

**ПРИМЕСНЫЕ, ДЕФЕКТНЫЕ ЦЕНТРЫ И ВКЛЮЧЕНИЯ В ПРИРОДНЫХ
АЛМАЗАХ – ХАРАКТЕРИСТИКИ КОСМОГЕННО-ИМПАКТНО-
МЕТАМОРФОГЕННО-МЕТАСОМАТИЧЕСКОЙ ИСТОРИИ ИХ ГЕНЕЗИСА**

Л.И. Третьякова¹, А.М. Люхин²

¹*Санкт-Петербургское отделение РМО, ltretia@gmail.com;*

²*ООО "Институт дистанционного прогноза руд", г. Москва, alex.lyukhin@gmail.com*

**IMPURITY, DEFECT CENTRES AND INCLUSIONS IN DIAMONDS ARE
CHARACTERISTICS of COSMIC-IMPACT-METAMORPHIC-METACOMATIC
HISTORY OF NATURAL DIAMOND GENESIS**

L.I. Tretiakova¹, A.M. Lyukhin²

¹*St. Petersburg Branch Russian Mineralogical Society, ltretia@gmail.com*

²*ООО "Institute of remote ore prognosis", Moscow, alex.lyukhin@gmail.com*

История формирования природных ювелирных алмазов, генетически связанных с импактными событиями, сопровождающимися ударным, прогрессивным и регрессивным метаморфизмом, прослеживается с помощью неразрушающих спектроскопических методов: ИКС, Раман спектроскопии, фото- и катодо-люминесценции, а также посредством анализа включений, зональности и дефектов, связанных с дислокациями. Впервые для большого количества природных алмазов (ПА) получены уникальные результаты: характеристики Раман линий; $sp^1 \rightarrow sp^2 \leftrightarrow sp^3$ полиморфные преобразования углеродного вещества; присутствие фаз высокого давления – лонсдейлита и коэсита; одновременное нахождение в единичном ПА дефектов, связанных с N, H, благородными газами (He, Ne, Ar, Xe), переходными металлами (Ni, Co, Cr, Ti, Fe), радиационными и Si-дефектами, резко отличающимися по условиям их образования (при резком снижении давления и постепенно понижающейся температуре от ~ 2500°C до ~ 600°C), а также доказательство космогенного источника C, N, H и благородных газов особенно ³He в ПА. Всесторонний анализ наших и литературных данных дали основание предложить и обосновать новую гипотезу образования природных алмазов.

Илл. 21, Библ. 97.

Ключевые слова: природные алмазы, ИКС, Раман спектроскопия, фотолуминесценция, катодолуминесценция, примесные дефекты, дислокации, двупреломление, включения, импактно-метаморфогенно-метасоматический генезис алмазов.

The history of natural diamond formation that related genetically with impact events followed by shock, progressive and regressive metamorphism in diamond deposit areas deduced by data have been obtained by complex nondestructive spectroscopic methods: IRS, Raman spectroscopy, PLS, CLS, and mineralogical analysis of diamond inclusions, internal zonation, defects linked to dislocations, birefringence. Unique results (most of them first acquired by authors) for thousands natural gem diamonds: characteristics of Raman lines, $sp^1 \rightarrow sp^2 \leftrightarrow sp^3$ polymorph transformations of carbon matter, UHP phases (lonsdaleite, coesite) in diamonds; simultaneous presence in single natural diamonds defects related to N, H, noble gases (He, Ne, Ar, Xe), transition metals (Ni, Co, Cr, Ti, Fe), radiation and Si-defects, that have sharp distinction of pressure-temperature of their formation conditions (sharp drop pressure and gradually decrease temperature in the range ~ 2500 °C – ~ 600 °C) and also evidences of extraterrestrial sources of C, N, H, noble gases, especially ^3He . Comprehensive analysis of our and literature data have strong base to suggest and explain new hypothesis of natural diamond formation.

Figures 21, References 97.

Key words: natural diamonds, Raman spectroscopy, PLS, CLS, IRS, impurity defects, dislocations, birefringence, inclusions, impact-metamorphic-metasomatic diamond genesis.

Введение

Исследовано несколько тысяч ювелирных огранённых и природных кристаллов алмаза с помощью неразрушающих микроскопических и спектроскопических методов исследования: ИКС, Раман спектроскопии, фото- (ФЛ) и катодо-люминесценции (КЛ). Результаты исследований показали, что характеристики Раман линий (РЛ) одновременное присутствие sp^1 , sp^2 , sp^3 фаз углерода в решётке ПА и полиморфные преобразования углеродного вещества; присутствие фаз высокого давления – лонсдейлита и коэсита; очень высокие температуры (НТ) агрегации азота (N) и образования в алмазах высоко температурных (НТ) комплексных Ni-N, Co-N, Ti- и Cr дефектов, одновременное нахождение в единичном ПА дефектов, связанных с N, H, благородными газами (He, Ne, Ar, Xe), переходными металлами (Ni, Co, Cr, Ti, Fe), радиационными и Si-дефектами, резко отличающимися по температурам их образования от $\sim 2500^\circ\text{C}$ до $\sim 600^\circ\text{C}$, соответственно перечисленным дефектам, а также доказательство космогенного источника C, N, H и благородных газов в ПА. близкая идентичность ФЛС (спектр ФЛ) CVD (химическое осаждение из паров) синтетических алмазов (СА) и ПА, в частности, из месторождений Канады.

Всесторонний анализ полученных и литературных данных позволил выявить признаки ударного, прогрессивного и регрессивного метаморфизма, отражённые в дефектах и включениях в ПА, заставил задуматься о их реальном происхождении и сформировать новое представление о генезисе ПА, основанное на ударном взаимодействии космических тел (импактный процесс), в результате которого возникли условия зарождения, роста и сохранения природных алмазов. Фактический материал с выводами авторов представлен вниманию читателей.

Образцы и методика исследований

Из нескольких тысяч ПА было отобрано ~ 200 наиболее представительных кристаллов смешанного типа Ib+IaAB (регулярные и нерегулярные), весом 0.03–1.60 карат, бесцветных, светло-жёлтых и светло-коричневых, зональных, зоны отличались по составу дефектов, химизму включений, составу изотопов углерода (C) и азота (N). Во многих наблюдались мельчайшие «центральные» включения чёрного цвета, представленные графитом, самородными металлами, сульфидами. Промежуточные зоны кристаллов имели включения минералов эклогитового или перидотитового типа, вокруг которых часто отмечались дискоидные трещины. В краевых зонах наблюдалась ассоциация вторичных минералов и, нередко, газовой-жидкие включения. Для всех кристаллов алмаза характерны дислокации, следы пластической деформации, остаточное напряжение, выражающиеся в анизотропии (двупреломлении).

ИК спектры поглощения получены на DRIFTS - Nicolet FT-IR 6700 с ХТ-KBr призмой (диапазон 7400–375 см⁻¹) и кварцевой призмой (диапазон 11700–2800 см⁻¹).

Раман спектры и спектры ФЛС получены на лазерном микрозондовом рамановском спектрографе фирмы Horiba Jobin Yvon LabRAM 300 (Франция) с охлаждаемым CCD5 детектором со спектральной шириной щели 1–3 см⁻¹, оборудованного микроскопом Olympus Vx100 и LabSpec программой. Спектры возбуждались Ar⁺ лазером (Laser Physics Inc.) с длиной волны 514.5 нм и записывались в диапазоне 514–920 нм, диаметр лазерного пятна на образце – 2 мкм с глубиной 5 мкм, мощность лазера варьировалась в зависимости от образца. Спектры в ближнем УФ и дальнем ИК диапазонах получены при использовании Renishaw Raman Imaging Microscopes (RRIM's) с 5-ю лазерами разной длины волны: 325, 488, 514.5, 632.5 и 785 нм.

Раман спектры (ПА) для изучения полосы фундаментального колебания решетки алмаза – Рамановской линии (РЛ) – были получены при комнатной температуре при одинаковых условиях съёмки. Все ФЛС измерены при T жидкого N (-196° C) и нормализовались по интенсивности фундаментального КР-активного колебания γ (F_{2g}) 1332.5 см⁻¹ для идеальной решётки алмаза. Спектры огранённых ПА получены от разных граней бриллиантов, неогранённых ПА – от разных граней кристаллов. Дополнительно к спектроскопии использовался прибор Diamond View (De Beers, Diamond Trading Company), $\lambda_{\text{изл.}} < 230$ нм для получения изображений высокого разрешения для изучения зональности, включений, дефектов, дислокаций и др. в ПА. Все спектроскопические и микроскопические исследования выполнены авторами.

Признаки ударного метаморфизма в природных алмазах

Условия среды, в которых ПА зарождались, кристаллизовались и сохранялись можно восстановить по дефектам, наблюдающимся в их спектрах.

Характер Раман линии (РЛ) в ПА. В идеальном алмазе РЛ имеет максимум 1332.5±0.5 см⁻¹ (552.4±0.1 нм) и полуширину (FWHM) 1.65±0.02 см⁻¹ при комнатной температуре (Решетняк, Езерский, 1990). Эти параметры чувствительны к различным решёточным

дефектам в ПА, обусловленным преобразованиями $sp^1 \rightarrow sp^2 \leftrightarrow sp^3$ фаз углерода (С) и присутствием в алмазах неалмазного С, графита, лонсдейлита. Полуширина РЛ отражает некоторое разупорядочение кристаллической решётки алмаза за счёт влияния высоких давления (НР) и температуры (НТ), радиационного облучения и примесей, наследуемых алмазом от исходного С вещества (Miyamoto et al., 1993), преобразуемого в результате НРТ условий, и минеральных включений, захваченных алмазом.

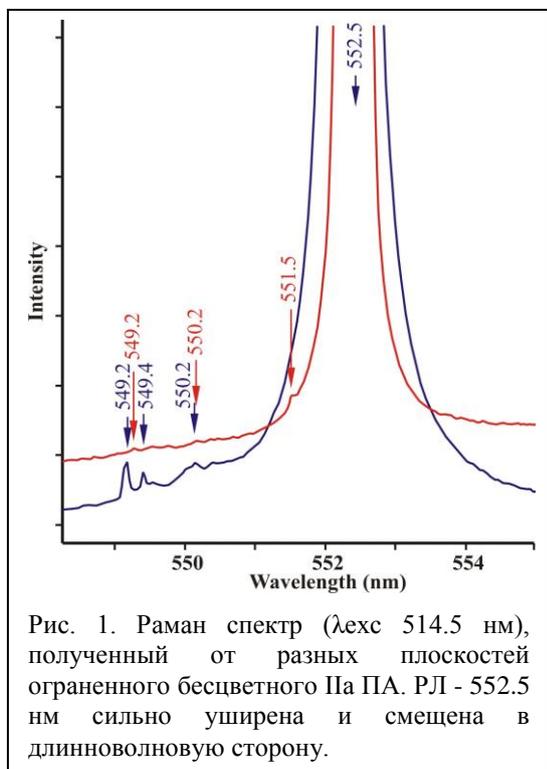


Рис. 1. Раман спектр (λexc 514.5 нм), полученный от разных плоскостей ограненного бесцветного Па ПА. РЛ - 552.5 нм сильно уширена и смещена в длинноволновую сторону.

Спектр РЛ изученных ПА представлен интенсивной асимметричной (с отрицательной или положительной асимметрией) линией с максимумом 1332.5 см^{-1} ($552.4 \pm 0.1 \text{ нм}$) (Рис.1). Во всех исследованных алмазах наблюдается уширение РЛ от 3.2 до 9 см^{-1} для ПА, не подвергнутых радиационному повреждению, и от 4.5 см^{-1} до трудно измеряемой ширины и почти полного исчезновения РЛ для ПА, подвергнутых радиационному повреждению. Влияние НРТ условий на сильное уширение Раман полосы подтверждается на примере ПА, подвергнутых многократным отжигам при НРТ для улучшения их окраски. Гетерогенность наших образцов даёт основание предположить об относительно кратковременных НРТ условиях, постепенно меняющихся на условия с намного меньшими Т и Р к моменту формирования краевых зон кристаллов алмаза.

Полиморфные модификации углерода в ПА как показатель преобразования углеродных фаз под воздействием ударной волны. Имея специфический химический состав, углерод демонстрирует многочисленные полиморфные модификации: одномерные структуры карбинов (sp^1 -связи), двумерные структуры графита (sp^2 -связи) и трёхмерные структуры кубического алмаза и гексагонального лонсдейлита (sp^3 -связи), а также различные переходные фазы $sp^1 \rightarrow sp^2 \leftrightarrow sp^3$ С вещества; sp^3 связанный С может образовывать серии политипов алмазных структур в результате различных чередований слоёв в атомной структуре кристалла по направлению $\langle 111 \rangle$ кубического алмаза, поэтому природный лонсдейлит не является простой физической смесью кубического и гексагонального алмаза, а образуется при прямом твёрдофазном преобразовании кубического алмаза по механизму кинетики, обусловленному вертикальным стрессом и усиливающейся температурой, индуцированной быстрым сжатием ударной волной (Решетняк, Езерский, 1990; He et al., 2002; Daulton et al., 1996). Ударный синтез кубического алмаза из графита состоит из двух ступеней: мартенситового преобразования в лонсдейлит, с последующим вторичным преобразованием из гексагональной в кубическую фазу, что свидетельствует о значительном импактном событии. Мартенситовое преобразование графит \rightarrow алмаз происходит при $T \sim$

3000–4000 К в течение нескольких наносекунд (He et al., 2002). Гексагональный алмаз впервые был синтезирован при статическом Р 130 кбар и Т ~ 1000 °С (Bundy, Kasper, 1967).

На рисунке 2 даны представительные спектры ПА с различными полосами $sp^1 \rightarrow sp^2 \leftrightarrow sp^3$ преобразования С фаз. Значения полос в Раман спектрах изученных алмазов следующие: 552.4±0.1 нм – положение максимума РЛ sp^3 алмаза. Сопровождающие РЛ полосы идентифицируются следующим образом: 549.2, 551.7 нм – графит (Zaitsev, 2001); 550.3–

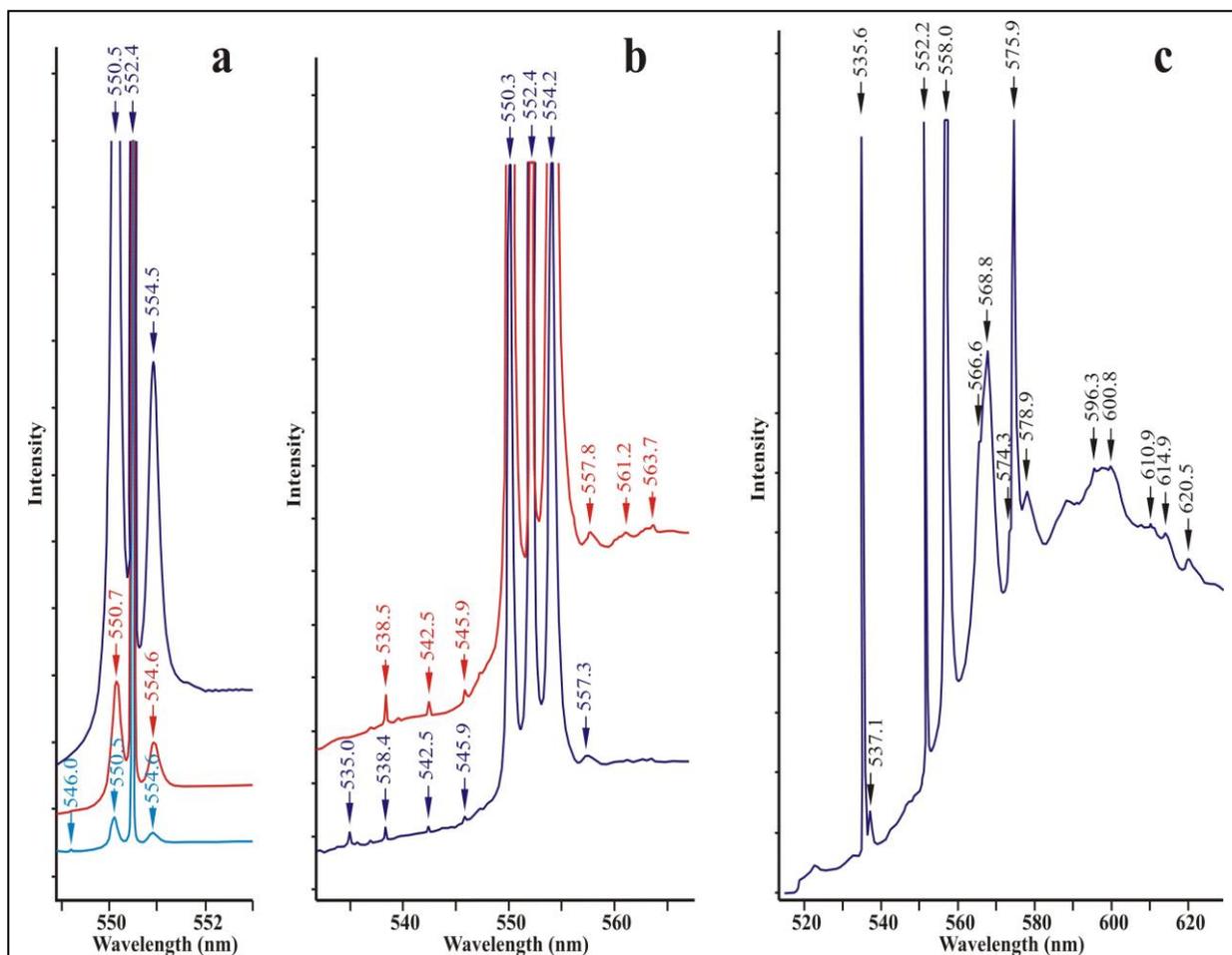


Рис. 2. ФЛС (λexc514.5 нм) ювелирных ограненных ПА, полученных от разных плоскостей: (а) бесцветного кристалла ПА – IaAV (нерегулярный) с большим содержанием Н, обнаруживаемого в ИКС и (b) бесцветного кристалла ПА типа Па. РЛ - 552.4 нм осложнена полосами, приписываемыми преобразованиям углеродных фаз $sp^1 \rightarrow sp^2 \leftrightarrow sp^3$ или фазам предшественницам алмаза; (с) коричневый, не ограненный, кубической морфологии, Па ПА (Сьерра Леоне). РЛ - 552.4 нм отсутствует, его заменяет интенсивный пик 552.2 нм, приписываемый лонсдейлиту и наблюдаются признаки радиационного облучения.

550.7–551 нм – переходные $sp^2 \rightarrow sp^3$ С фазы (Gogotsi et al., 1998; Zaitsev, 2001); 552.2 нм – лонсдейлит (гексагональная sp^3 фаза С) (Stuart et al., 1993; Gogotsi et al., 1998); 554.2–554.7 нм – преобразование С фаз $sp^1 \rightarrow sp^2 \leftrightarrow sp^3$, наследование посторонних примесей исходного С вещества, преобразуемого ударной волной (Miyamoto et al., 1993). Широкая полоса 554.2–554.7 нм – преобразование С фаз $sp^3 \leftrightarrow sp^2$ – приписывается не алмазным С фазам: разупорядоченному или нанокристаллическому графиту, или разупорядоченному стекловидному С, или sp^2 -гибридным С фазам, или микрокристаллическому дефектному графиту, или включениям аморфного алмазоподобного С, или промежуточным фазам С sp^1 -

sp^2 - sp^3 , или С фазам – предшественницам алмаза (Zaitsev, 2001). Полоса 557.8 нм – $sp^2 \leftrightarrow sp^3$ разупорядоченный графит или аморфное переплетение $sp^2 \leftrightarrow sp^3$ связанных атомов С формируется во время CVD роста алмаза из паровой фазы или является доминирующей характеристикой обогащённой С примеси SiC (Clark, Dickerson, 1992) или алмазоподобный С. Полосы 535.6, 588, 575.9 (N-V)⁰, 637.0 (N-V)⁻ нм и 566.6–570.5 нм (диапазон точечных дефектов) – это результат радиационного повреждения (Zaitsev, 2001), 664.4 нм – интерстициальный дефект, возможно, тоже радиационного происхождения. Причиной появления радиационных центров в ПА могут быть энергетические частицы из супернова. Все полосы в ФЛС (Рис. 2) свидетельствуют о высоком ударном давлении (УНР), остаточной НТ и радиационном облучении, которым были подвергнуты алмазы. Сильный стресс при НРНТ условиях генерировал образование ламелей лонсдейлита и пластические деформации в алмазах. Свидетельством импактного события, давшего толчок к зарождению ПА на затравках привнесённого метеороидом углеродного вещества (фуллеренов, графита, алмаза, карбидов металлов, органического вещества) и кристаллизация ПА в условиях ударного метаморфизма, является присутствие различных переходных С фаз в ПА (Daulton et al., 1996; He et al., 2002).

