milledge H.J. Kinetics of Ib-IaA nitrogen aggregation in diamond // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, v. 60, p. 18-124.
117. Taylor W.R., Jaques A.L., Ridd M. Nitrogen-defect aggregation characteristics of some Australasian diamonds: time-temperature constraints on the source regions of pipe and alluvial diamonds // *Amer. Miner.*, 1990, v. 75, p. 1290–1310.
118. Taylor W.R., Milledge H.J. Nitrogen aggregation character, thermal history, and stable isotope composition of some xenolith-derived diamonds from Roberts Victor and Finsh// *6IKC Ext. abstr.*, Novosibirsk, 1995. – P. 620-622.
119. Vogelgesang R., Alvarenga A.D., Kim H., Ramdas A.K., Rodriguez S., Grimsditch M., Anthony T.R. Multiphonon Raman and infrared spectra of isotopically controlled diamond / *Phys. Rev. B.* – 1998. – 58(9). – P.5408-5416
120. Woods G.S. Platelets and the infrared absorption of type Ia diamonds // *Proc. Roy. Soc. – London*, 1986. – Vol. A407. – P. 219–238.
121. Yasuzuka T., Isibashi H., Simultaneous determination of Mg# and residual pressure in olivine using micro-Raman spectroscopy. // *Journal of Mineralogist and Petrological Sciences*, v. 104, p. 395—400, 2009.
122. Zaitsev A.M. *Optical Properties of Diamond*/Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2001.- 486 p.
123. Zaitsev A.M. *Optical properties of diamond: A data handbook*. Springer Berlin Heidelberg. 2001. 502 p.

124. Zedgenizov D.A., Harte B., Shatsky V.S., Politov A.A., Rylov G.M., Sobolev N. V. Directional chemical variations in diamonds showing octahedral following cuboid growth // *Contrib. Mineral Petrol.* 2006. Vol. 151. P. 45-57.

125. Zedgenizov D.A., Kagi H.K., Shatsky V.S., Sobolev N.V. Carbonatitic melts in cuboid diamonds from Udachnaya kimberlite pipe (Yakutia): evidence from vibrational spectroscopy // *Miner. Mag.*, 2004, v. 68, p. 61—73.