

СВИДЕТЕЛЬСТВА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ МИНЕРАЛЬНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В СВЕРХГЛУБИННЫХ АЛМАЗАХ ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЯ САО-ЛУИС (Бразилия)

Д.А. Зедгенизов^{1,5}, В.С. Шацкий^{2,1,5}, А.В. Панин³, О.В. Евтушенко³, А.Л. Рагозин¹, Х. Каги⁴

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

² Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1А, Россия

³ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021, Томск, просп. Академический, 2/4, Россия

⁴ University of Tokyo, Tokyo 113-0032, Japan

⁵ Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

Методом дифракции обратнорассеянных электронов получены свидетельства фазовых переходов минеральных включений в сверхглубинных алмазах из аллювиальных россыпей бассейна р. Сао-Луис (Бразилия). Показано, что вблизи включений MgSi-, CaSi- и CaTiSi-перовскитов, SiO₂ (стишовита?) и Mg₂SiO₄ (рингвудита?) кристаллическая структура сверхглубинных алмазов сильно искажена. В то же время значительных пластических деформаций алмаза вокруг включений оливинов, ферропериклазов и майджоритовых гранатов не выявлено. Отсутствие пластических деформаций вокруг включений этих минералов указывает на то, что каких-либо фазовых превращений с увеличением объема не происходит. Предполагается, что сверхглубинные алмазы могут образовываться на разных уровнях сублитосферной верхней мантии, переходной зоны и нижней мантии.

Алмаз, включения, деформация, сверхглубинные минералы, верхняя мантия, переходная зона, нижняя мантия.

EVIDENCE FOR PHASE TRANSITIONS IN MINERAL INCLUSIONS IN SUPERDEEP DIAMONDS OF THE SÃO LUIZ DEPOSIT (Brazil)

D.A. Zedgenizov, V.S. Shatsky, A.V. Panin, O.V. Evtushenko, A.L. Ragozin, and H. Kagi

Evidence for phase transitions in mineral inclusions in superdeep diamonds of alluvial placers in the São Luiz River deposits (Brazil) is obtained by the electron backscatter diffraction technique. It has been shown that the crystal structure of superdeep diamonds is significantly deformed around inclusions of MgSi-, CaSi-, and CaTiSi-perovskites, SiO₂ (stishovite?), and Mg₂SiO₄ (ringwoodite?). On the contrary, significant deformations around inclusions of olivine, ferropicicase, and majoritic garnet are not detected. The absence of deformation near these minerals reveals the lack of phase transitions with dramatic volume changes. The present study suggests that the formation of superdeep diamonds proceeds at different levels of the sublithospheric mantle, transition zone, and lower mantle.

Diamond, inclusions, deformation, superdeep minerals, upper mantle, transition zone, lower mantle

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении многих лет природные алмазы являются объектом интенсивных исследований, так как они несут информацию о геохимии, минералогии и $P/T/f_2$ -условиях мантии Земли. Ученые анализируют свойства самих алмазов и включений, захваченных ими в процессе роста, что представляет важную информацию о процессах алмазообразования. Многолетнее изучение кристаллических включений в алмазах, обобщенное в обстоятельном обзоре [Shirey et al., 2013], позволило определить, что в субконтинентальной литосферной мантии алмазы образуются в перидотитовых (P-тип) и эклогитовых (E-тип) по составу субстратах [Соболев, 1974; Meyer, 1987; Harris, 1992]. Между этими двумя основными парагенезисами также выделяются промежуточные ассоциации минеральных включений — пироксенитовая и вебстеритовая, встречающиеся гораздо реже. По данным изучения минеральных равновесий предполагается, что образование алмазов во всех перечисленных ассоциациях происходит на глубинах 150—200 км при температуре 900—1400 °C [Соболев, 1974; Dawson, Smith, 1975; Boyd, Finnerty, 1980; Rudnick et al., 1998; Stachel, Harris, 2008; Нечаев и др., 2013; Рагозин и др., 2014].

В последние годы появились данные об алмазах из астеносферы (250—410 км), переходной зоны (410—670 км) и нижней мантии (> 670 км). В алмазе трубки Коффифонтейн была установлена ассоциация ферропериклаза (Mg,Fe)O и фазы (Mg,Fe)SiO₃, которая интерпретировалась как Mg(Fe)Si-перовск-

© Д.А. Зедгенизов, В.С. Шацкий, А.В. Панин, О.В. Евтушенко, А.Л. Рагозин, Х. Каги, 2015

DOI: 10.15372/GiG20150121

кит [Scott-Smith et al., 1984]. Согласно экспериментальным данным, оливин, являющийся основным минералом мантии, при давлениях 12—16 ГПа переходит в высокобарическую модификацию вадслеит, а при 18—22 ГПа — в рингвудит. При давлениях выше 24 ГПа рингвудит распадается на ферропериклаз и фазу $(\text{MgFe})\text{SiO}_3$ с перовскитовой структурой [Ringwood, Irifune, 1988; Chudinovskikh, Boehler, 2001]. Несколько позже в алмазах из тр. Монастери (Южная Африка) были обнаружены майджоритовые гранаты, состав которых свидетельствует о том, что они были образованы на глубинах от 250 до 400 км [Moore, Gurney, 1985, 1989; Moore et al., 1991]. В настоящее время алмазы, содержащие сверхглубинные ассоциации, описаны в 12 месторождениях во многих регионах мира: кратон Слейв (Канада) [Davies et al., 1999; Pokhilenko et al., 2004], Бразилия [Wilding et al., 1991; McCammon, 1997; Harte et al., 1999a,b; Hutchison et al., 1999, 2001; Kaminsky et al., 2001], Западная Африка [Joswig et al., 1999; Stachel et al., 2000, 2002], кратон Каапвааль (Южная Африка) [Moore, Gurney, 1985; Deines et al., 1991; McDade, Harris, 1999], Архангельская кимберлитовая провинция [Соболев и др., 1997], Сибирская платформа [Sobolev et al., 2004; Шацкий и др., 2010].