Источники инертных газов в природных алмазах

Автографы благородных газов вещества метеоритов и/или комет сохранились в ПА, поэтому они обогащены He, Ne, Ar, Kr, Xe. ³He – изначальный компонент галактики был захвачен за пределами Солнечной системы (Huss, 2005). ⁴He, Ne, Ar и Xe имеют радиогенное происхождение, ⁴⁰Ar и ²¹Ne присоединились к затравкам ПА во время их формирования. Наличие связи между радиогенным ⁴He и Xe спонтанного деления указывает на то, что алмазообразующий флюид содержал продукты распада U и Th. Содержание инертных газов в метеоритных nano-алмазах экстремально высокое, настолько, что He и Ne из nano-алмазов доминируют над He и Ne из вмещающих их метеоритов, Ar, Kr и Xe составляют несколько процентов от общего содержания инертных газов, даже если nano-алмазы включают в себя только ~ 0.15 % тонкозернистого материала матрицы примитивных хондритов (Huss, 2005).

Благородные газы в ПА активируются в решётке алмаза и во включениях, образуют устойчивые примесно-дефектные комплексы и идентифицируются по спектрам ФЛС. Гелий, захваченный во время роста ПА, активировался в решётке алмаза и в кластерах неалмазного С вещества «центральных включений» (графита, аморфного С и др.), образуя

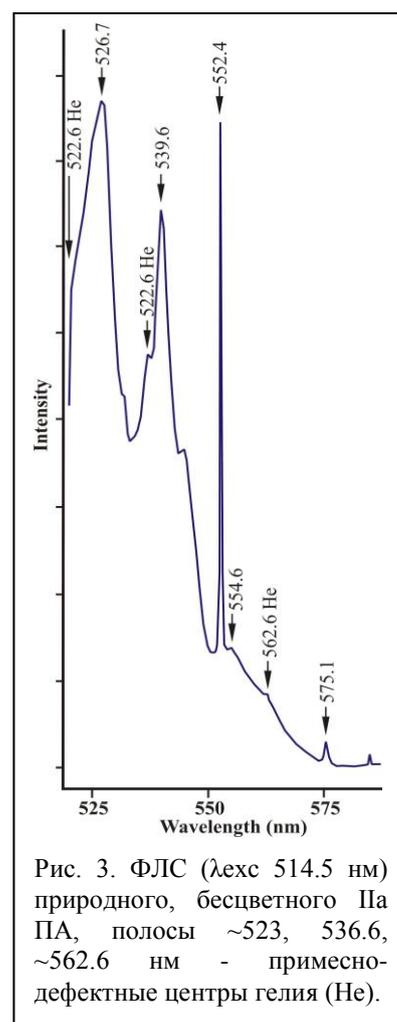


Рис. 3. ФЛС (лехс 514.5 нм) природного, бесцветного ПА, полосы ~523, 536.6, ~562.6 нм - примесно-дефектные центры гелия (He).

устойчивые примесно-дефектные комплексы, обнаруживаемые по полосам ~ 523 , 536.6 , ~ 562 нм в ФЛ спектрах (Рис.3). Предположительная модель центров – электронные переходы на нейтральных единичных атомах гелия, который распространяется в алмазе разными радиационными дефектами (Zaitsev, 2001). Положение полос в ФЛС ПА для идентификации Ne^+ – 716 и 719.5 нм, дейтерия (H^+) – 555 нм (Zaitsev, 2001), Xe^+ – 811.6 и 793.3 нм (Martinovich et al., 2003).

Гелий (He). Отношение ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ в ПА, превышает его планетарное значение ($1.4 \times 10^{-4} \text{‰}$) и почти равно солнечному отношению изотопов ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ ($\sim 4 \times 10^{-4} \text{‰}$), поэтому предполагалось, что исходное отношение изотопов $({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_0$ на Земле не планетарное, а имеет вклад солнечного He (Ozima et al., 1985). Значения отношений ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ в ПА из кимберлитовых трубок варьируют в диапазоне (6.3×10^{-6} – $160 \times 10^{-6} \text{‰}$), возрастают в уральских аллювиальных ПА до ($1510 \times 10^{-6} \text{‰}$). Избыток ${}^3\text{He}$ в последних объясняется спалляционным процессом (Каменский, Толстихин, 1992). Если считать, что содержание ${}^3\text{He}$ ($16 \times 10^{-11} \text{ см}^3/\text{г}$) в ПА обязано накоплению его за счёт облучения солнечным ветром, то время экспозиции образца на поверхности Земли должно быть ~ 60 млн лет (Каменский, Толстихин, 1992). Заметим, что алмазы, извлеченные с глубоких горизонтов горных выработок, не подвергались воздействию солнечного ветра, но имеют также высокие значения отношений изотопов He.

Благородные газы в микро-алмазах и вмещающих породах месторождения Кумды-Коль. Одним из прекрасных примеров микро-алмазов и метасоматических алмазоносных пород, обогащённых He, Ne, Ar, Xe, является месторождение Кумды-Коль в Северном Казахстане. Микро-алмазы месторождения имеют экстремально высокое содержание ${}^3\text{He}$, наблюдающееся в матрице и нано-включениях в микро-алмазах, сохранивших автографы инертных газов, захваченных при их образовании, а также в алмазоносных метасоматитах и минералах из этих метасоматитов (Шуколюков и др. 1996; Sumino et al., 2011). Значения ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ в алмазах варьируют в пределах (7×10^{-1} – $8 \times 10^{-9} \text{‰}$) (Шуколюков и др., 1996; Pleshakov, Shukolukov, 1994), превышая значения отношений ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ внеземных источников – IDPs (*частиц космической пыли*) ($> 10^{-4} \text{‰}$), атмосферы Земли ($1.4 \times 10^{-6} \text{‰}$), солнечного ветра ($4.3 \times 10^{-4} \text{‰}$), MORB (*базальтов Средне-Атлантического хребта*) ($1.1 \times 10^{-5} \text{‰}$), OBI (*базальтов океанических островов*) (0.7×10^{-4}) (Huss, 2005).

Данные ступенчатого отжига в вакууме свидетельствуют о разном положении изотопов ${}^3\text{He}$ и ${}^4\text{He}$ в микро-алмазах (большинство атомов ${}^4\text{He}$ находится в решётке алмазов, а ${}^3\text{He}$ – во включениях), что указывает на их разную природу. Происхождение ${}^4\text{He}$ объясняется имплантацией α -частиц при распаде ${}^{238}\text{U}$. Ю.А. Шуколюков и др. (1996) объясняли высокое содержание ${}^3\text{He}$ в микро-алмазах его концентрацией в не выявленных «загрязнителях». Мы считаем, что «загрязнителями» являются нано-включения в алмазах (Третьякова, Люхин, 2016). Наличие избыточного ${}^3\text{He}$ – специфическая особенность гранат-пироксеновых алмазоносных пород, в которых присутствуют ${}^3\text{He}$ и ${}^4\text{He}$. ${}^3\text{He}$ содержится в микро-алмазах и

в кислотном остатке гранатов, пироксенов, акцессорных рутила, титанита и сульфидов (Шуколюков и др., 1996). Один из носителей ^4He в этих породах – U-содержащий циркон.

Содержание He и Ne в микро-алмазах месторождения Кумды-Коль сравнимо с содержанием таковых в nano-алмазах из метеоритов, а Ar, Kr и Xe составляют несколько процентов от общего содержания инертных газов (Huss, 2005). Мы считаем причиной образования микроалмазов месторождения Кумды-Коль столкновение кометы с Землей; импортированное вещество ядра кометы (хондрит) включало в себя газы He, Ne, Ar, Xe, и органические соединения содержащие C, H, O, N элементы (Третьякова, Люхин, 2016).

Источники углерода, азота и водорода в природных алмазах

Углерод (C). Диапазон значений изотопов ^{13}C в ПА ~ (–41‰ до +5.0 ‰) (Cartigny, 2005, De Stefano et al., 2008). Разнообразие модификаций C и состава его изотопов в ПА позволяет допустить происхождение отдельных групп ПА из разных или из смешанных источников C в образовавшейся смеси пород (импактора и мишени). Диапазон значений $\delta^{13}\text{C}$ nano-алмазов из хондритовых метеоритов, микро-метеоритов и IDPs ~ (от –31 до –38 ‰) близок диапазону значений $\delta^{13}\text{C}$ земных микро-алмазов и ПА эклогитового (E) типа. В метеоритах C и N присутствуют в органической и неорганической формах; наибольшая часть C- и N-содержащих фаз в углистых хондритах – это органический материал, макромолекулы которого обогащены тяжёлым стабильным изотопом H ($\delta\text{D} = 300\text{--}1600$ ‰) (Remusat, 2015).

Содержания изотопов ^{13}C и ^{15}N в ПА очень изменчивы и не коррелируют ни друг с другом, ни в пределах одного зонального кристалла, ни в алмазах из разных месторождений, отмечаются их вариации в определённых зонах роста ПА (Скузоватов и др., 2011; Howell et al.; 2012; De Vries et al., 2013; и др.). Чередование азотных и безазотных зон в ПА с разным содержанием изотопов ^{13}C и ^{15}N и разным содержанием и агрегацией N указывает на изменяющиеся условия среды и составы алмаз-образующих флюидов, проявляющиеся в зональности ПА в микронном масштабе.

Азот – пятый наиболее распространённый элемент во Вселенной и обнаруживается в алмазах и матрице хондритовых метеоритов, астероидов, комет в виде разнообразных органических молекул, а также в микрометеоритах и IDPs. Органическое вещество составляет до 4 мас. % вещества Солнечной системы и представлено растворимой органикой и главным нерастворимым компонентом органики (до 75 мас. %) со сложными структурами и формулами (например, для метеорита Orgueil – $\text{C}_{100}\text{H}_{60}\text{O}_{18}\text{N}_{35}\text{S}_3$ (Remusat, 2015). Органическое вещество внеземного материала имеет аномалии изотопов H и N, что указывает на его происхождение в presolar молекулярных облаках или, возможно, в протопланетном диске (Russell, 1996; Remusat, 2015). Метеориты (из пояса астероидов) и IDPs (возможно, из комет) сохраняют примитивную органику (Remusat, 2015) которая явилась компонентом исходных строительных блоков солнечной системы (Busseman et al., 2006). Синтез сложных органических веществ, найденных в метеоритах, вероятно, послужил источником происхождения органической жизни на Земле. На звёздное происхождение метеоритов и IDPs указывают огромные вариации отношения изотопов по сравнению с

веществом Солнечной системы, что объясняется ядерными реакциями, случающимися в звёздах. Известные presolar (досолнечные) фазы – алмаз, SiC, Si₃N₄, Al₂O₃, MgAl₂O₄, CaAl₁₂O₁₉, TiO₂, Mg(Cr,Al)₂O₄, силикаты; зёрна тугоплавких карбидов (TiC); внутри зёрен presolar графита встречались Fe-Ni-металлы (Clayton, Nittler, 2004).

Диапазон значений изотопов N в Солнечной системе огромен — от –400 ‰ в солнечном ветре до ~ +5000 ‰ в безводных IDPs (Floss et al., 2004), метеоритах, в органическом веществе углистых хондритов, в кометном льде (NH₃ и/или HCN) (Chakraborty et al., 2014). Повышенные отношения ¹⁵N/¹⁴N в изотопах органических сферул 1.2–2 раза выше земного и имеют отношение (D/H) в 2.5–9 раз выше земного (Nakamura-Messenger et al., 2006).

Отношения C/N nano-алмазов из хондритовых метеоритов указывают, что содержание N в них колеблется от 1800 ppm (метеорит Tieschitz) до 13000 ppm (метеорит Adrar 003); а δ¹⁵N варьирует в пределах до (–348 ± 7 ‰), что означает присутствие в этих метеоритах разных популяций алмазов, возможно, presolar (досолнечного) и solar (солнечного) происхождения (Russell et al., 1996). В отобранных Genesis Mission образцах ионов солнечного ветра ¹⁵N/¹⁴N = 2.18 ± 0.02 × 10^{–3} ‰ (что является на ~ 40 % беднее ¹⁵N атмосферы Земли). Отношение изотопов ¹⁵N/¹⁴N = 2.27 ± 0.03 × 10^{–3} presolar небулы является наименьшим для объектов Солнечной Системы (Marty et al., 2011).

Земной N представляет собой смесь двух изотопов: 99.63 % δ¹⁴N и 0.37% δ¹⁵N. В пределах одного кристалла ПА значения δ¹⁵N широко варьируют: например, ядро - δ¹⁵N (от ~+ 3.4 до +13.4 ‰), промежуточная часть и оболочка – (от ~–4 до –8 ‰) (De Vries et al., 2013), в ПА из кимберлитовых трубок колебания составляют от (–25 до +20 ‰); кокчетавские микро-алмазы имеют значение δ¹⁵N от (+5.3 до +25 ‰) и содержание N до 10000 ppm по данным масс-спектрометрии. Содержание N в ПА по данным ИКС занижается в несколько раз по сравнению с данными масс-спектрометрии, первые не включают содержания N, в Ni-N, Co-N, H-N дефектах, в platelets (пластинчатых образованиях в плоскости (100), дислокациях, петлях, voidites (пустотах), парамагнитных дефектах, газожидких и минеральных включениях. Определения возраста ПА по агрегации N ошибочны (Shiryaev et al., 2007).

N в ПА образует различные дефекты, состоящие из атомов единичного замещающего азота – N⁺ (С-центр) и его агрегированных разновидностей A, B, B', N3 центров. Методом ЭПР выявлено множество N-содержащих парамагнитных центров деформационного происхождения: (N-V-C) с разным количеством атомов N, C и V (вакансий), N₁–C₁–C₂–N₂⁺ и многие другие (Минеева и др., 2006). Дефекты N гетерогенно распределяются в ПА. Предполагается, что в presolar алмазах N появляется в форме единичных атомов N, и сопровождается высоким содержанием H (Braatz et al., 2000). Многие земные микроалмазы представлены типом Ib, где N присутствует только в виде единичных замещающих углерод атомов N (Hainschwang et al, 2013), подобно presolar алмазам. Большинство Ia ПА содержат агрегированный азот в виде IaA, IaB, IaAB дефектов или имеют смешанный тип Ib+IaAB (Hainschwang et al, 2005; Nadolinny et al, 2009; Cartigny et al, 2004). Отжиг СА и ПА показали, что при повышении Т происходит агрегация N, по схеме: С-центр ↔ А агрегаты ↔ NV

комплексы ($3N_s-V$ (N3) \leftrightarrow $4N_s-V$ (B агрегаты) \leftrightarrow B'- центры (platelets), дислокации, петли, voidites (пустоты). Присутствие Ni-дефектов ускоряет процесс агрегации азота (Kiflawi et al, 1998). Изученные нами ПА представлены смешанным типом Ib+IaAB (регулярные), с

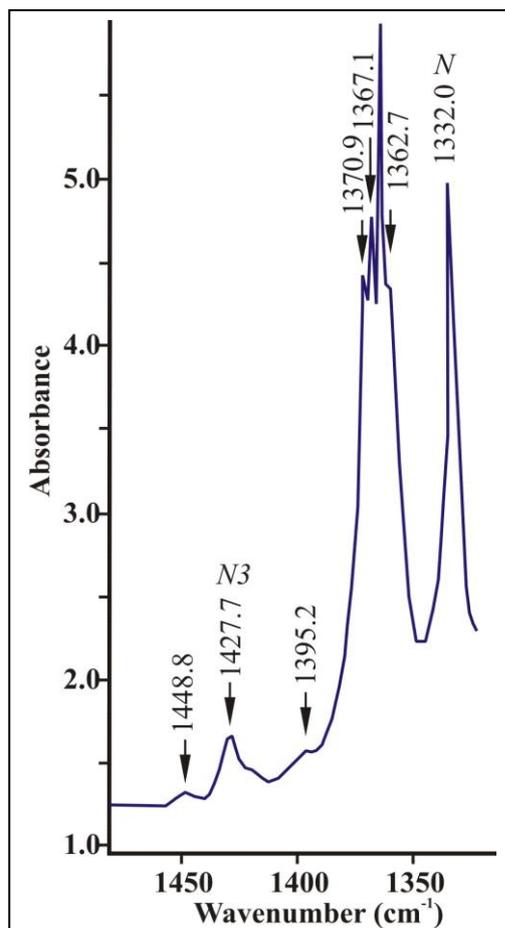


Рис. 4. ИКС - расщепление platelets (полосы -1363, 1367 и 1370 cm^{-1}), сопровождающееся появлением N3 (1428 cm^{-1}) и N+ (1332 cm^{-1}) дефектов, характеризующих диссоциацию B и A центров в условиях пониженного P и высокой T.

высоким содержанием N, представленного A, B, B', C, N⁺, N3 дефектами и Ib+IaAB (нерегулярные), с высоким содержанием N представленного A, B, C, N⁺ дефектами. Для всех исследованных ПА характерно присутствие Ni-N- и Co-N-комплексов.

В начальную стадию формирования ПА морфологическая форма ядра алмаза в большинстве случаев кубическая, и N в ядре сильно агрегирован. Со сменой условий при развитии процесса, инициированного импактом, форма ПА постепенно меняется на октаэдрическую с послойным ростом, и степень агрегации N понижается по направлению к краям алмазов (правда, не в 100 % случаев). Следовательно, в начальную стадию формирования ПА, которая происходит при НРНТ условиях, единичные атомы N, внедрившиеся в решетку ПА, мгновенно образуют агрегаты N и затем при уменьшении P и T начинаются процессы деградации B'-дефектов и диссоциация B и A дефектов. Следовательно, подтверждается обратимый процесс агрегации N (Brozel et al, 1978; Hirsch, 1986, Kiflawi et al., 1998, 2000). В изученных нами образцах этот процесс прослеживается по следующим характеристикам: 1) Преобразование B'-дефектов

проявляется в расщеплении их ИК полосы $\sim 1375-1360$ cm^{-1} на 2–6 компонент (рис. 4), что обусловлено сильным напряжением при НРНТ условиях; 2) Уменьшение концентрации B'-дефектов происходит при T от $\sim 2000^\circ C$, что сопровождается генерацией пустот, включающих в себя N (Hirsch et al., 1986); 3) Появление ИК полосы $\sim 1480-1490$ cm^{-1} (НТ дефект, формирующийся

высоким содержанием N, представленного A, B, B', C, N⁺, N3 дефектами и Ib+IaAB (нерегулярные), с высоким содержанием N представленного A, B, C, N⁺ дефектами. Для всех исследованных ПА характерно присутствие Ni-N- и Co-N-комплексов.

В начальную стадию формирования ПА морфологическая форма ядра алмаза в большинстве случаев кубическая, и N в ядре сильно агрегирован. Со сменой условий при развитии процесса, инициированного импактом, форма ПА постепенно меняется на октаэдрическую с послойным ростом, и степень агрегации N понижается по направлению к краям алмазов (правда, не в 100 % случаев). Следовательно, в начальную стадию формирования ПА, которая происходит при НРНТ условиях, единичные атомы N, внедрившиеся в решетку ПА, мгновенно образуют агрегаты N и затем при уменьшении P и T начинаются процессы деградации B'-дефектов и диссоциация B и A дефектов. Следовательно, подтверждается обратимый процесс агрегации N (Brozel et al, 1978; Hirsch, 1986, Kiflawi et al., 1998, 2000). В изученных нами образцах этот процесс прослеживается по следующим характеристикам: 1) Преобразование B'-дефектов

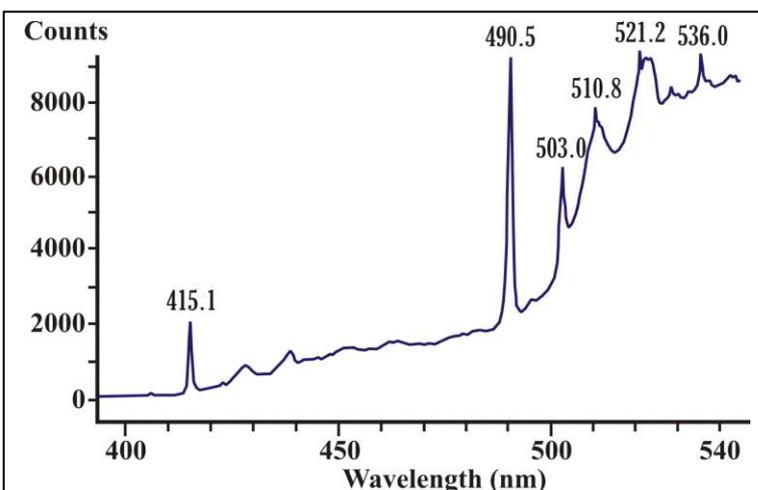


Рис. 5. ФЛС (лехс 325 нм) 490.5 нм дефект - диагностический признак пластической деформации в ПА, сопровождающийся N3 (503 нм) и N3 (415 нм) дефектами.

при $T \sim 2000^\circ\text{C} - \sim 2100^\circ\text{C}$ (Kiflawi, Bruley, 1998); 4) Присутствие N^+ дефекта (рис. 4 - ИК полосы $\sim 1332, 1046, 945 \text{ см}^{-1}$) и N3 центра $\sim 1430 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4), 415 нм (рис. 5) и P2 центра (аналог N3 центра) в ЭПР – эти дефекты – результат диссоциации А и В центров (Brozel et al, 1978) и/или разрушения их пластической деформацией, при которой формируются отдельные пары азота (N-C-C-N) и P1 (ЭПР центр – N^0 , аналог С центра в ИКС), P2 центры, соответственно. Вновь образованные центры локализируются рядом с дислокациями, имеют ионизированное состояние, обусловленное переносом заряда от N -дефектов к ядрам дислокаций, и дислокации,двигающиеся через кристалл алмаза (находящегося в НТ условиях) продолжают разрушать А и В дефекты, продуцируя простые N центры – P1 , P2 и N3 (Nadolinniy et al., 2009). N3 центр наблюдается в подавляющем большинстве Ia ПА и сопровождается дефектами, связанными с пластической деформацией – определяемых по полосам ФЛС 503.2 нм (N3) и 490.5 нм (рис. 5). Дефект 490.5 нм (аналог N2D центра в ЭПР (Куприянов и др., 2006); 5) Полоса 612.5 нм присутствует в ФЛС бесцветных и коричневых IaAB (нерегулярных) ПА с малым содержанием N и ИК-активного H (рис. 6) и ассоциирует с N3 , N3 , N^+ - центрами, появляющимися при деградации А, В, V' дефектов, коррелирует с низкой интенсивностью V' -дефекта и с ФЛС дефектами $535.8, 576 (\text{N-V})^0, 637 (\text{N-V})^- \text{ нм}$. При

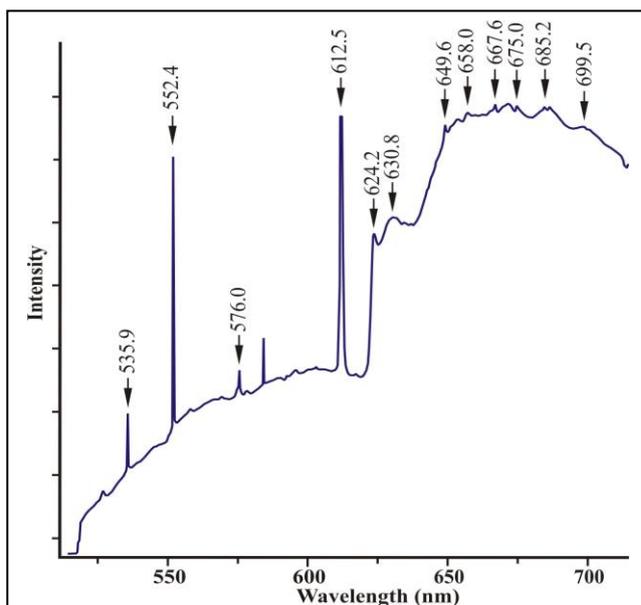
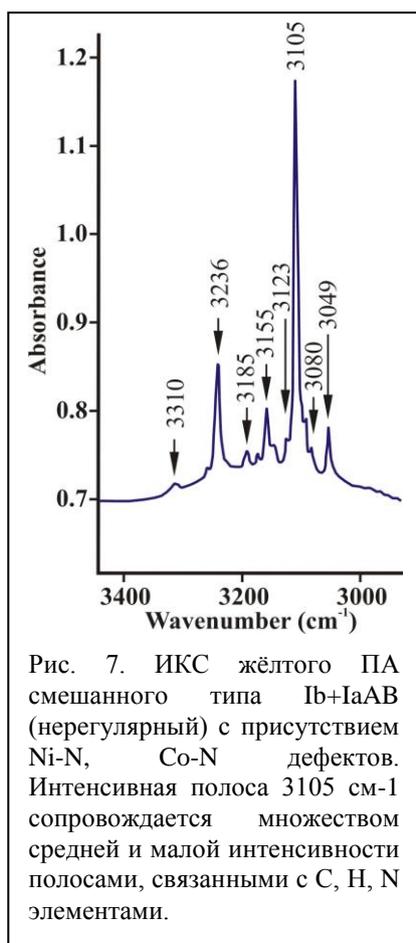


Рис. 6. ФЛС (лехс 514.5 нм) светло-коричневого ограниченного ПА IaAB (нерегулярный) с малым содержанием N и активного в ИК H . Полосы 612.5 и 535.9 нм появляются при деградации platelets.

микроскопическом исследовании во всех образцах с полосой 612.5 нм наблюдаются трещины напряжения, графитизация, включения графита. 612.5 нм дефект остаётся стабильным в IaAB (нерегулярных) ПА после облучения и отжига до 1250°C , но не наблюдается в алмазе после НРНТ обработки при 2000°C , 6.5 GPa в течении $10-30$ минут (Tretiakova, 2008). Следовательно, T диапазон этого дефекта от $\sim 1250^\circ\text{C}$ до $\sim 2000^\circ\text{C}$; 6) Появление ИК полосы $\sim 3085 \text{ см}^{-1}$ (рис. 7), природа которой связана с наличием C-N или N-N связей в структуре дислокационных петель и/или пустот (Куприянов и др., 2006).

Ещё в 1980 г. Дж. В. Доусон писал: "Азот концентрируется в виде тончайших пластин и отдельных узлов внутри алмаза, причём это единственно известное в настоящее время местонахождение азота в верхней мантии. Если в отношении источников углерода и фосфора всё же существуют некоторые, хотя и скудные, данные, то первичный источник азота и остальных редких газов в алмазе остаётся загадкой" (Dawson, 1980, p. 222; перевод – Л. Т.) Таким образом, ответ на эту загадку только один - C , N , H и благородные газы в ПА имеют, космическое, а не мантийное происхождение, что подтверждает нашу гипотезу генезиса ПА.



Водород (H). Поведение ИК-активного H в изученных ПА прослеживается по полосе 3105 см⁻¹ (C-H колебания), связанной со специфическими особенностями реальной структуры кристаллов, а именно – высокой концентрацией дефектов дислокационного типа в плоскостях скольжения в ПА. Интенсивность полосы 3105 см⁻¹ возрастает с падением T от ~ 2200°C до ~1600°C. В ПА смешанного типа Ib+IaAB (регулярный) с присутствием дефектов N⁺, N₃, Ni-N, Co-N интенсивность ИК полосы 3105 см⁻¹ малая, но в ПА смешанного типа Ib+IaAB (нерегулярный) с присутствием Ni-N, Co-N дефектов наблюдается интенсивная ИК полоса 3105 см⁻¹ (Рис.7), которая сопровождается множеством средней и малой интенсивности полосами, связанными с C, H, N элементами. Уширение полосы 3105 см⁻¹ в её основании и появление полосы с максимумом ~3123 см⁻¹ (Рис. 7), идентифицированной как (NVH)⁻ центр (Glover et al., 2003 и др.) даёт основание думать о некотором периоде роста этих ПА в условиях, подобных синтезу CVD CA. В геммологии полоса ~3123 см⁻¹ считается надёжным признаком диагностики CVD CA (Breeding, Wang, 2008), что вероятно, является ошибкой.

Процесс формирования алмазов при низких P и T в парах CH₄ и H₂ называется CVD процессом (химическое осаждение из паров на различных субстратах). Во время этого процесса смеси газов H₂ и CH₄ нагреваются. Если T достаточно высокая, молекулы CH₄ диссоциируют и образуют новые соединения C. Добавка H₂ подавляет графит более, чем растущий алмаз, и в результате производится больше алмаза, чем графита (Braatz et al., 2000). Подобный процесс зависит от химических реакций в газовой фазе.

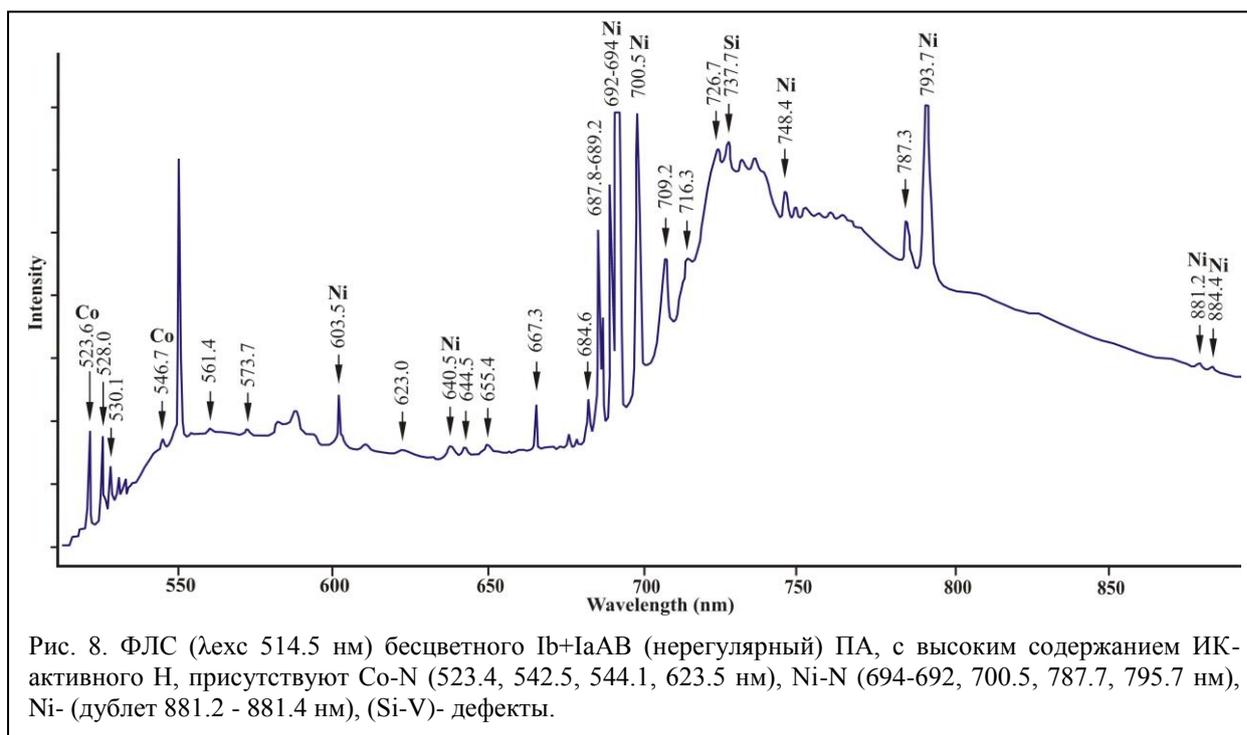
Вероятным сценарием зарождения и кристаллизации алмазов в ударном процессе являлись столкновения импакторов с Землей, которые продуцировали УНРНТ условия и разрушения пород импактора и мишени. После удара импактора в мишень в результате распространения ударной волны происходило быстрое сжатие вещества мишени и повышение T, что продуцировало образование флюид-парового плюма, обогащённого N, H, O (Daulton, 1996; De Niem, 2002), в котором начиналась очень быстрая кристаллизация алмаза на затравках принесённого ударником C-содержащего вещества в присутствии металлических катализаторов, роль которых исполняли будущие центральные включения в ПА; последующий рост ПА проходил при резком падении P и медленном понижении ещё высокой T, когда формировались промежуточные и краевые части алмазов по схеме CVD процесса. Хотя полуширина Раман пика алмаза не главный тест для диагностики CVD алмазов, сдвиг полосы алмаза к более высоким волновым числам (Рис.1) может быть сильным индикатором в поддержку CVD происхождения ПА, так как этот сдвиг наблюдался

только в CVD алмазах и весь углеродный материал (графит, аморфный углерод, алмаз, и др) конденсировался в раннем конденсате примитивной солнечной небулы (Nagashima, Matsuda, 2012).

Переходные металлы Co, Ni, Fe, Cr, Ti в природных алмазах

НРТ условия, при которых образовались дефекты, связанные с переходными металлами в ПА, приняты нами на основе экспериментальных данных многих исследователей, полученных при синтезе НРТ СА и отжиге СА и ПА. Основываясь на результатах этих исследований, мы показываем присутствие разных по условиям образования дефектов в единичном кристалле ПА при меняющихся условиях среды его образования, и обращаем внимание на то, что полученные нами Т условия образования дефектов намного выше, чем Т образования ПА, цитируемые сторонниками глубинной гипотезы образования алмазов.

Со-содержащие дефекты в ПА. Известно о присутствии Со-содержащих дефектов в НРТ СА. (Lawson et al., 1996; Yelisseyev, Kanda, 2007; и др.). Со-содержащие дефекты в ПА впервые описаны Л. Третьяковой (Tretiakova, 2010). (Со-N) системы 519.7–521.1–523.4, 542.5, 544.1, 623.5 нм (Рис. 8) наблюдались в Ib +1aAB (нерегулярных и регулярных) ПА с различным содержанием N и Н. Т образования этих дефектов ~1850–1750 К. Более НТ Со-С дефект (669.4 нм) наблюдался в IaAB (регулярных) ПА с большим содержанием N. Т образования Со-С дефекта ~ 2500–2100 К.



Ni, Fe u Cr в ПА. Ni-содержащие дефекты в ПА были описаны в ряде ранних работ (Бескрованов, 2000; Yelisseyev, Kanda, 2007 и др.). Для изученных ПА смешанного типа Ib + IaAB (регулярные и нерегулярные) с разным содержанием Н и N характерны жёлтая и светло-коричневая окраски, зональность, мельчайшие чёрные и белые точечные и облаковидные включения, дислокации, внутренние дискоидные трещины вокруг

минеральных включений и ассоциация со смешанными кубоктаэдрическими формами. В ФЛС изученных ПА наблюдалось множество полос малой интенсивности, известных как Ni-N комплексы и обозначенные как S1 (503.2, 510.3 нм), S2 (523.2 нм), S3 (496.7, 793.6 нм) (Yelisseyev, Kanda, 2007) которые формировались в диапазоне T от ~2200 до ~1600 К, т. е. образование которых происходило при T отжига ~ 1600 К, а при T отжига ~ 2200 К они исчезали и, демонстрируя переходные свойства, давали начало другим более сложным Ni-N системам с ЗФЛ 694.3, 535.2, 603.6, 640.5, 700.6 нм, которые формировались в диапазоне T ~ 2500–2000 К. Многочисленные Ni дефекты, обнаруживаемые в ФЛС, являются сложными дефектами интерстициального типа (Ni-N) с разным количеством атомов N (Yelisseyev, Kanda, 2007). Ni-N дефекты – 603.6, 640.5, 700.6, 787.6 и 795.3 нм коррелируют друг с другом и с S1, S2, S3 Ni-дефектами.

535.2 нм дефект в ПА впервые описан Л.Третьяковой (Tretiakova, 2010) и наблюдался в ФЛС ПА (Ib+IaAB регулярный) с незначительным содержанием активного в ИКС Н и высоким содержанием N, который представлен А, В, В', С, N+ дефектами (Рис. 9). В' дефект

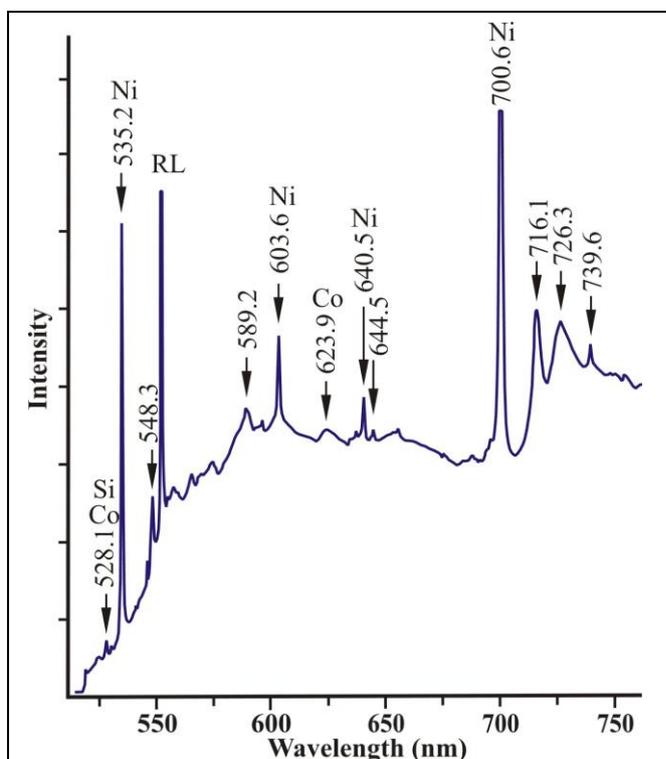


Рис. 9. ФЛС (лехс 514.5 нм) жёлтого ПА типа Ib+IaAB (регулярный), содержащий N+ и N3 дефекты, низкое содержание ИК-активного Н. Интенсивные Ni-N дефекты – 535.2, 603.6, 640.5, 700.6 нм, слабые полосы Co-N дефектов – 519.7, 523.4, 623.5 нм.

с интенсивным пиком в диапазоне 1370–1360 cm^{-1} в этом образце расщепляется на 3 компоненты (1370, 1367, 1363 cm^{-1} , Рис. 4), наблюдается присутствие ИК полосы $1485 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$, которая формировалась в диапазоне T ~ 2400–2100 К; дефект 535.2 нм неопределённо идентифицирован как Ni-N комплекс, T образования дефекта в пределах ~2500–2000 К.