Наиболее распространенным включением ультраглубинной ассоциации в таких алмазах является ферропериклаз [Kaminsky, 2012]. Однако следует отметить, что присутствие ферропериклаза само по себе не является показателем ультраглубинного происхождения содержащего его алмаза. Только ассоциация ферропериклаза с MgSi - и CaSi -фазами и кварцем/коэситом является доказательством образования алмаза-хозяина в условиях нижней мантии [Stachel et al., 2000]. Эти фазы являются низкобарическими полиморфами или полифазными продуктами распада высокобарических минералов MgSiO_3 и CaSiO_3 со структурой перовскита и SiO_2 со структурой стишовита. Кроме этого в ультраглубинной ассоциации включений в алмазах известна высокобарическая тетрагональная фаза альмандин-пиропового состава (ТАРР) [Harris et al., 1997; Harte et al., 1999b]. То, что включения MgSiO_3 -перовскита в равновесии с ферропериклазом содержат на порядок больше примеси никеля, чем обычные энстатиты подобного состава из алмазов, образовавшихся в верхней мантии, является типоморфной особенностью всех нижнемантийных включений MgSiO_3 [Stachel et al., 2000]. Находка включений корунда в ассоциации с MgSiO_3 -перовскитом и ферропериклазом также подтвердила существование фазы свободного глинозема в нижней мантии [Hutchison et al., 2001].

Полифазные включения в сублитосферных алмазах часто рассматриваются как изначально гомогенные силикатные фазы, распавшиеся при поднятии алмазов в мантийном плюме [Hauman et al., 2005; Bulanova et al., 2010; Harte, 2010; Kaminsky et al., 2010; Walter et al., 2011]. О перемещении сублитосферных алмазов на более высокие уровни мантии свидетельствуют наблюдающиеся в них полиминеральные включения, состоящие из гранатов и клинопироксенов, которые интерпретируются как распавшийся майджоритовый гранат [Harte, Cayzer, 2007]. Включения в нижнемантийных алмазах при снижении давления должны претерпевать фазовые трансформации со значительным увеличением объема [Harte et al., 1999b; Hutchison et al., 2001; Kaminsky et al., 2001]. В итоге фазовые переходы для включений нижнемантийных минералов в алмазах должны приводить к возникновению напряжений вокруг включений и создавать избыточное остаточное давление внутри самих включений. Включения в алмазах из россыпей провинции Джуина в Бразилии (Сао-Луис, Мутум, Вермельо и Корриго Чикория) практически все относятся к сверхглубинным ассоциациям [Kaminsky et al., 2001]. В связи с этим для доказательства предполагаемых фазовых переходов нами проведено исследование остаточного напряжения вокруг включений в сверхглубинных алмазах из аллювиальных россыпей бассейна р. Сао-Луис (Бразилия).

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе по данным оценки деформаций вокруг включений, полученным методом дифракции отраженных электронов, сделана попытка проанализировать возможные фазовые переходы минеральных включений в алмазах из месторождения Сао-Луис (Sao Luis), Бразилия, относящихся по целому ряду признаков к сверхглубинным фазам. По результатам ранее проведенных исследований установлено, что многие алмазы из данного месторождения содержат включения минералов, образование которых происходило на глубине сейсмически определяемой переходной зоны и нижней мантии [Zedgenizov et al., 2014a]. Большинство изученных нами кристаллов представлено полукруглыми индивидами со следами частичного растворения. Кроме того, значительную часть алмазов из данного месторождения составляют сростки неправильной формы. В большинстве случаев алмазы из месторождения Сао-Луис имеют зональное внутреннее строение. По данным ИК-спектроскопии установлено, что содержание азота в пределах одного кристалла может варьировать от 0 до 500 ppm. Отличительной особенностью изученных алмазов является экстремально высокая степень агрегации азотных дефектов (90—100 % В-центров).

Кристаллы алмазов с минеральными включениями были приполированы таким образом, чтобы включения находились в одной полированной плоскости с алмазом-хозяином. Состав главных элемен-

Состав исследованных минеральных включений в алмазах из месторождения Сао-Луис (Бразилия)

Ком- понент	SL-13		SL-80	SL-16		SL-36	SL-004	SL-2		SL-28		SL-26	SL-33		SL-19	SL-002	SL-14	SL-22	SL-34	SL-60
	MgSi-Pv		MgSi-Pv	SiO ₂		SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂		CaSiTi-Pv		CaSi-Pv	Ol1	Ol2	Ol	Ol	fPer	fPer	Maj-Grt	Maj-Grt
	1	2		1	2			1	2	1	2									
SiO ₂ , мас. %	56.3	39.1	54.9	99.4	36.4	100.2	99.6	100.2	36.4	52.4	11.0	52.1	40.6	40.9	41.3	41.0	0.04	0.06	41.9	48.4
TiO ₂	0.20	5.33	0.09	0.02	0.04	0.01	0.00	0.02	0.04	0.09	44.7	0.08	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	0.01	He опр.	1.66	0.05
Al ₂ O ₃	2.03	18.3	2.86	0.15	62.1	0.01	0.00	0.07	62.1	0.05	2.25	0.07	»	»	»	»	0.07	»	18.8	12.8
Cr ₂ O ₃	0.16	1.33	0.04	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.10	0.07	0.03	0.01	0.39	0.79	0.07	0.01
MgO	33.6	24.8	31.2	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	46.5	45.9	50.7	49.2	65.6	55.4	10.8	7.23
MnO	0.20	0.18	0.21	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.00	0.01	0.11	0.12	0.09	0.07	0.17	0.15	0.29	0.41
FeO	7.90	8.85	10.4	0.12	0.26	0.00	0.00	0.11	0.26	0.17	0.08	0.35	12.5	12.3	7.33	9.96	31.5	42.3	13.3	13.7
CaO	0.02	0.01	0.08	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	47.1	42.3	47.2	0.01	0.01	0.03	0.02	0.01	0.00	12.3	15.0
Na ₂ O	0.11	0.06	0.11	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.08	0.17	0.03	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	0.04	He опр.	0.71	2.43
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	»	»	»	»	0.00	»	0.00	He опр.
NiO	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	0.47	0.45	0.34	0.35	0.96	0.50	He опр.	»
Сумма	100.6	98.0	99.8	99.7	98.8	100.2	99.6	100.4	98.8	99.9	100.5	99.8	100.3	99.7	99.8	100.6	98.7	99.2	99.8	100.0

Примечание. MgSi-Pv — MgSi-перовскит, SiO₂ — фаза SiO₂, CaSiTi-Pv — CaSiTi-перовскит, CaSi-Pv — CaSi-перовскит, Ol — оливин, fPer — ферропериклаз, Maj-Grt — майджоритовый гранат. 1, 2 — фазы включения. He опр. — не определялось.

тов выведенных на поверхность минеральных включений определялся методом рентгеноспектрального микроанализа. Измерения проводились с использованием электронного микронда JEOL JXA 8100 в Аналитическом центре ИГМ СО РАН с локальностью 2 мкм пучка при силе тока 20 нА и напряжении 15 кВ.