694 нм дефект, представляющий дублет 694.3 - 692.4 нм (Рис. 8 и 10a), наблюдался в ПА типа Ib+IaAB (нерегулярные) с большими содержаниями N (С, А, В, N+ формы) и Н; этот дефект формировался в НРНТ условиях при T ~ 2200–1600 К) и идентифицирован как (Ni-N-N) дефект (Tretiakova, 2010). Другими учёными дефект 694.3 нм был идентифицирован как Ni-N (Yelisseyev, Kanda, 2007), Fe-N (Borzdov et al., 2002), Cr^{3+} (Haske, 2004).

Fe в ПА. Из переходных металлов в природе Fe является более распространенным, чем Ni и Co, но до сих пор не доказано спектроскопическими методами присутствие Fe-дефектов в алмазах. Исследование магнитных свойств ПА показало, что при наличии двух форм примесей: моноядерной (парамагнитная часть) и агрегированной с размерами частиц более

10 нм (ферромагнитная часть), большинство ПА магнитно восприимчивы. Магнитная восприимчивость ПА обусловлена присутствием Fe в виде ферромагнитной примеси в составе нано- и субмикронных минеральных и флюидных включений. Их размеры примерно равные или меньшие длины волны света делают данные включения невидимыми при оптических исследованиях (Афанасьев, Агашев, 2007). Fe в НРНТ СА, выращенных с добавками Fe_3Ni_3 и NaN_3 , присутствует в формах α -Fe, Fe_3C и Fe_xN фаз/включений (Liang et al., 2006). Такие же фазы Fe известны в метеоритах и в «центральных» включениях в ПА.

Cr^{3+} дефект в ПА. Измерения ФЛС ПА проводились нами при температуре жидкого азота ($-196^\circ C$), были получены значения ЗФЛ 694.3–692.4 нм для всех ПА (Рис. 10а),

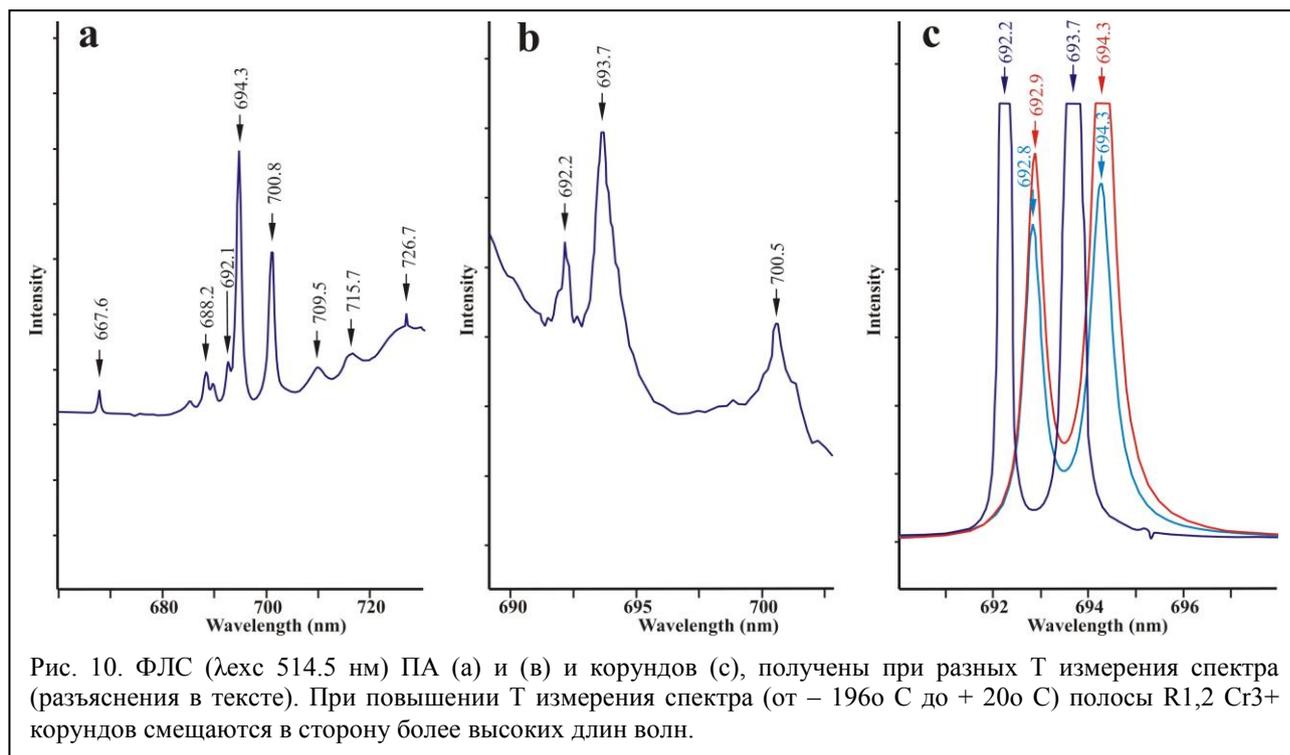


Рис. 10. ФЛС (лехс 514.5 нм) ПА (а) и (в) и корундов (с), получены при разных Т измерения спектра (разъяснения в тексте). При повышении Т измерения спектра (от $-196^\circ C$ до $+20^\circ C$) полосы R_{1,2} Cr^{3+} корундов смещаются в сторону более высоких длин волн.

идентифицированный как (Ni-N-H) дефект, кроме одного ПА с включением граната состава Sps-Alm-Pyr (Рис.10b), параметры ЗФЛ которого - R₁ 693.7 нм и R₂ 692.2 нм соответствовали полосам Cr^{3+} центра. Для сравнения были получены ФЛС от образцов голубого сапфира и бесцветного корунда при Т ($-196^\circ C$), результат – ЗФЛ - 693.7–692.2 нм, и при Т ($+20^\circ C$) результат - ЗФЛ – 694.3–692.9 нм (Рис. 10с). При повышении Т измерения спектра (от $-196^\circ C$ до $+20^\circ C$) полосы R_{1,2} Cr^{3+} корундов смещаются в сторону более высоких длин волн. Следовательно, от условий получения спектров сильно зависят их результаты и интерпретация может быть разной: дублет 694.3–692.4 нм может быть идентифицирован как Ni-содержащий дефект и как дублет полос R₁ (693.7 нм) и R₂ (692.2 нм) Cr^{3+} центра в зависимости от Т-условий получения спектра. Сообщалось, что дублет 694.4–692.7 нм в некоторых образцах импактных алмазов из Попигайского кратера связан с R_{1,2} линиями Cr^{3+} иона включений корунда (Yelisseyev et al., 2015). Точная идентификация центра требует тщательных измерений. Тем не менее, доказано присутствие дефектов Cr^{3+} в ПА.

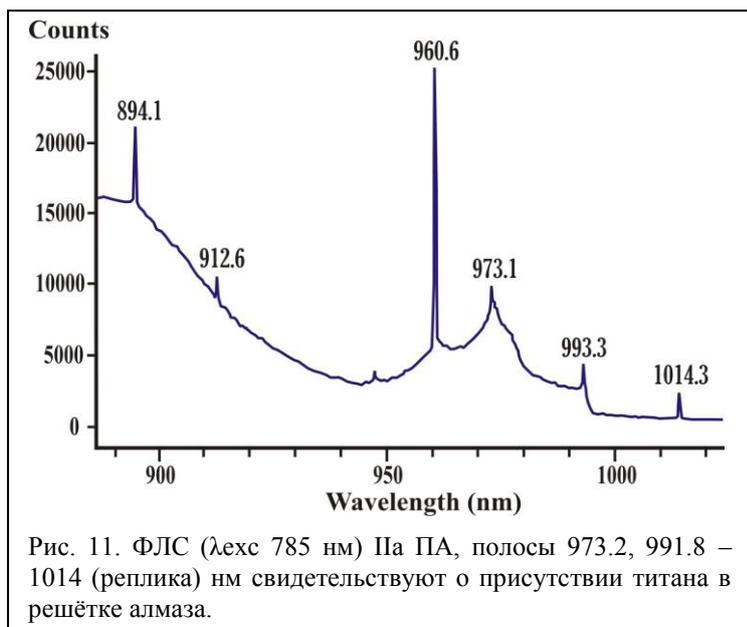


Рис. 11. ФЛС (λexc 785 нм) IIa ПА, полосы 973.2, 991.8 – 1014 (реплика) нм свидетельствуют о присутствии титана в решётке алмаза.

Ti-содержащие дефекты в ПА.

Титан хорошо известен как эффективный поглотитель N:при добавлении Ti в катализатор при росте НРТ СА, Ti связывает единичные атомы N, образуя стабильный нитрид титана, не давая возможности единичным атомам N замещать атомы углерода в решетке алмаза. В ПА Ti обычно находится во включениях в виде анатаза. Электронно-колебательные системы с ФЛС полосами 973.2 и 991.8–1014 нм (реплика) (Рис. 11) и дефект 991.8

нм интерпретируют как Ti-Ti связь (Zaitsev, 2001; Yelissev, Kanda, 2007). В наших образцах Ti- дефекты наблюдались в безазотных IIa ПА. Температура формирования 973.2 нм и 993.2–1014.1 нм дефектов ~ 1900–1800 К и 1600 К, соответственно.

Si-содержащие дефекты в природных алмазах

О присутствии Si в ПА ранее сообщалось в ряде работ (Iakoubovskii et al., 2001; Афанасьев, Агашев, 2007; Breeding, Wang, 2008; и др.). Интерстициальные атомы Si могут быть преобразованы в структуре алмаза в Si-дефекты при наличии двух вакансий (Clark, Dickerson, 1991). Вакансии образуются при радиационном облучении ПА и при диссоциации В- и А-дефектов. В ФЛС (Si-V)-центр представлен дублетом 736.7–737.1 нм (реплики 766,

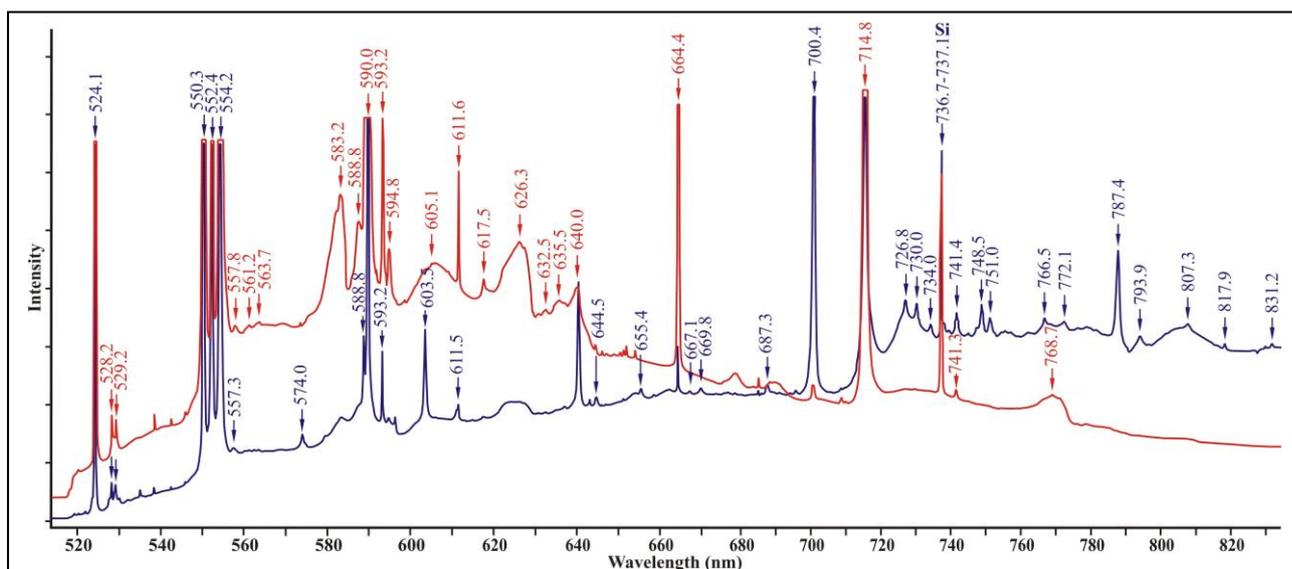


Рис. 12. ФЛС (λexc 514.5 нм) бесцветного IaAB (регулярного) ПА, имеющего включения графита, трещины, дислокации, двупреломление. Si-дефекты - 528.2 нм, и дублет (Si-V)- 736.7 – 737.1 нм коррелирует с полосами алмаз-лонсдейлит, переходными C фазами (554.2 нм), наследующими посторонние примеси исходного углеродного вещества, преобразуемого ударной волной в алмаз, Ni-N, Co-N и радиационными дефектами. Дефекты имеют разную T образования (от >2000°C до ~600°C).

795.6, 811.7 нм) (Рис. 12); точное положение полос зависит от изотопного состава Si (Clark et al., 1995). К Si- дефектам в ФЛС также относятся слабые полосы 528.8, 737.9 и 739.3 нм, (Zaitsev, 2001) и полоса ~ 946–948 нм - (Si-V)⁰-дефект (D’Haenens-Johansson, 2011).

Наиболее интенсивные полосы Si-дефекта наблюдались в Ib + IaAB нерегулярных алмазах, содержащих Ni-N дефекты, малое количество ИК-активного Н и обилие ФЛ полос, отвечающих за радиационное повреждение алмаза (Рис.12); при увеличении содержания Н интенсивность Si-V дефекта уменьшается. Интенсивность дублета 736.7–737.1 нм растёт с увеличением дозы облучения и коррелируется с интенсивными радиационными полосами 524.1, 664.4 и 714.8 нм, RL 552.4 нм, дефектами 550.3, 554.2 нм, связанными с присутствием не алмазного С и полосами 588.8–590–593.2 нм, интенсивность трёх последних складывается при наложении двух типов полос, имеющих одинаковое положение в спектре – полос II порядка Раман спектра алмаза и дефектами, генерированными радиационным облучением. К радиационным дефектам относятся также полосы меньшей интенсивности 496 нм (Н4), 503.2 нм (Н3), 594.8 нм (Tretiakova, 2009), несколько полос в диапазоне 644–734 нм и слабая GR1 полоса. В ФЛС также наблюдаются интенсивные полосы Ni-N дефектов 603.6, 640, 700.4, 787.4 нм и слабые полосы Co-N дефектов 519.2–521.9 и 669.8 нм. Слабая полоса 557.3 нм и, возможно, слабая уширенная полоса 635.5 нм приписаны разупорядоченному графиту, аморфному углероду, sp^2 - sp^3 аморфному переплетению связанных атомов С во время CVD роста алмаза из паровой фазы или обогащённой углеродом примеси SiC (Clark, Dickerson, 1992). В кимберлитах и во включениях в ПА установлено большинство из известных в природе Si-соединений: гексагональная модификация карбида Si – α -SiC₆H (муассанит), β SiC, самородный Si, фердисилицит, монооксид Si, значение $\delta^{13}\text{C}$ муассанита из трубки Мир от –18 до –35 ‰ (Маршинцев, 1990). Согласно экспериментам по выращиванию CVD алмазов, Si входит в алмаз во время CVD роста через паровую фазу. Вакансии появляются при T ~ 700°C, при T ~ 800°C интенсивность полосы 736.7–737.1 нм имеет максимальную интенсивность, резко уменьшаясь при T ~ 1200°C, и опять возрастая при T ~ 2200°C, достигая половины своего максимума (Clark et al., 1995). (Si-V)⁻ центр формируется при T ~ 2200–1200–800°C.

Присутствие в одном алмазе дефектов, образованных в условиях и ударного, и прогрессивного и регрессивного метаморфизма

В ФЛС единичного ПА (Рис. 12) представлены описанные выше дефекты, включая интенсивную РЛ (552.4 нм) с отрицательной и положительной асимметрией, уширенную и осложнённую полосой лонсдейлита (550.3 нм) и $sp^1 \rightarrow sp^2 \rightarrow sp^3$ переходных С фаз (полоса 554.2 нм), обусловленных НРНТ условиями ударного метаморфизма, а также дефекты, связанные с Co-, Ni-, Si-содержащими дефектами, и различными радиационными центрами сформировавшимися в условиях прогрессивного и регрессивного метаморфизма, соответственно. Образовавшиеся при разных РТ условиях и сохранившиеся в алмазе Ni-дефекты (T_{обр.} ~2500–1600 К), Co-дефекты (T_{обр.} ~1850–1750 К), Ti-дефекты (T_{обр.} ~1900–

1600 K), Si-дефекты ($T_{\text{обр.}} \sim 2200 - 1200 - 800$ K), радиационные центры ($T_{\text{обр.}} \sim 1000$ K), – подтверждают правомерность нашей гипотезы.

Вескими доказательствами участия космогенно-импактных процессов и условий ударно-активированного и прогрессивного метаморфизма в генезисе ПА являются: высокие ударное давление и высокие Т-ы, которые мгновенно преобразовывали С вещество в графит \rightarrow алмаз \leftrightarrow лонсдейлит (НРНТ преобразование $sp1 \rightarrow sp2 \leftrightarrow sp3$ фаз С), присутствие SiC, его различных модификаций и коэсита, как включений в ПА. Одновременное присутствие в спектрах единичных ПА дефектов, связанных с N, H, Ni \rightarrow Cr \rightarrow Co \rightarrow Ti \rightarrow Si резко отличающихся по Р-Т условиям их формирования, при постепенно понижающейся Т от ~ 2500 до 600°C . Доказано космическое происхождение присутствующих в ПА С, N, H, и благородных газов, особенно, ^3He . Образование радиационных центров в ПА происходило в условиях регрессивного метаморфизма. Формирование ПА начиналось на затравках принесенного метеороидом вещества, в состав которого входили углеродное вещество и минералы центральных включений. Начальный рост ПА происходил в НРНТ условиях по схеме выращивания НРНТ СА. Последующий рост при более низких НРНТ условиях происходил по схеме роста CVD СА. Рост, размер и сохранность зёрен алмаза зависят от скорости последующего термального охлаждения. Предполагается, что Р уменьшается значительно скорее, чем Т после первоначального шока, поэтому часть алмазов будет графитизирована, а $\sim 5\%$ преобразованных при воздействии ударных волн минеральных фаз будут сохраняться как алмаз (Daulton et al., 1996).

Внутренняя морфология и зональность природных алмазов

Внутренняя морфология ПА очень отличается от их внешней морфологии. Центральные части имеют одну или несколько затравок и в большинстве случаев кубическую форму, постепенно меняющуюся на октаэдрическую по направлению к краям кристаллов; всегда наблюдаются тонкие зоны роста в кристаллах (Рис. 13). На Рис. 13 d-e- приводится катодолюминесцентное (КЛ) изображение коричневато-зеленовато-жёлтого Ia ПА (с высоким содержанием N и H) (Wang, 2008), выявляющее экстремально искривлённую зональность и сложную историю роста, указывающую на многостадийный рост алмаза с двумя эпизодами растворения (зазубренные, зигзагообразные зоны) и с последующим ростом, что означает повторение преобразований термодинамически стабильных условий на нестабильные, обусловленные изменениями РТ условий и химии среды. Каждая зона представляет специфическую ростовую ступень: ядро – кубоидной морфологии, в котором рассеяны «облака» субмикроскопических включений, более жёлтая окраска характерна для октаэдрических зон. Разные оттенки окраски ПА в КЛ изображениях отражают вариации решёточных дефектов: зелёная – агрегированного N, голубая – N3 (3N-V) и N3, N4, GR1 дефектов, красная – (N-V) радиационных дефектов (Рис. 13a, b, c, f).