Изучение минеральных включений в алмазах из месторождения Сао-Луис показало, что среди них преобладают фазы с составами, характерными для минералов сублитосферной верхней мантии, переходной зоны и нижней мантии. В исследованных нами ранее алмазах были зафиксированы майджоритовые гранаты, клинопироксены, ферропериклазы, CaSi-перовскиты, CaTiSi-перовскиты, MgSi-перовскиты, тетрагональные фазы альмандин-пиропового состава, фазы SiO₂ и Al₂SiO₅, оливины, К-полевой шпат (К-голландит?), мервинит, гроссуляр, магнезит, Fe-сульфиды и самородное железо [Zedgenizov et al., 2014a,b]. Составы минеральных включений в алмазах, для которых были проведены исследования разориентации кристаллической решетки, приведены в таблице.

Изучение алмазов из месторождения Сао-Луис выполнено с использованием оборудования Томского материаловедческого центра коллективного пользования. EBSD-картирование, показывающее отклонение от базовой ориентации по зерну для включения алмаза, проводили методом анализа дифракции обратнорассеянных электронов (Electron Back Scattered Diffraction — EBSD) [Humphreys, 2001]. Исследования методом EBSD-анализа проводили с помощью приставки Pegasus к растровому микроскопу Quanta 200 3D с вольфрамовым термокатодом при ускоряющем напряжении 20 и 30 кВ. Кичукартины, формируемые обратнорассеянными электронами, автоматически индицировались программой TSL OIM data collection (OIM — Orientation Imaging Microscopy). Точность определения углов разориентации рассматриваемым методом составляет 0.5—1.0° [Adams et al., 1993].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты картирования разориентации кристаллической решетки алмазов вокруг включений с использованием метода дифракции отраженных электронов представлены на рисунках (см. далее). Все изображения имеют одинаковую цветовую гамму, в которой каждый цвет соответствует кристаллографической разориентации относительно фиксированной стандартной точки, наиболее удаленной от места расположения включения. Синий цвет показывает либо небольшую разориентацию (< 0.5°), либо ее отсутствие. Зеленый, желтый и красный цвета показывают разориентацию в 0.5—1.0°, 1.0—1.5° и 1.5—2.0°. Серый цвет соответствует наибольшей разориентации кристаллической решетки алмаза, которая

варьирует в пределах от 2 до 5°. Черная область на всех изображениях соответствует области исследованного включения, выведенного на поверхность полировкой.

Ферропериклаз. Включения ферропериклаза нами встречены в 11 алмазах [Zedgenizov et al., 2014a], и они имеют широкий спектр составов. Так, магнизиальность (Mg#) варьирует от 0.1 до 0.8 и отчетливо коррелирует с содержанием Ni. Часто во включениях ферропериклаза присутствуют мелкие вкрапления магнезиоферрита. Такие вкрапления наблюдаются вне зависимости от содержания железа в ферропериклазе и наиболее вероятно могут быть связаны со специфическими окислительно-восстановительными условиями, при которых образовался алмаз [Рябчиков, Каминский, 2013].

Разориентация кристаллической структуры вокруг включений ферропериклаза была изучена нами в двух алмазах (обр. SL-22, SL-14, рис. 1). Оба включения имеют магнизиальность (Mg# 65 и 55 соответственно), характерную для большинства включений ферропериклаза в алмазах [Зедгенизов и др., 2001; Kaminsky, 2012]. Для обоих включений также отмечается заметная примесь NiO и Cr₂O₃ (см. таблицу). Деформация вокруг включения ферропериклаза в алмазе SL-14 практически не проявлена (разориентировка алмазной матрицы не превышает 0.5°, что находится в пределах точности определения метода) (см. рис. 1, б). В алмазе SL-22 деформация выражена более отчетливо (см. рис. 1, а). Однако относительно фоновых значений (показаны синим цветом) она также невелика и составляет 1—2°. Отсутствие пластических деформаций в первом случае и небольшая разориентация во втором свидетельствует об отсутствии фазовых переходов и небольшом объемном эффекте термального расширения вокруг включений ферропериклаза. Это согласуется с ранее полученными данными, представленными в работе [Cayzer et al., 2008].

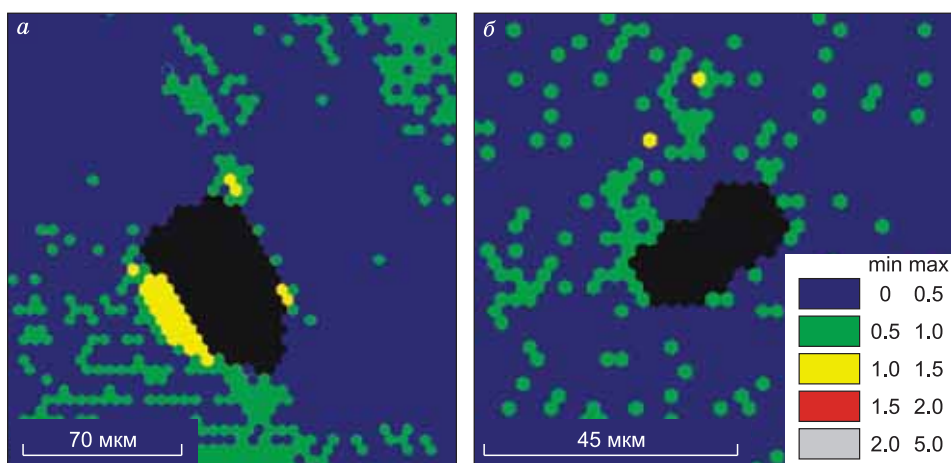


Рис. 1. EBSD-карта участков алмазов вокруг включений ферропериклаза (Mg, Fe)O в образцах SL-22 (а) и SL-14 (б).

Здесь и далее разориентировка алмазной решетки показана согласно шкале в соответствующей цветовой гамме.

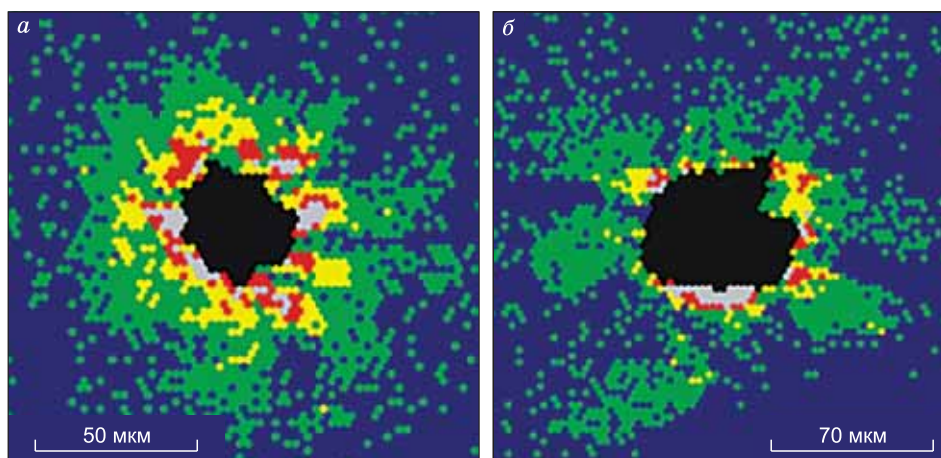


Рис. 2. EBSD-карта участков алмазов вокруг включений фазы состава (Mg, Fe)SiO₃ в образцах SL-13 (а) и SL-80 (б).

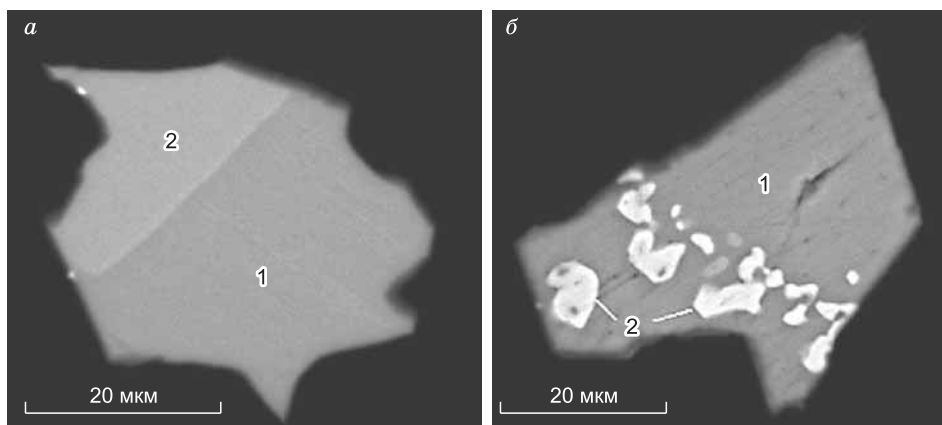


Рис. 3. Изображение комбинированных включений в алмазах из месторождения Сао-Луис (Бразилия) в режиме обратнорассеянных электронов.

a — обр. SL-13: 1 — $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$, 2 — TAPP; *б* — обр. SL-28: 1 — CaSiO_3 , 2 — CaTiO_3 .

MgSi-перовскит. В нескольких изученных нами ранее алмазах были обнаружены включения с составами, близкими к $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ [Zedgenizov et al., 2014a]. В одном алмазе такое включение обнаружено в ассоциации с включением ферропериклаза. Именно такая ассоциация может быть достоверным свидетельством образования указанных минералов в нижней мантии. Ассоциация $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ и ферропериклаза возникает при разложении рингвудита при давлениях (> 20 ГПа), соответствующих границе верхней и нижней мантии [Harte et al., 1999b]. Состав обнаруженных нами включений $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ свидетельствует о первоначально перовскитовой структуре (> 1 мас. % Al_2O_3 и отсутствие Ni) [Kesson, Fitz Gerald, 1992; Kesson et al., 1995; Irifune et al., 1996; Harte et al., 1999a; Stachel et al., 2000].

Напряжения вокруг включений MgSi-перовскита были изучены нами в двух алмазах (обр. SL-13, SL-80, рис. 2). Оба включения имеют относительно низкую магнезиальность (Mg#) — 81 и 75 соответственно. Кроме того, для обоих включений также отмечается заметная примесь Al_2O_3 (> 1 мас. %, см. таблицу). Такая низкая магнезиальность и высокое содержание Al_2O_3 не характерны для большинства включений энстатитов в алмазах или энстатитов из ксенолитов пород литосферной мантии [Sobolev et al., 2004; Stachel, Harris, 2008]. В одном включении в ассоциации с MgSi-перовскитом была также обнаружена фаза, по составу соответствующая ранее описанным включениям тетрагональной фазы альмандин-пиропового состава (фаза 2, рис. 3, *a*). Отличительной особенностью состава этой фазы является отсутствие CaO и высокое содержание TiO_2 и FeO (см. таблицу). Предполагается, что фаза TAPP образуется также в области перехода между верхней и нижней мантией, где майджоритовый гранат становится неустойчивым с образованием фазы TAPP и CaSi-перовскита, хотя появление этой фазы, вероятно, также контролируется содержанием Fe^{3+} [McCammon et al., 2004]. Альтернативный вариант может быть связан с ретроградным распадом Al-содержащего MgSi-перовскита [Armstrong et al., 2012].

Пластическая деформация в алмазе SL-13 вокруг включения MgSi-перовскита проявлена отчетливо: разориентировка алмазной матрицы вблизи включений в некоторых участках достигает значений от 2 до 5° (см. рис. 2, *a*). С удалением от включения величина разориентировки постепенно уменьшается, что, очевидно, свидетельствует о том, что пластическая деформация связана с напряжениями именно от данного включения. В алмазе SL-80 пластическая деформация также выражена отчетливо и в некоторых участках на границе включения и алмаза достигает значений от 2 до 5° (см. рис. 2, *б*). При этом размер деформированной зоны в каждом случае примерно в 2 раза больше самого включения. Таким образом, в обоих случаях пластические деформации свидетельствуют о значительных величинах напряжений вокруг включений, которые могут интерпретироваться как следствие фазовых переходов MgSi-перовскита в фазу со структурой клинопироксена [Ohtani et al., 1991], сопровождаемых значительным объемным эффектом.

CaSi- и CaTiSi-фазы. Включения фаз с составом CaSiO_3 встречаются в алмазах из россыпей р. Сао-Луис довольно часто [Zedgenizov et al., 2014a]. Среди полиморфов CaSiO_3 только фаза со структурой перовскита является стабильной в ассоциации с другими известными мантийными минералами, образовавшимися на глубине свыше 580 км [Hauman et al., 2005]. CaSi-перовскит обнаружен в ассоциации с минералами как метаперидотитов, так и metabазитов. Часто наблюдаются комбинированные включения $\text{CaSiO}_3 + \text{CaTiO}_3$, которые, возможно, являются продуктами ретроградного разложения выскобарической фазы — CaTiSi-перовскит.