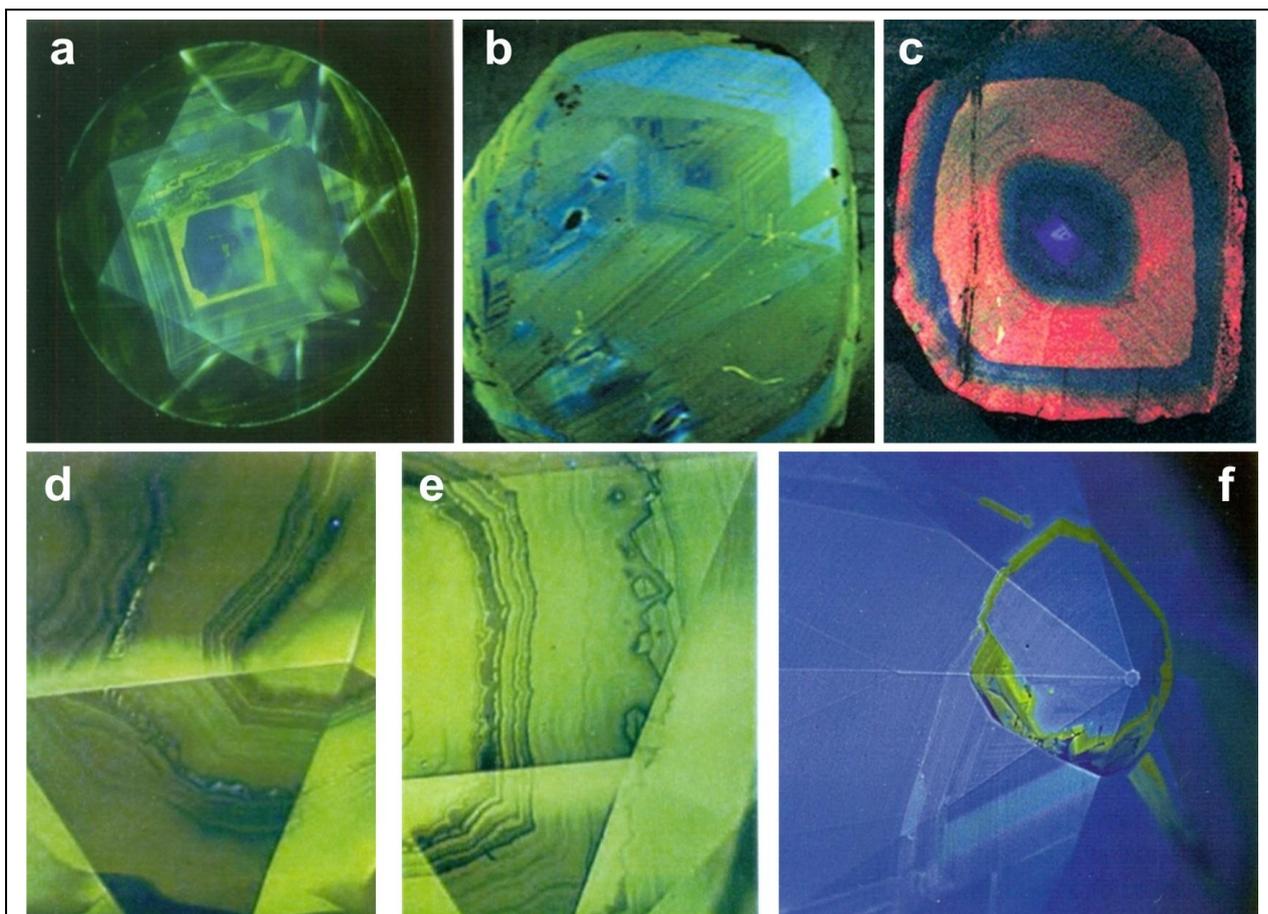


Рис. 13. КЛ изображения внутренней морфологии Ia ПА (DTC-Diamond View, $\lambda < 230$ нм, $\times 20$): (a, b) центральная часть - кубической, краевые части - октаэдрической морфологии; (c) Ia ПА – выделяются зоны красная окраска, обусловленной радиационными дефектами, чередующиеся с необлученными зонами синей окраски; (d, e) многостадийный рост IaAB ПА с высоким содержанием N и H; (f) голубая зона флюоресценции указывает на присутствие N3 дефекта, зеленая – агрегированного N и N3, N4, GR1 дефектов.

Причины двупреломления в природных алмазах

В ПА наблюдаются четыре основных типа дефектов кристаллической структуры: 1) точечные дефекты – вакансии, т.е. пропуски узловых позиций в структуре, внедренные атомы и атомы химических примесей, замещающие атомы в узлах структуры; 2) одномерные дефекты, в том числе дислокации; 3) дефекты упаковки, слои гексагональной упаковки в кубической (лонсдейлит-алмаз); 4) механические включения других фаз, минеральные, газопо-жидкие включения, поры, полости. Все другие случаи сводятся к комбинации этих дефектов. Первый и третий типы дефектов были рассмотрены выше.

Дислокации. Дислокации и дислокационные петли в Ia ПА могут возникнуть за счёт конденсации вакансий, сопровождающих образование platelets (Bursill, Glaisner, 1985) и также могут быть результатом повреждения решётки рядом с минеральными включениями; высокая плотность дислокаций развивается в алмазе в результате пластических деформаций. К признакам шокового и постшокового метаморфизма, наблюдаемых в ПА (Burchell, 2015; и др.), относятся ударные микроструктуры в виде различного типа дефектов кристаллической структуры, которые способствуют напряжению в кристалле алмаза, их неомогенному

распределению и являются причиной двупреломления. Многие ПА показывают концентрацию напряжения – двупреломление около их геометрического центра. Участки двупреломления иногда протягиваются за пределы этого центра как лучи и проявляются в виде ямок травления, известных как треугольники растворения (естественного травления) на поверхности природных октаэдрических граней ПА в местах выхода дефектов; их ориентировка всегда противоположна треугольной форме октаэдрической грани алмаза (Рис. 14 а, б с). Ямки травления являются проявлением «роста» дислокаций, генерируемых у

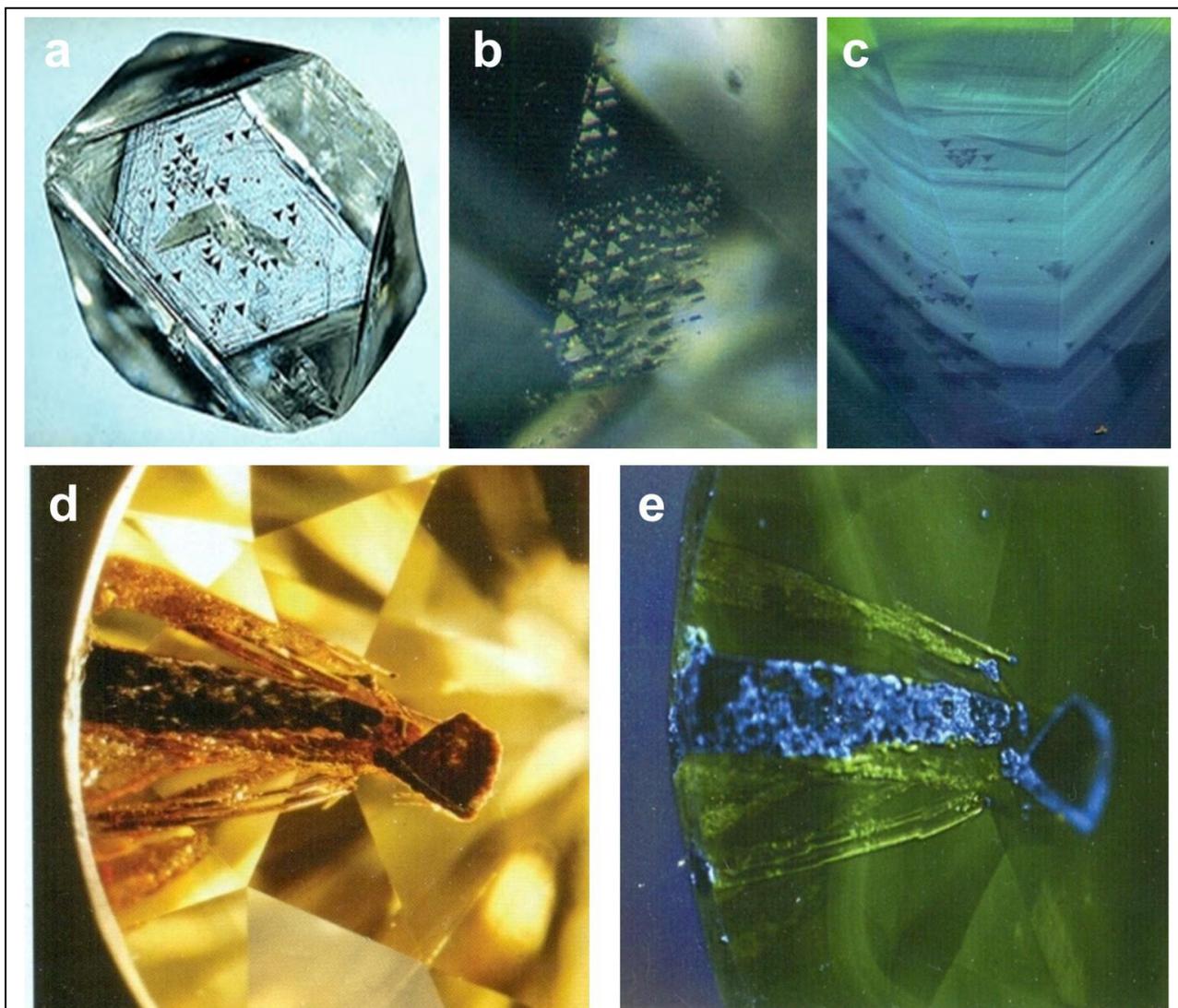


Рис. 14. Дислокации в ПА: (а) Треугольники растворения (естественного травления) на поверхности октаэдрических $\{111\}$ граней кристалла ПА в местах выхода дефектов; (b – увеличение 63x) и (с – увеличение 85x) в КЛ изображении (DTC-Diamond View, УФ $\lambda < 230$ нм); (d) микроскопическое и (е) – КЛ изображения каналов травления в ПА весом 0.57 карат, начинающихся в центре алмаза от центральных включений и выходящие на поверхность.

несовершенного ядра, впоследствии погруженных в кристалл вдоль линий, расходящихся из центра наружу. Более сложными образованиями являются каналы травления (см. Рис. 14 d–e), которые начинаются в центре алмаза от центральных включений и выходят на поверхность; они имеют ромбические или гексагональные очертания и перпендикулярны октаэдрическим граням, средний размер их 20 мкм. Каналы травления в ПА (Рис.14 d–e), заполнены веществом центральных включений – пирротином и пентландитом, минералами,

встречающимися и в метеоритах. Образование каналов травления, наиболее вероятно, приурочено к узлам дислокаций, перпендикулярным граням $\{111\}$ или дислокациям, протягивающимся вдоль $\langle 110 \rangle$ направлений. Они образуют сетчато-ленточную структуру и представляют полосы скольжения, образованные пластическими деформациями. Окончательная морфология каналов различна и зависит от пересечений каналов с другими дефектами во время процесса растворения.

Включения и трещины напряжения в кристаллах ПА. При захвате включений в кристаллах алмаза появляется напряжение, которое является причиной двупреломления и источником дислокаций, генерирующихся вокруг включений (Рис. 15).

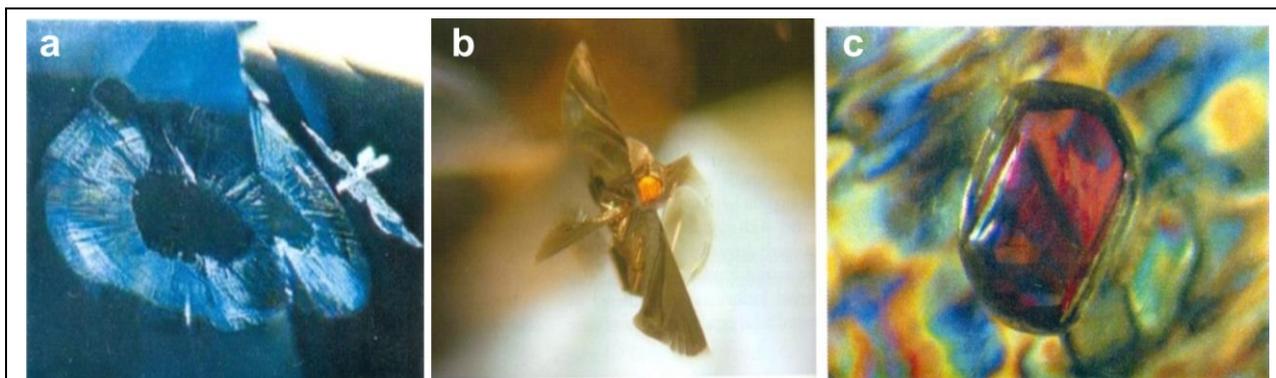


Рис. 15. (а) Дискоидное гало вокруг включения графита (КЛ изображение (увеличение 45x) DTC-Diamond View, SW UV $\lambda < 230$ нм); (b) включение оранжевого граната диаметром 0.5 мм, окружённого трещинами напряжения, распределёнными по двум плоскостям спайности алмаза; (с) двупреломление вокруг включения граната размером 1.1 x 0.6 мм в ПА.

Пластические деформации разного типа наблюдаются в большинстве Ia и Па, Ib ПА. В Ia ПА они проявляются в виде параллельных линий в плоскости $\{111\}$, вдоль которых

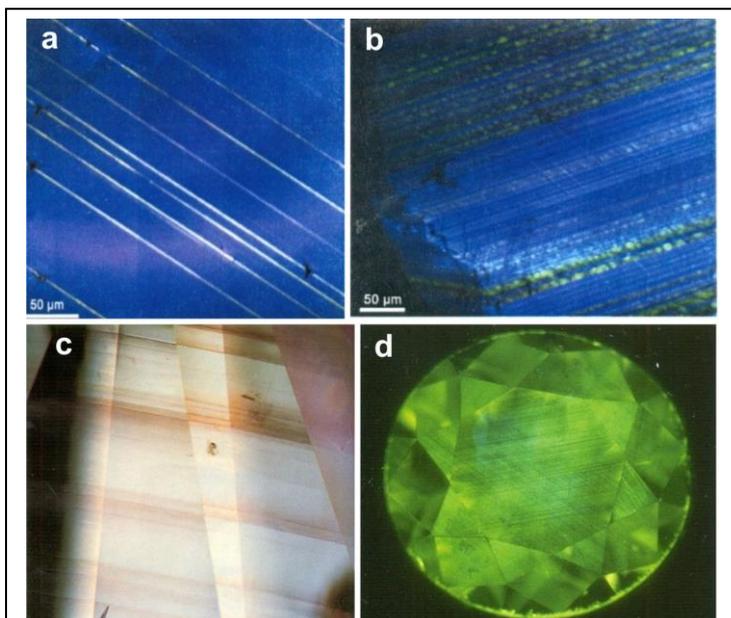


Рис. 16. (а, b) КЛ изображения Ia ПА (DTC-Diamond View, SW UV, $\lambda < 230$ нм), пластической деформации и двупреломления; (с) параллельные разноокрашенные ламели (увеличение 10x) - причина розовой окраски Аргайлского алмаза; (d) КЛ изображение дислокаций - по двум направлениям в Ia ПА (увеличено 30x).

наблюдается картина двупреломления (Рис. 16 а, b) (Gaillou et al., 2010) или в виде разноокрашенных параллельных линий («ламелей»), являющихся, в данном случае, причиной розовой окраски Аргайлского алмаза (Рис. 16 с), или в виде параллельных линий по двум направлениям в кристалле (Рис. 16 d). Узор двупреломления, названный «татами» (рис. 17а), образован ламелями, параллельными разным кристаллографическим плоскостям кристалла и пересекающимися друг с другом и со слоями роста, типичными для Па ПА с повышенной плотностью

дислокаций (Lang, 1967; Breeding, Shigley, 2009). В голубом Пб ПА следы пластических деформаций по двум направлениям, сопровождаются двупреломлением (Рис. 17b). Аномальное двупреломление, выраженное в мозаичной картине ярких интерференционных цветов в розовом алмазе (Рис. 17с), появляющейся в различных участках кристалла и наблюдаемой в поляризованном свете (King et al., 2002). Причиной мозаицизма является пластическая деформация. Этот эффект увеличивается при увеличении шока.

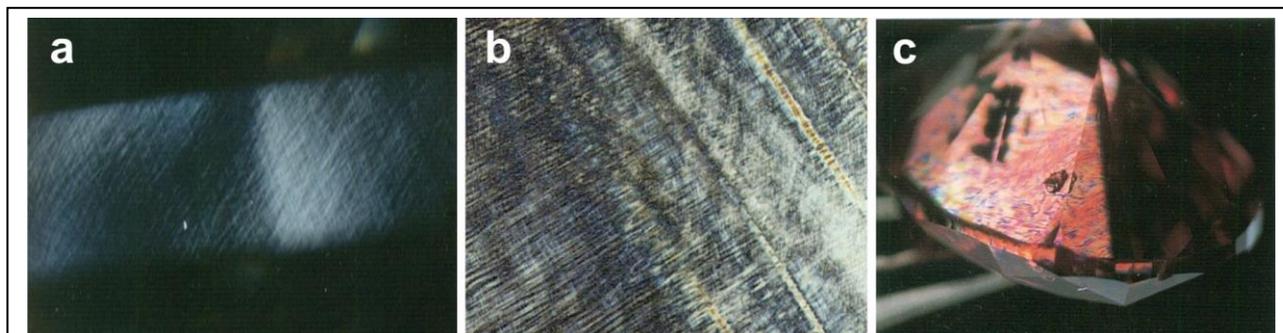


Рис. 17. (а) узор двупреломления - «татами» (увеличение 40х) в ПА; (b) Дислокации и двупреломление по двум направлениям в голубом Пб ПА (увеличение 40х). (с) аномальное двупреломление, выраженное в мозаичной картине ярких интерференционных цветов в розовом алмазе (3 мм в диаметре).

Радиационные метки на кристаллах природных алмазов

Радиационные метки на кристаллах ПА (Рис. 18). – зелёные (~100 мкм) или коричневые (~50 мкм) пятна на их поверхности. Форма зелёных пятен обычно искажена до полусфер с

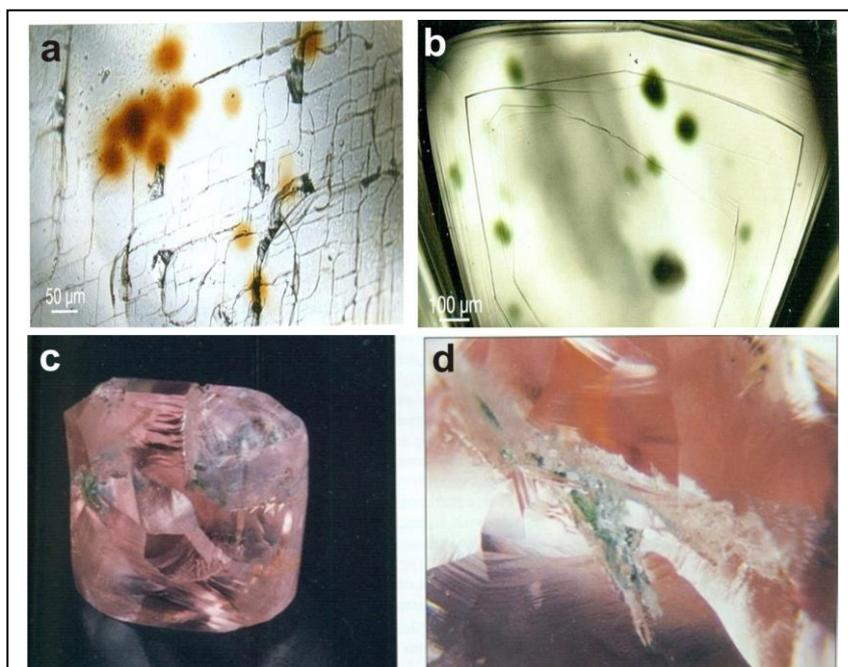


Рис. 18. (а, b) радиационные зеленые (~100 мкм) и коричневые (~50 мкм) пятна на поверхности кристаллов ПА [68]; (с, d) искривленный октаэдрический кристалл ПА (~12x12 мм) с участками розовой и зеленой окраски, в котором по трещине (d, увеличено 30х) распространяются прожилки и пятна природных радиационных отметок.