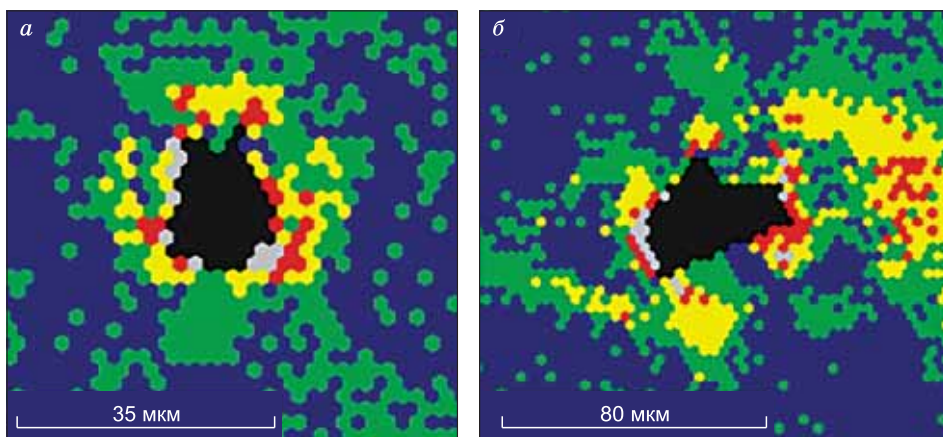


Рис. 4. EBSD-карта участков алмазов вокруг включений фазы состава CaSiO_3 в обр. SL-26 (а) и CaTiSiO_3 в обр. SL-28 (б).

Вокруг включений CaSi-перовскита и CaTiSi-перовскита напряжения были изучены нами в алмазах SL-26 и SL-28 (рис. 4). В алмазе SL-26 включение имеет практически чистый состав CaSiO_3 (см. таблицу). В алмазе SL-26 наблюдается включение CaSiO_3 с вкраплениями зерен, преимущественно имеющих состав, близкий к CaTiO_3 (см. таблицу). Такие включения интерпретируются как результат твердофазного распада изначально гомогенной фазы CaTiSi-перовскита, образование которой происходит только на глубинах переходной зоны и нижней мантии [Kaminsky et al., 2001; Brenker et al., 2005, 2007; Nauman et al., 2005; Walter et al., 2008].

В алмазе SL-13 разориентировка алмазной матрицы вблизи включения CaSi-перовскита достигает значений от 2 до 5° (см. рис. 3, а). С удалением наблюдается постепенное уменьшение величины разориентировок, связанных с напряжениями от данного включения. Размер деформированной зоны в этом случае сопоставим с размером самого включения. Деформация также отчетливо выражена вблизи включения CaTiSi-перовскита в алмазе SL-28 (см. рис. 3, б). На границе включения разориентировка алмазной решетки превышает 2°. В обоих случаях как включения CaSi-перовскита, так и включения CaTiSi-перовскита вызывают значительные пластические деформации алмазной решетки вокруг них. Это свидетельствует о том, что эти включения претерпели фазовые переходы с переходом в пироксеноидную структуру [Huang, Wyllie 1975; Gasparik et al., 1994; Akaogi et al., 2004].

Фазы SiO_2 были обнаружены во включениях в нескольких изученных алмазах [Zedgenizov et al., 2014a]. Во многих случаях включения SiO_2 ассоциируют с включениями сверхглубинных метабазитовых минералов: Maj-Gt, CaSi-Pv и CaTiSi-Pv. Такие ассоциации дают основание предполагать, что фазы SiO_2 были захвачены алмазами в виде стишовита при давлениях свыше 8—10 ГПа. В некоторых включениях вместе с фазой SiO_2 наблюдаются микроблоки фазы состава Al_2SiO_5 (рис. 5, а, б). Последние

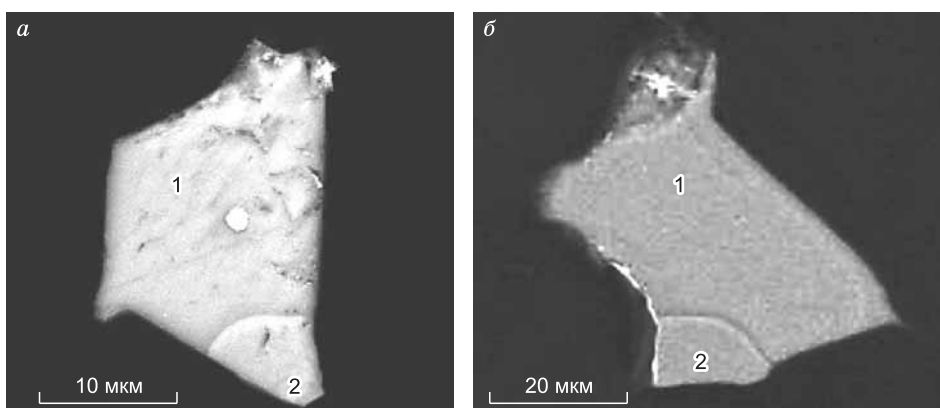


Рис. 5. Изображение комбинированных включений SiO_2 (1) и Al_2SiO_5 (2) в алмазах из месторождения Сао-Луис (Бразилия) в режиме обратнорассеянных электронов (BSE).

а — обр. SL-2; б — обр. SL-16.

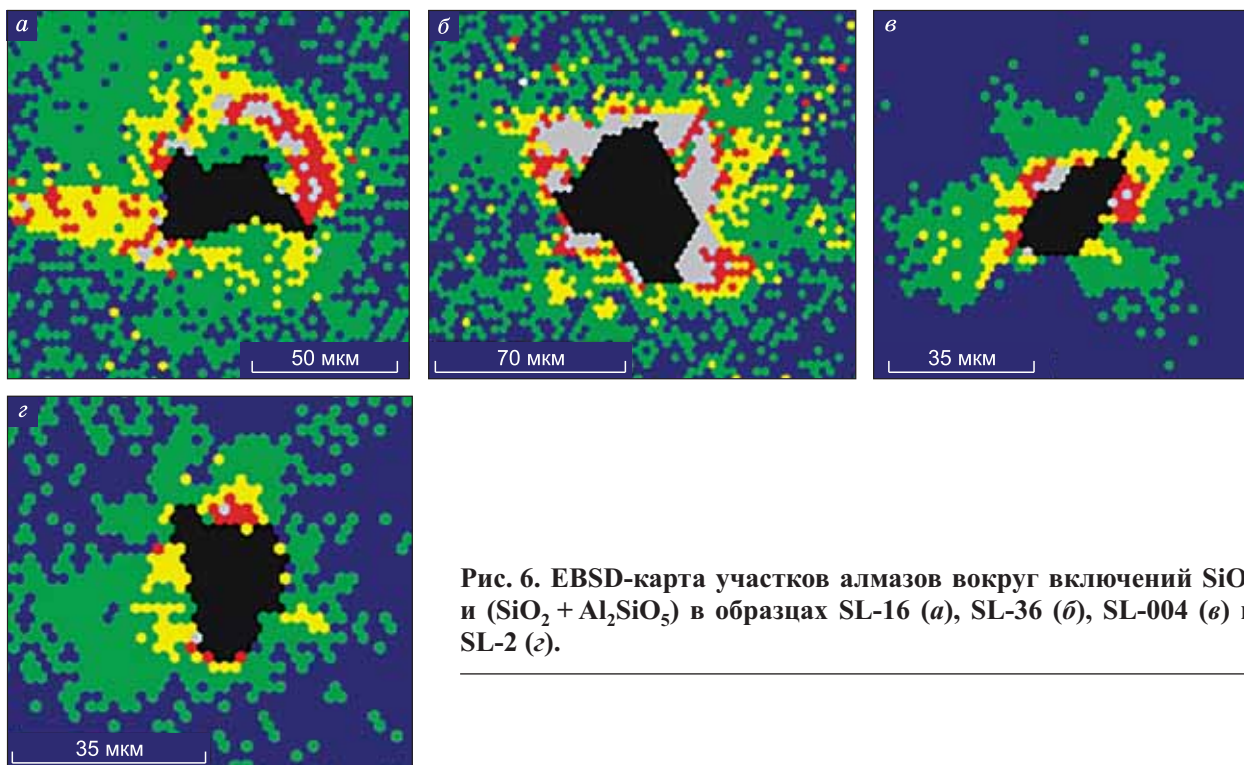


Рис. 6. EBSD-карта участков алмазов вокруг включений SiO_2 и $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{SiO}_5)$ в образцах SL-16 (а), SL-36 (б), SL-004 (в) и SL-2 (z).

могут быть результатом ретроградного разложения изначально захваченного Al-стишовита. При этом известно, что содержание Al в стишовите увеличивается с увеличением давления [Litasov et al., 2007].

Разориентации алмазной решетки вокруг включений SiO_2 были изучены нами в четырех алмазах (SL-2, SL-16, SL-36 и SL-004, рис. 6). В алмазах SL-36 и SL-004 включения представлены только SiO_2 без значительного содержания каких-либо примесей (см. таблицу). В алмазах SL-2 и SL-16 в индивидуальных включениях SiO_2 наблюдаются микроблоки Al_2SiO_5 (фаза 2, см. рис. 5, а, б). При этом фаза SiO_2 содержит небольшое количество примесей FeO и Al_2O_3 (см. таблицу).

Пластическая деформация алмазной матрицы отчетливо проявляется вокруг всех изученных включений SiO_2 . Наиболее значительные деформации можно видеть в алмазе SL-36 — обширная область вокруг включения SiO_2 имеет разориентировки от 2 до 5° (см. рис. 6, б). Схожая картина наблюдается для включений $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{SiO}_5)$ в алмазе SL-16 (см. рис. 6, а). Менее отчетливо деформация проявлена вокруг включений в алмазах SL-004 и SL-2 (см. рис. 6, в, z). Это может быть связано с меньшим размером включений в этих алмазах и, соответственно, меньшей величине приложенной нагрузки при предполагаемом фазовом переходе. Тем не менее как включения SiO_2 , так и комбинированные включения $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{SiO}_5)$ вызывают значительные пластические деформации алмазной решетки, которые могут быть вызваны фазовым переходом стишовита в коэсит.

Оливин. Включения минеральных фаз с составом, соответствующим оливину $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$, ранее нами были обнаружены во многих алмазах из месторождения Сао-Луис [Zedgenizov et al., 2014a]. Большинство таких включений, как правило, характеризуются повышенным содержанием Fe по сравнению с оливинами из включений в литосферных алмазах [Sobolev et al., 2009]. Недавно были приведены свидетельства присутствия включений рингвудита в одном из алмазов из россыпей провинции Джуина (Бразилия) [Pearson et al., 2014]. Исходя из данных по составу, мы, однако, не можем однозначно определить какой фазой (α -оливин, β -оливин (вадслеит), γ -оливин (рингвудит)) они изначально были представлены. В одном случае оливин зафиксирован в ассоциации с Cr-пиропом, который является характерным минералом для включений в литосферных алмазах. В других алмазах оливин был обнаружен в ассоциации со сверхглубинными фазами: ферропериклазом, MgSi-перовскитом и CaSi-перовскитом. В ассоциации с оливином и CaSi-перовскитом также обнаружен мервинит [Zedgenizov et al., 2014b]. Отметим, что это первая находка мервинита в алмазах.

Напряжения вокруг включений оливинов мы изучали в трех алмазах (SL-33, SL-002 и SL-19, рис. 7). В алмазе SL-33 было рассмотрено два включения оливина, различающиеся по размеру, но при этом имеющие одинаковый состав (см. рис. 7, а, б; таблицу). Типичной особенностью состава оливинов из алмаза SL-33 является их низкая магниальность ($\text{Mg}\# = 86.9$) и высокое содержание NiO (0.47 мас. %). В алмазе SL-002 оливин характеризуется большей магниальностью ($\text{Mg}\# = 89.8$) и низ-

ким содержанием NiO (0.35 мас. %). Самая высокая магниальность ($Mg\# = 92.5$) зафиксирована для включения оливина в алмазе SL-19, в котором также было обнаружено включение пирропа.

По данным дифракции обратнорассеянных электронов значительные пластические деформации алмазной матрицы отчетливо проявляются только для крупного включения оливина в алмазе SL-33 (см. рис. 7, *a*). На границе с включением разориентировки алмазной решетки составляют от 2 до 5°. Такие