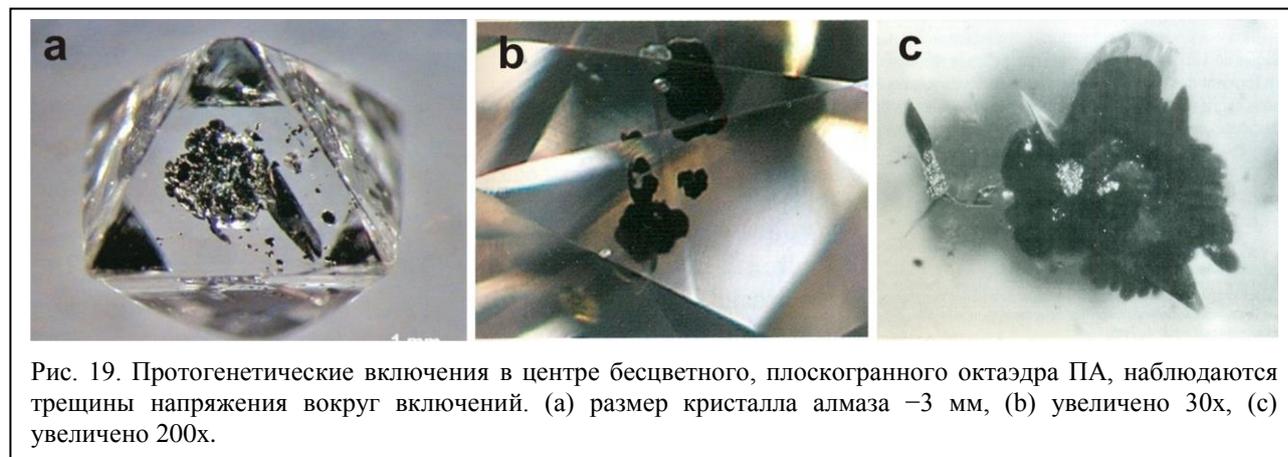
неопределёнными границами (Рис. 18 b); вероятно, эти пятна вызваны внешним радиационным облучением α -частицами ионов гелия, которые генерируются в радиоактивных минералах при распаде U и Th (Nasdala et al., 2011). Раман измерения выявили, что эти пятна представляют собой повышенные уровни радиационного разрушения. При средней T отжига зелёная окраска преобразуется в оранжево-коричневую (Рис. 18 а) и отжиг сопровождается

относительно низкой степенью структурного восстановления. Радиационные окраски, вероятно, обусловлены действием зёрен минералов, содержащих радиоактивные фазы, которые находились по соседству с алмазом несколько миллионов лет (Nasdala et al., 2011).

Включения в природных алмазах

Включения в ПА можно разделить на три основных типа; протогенетические, сингенетические и эпигенетические, локализующиеся в основном в разных зонах кристаллов алмазов – центральной, промежуточной, краевой (Бескрованов, 2000). Внутренняя морфологическая форма центральных частей ПА в большинстве случаев кубическая, переходящая в кубооктаэдрическую и октаэдрическую по направлению к краям кристаллов. Формирование и рост центральной части кристаллов ПА проходило при НРНТ условиях, подобно росту НРНТ синтетических алмазов. Промежуточные и краевые участки кристаллов характеризуются тонкой зональностью, образованной по механизму послойного роста; зоны роста отличаются по содержанию различных дефектов, благородных газов и минеральных включений. На примере минеральных и газовой-жидких включений в ПА прослеживаются метаморфогенно-метасоматические периоды их истории, генетически связанные с ударно-активированным (УНР), прогрессивным и регрессивным метаморфизмом.

Протогенетические «центральные» нано-включения существовали до образования ПА и явились затравками для их роста (Варшавский, 1968; Vulanova et al., 1998; Glinneman et al. 2003 и др.) Минеральный состав центральных включений: переходные углеродные фазы, включая алмаз, с примесями различных газов – He, Ar, Ne, Xe, H₂, N₂, CO₂, CO, H₂O, CH₄; РЗЭ; самородные металлы – Fe, Cu, Cr, Au, Ag и др.; сульфиды Ni, Fe, Co, Cu, Zn и др.; интерметаллиды Fe-Cr, Fe-Cr-Ti, Fe-Cr-Ni, карбид Fe, оксиды Mg, Ti, Pb, Ba. (Титков и др. 2004, 2006) (Рис. 19). Все вышеперечисленные минералы центральных включений являются минералами метеоритов (Arai, 1986; Rubin, 1997; Hazen et al., 2008). Реже встречаются включения минералов пород мишени. Вокруг включений обычно наблюдаются трещины напряжения.



Промежуточная кубооктаэдрическая зона кристаллов ПА содержит включения минералов перидотитового (Р) типа – форстерит (Рис. 20 б), энстатит, Ст-диопсид, Ст-пироп, Mg-хромит, Mg-ильменит, сульфиды, циркон и др.; эклогитового (Е) типа – омфацит, гранат (Gros-Alm-Pyg состава) (Рис. 20а, d, е,) кианит, санидин, коэсит, кварц, рутил, корунд, ильменит, хромит, сульфиды и др., а также включения минералов ультравысокого давления (УНР) – коэсит, стишовит, мейджорит, рингвудит, тетрагональная альмандин-пироповая фаза (ТАРР), ферропериклаз, перовскит и др. Включениями в ПА нередко являются стекла разного состава, указывающие на события плавления пород. В промежуточной зоне кристаллов ПА могут встречаться минералы и минеральные фазы протогенетических включений. Обычно морфологические формы включений промежуточной зоны ПА не соответствуют их собственной морфологии и сопровождаются трещинами напряжения, часто складывается впечатление, что они на большой скорости влетели в алмаз, оставляя протягивающийся за собой шлейф, сопровождаемый трещинами и указывающий на сильное

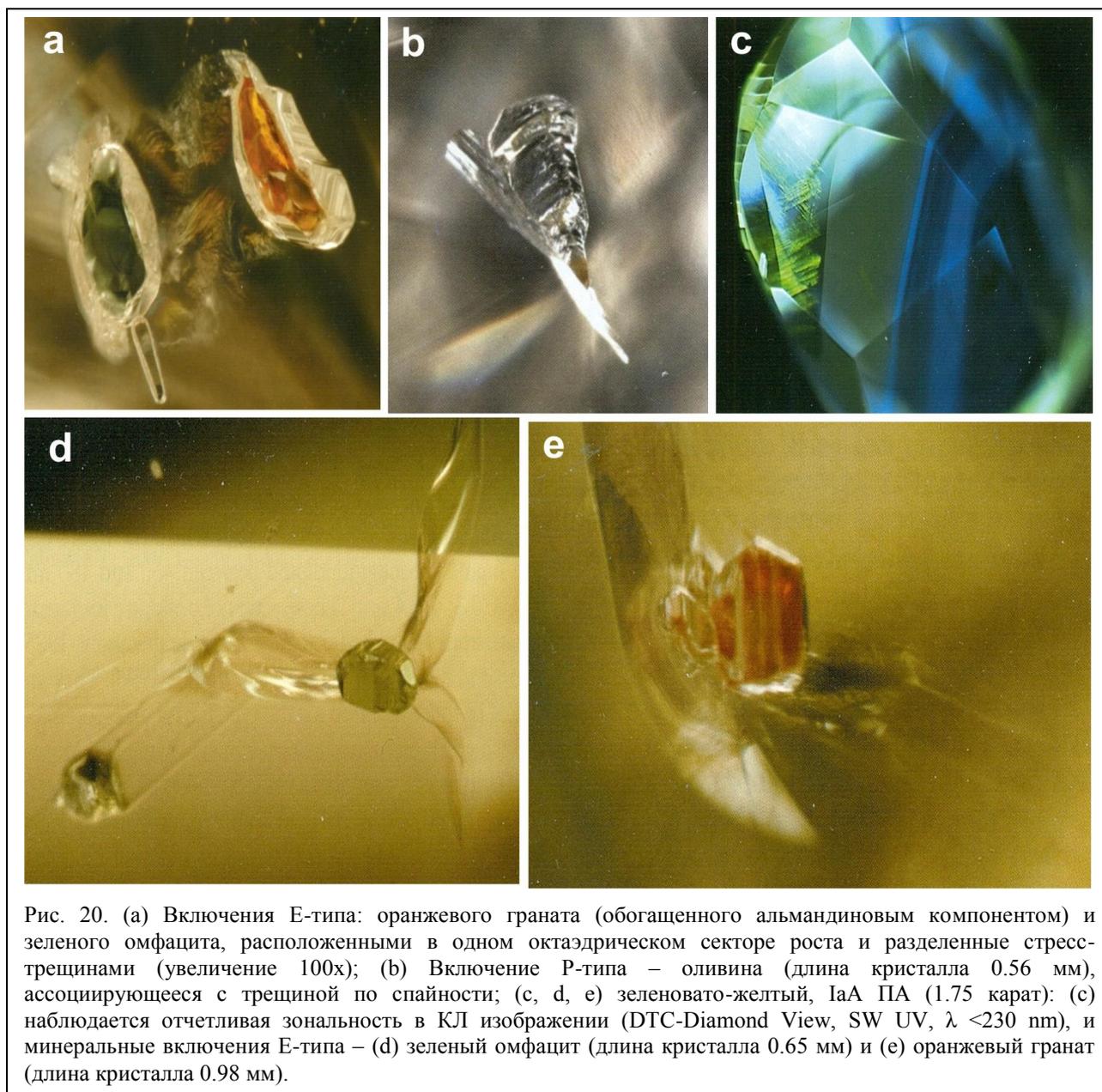


Рис. 20. (а) Включения Е-типа: оранжевого граната (обогащенного альмандиновым компонентом) и зеленого омфацита, расположенными в одном октаэдрическом секторе роста и разделенные стресс-трещинами (увеличение 100х); (b) Включение Р-типа – оливина (длина кристалла 0.56 мм), ассоциирующееся с трещиной по спайности; (с, d, е) зеленовато-желтый, IaA ПА (1.75 карат): (с) наблюдается отчетливая зональность в КЛ изображении (DTC-Diamond View, SW UV, $\lambda < 230$ nm), и минеральные включения Е-типа – (d) зеленый омфацит (длина кристалла 0.65 мм) и (е) оранжевый гранат (длина кристалла 0.98 мм).

напряжение в кристалле (Рис. 20 а, b, d, e). Включения сохраняют остаточное давление, которое можно определить по положению Раман линии (РЛ) в спектре: с увеличением давления и напряжения сжатия положение пика РЛ сдвигается в сторону более высоких волновых чисел, полуширина РЛ увеличивается и часто имеет заметную асимметрию (Nasdala et al., 2005).

Включения промежуточной зоны принято называть сингенетическими. Но так ли это? Неотъемлемым требованием сингенеза является одновременная кристаллизация минерала и включения, при одинаковых P-T-время условиях и в едином химико-физическом процессе. Одним из кристаллографических признаков сингенетичности включений являются индукционные поверхности и индукционная штриховка на алмазе и включении. На Рис. 20а показаны включения в ПА граната и омфацита, покрытые оболочками другого минерала белого цвета, на котором наблюдается штриховка, включения имеют вытянутую, угнетённую форму, не свойственную включениям, формирующимся при свободном росте и эпитаксиальном характере срастания с вмещающим их минералом, т.е. они не представляют результат взаимодействия двух одновременно кристаллизующихся индивидов, и более того, эти два минерала явно являются обломками минералов большего размера и окружены трещинами. Могут ли они быть отнесены к сингенетическим включениям? С большой степенью вероятности – нет. Кристаллографические данные, даже если и имеются, могут не быть однозначными для сингенетического роста включения и вмещающего его алмаза.

М. Ананд с соавторами (Anand et al., 2004) отмечали, что включения и вмещающий их алмаз могут иметь изначально различный генезис, что хорошо видно на примере включения граната в алмазе (см Рис. 19 в Anand et al., 2004), на КЛ изображении участка эклогитового алмаза, содержащего включение граната, видно присутствие нескольких залеченных трещин, не достигающих поверхности алмаза, тёмное гало вокруг включения граната, обогащенного Са и обедненного Mg, по сравнению с гранатами в эклогите, вмещающем ПА. Такие вариации в составах минеральных включений являются отражением эпизодического захвата включений алмазами на различных стадиях метасоматического роста ПА при изменяющихся условиях расплав/флюида. Отмечались химические различия состава включений граната из якутских алмазов и гранатов из вмещающих эклогитов (Taylor et al., 2003 а), что может указывать на не одновременность их образования. Дж. Д. Крамерс (Kramers, 1979) сообщал о Рb модели определения возраста для сульфидных включений в ПА из ксенолитов трубок Финч и Кимберли, возраст включений по его определениям составлял более 2 млрд лет, более древний, чем возраст размещения кимберлитов.

Всё сказанное о промежуточной зоне кристаллов ПА предполагает, что алмазы росли в расплав-флюиде, в котором были смешаны различные минералы, минеральные фазы с различным содержанием несовместимых сидерофильных, литофильных К, Rb, Sr, Cs, Ba (LILE) и РЗЭ элементов, образовавшихся значительно раньше алмаза и захваченных алмазом. Следовательно, ассоциация минералов в кимберлитах связана общностью их сонахождения во флюид-расплаве, а не конкретными условиями кристаллизации, т.е. представляет собой не парагенетическую, а парастерическую ассоциацию, поэтому

включения, промежуточной зоны ПА в большинстве случаев не могут называться сингенетическими. Это подтверждается многочисленными датированиями включений из вмещающих их алмазов при использовании различных изотопных методов. Широко принятый критерий навязывания включению морфологии вмещающим его алмазом должен указывать на «сингенезис» для включений гарцбургитовых гранатов (Taylor & Anand, 2003b). Тем не менее, составы включений и синусоидальные картины распределения РЗЭ определенно указывают на то, что эти гарцбургитовые гранаты все «протогенетические», т. е. образовались до их заточения в алмаз (Taylor & Anand, 2003b), подобно и нашему примеру на рис. 8а, до захвата граната и омфацита в ПА они успели приобрести оболочки вторичного минерала. Время захвата включений алмазами не имеет отношения к возрасту последних, следовательно, по включениям в ПА нельзя определить возраст самого алмаза (Taylor et al., 2003 a, b). Включения в ПА из одной кимберлитовой трубки могут иметь разный возраст, а включения в алмазах из различных кимберлитов или даже различных континентов могут иметь одинаковый возраст (Richardson et al., 2004; Taylor, Anand, 2004; Spetsius, Taylor, 2008 и др.). Возрасты ПА при любых измерениях превышают (за редким исключением) возраст вмещающих их кимберлитов и даже возраст Земли.

Краевая октаэдрическая зона кристаллов алмаза формировалась при низком Р и постепенном понижении Т, в более стабильных условиях кристаллизации, и состав эпигенетических (более позднего происхождения) включений в ней представлен вторичными минералами. Эти минералы формировались в условиях регрессивного метаморфизма и метасоматических преобразований первичных минералов пород мишени и ударника. Включения представлены серпентином, биотитом, амфиболами, графитом, гематитом, каолинитом, карбонатами, боратами, фосфатами, сульфатами, хлоридами, а также газожидкими включениями гидрокарбонатного и гидрохлоридного составов, обогащёнными щелочами и газами (N₂, H₂, O₂, C, CH, CH₄). Кристаллизация ПА в этих условиях проходила по схеме роста CVD алмазов. Краевые зоны кристаллов природных алмазов самые прозрачные и чистые, поскольку формировались в спокойной обстановке в насыщенном углеродом флюиде.

Металлические плёнки на природных алмазах

Металлические плёнки нередко наблюдаются в ПА. Впервые они были изучены на кривогранных кристаллах алмазов из гравелитового горизонта средне-девонских песчаников алмаз-золоторудного-редкометалльного месторождения Ичетью на Среднем Тимане, а позднее обнаружены на алмазах из россыпей Красновишерского района Пермской области, в кимберлитовой трубке XXIII Съезда КПСС (Якутия), кимберлитовом поле Жуина (Бразилия, штат Мату-Гроссу), месторождении Тоу-Доу-Гоу (Китай, провинция Ляонин), кимберлитовой трубки в Юго-Западной Анголе (Африка), трубок Ломоносовская, Архангельская и Снегурочка Архангельской алмазоносной провинции (Макеев, Криулина, 2012). Обнаружено ~ 50 видов металлических плёнок, представленных самородными металлами, их сплавами и интерметаллидами. Состав металлов в плёнках ПА Якутской

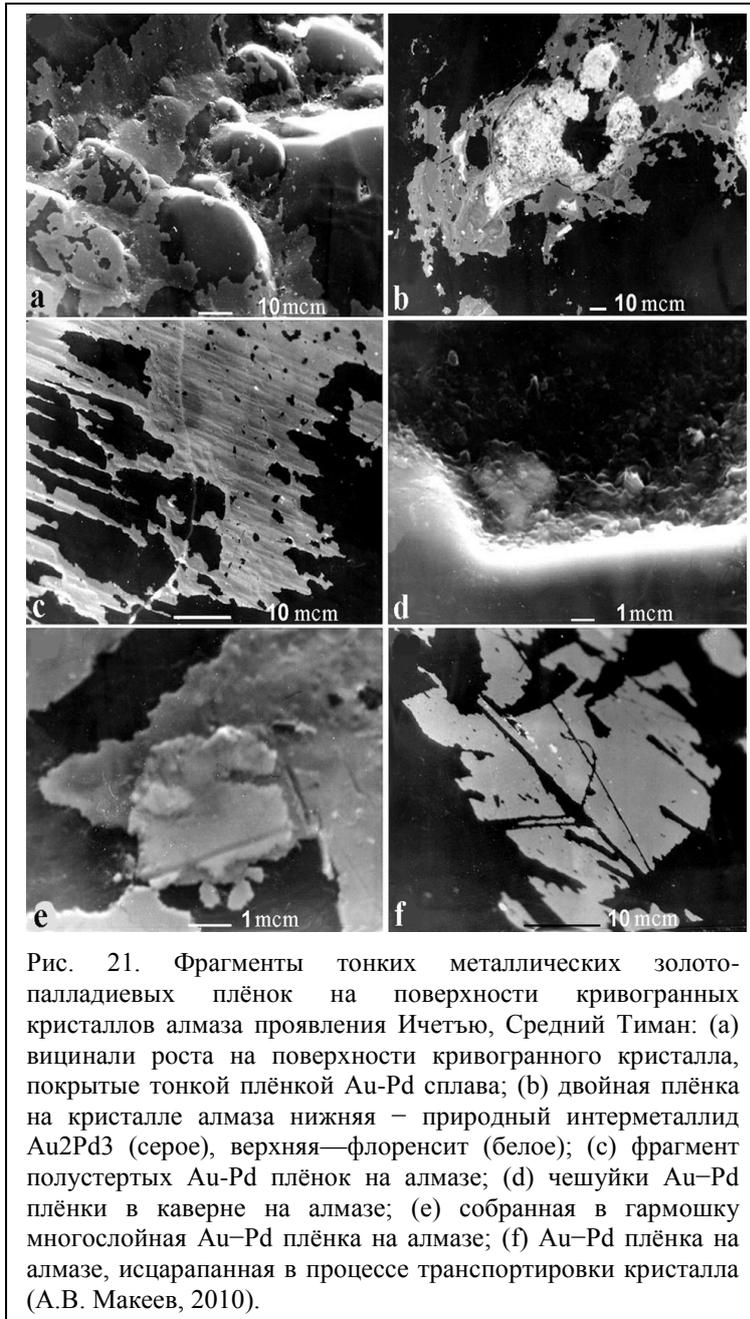


Рис. 21. Фрагменты тонких металлических золото-палладиевых плёнок на поверхности кривогранных кристаллов алмаза проявления Ичегью, Средний Тиман: (а) вицинали роста на поверхности кривогранного кристалла, покрытые тонкой плёнкой Au-Pd сплава; (b) двойная плёнка на кристалле алмаза нижняя – природный интерметаллид Au₂Pd₃ (серое), верхняя—флоренсит (белое); (c) фрагмент полустертых Au-Pd плёнок на алмазе; (d) чешуйки Au-Pd плёнки в каверне на алмазе; (e) собранная в гармошку многослойная Au-Pd плёнка на алмазе; (f) Au-Pd плёнка на алмазе, исцарапанная в процессе транспортировки кристалла (А.В. Макеев, 2010).