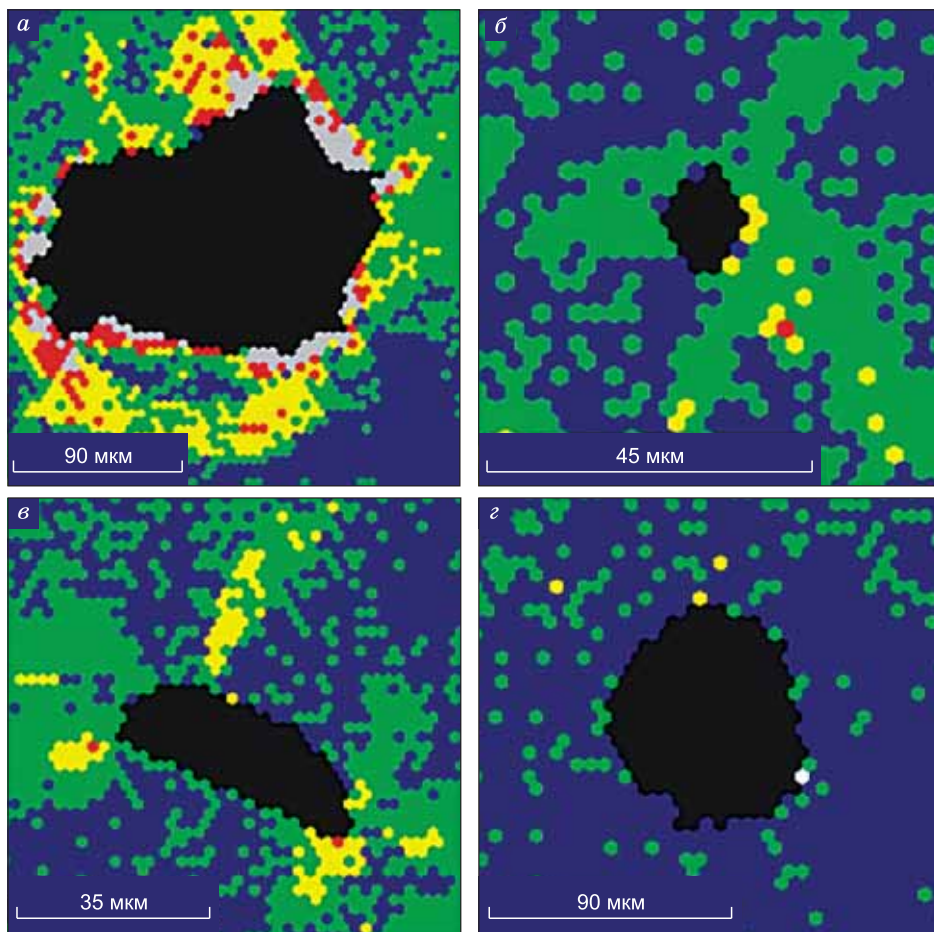


Рис. 7. EBSD-карта участков алмазов вокруг включений оливина в образцах SL-33 (*a* — крупное, *б* — мелкое), SL-002 (*в*) и SL-19 (*з*).

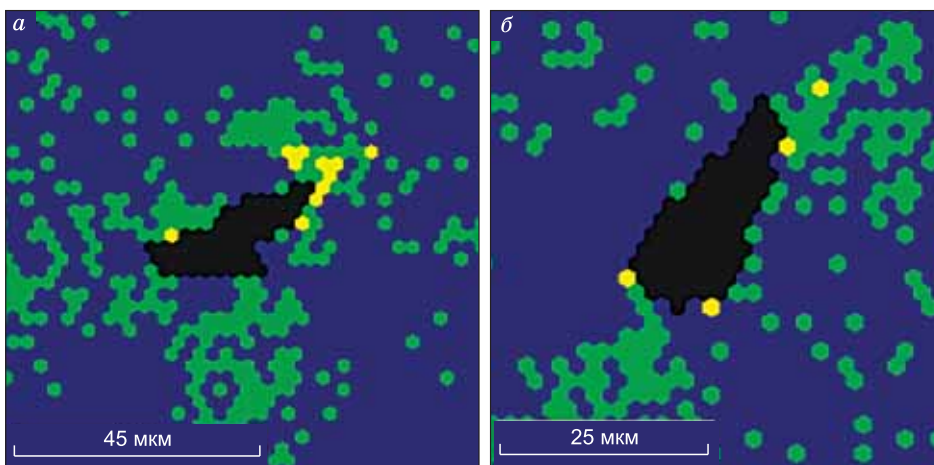


Рис. 8. EBSD-карта участков алмазов вокруг включений майджоритовых гранатов в образцах SL-60 (*a*) и SL-34 (*б*).

значительные напряжения алмазной решетки могут быть вызваны фазовым переходом рингвудита или вадслеита в оливин. Деформация вокруг более мелкого включения оливина в этом алмазе проявлена менее отчетливо (см. рис. 7, б). Также слабо проявлена пластическая деформация вокруг включения оливина в алмазе SL-002 (см. рис. 7, в). В алмазе SL-19 деформация вокруг включения оливина не проявляется (рис. 7, з). Отсутствие пластической деформации указывает на то, что включение оливина не оказывало существенных напряжений на алмазную матрицу. Вероятно, это связано с тем, что данная фаза не претерпела фазовых превращений, которые могли бы сопровождаться значительным объемным эффектом. Данный факт подтверждается нахождением в этом алмазе включений пирропа без признаков сверхглубинного образования (отсутствие майджоритового компонента). В связи с этим необходимо отметить, что оливин является наиболее распространенным минералом в литосферных алмазах и стабилен в верхней мантии до давлений 12 ГПа.

Майджоритовый гранат. Включения майджоритовых гранатов обнаружены в алмазах изученной коллекции как в виде единичных включений, так и в ассоциациях CaSi- и CaTiSi-перовскитов, фазы SiO₂, омфацитового клинопироксена и с составом нефелина [Zedgenizov et al., 2014a]. Большинство майджоритовых гранатов по составу относится к эклогитовому парагенезису [Соболев, 1974]. Для них типично высокое содержание CaO и низкое Cr₂O₃. При этом майджоритовые гранаты характеризуются широким спектром составов, который покрывает почти весь известный диапазон составов гранатов эклогитового парагенезиса из алмазов [Stachel et al., 2005]. В некоторых случаях для включений майджоритовых гранатов наблюдаются структуры распада с выпадением клинопироксена и Na-плаггиоклаза. Такие структуры рассматриваются как результат ретроградного распада майджоритовых гранатов при декомпрессии [Harte, Cayzer, 2007]. Реконструированный состав свидетельствует об образовании таких гранатов на глубине нижних горизонтов верхней мантии и переходной зоны [Harte et al., 1999b].

Степень разориентации структуры алмаза была изучена нами вокруг двух включений майджоритовых гранатов в алмазах SL-60 и SL-34 (рис. 8). Оба включения представлены только майджоритовым гранатом без описанных выше структур распада. Содержание Si, рассчитанное на формульную единицу, в этих гранатах составляет 3.09 и 3.13 соответственно. Составы изученных гранатов приведены в таблице. Для граната в алмазе SL-34 характерно высокое содержание TiO₂ (1.66 мас. %). В гранате из обр. SL-60 содержание титана невелико, но отмечается высокое содержание Na₂O (2.43 мас. %).