алмазоносной провинции (Cu₅Au₃Ag, Cu-Zn-Sn-Cr, Zn-Mg, Cr-Zn-Mg, Fe-Ti, W-Ni-Mo) несколько отличается от состава плёнок ПА Архангельской провинции (Al-Cu-Fe, Cu₃Zn₂, Cu-Zn, Pb-Cu-Sn, Pb, Pb-Sn, Sn-Pb, Fe-Cu, Fe-Cr-Ni, Fe-Cr-Ni-Cu, Ni-Al, Ni-Fe, Cr-Ni, Cr-Ni). Фрагменты плёнок присутствуют не только на поверхности ПА, но и в объёме кристаллов алмаза (Макеев, Криулина, 2012). Фрагменты плёнок толщиной 0.1–20 мкм и длиной 200–800 мкм располагаются закономерно, декорируя границы блоков, плёнки слабо окислены (Рис. 21). Эти работы подтвердили более ранние находки включений самородных металлов Fe, Cr, Ni, Cu, Au, Ag, Au-Ag, Ti, Pb, Zn, Fe-Ni, Fe-Cr, Fe-Cr-Ni, Cu-Zn в ПА (Титков и др. 2004), наряду с силикатными минеральными включениям в ПА. Нахождение сидерофильных элементов группы Pt и переходных металлов в плёнках является геохимическим признаком их метеоритного происхождения. Состав металлических плёнок

указывает на парагенезис минералов метеоритов, разный набор элементов – на разные по минеральному составу метеориты. Элементы, составляющие плёнки, по-видимому, находились в тонкодисперстном состоянии в алмазообразующем флюид-расплаве и осаждались при определённых условиях тонким слоем на отрицательных неровностях (ямках) поверхности растущего алмаза. Присутствие металлов в алмазообразующем флюид-расплаве указывает на восстановительную среду и высокую температуру флюид-расплава, в котором металлы, вероятно, играли роль катализаторов роста алмазов, т.е. происходил процесс, приблизительно подобный росту НРНТ синтетических алмазов, чем можно объяснить исходную внутреннюю кубическую форму и секториальность ядерных частей многих ПА и состав центральных включений.

Силикатные плёнки и примазки отмечались на кривогранных кристаллах ПА из россыпей месторождения Эбелях (Олейников, Барашков, 2005). Плёнки с ровной поверхностью и чёткими контурами покрывают ~1 % поверхности алмазов, размер плёнок до ~10 мкм, в единичных случаях 30 мкм, толщина их первые микроны, сцепление стойкое. Плёнки поликомпонентные с варьирующим основным составом, представляющим оксиды разных металлов: SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, K₂O, MgO, FeO, Na₂O, и микростекла разного состава (Oleynikov et al., 2007). Примазки покрывают не более 3 % поверхности алмаза, размер их ~ 30 мкм. Примазки в значительной части сложены теми же компонентами, что и плёнки, но встречаются примазки простого состава (сильвин, смесь хлоридов K и Na; или FeS₂, SiO₂) или сложного полифазного состава, представляющие смесь хлоридов, сульфатов, Si-содержащих фаз. Плёнки и примазки отложились на поверхностях растущих алмазов в завершающие стадии алмазообразования, соответствующие низкотемпературным стадиям метаморфизма, для чего необходимы были смены P и T и контакт кристаллов алмаза с остатками флюида, имеющего T, которая была ниже T кристаллизации алмаза. Такой вывод обоснован, если посмотреть на формирование ПА с позиций нашей гипотезы.

Таким образом, по присутствию в единичном алмазе включений, генетически связанных с ударным, прогрессивным и регрессивным метаморфизмом, прослеживается история их формирования. Такие условия могли быть инициированы только импактным событием с последующими преобразованиями среды кристаллизации алмазов в соответствии с изменяющимися внешними условиями, зависящими от очень многих причин, в том числе от минерального и химического составов метеороида (ударника) и земных горных пород (пород мишени), их взаимодействия при столкновении и характеристик ударника и мишени, что отражается на генерации и составе флюид-расплава, зарождении и росте алмазов, и их сохранности. Каждая алмазоносная трубка, каждое россыпное и метаморфогенное месторождение природных алмазов сугубо индивидуальны по всем своим параметрам.

Заключение. Генетические аспекты процесса образования природных алмазов

Алмаз очень распространённый в природе минерал, обнаруженный как в космических объектах (IDPs, метеориты, кометы, астероиды и даже звезда в созвездии Центавра, (<http://www.astrogorizont.com>), так и в земных (кимберлитовые трубки, метаморфические породы, ударные кратеры, россыпи различного типа). Микро- и нано-алмазы обнаружены в горизонтах, маркирующих глобальные события геологической истории нашей планеты, связанные с падениями крупных космических тел на Землю (Kennett et al., 2009).

Споры о генезисе алмазов не прекращаются с момента открытия первых кимберлитовых трубок, и до сих пор учёные не пришли к однозначному ответу на этот вопрос. Выскажем свою точку зрения на проблему происхождения алмазов на Земле. Известно несколько работ, признающих импактную природу карбонадо (Smith & Dawson, 1985; Garai et al., 2006; и др.). Образование микро-алмазов месторождения Кумдыколь как результата наклонного падения небольшой кометы, рассмотрен нами (Третьякова, Люхин, 2016).

Суть разрабатываемой авторами концепции импактного происхождения алмазов заключается в том, что разнообразие существующих в природе алмазов обусловлено различными физико-химическими условиями реализации ударного процесса и широким кругом углеродсодержащих соединений и различных газов, вовлечённых в этот процесс. *(Здесь необходимо развеять некоторое предубеждение. Выражение «импактные алмазы» у большинства геологов сразу ассоциируется с апографитовыми алмазами Попигайской астроблемы (Масайтис и др., 1998) которые принимаются за эталон всех ударно-генерированных алмазов и считается, что они могут быть только такими и никакими другими. На самом деле Попигайские алмазы являются только примером одного из многих частных случаев образования алмазов за счёт конкретного источника углерода – графита в составе пород мишени – в результате столкновения с Землей в конкретном месте метеороида определённого состава и размера, летевшего с конкретной скоростью и под определённым углом).* Ударные (импактные) процессы являются одними из фундаментальных процессов в Природе и вариаций условий реализации их множество. Они зависят от размеров, скорости, угла падения, фазового состояния и состава ударника (железный, каменный, углистый или ледяной астероиды, газовая комета и др.), строения и состава мишени (океан, горный массив или равнина, кристаллические или осадочные породы, содержащие или не содержащие в своём составе углеродсодержащие минералы, за счёт которых может образоваться алмаз. Эти факторы обуславливают Р-Т-время и химическую среду алмазообразования. В ударном процессе алмазы могут расти как на стадии контакта и сжатия, так и во время взрыва в начале стадии экскавации и при остывании пород в месте столкновения ударника и мишени. От продолжительности этих стадий зависят размеры образованных кристаллов. И, несомненно, главную роль в процессе алмазообразования играет углерод, источники которого могут иметь большое количество вариантов, так как углерод – один из самых распространённых в природе элементов и образует наибольшее количество органических и минеральных соединений. Источник углерода для образования алмазов может присутствовать как в ударнике (алмаз, графит, аморфный и тонкодисперсный углерод, различные карбиды, сложные органические соединения, углеводороды, углеродсодержащие газы – в случае, если ударником является комета), так и в мишени, например, графит (алмазы Попигайского кратера), твёрдые углеводороды (уголь Карской астроблемы), жидкие (битум, нефть) или газообразные. Комбинации этих источников могут привести к образованию различных видов алмазов в одном ударном процессе, что можно продемонстрировать на примере алмазоносных россыпей севера Сибирской платформы, Казахстана и Украины (Граханов и др., 2007; Кирикилица и др., 1980).

Различия изотопного состава углерода в ПА объясняются различными источниками углерода при их образовании. К примеру, для алмаза из трубки Мир, представленного серым «бортом» с аномально лёгкими значениями изотопного состава $\delta^{13}\text{C}$ (-32.3 ‰), первоисточником мог послужить углерод битумов, содержащихся в трубке с изотопным составом $\delta^{13}\text{C}$ (-31.4 ‰) (Виноградов и др., 1965).

Основными критериями для формирования ПА ювелирного качества являются: источник углерода, импульсные P-T условия для образования алмазных затравок, пространство для нормального роста, постоянная подпитка растущих кристаллов углеродным веществом при определённых T и P для обеспечения послойного роста, а по завершению роста – условий для сохранности образовавшихся кристаллов. Крупные алмазы ювелирного качества с таким набором свойств и характеристик могли образоваться только в процессе ударного взаимодействия космических тел (в широком смысле этого явления), в которых присутствовала значительная углеродная составляющая. На Земле импактные процессы протекают очень быстро и в ограниченном пространстве, сжато под гигантским давлением, что ограничивает возможности роста крупных кристаллов. Однако в окружающем нас космическом пространстве импактные события могут происходить более масштабно. В реконструкции такого возможного процесса нам помогли данные об абсолютном возрасте ювелирных алмазов, составляющем до 2.9 млрд лет (Richardson et al., 1984 и др.), состав метеоритов – углистых хондритов и уреилитов, в том числе изотопный состав входящего в них углерода, который имеет те же значения, что и в алмазах из кимберлитов, а также наличие пояса астероидов на орбите между Марсом и Юпитером и многие другие данные.

Собрав воедино всю полученную информацию, мы пришли к заключению, что около 3.1–3.4 млрд лет назад в пределах Солнечной системы произошла грандиозная космическая катастрофа – Фаэтон (десятая планета Солнечной системы) столкнулся с гигантской галактической кометой. Это могло произойти в один из коротких периодов попадания Солнечной системы в струйные потоки Галактики, которые повторяются каждые 20–37 млн лет (Баренбаум, 2002). Рост алмазов начался в момент соприкосновения струйного потока с поверхностью Фаэтона вследствие резкого скачка давления и температуры. Алмазы росли в турбулентной среде за счёт притока углеводородного вещества кометы, поступающего с огромной скоростью к поверхности Фаэтона. Так образовалась основная масса алмазов с изотопным составом $\delta^{13}\text{C}$ (от –1 до –10 ‰), которые в настоящее время находят в метеоритах и кимберлитах. Алмазы этой группы отличает однообразие, крупные размеры и высокое качество. Учитывая состав комет (H_2O , CO_2 , CH_4 , NH_3 , C_3 , C_2 , CN , CH , OH , NH , NH_2), находит логическое обоснование источник углерода для образования углистых хондритов, уреилитов, алмазов и состава газовых включений в алмазах. Содержание углерода в уреилитах составляет от 0.22 до 6.4 мас. %, а содержание алмазов может достигать 1 % общей массы метеорита (Вдовыкин, 1991). Это на несколько порядков выше, чем в самых богатых алмазами кимберлитовых трубках, где промышленное содержание алмазов составляет всего лишь несколько карат на тонну. Масса и плотность ядра комет незначительна, а длина их хвоста достигает многих сотен миллионов километров (Чурюмов, 1980). При столкновении планеты с кометой, даже учитывая их космические скорости, процесс ударного столкновения, взрыва и разрушения планеты может длиться в течение сотен часов, например, падение кометы Шумейкерв-Леви 9 на Юпитер в 1994 году (<http://cometasite.ru/kometa-schumeykera-levi>) длилось около 5 суток. За это время, принимая

во внимание масштабы процесса, могли вырасти кристаллы даже больше алмаза «Куллинан» весом 3106 карат.

В результате столкновения Фэтон был смещен со своей орбиты и взорвался, распавшись на огромное количество фрагментов, состоящих из перемешанного в разных пропорциях материала планеты (мантии и ядра) и вещества галактической кометы. Одна часть обломков образовала пояс астероидов на месте орбиты Фэтона между Марсом и Юпитером. Другая часть попала в поле притяжения соседних планет (Марса, Юпитера и Сатурна) и стала их спутниками. Третья часть подвергла интенсивной метеоритной бомбардировке крупные космические тела Солнечной системы в ближайшее за катастрофой время (интенсивная метеоритная бомбардировка Земли в архее; (Додд, 1986). И, наконец, четвертая часть обломков до настоящего времени продолжает движение в Солнечной системе по своим орбитам, эпизодически сталкиваясь с Землей и другими планетами Солнечной системы. К настоящему времени известно около 1700 таких астероидов диаметром более 1 км.

Таким образом, большинство малых космических тел Солнечной системы – астероиды, кометы, метеориты разнообразного состава (железные, железо-каменные, углистые хондриты и ахондриты; и др.) по сути являются производными одного процесса. Предположение о таком механизме происхождения комет подтверждают данные изучения кометного вещества, собранного космическим аппаратом Stardust с кометы Wild 2 в начале 2004 года. Оказалось, что в каждой четвертой из изученных частиц присутствуют "высокотемпературные" минералы – форстерит, оливин и кальциево-алюминиевые включения (CAIs), которые формируются при $T > 1000^{\circ}\text{C}$ (<http://galspace.spb.ru/index349.html>). Причём удивление учёных вызвали сразу два момента: присутствие вещества, более характерного для пояса астероидов, и отсутствие ожидаемого вещества из внешней части Солнечной системы, что вполне объяснимо в свете описанного выше процесса.

Процесс столкновения крупных космических объектов можно условно представить как гигантскую космическую «фабрику» (с огромным набором исходного вещества и широчайшими вариациями РТ-условий) по синтезу разнообразнейших неорганических и сложных органических соединений, «готовую продукцию» которой, мы видим, изучая состав метеоритного и кометного вещества, впоследствии послужившие первоисточником рождения органической жизни на Земле. В качестве наглядного примера можно привести результаты изучения небольшого фрагмента метеорита Марчисон (Murchison), в котором было обнаружено около 14 тысяч (!) органических соединений (Schmitt-Koppin et al., 2010). Более того, интерполируя полученные результаты на весь объём метеорита, учёные предположили, что в нём могут содержаться миллионы (!) различных органических веществ.

Так как образование алмазов в описываемом процессе происходило, главным образом, в области непосредственного контакта струйного потока с верхней мантией Фэтона, подавляющее количество алмазов должно быть сконцентрировано в метеоритах и астероидах, образованных именно из этой его части. Эти астероиды и явились для алмазов

“консервирующей” и транспортирующей средой, позволившей им сохраниться в космическом пространстве на протяжении миллиардов лет.

Кимберлитовые трубки и дайки образуются при близких к вертикальным ударах астероидов о Землю (Lyukhin, 2008) здесь главную роль играет форма фронтальной поверхности астероида. Астероиды имеют неровную, изрытую впадинами и кратерами поверхность. Помимо этого, во время аэродинамического разрушения в плотных слоях атмосферы Земли в астероиде образуются трещины. Именно эти впадины и трещины на поверхности астероида в момент его соприкосновения с поверхностью Земли создают кумулятивный эффект. Он выражается в возникновении сверхскоростных струй сжатого вещества астероида (в случае впадины – в виде пучка, а в случае трещины – в форме тонкой пластины), прожигающих поверхность Земли и образующих в ней тела в форме трубок и даек. Образно говоря, кимберлитовое поле – это позитив отпечатка фронтальной поверхности астероида, где трубке соответствует впадина (кратер), а дайке – раскрытая навстречу поверхности Земли трещина. Породы, заполняющие трубки и дайки, представляют собой кимберлит – смесь расплавленных и раздробленных пород астероида и земных пород, образованных в процессе ударного кратерообразования. А так называемые «глубинные» ксенолиты в кимберлитах – это не что иное, как сохранившиеся в процессе формирования кимберлитовых тел фрагменты пород мантии Фазтона.

При наклонных ударах алмазоносных астероидов трубок не образуется, а происходит рассеивание алмазов на обширной территории в пределах ореола ударных выбросов (Lyukhin, 2012). Впоследствии эти алмазы могут концентрироваться в россыпях различного типа. Итак, согласно приведённой нами гипотезе, большинство алмазов, находящихся в кимберлитовых и лампроитовых трубках и в большей части россыпей и имеющие изотопный состав углерода $\delta^{13}\text{C}$ (от -1 до -10 ‰), образовались вне пределов Земли во время столкновения Фазтона с галактической кометой 3.1–3.4 млрд лет назад и в последующие геологические эпохи эпизодически приносились на Землю в составе метеороидов, являющихся фрагментами пород разрушенного Фазтона. Все другие алмазы, присутствующие в различных отложениях и породах верхней части земной коры, образовались в процессе ударных столкновений космических тел с Землей на протяжении всей её истории непосредственно на нашей планете за счёт различных источников углерода мишени и/или ударника по схеме, описанной выше.

Литература

- Афанасьев В.П., Агашев А.М.* Нано и субмикронные включения в алмазах // Кристаллогенез и минералогия. II Межд. Конференция. СПбГУ. 2007. С. 383-385.
- Баренбаум А.А.* Галактика, Солнечная система, Земля. Соподчинённые процессы и эволюция // М.: ГЕОС. 2002. 394 с.
- Бескрованов В.В.* Онтогенез алмаза. // Новосибирск: Наука. 2000. 264 с.
- Буланова Г.П., Барашков Ю.П., Тальникова С.Б., Смелова Г.П.* Природный алмаз–генетические аспекты // РАН: Сиб. Отд., ЯИГН, 1993. 179 с.
- Варшавский А.В.* Аномальное двупреломление и внутренняя морфология алмазов // М.: Наука, 1968. 89 с.
- Вдовыкин Г.П.* Алмазы в каменных метеоритах-уреилитах и их происхождение // Бюл. МОИП. Отд. Геол. 1991. Т. 66. Вып. 2. С. 87–93.
- Виноградов А.П., Кропотова О.И., Устинов В.И.* Возможные источники углерода природных алмазов по изотопным данным C12/C13 // Геохимия. 1965. № 6. С. 750–765.
- Граханов С.А., В.И. Шаталов, В.А. Штыров, В.Р. Кычкин, А.М. Сулейманов.* Россыпи алмазов России // Новосибирск: АИ ГЕО, 2007. 454 с.
- Додд Р.Т.* Метеориты: петрология и геохимия // М.: Мир, 1986. 384 с.
- Каменский И.Л., Толстихин И.Н.* Высокие отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ в алмазах: ограничения на возраст аллювия // Геохимия. 1992. № 4. С. 561–569.
- Кирикилица С.И., Полканов Ю.А., Хренов А.Я.* О морфологии и люминесцентные свойства мелких алмазов из россыпей Казахстана и Западной Сибири // Тр. ЦНИГРИ. 1980. Вып. 153. С. 29–31.
- Куприянов И.Н., Пальянов Ю.Н., Шацкий В.С., Калинин А.А., Надолинный В.А., Юрьева О.П.* Исследование трансформации водород-содержащих центров в алмазе при высоких РТ параметрах // ДАН. 2006. Т. 408. № 2. С. 230–23.
- Макеев А.Б., Кriuлина Г.Ю.* Металлические плёнки на поверхности и в объёме кристаллов алмаза Архангельской и Якутской алмазоносных провинций // Зап. РМО. 2012. № 1. С. 101–114.
- Макеев А.Б., Филиппов В.Н.* Металлические плёнки на природных алмазах (месторождение Ичетью, Средний Тиман) // ДАН. 1999.Т. 368. № 6. С. 808–812.
- Маршинцев В.К.* Природный карбид кремния в кимберлитовых породах Якутии // Мин. ж. 1990. № 3. С. 17–26.
- Масайтис В.Л., Мацак М.С., Райхлин А.И., Селивановская Т.В., Шафрановский Г.И.* Алмазоносные импактиты Попигаической астроблемы // СПб: ВСЕГЕИ 1998. 179 с.
- Минеева Р.М., Титков С.В., Солодова Ю.П., Сперанский А.В., Бершов Л.В., Седова Е.А., Саморосов Г.Г., Ермакова Е.С.* Деформационные парамагнитные центры в алмазах из Мирненского кимберлитового поля (Якутия) // Современные методы минерал.-геохим. исследований как основы выявления новых типов руд и технологии их комплексного освоения // СПб: РМО. 2006. С. 153–154.

Олейников О.Б., Бараииков Ю.П. Особенности химического состава силикатных плёнок на кристаллах алмаза из россыпного месторождения Эбелях и их генезис // Отечественная геология. 2005. № 1. С. 1–6.

Решетняк Н. Б., Езерский В.А. Комбинационное рассеяние света в природных алмазах // Мин. ж. 1990. № 5. С. 3–9.

Скузоватов С.Ю., Зедгенизов Д.А., Шацкий В.С. Рагозин А.Л., Купер К.Е. Особенности состава облакоподобных микровключений в октаэдрических алмазах из кимберлитовой трубки Интернациональная (Якутия) // Геология и геофизика. 2011. № 1. С. 107–121.

Титков С.В., Горшков А.И., Зудин Н.Г., Жихарева В.П., Могозина Л.О., Сивцов А.В. Микровключения в несовершенных кристаллах алмаза октаэдрического габитуса из кимберлитов Якутии по данным аналитической электронной микроскопии // СПб, Сб. Минералогия во всём пространстве сего слова. 2004. С. 84–85.

Титков С.В., Горшков А.И., Зудин Н.Г., Рябчиков И.Д., Могозина Л.О., Сивцов А.В. 2006. Минеральные включения в темно-серых кристаллах алмаза октаэдрического габитуса из кимберлитов Якутии. Геохимия 2006, 11, 1209-1217.

Третьякова Л.И., Люхин А.М. Импакто-космогенно-метасоматическое происхождение микро-алмазов месторождения Кумды-Коль, С. Казахстан // Отечественная геология. 2016. № 2. С. 69–77.

Чурюмов К.И. Кометы и их наблюдение // М.: Наука, 1980. 160 с.

Шуколюков Ю.А., Плешаков. А.М., Семенова Л.Ф., Фисенко А.А, Лаврова А.Д., Пустякова А.Ю. Изотопный состав Не в алмазоносных метаморфических породах С. Казахстана // Геохимия. 1996. № 1. С. 22–35.

Anand M., Taylor L.A., Misra K.C., Carlson C.W.D., Sobolev N.V. Nature of diamonds in Yakutian eclogites: views from eclogite tomography and mineral inclusions in diamonds // Lithos. 2004. V. 77. № 1-4. P. 333–348.

Arai S. “Iron meteorite paragenesis”, a new group of mineral inclusions in diamond // Neues Jahrb. Min. 1986. № 10. S. 463–466.

Borzdov Y., Pal'yanov Y., Kupriyanov I., Gusev A., Khokhryakov A., Sokol A., Efremov A. HPHT synthesis of diamond with high N content from an Fe₃N–C system // Diam. Rel.. Mat.. 2002. №. 11. P. 1863-1870.

Braatz A., Ott U., Henning Th., Jager C., Jeschke G. IR, UV, and EPR measurements on presolar diamonds: Implications for optical features and origin // Meteor. & Planet. Sci. 2000. V. 35. P. 75–84.

Breeding C.M., Wang W. Occurrence of the Si-V defect center in natural colorless gem diamonds // Diam. Relat. Matter. 2008. V. 17. P. 1335–1344.

Breeding C.M., Shigley J.E. The “type” classification system of diamonds and its importance in gemology // Gem & Gemol. 2009. № 2. С. 96–111.

Brozel M.R., Evans T., Stephenson R.F. Partial dissociation of nitrogen aggregates in diamond by high temperature – high pressure treatments // Proc. R. Soc. Lond. A. 1978. V. 361. P. 109–127.

Bulanova G.P., Griffin W.L., Ryan C.G. Nucleation environment of diamonds from Yakutian kimberlites // Min. Mag. 1998. Vol. 62. № 3. P. 409–419.

- Bundy F.P., Kasper J.S.* Hexagonal Diamond – a New Form of Carbon // *J. Chem. Phys.* 1967. V. 46. № 9. P. 3437–3446.
- Burchell M.J.* Shocked rocks. Impact from the laboratory to the Solar System // *EMU Planetary Mineralogy*. 2015. № 15. P. 227–251.
- Bursill L.A., Glaisner R.W.* Aggregation and dissolution of small and extended defect structures in type Ia diamond // *Amer. Min.* 1985. P. 608–618.
- Busemann H., Young A. F.I., Conel M., Alexander O'D., Hoppe P., Mukhopadhyay S., Nittler L.R.* Interstellar Chemistry Recorded in Organic Matter from Primitive Meteorites // *Science*. 2006. V. 312. № 5774. P. 727–730.
- Chakraborty S., Muskatel B.H., Jackson T.L., Ahmed M., Levine R.D., Thiemens M.H.* Massive isotopic effect in vacuum UV photodissociation of N₂ and implications for meteorite data // *University of Utah*, 2014. V. 111. № 41. P. 14704–14709.
- Clark C.D., Dickerson C.B.* The 1.681 eV centre in polycrystalline diamond // *Surface and Coatings Techn.* 1991. V. 47. № 1–3. P. 336–343.
- Clark C.D., Dickerson C.B.* Raman and photoluminescence spectra of as-grown CVD diamond films // *J. Phys. Condens. Matter*. 1992. № 4. P. 869.
- Clark C.D., Kanda H., Kiflawi I., Sittas G.* Silicon defects in diamond // *Phys. Rev. B*. 1995. V. 51. № 23. P. 16681–16688.
- Clayton D.D., Nittler L.R.* Astrophysics with presolar stardust // *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*. 2004. № 42. P. 39–78.
- D'Haenens-Johansson U.F.S., Edmonds A., Green D., Newton M. E., Martineau P.M., Khan R.U.A.* Optical properties of silicon-related defects in CVD SD // *Gem & Gemol.* 2011. № 2. P. 131–132.
- Daulton T.L., Eisenhour D.D., Bermatowicz R.S., Lewis R.S., Buseck H.R.* Genesis of presolar diamonds: Comparative high-resolution transmission electron microscopy study of meteoritic and terrestrial nano-diamonds // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1996. V. 60. P. 4853–4872.
- Dawson J.B.* Kimberlites and their xenoliths // Springer-Verlag: Berlin-Heidelberg-New York, 1980. 291 p.
- De Niem D.* Multiple stages of condensation in impact-produced vapor clouds. // In Koeberl C., MacLeod K.G. Eds. *Catastrophic events and mass extinctions: impacts and beyond*: Boulder, Colorado. Geol. Soc. Amer. Spec. Paper. 2002. Vol. 356. P. 631–644.
- De Steffano A., Kopylova M.G., Cartigny P., Lefebvre N.S.* C and N isotope compositions of diamonds from the calc-alkaline lamprophyres of Wawa (Superior Craton). // 9 Intern. Kimberlite Conf., Germany, Frankfurt, 2008. Extended Abstract № 9IKC-A-00320.
- De Vries W., Bulanova G.P., De Corte K., Pearson D.G., Craven J.A., Davies G.R.* Micron-scale coupled carbon isotope and nitrogen abundance variations in diamonds: Evidence for episodic diamond formation beneath the Siberian Craton // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2013. V. 100. P. 176–199.
- Floss C., Stadermann F.J., Bradley J., Zu Rong Dai, Saša Bajt, Giles Graham.* Carbon and Nitrogen Isotopic Anomalies in an Anhydrous Interplanetary Dust Particle // *Science*. 2004. V. 303. P. 1355–1357.

- Gaillou E., Post J.E., Bassim N.D., Zaitsev A.M., Rose T., Fries M.D., Stroud R.M., Steele A., Butler J.E.* Spectroscopic and microscopic characterizations of color lamellae in natural pink diamonds // *Dia. Relat. Mat.* 2010. V. 19. P. 1207–1220.
- Glinneman J., Kusaka K., Harris J.W.* Oriented graphite single-crystal inclusions in diamond // *Z. Kristallogr.* 2003. V. 218. P. 733–739.
- Glover C., Newton M.E., Martineau P., Twitchen D.J., Baker J.M.* Hydrogen Incorporation in Diamond: The Nitrogen-Vacancy-Hydrogen Complex // *Phys. Review Lett.* 2003. V. 90. P. 185507.
- Gogotsi Yu., Kailek F., Nickel K .G.* Pressure-induced phase transformation in diamond // *J. Applied Physics.* 1998. V. 84. № 3. P. 1299–1304.
- Gurney J.J., Erlank A.J., Harris W.* Origin of diamonds in old enriched mantle // *Nature.* 1984. V. 310. P. 198–202.
- Haske M. D.* 2004. Photoluminescence peak in synthetic diamonds due to ruby inclusions? // *Gem and Gemol.* 2004. № 4. P. 285-286.
- Hazen R.M., Papineu D., Blekker W., Downs R.T., Ferry J.M., MacCoy T.J., Sverjevsky D., Eang H .* Mineral Evolution // *Amer. Min.* 2008. P. 1693–1720.
- Hirsch P.B., Pirouz F.R.S., Barry J.C.* Platelets, dislocation loops and voidites in diamond // *Proc. R. Soc. Lond. A.* 1986. V. 407. P. 239–258.
- He H., Sekine T., Kobayashi T.* Direct transformation of cubic diamond to hexagonal diamond // *Appl. Phys. Lett.* 2002. № 81. P. 610.
- Howell D., O'Neill C. J., Grant K. J., Griffin W.L., Pearson N.J., O'Reilly S.Y.* Platelets development in cuboid diamonds: insights from micro-FTIR mapping // *Cont. Mineral. Petrol.* 2012. V. 164. P. 1011–1025.
- Huss G.R.* Meteoritic nanodiamonds: messengers from the Stars // *Elements.* 2005. № 1. P. 97–100.
- Iakoubovskii K., Adriaenssens G.J., Dodadkin N.N., Shryaev A.A.* Optical characterization of some irradiation-induced centers in diamond // *Dia. Relat. Mater.* 2001. V. 10. P.18–26.
- Kennett D.J., Kennett J.P., West A., Bunche T.E., Culletona B.J., Erlandsona, J.M., Que Heeg S.S., Johnsonh J.R., Merceri J. C., Shenk F., Sellense M., Stafford T.W., Stichm Jr.L., Aweavern J.C., Wittkee J.H., Wolbachm W.S.* Shock-synthesized hexagonal diamonds in Younger Dryas boundary sediments // *PNAS.* 2009. V. 106. № 31. P. 12623–12628.
- Kiflawi I., Bruley J., Luyten W., Van Tendeloo G.* “Natural” and “man-made” platelets in type Ia diamonds // *Phil. Mag. B.* 1998. V. 78. № 3. P. 299–314.
- Kiflawi I., Bruley J.* The nitrogen aggregation sequence and the formation of voidites in diamond // *Dia. Relat. Mater.* 2000. № 9. P. 87–93.
- King J. M., Shigley J. E., Guhin S.S., Gelb .T.H., Hall. M.* Pink diamonds. // *Gems & Gemol.* 2002. № 2. C. 128-147.
- Kramers J. D.* Lead, uranium, potassium, and rubidium in inclusion-bearing diamond and mantle-derived xenoliths from S.Africa. // *Earth & Planet Science Letter.* 1979. 42. C.52-70.
- Lang A.R.* Causes of birefringence in diamond. // *Nature.* 1967. January 21. C. 248-251.

- Lawson S.C., Kanda H., Watanabe K., Kifflawi I., Sato Y., Collins A.T.* Spectroscopic study of Co-related optical centers in synthetic diamonds // *J. Appl. Phys.* 1996. V. 79. № 8. P. 4348–4357.
- Liang Z.Z., Jia X., Zhu H.A., Zang C.Y., Qing J.M., Guan Q.F.* Effects of the additive NaN_3 added in powder catalysts on the morphology and inclusions of diamonds synthesized under HPHT // *Dia. Relat. Mater.* 2006. № 15. P. 10–14.
- Lyukhin A.* The Hypothesis of Impact Origin of Diamonds and Kimberlites // 9th Intern. Kimberl. Conf., Frankfurt, Germany. 2008. Ext. Abs 9IKC-080.
- Lyukhin, A.* The Way of Diamond Placers of South-Western Africa came into being. // 10th International Kimberlite Conference. Bangalore. India. 2012 .Ext. Abs 10IKC-067.
- Martinovich A.V., Turukhin A.V., Zaitsev A.M., Gorokhovskiy A.A.* Photoluminescence spectra of xenon implanted natural diamonds // *J. of Luminescence.* 2003. № 102-103. P. 785–790.
- Marty B., Chaussidon M., Wiens R.C., Jurewicz, A.J.G., Burnett D.S.* A ^{15}N -poor isotopic composition for the Solar System as shown by Genesis Solar Wind samples // *Science.* 2011. № 332. P. 1533–1536.
- Miyamoto M., Takase T., Mitsuda Y.* Raman spectra of various diamonds // *Min. J., Japan.* 1993. V. 16. № 5. P. 246–257.
- Nadolinny V.A., Yurjeva O.P., Pokhilenko N.P.* EPR and luminescence data on the nitrogen aggregation in diamonds from Snap Lake dyke system // *Lithos.* 2009. V. 112S. P. 865–869.
- Nagashima K., Matsuda J-I.* Raman spectroscopic study of diamond and graphite in ureilites and the origin of diamonds // *Meteor. Planet. Sc.* 2012. P. 1728–1737.
- Nakamura-Messenger K., Messenger S., Keller L.P.* Organic Globules in the Tagish Lake Meteorite: Remnants of the Protosolar Disk // *Science.* 2006. V. 314. № 5894. P. 1439–1442.
- Nasdala L., Grambole D., Harris J.W., Schulze D.J., Hofmeister W.* Radio coloration of diamond // *Gem & Gemol.* 2011. № 2. C. 105.
- Ozima M., Zashu S., Mathey D.P.* Argon and carbon isotopic compositions in diamonds and their implications in mantle evolution // *Geoch. J.* 1985. V. 19. P. 127–134.
- Pleshakov A.M., Shukolyukov Yu.A.* Isotopic variations of Helium in the diamonds of the Kokchetav massif's metamorphic rocks, Kazakhstan. 1994. Плешаков и Шуколюков. Noble gas *Geoch. & Cosmoch.*, Tokyo, 1994, P. 229-243.
- Remusat L.* Organic in primitive meteorites. // *EMU Planetary Mineralogy.* 2015. №15. P. 33-65.
- Richardson S.H., Shirey S.B, Harris J.W.* Episodic diamond genesis at Jwaneng, Botswana, and implications for Kaapvaal craton evolution. // *Lithos.* 2004. Vol. № 77. 1-4. C. 143-154.
- Rubin A.E.* Mineralogy of meteorite groups // *Meteor. Planet. Sc.* 1997. V. 32. P. 231–247.
- Russell S.S., Arden J.W., Pillinger C.T.* A carbon and nitrogen isotope study of diamond from primitive chondrites // *Meteor. Planet. Sc.* 1996. V. 31. № 3. P. 343–355.
- Schmitt-Kopplin P., Gabelica Z., Gougeon R.g.D., Fekete A., Kanawati b., Harir M., Gebefuegi I., Eckel G., Herkorn N.* High molecular diversity of extraterrestrial organic matter in Murchison meteorite revealed 40 years after its fall. // *PNAS.* 2010. Vol. 107. №. 7. P. 2763-2768.

- Shiryaev A.A., Frost D.J., Langenhorst F.* Impurity diffusion and microstructure in diamonds deformed at high pressures and temperatures // *Dia. Relat. Mater.* 2007. № 16. P. 503–511.
- Spetsius Z.V., Taylor L.A.* Diamonds of Siberia. Photographic evidence of their origin. // *Tranquility Base Press*, 2008. 278 p.
- Stuart S.A., Prawer S., Welser P.S.* Variation of the Raman diamond line shape with crystallographic orientation of isolated CVD diamond crystal // *DRM.* 1993. № 2. 753–757.
- Sumino H., Dobrzhinetskaya L.F., Burgess R., Kagi H.* Deep-mantle-derived noble gases in metamorphic diamonds from the Kokchetav massif, Kazakhstan // *Earth Planet. Sc. Let.* 2011. № 307. P. 439–449.
- Taylor L.A., Anand M., Promprated P.P., Floss C., Sobolev N.V.* The significance of mineral inclusions in large diamonds from Yakutia, Russia // *Amer. Miner.* 2003 a. № 88. P. 912–920.
- Taylor L. A., Anand M., Promprated P.* // *Diamond and their inclusions: are the criteria for syngensis valid?* 8th Intern. Kimberl. Confer. Long Abstract. 2003 b . 8IKC FLA 0085.
- Taylor L.A., Anand M.* Diamonds: time capsules from the Siberian mantle // *Cmemie der Erde.* 2004. № 64. P. 1–74.
- Tretiakova L.* Significance of Spectroscopic methods for the identification defects in diamonds // 9 Intern. Kimberl. Conf. Frankfurt, Germany. 2008. Extended Abstract. № 9 IKC-A-00042.
- Tretiakova L.* Spectroscopic methods for the identification of natural yellow gem-quality diamonds // *Eur. J. Mineral.* 2009. V. 21. № 1. P. 43–50.
- Tretiakova L.* Spectroscopic features due to Ni- and Co related defects in gem-quality natural diamonds // 20-th Gen. Meeting IMA. Hungary, Budapest. 2010. *Acta mineral.-petrograph. abstract series.* V. 6. P. 33.
- Wang W.* Diamond with repeating growth/dissolutions. *Gem & Gemol.* 2008. № 1. P. 66-67.
- Yelisseyev A., Kanda H.* Optical Centers Related to 3d Transition Metals in Diamond // *MY Tokio: New Diamond and Frontier Carbon Technology.* 2007. V. 17. № 3. P. 127–78.
- Yelisseyev A., Khrenov A., Afanasiev V., Pustovarov V., Gromilov S., Panchenko A., Pokhilenko N., Litasov K.* Luminescence of natural carbon nanomaterial: Impact diamonds from the Popigai crater // *Diam. Relat. Mater.* 2015. V. 58. P. 69–77.
- Zaitsev A.M.* Optical properties of diamond // *Berlin: Springer*, 2001. 502 p.