Согласно полученным данным, разориентации алмазной матрицы как для включения майджоритового граната в алмазе SL-34 (см. рис. 8, б), так и для алмаза SL-60 (см. рис. 8, а) редко превышают 1°. При этом не проявляется какой-либо определенной деформационной зоны вокруг включений. Такая картина определенно указывает на то, что эти включения не оказывают существенных напряжений. Это подтверждает тот факт, что майджоритовые гранаты в алмазах не претерпевают фазовых превращений, которые могли бы сопровождаться значительным объемным эффектом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе нами описаны результаты исследования разориентации кристаллической структуры алмазной матрицы вокруг включений разных минералов в сверхглубинных алмазах из аллювиальных россыпей бассейна р. Сао-Луис (Бразилия). Данные картирования в режиме дифракции обратнорассеянных электронов были использованы для доказательства предполагаемых фазовых переходов. Полученные результаты свидетельствуют о значительных величинах пластической деформации, наблюдаемых для включений MgSi-, CaSi- и CaTiSi-перовскитов. Величина разориентации алмазной структуры непосредственно вокруг включений составляет от 2 до 5°. Эти результаты хорошо согласуются с ранее полученными данными о пластической деформации вокруг включений этих же минералов в сверхглубинных алмазах, представленными в работе [Cayzer et al., 2008]. При этом авторами установлены более значительные разориентации алмазной решетки, максимальные значения достигали 7°. По нашему мнению, пластическая деформация вокруг включений перовскитов имеет место в верхней мантии при температурах выше 1600 °С. Значительные деформации также зафиксированы и для включений фаз SiO₂ и (SiO₂ + Al₂SiO₅). Это позволяет предположить, что образование алмазов с такими включениями происходило в сублитосферной мантии в эклогитовых или перидотитовых или по составу субстратах [Kaminsky, 2012; Литвин, 2014] и изначально эти фазы были захвачены в виде стишовита или Al-стишовита при давлениях свыше 8—10 ГПа. При этом известно, что Al-стишовит является потенциальным «контейнером» воды в нижней мантии в породах эклогитового состава [Litasov et al., 2007].

Оливин является наиболее распространенным минералом в верхней мантии. Фазовому переходу оливин-рингвудит предшествует сжатие структуры с заметным уменьшением длины связей Me-O в каждой позиции. Для форстерита этот переход осуществляется при давлении выше 12 ГПа. Это значит, что в ультраосновной мантии на глубинах порядка 400 км стабилен рингвудит, предсказанный и впервые полученный экспериментально А.Е. Рингвудом [Ringwood, 1966]. Для изученных алмазов только в

одном случае нами зафиксированы значительные деформации вокруг включения оливина. Это наблюдение вместе с тем, что оливин в этом алмазе имеет необычный для включений в литосферных алмазах состав, дает основание предполагать, что его образование могло происходить в переходной зоне в области устойчивости более плотных полиморфных модификаций оливин-рингвудита или вадслита. Отсутствие пластических деформаций вокруг включений оливина в других изученных алмазах указывает на то, что они не испытали фазовых превращений. Таким образом, можно предположить, что образование алмазов с этими включениями происходило на более высоких горизонтах верхней мантии.

Полученные результаты также не позволили выявить значительных деформаций вокруг включений ферропериклазов и майджоритовых гранатов. Образование этих фаз может происходить на разных уровнях сублитосферной верхней мантии, переходной зоны и нижней мантии. Отсутствие пластических деформаций вокруг включений этих минералов указывает на сохранность их первоначальной структуры без фазовых превращений, которые могли бы сопровождаться значительным объемным эффектом. Таким образом, зафиксированные в настоящей работе методом дифракции обратнорассеянных электронов значительные пластические деформации вокруг включений являются свидетельством фазовых переходов сверхглубинных минералов (MgSi-, CaSi- и CaTiSi-перовскитов, стишовита, рингвудита).

Авторы выражают благодарность академику Н.В. Соболеву и профессору Ф.В. Каминскому за ценные замечания, позволившие существенно улучшить представление материала, изложенного в настоящей работе.

Работа выполнена при частичной поддержке СО РАН (интеграционный проект № 16), Министерства образования и науки РФ (проект № 14.В25.31.0032), РФФИ (гранты 12-05-33035, 13-05-00628).

ЛИТЕРАТУРА

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

Литвин Ю.А. Стишовитовый парадокс в генезисе сверхглубинного алмаза // ДАН, 2014, т. 455, № 1, с. 76—81.

Нечаев Д.В., Хохряков А.Ф. Образование эпигенетических включений графита в кристаллах алмаза: экспериментальные данные // Геология и геофизика, 2013, т. 54 (4), с. 523—532.

Рагозин А.Л., Каримова А.А., Литасов К.Д., Зедгенизов Д.А., Шацкий В.С. Содержание воды в минералах мантийных ксенолитов из кимберлитов трубки Удачная (Якутия) // Геология и геофизика, 2014, т. 55 (4), с. 549—567.

Рябчиков И.Д., Каминский Ф.В. Кислородный потенциал процессов нижнемантийного алмазобразования // Геология рудных месторождений, 2013, т. 55, № 1, с. 3—15.

Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск, Наука, 1974, 264 с.

Соболев Н.В., Ефимова Э.С., Реймерс Л.Ф., Захарченко О.Д., Махин А.Н., Усова Л.В. Минеральные включения в алмазах Архангельской кимберлитовой провинции // Геология и геофизика, 1997, т. 38 (2), с. 358—370.

Шацкий В.С., Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л. Мэйджоритовые гранаты в алмазах из россыпей северо-востока Сибирской платформы // ДАН, 2010, т. 432, № 6, с. 811—814.

Adams B.L., Wright S.I., Kunze K. Orientation imaging: the emergence of a new microscopy // Metall. Tran. A, 1993, v. 24, p. 819—831.

Akaogi M., Yano M., Tejima T., Iijima M., Kojitani H. High pressure transitions of diopside and wollastonite: Phase equilibria and thermochemistry of CaMgSi₂O₆, CaSiO₃ and CaSi₂O₅—CaTiSiO₅ system // Phys. Earth Planet. Inter., 2004, v. 143—144, p. 145—156.

Armstrong L.S., Walter M.J., Tuff J.R., Lord O.T., Lennie A.R., Kleppe A.K., Clark S.M. Perovskite phase relations in the system CaO—MgO—TiO₂—SiO₂ and implications for deep mantle lithologies // J. Petrol., 2012, v. 53, p. 611—635.

Boyd F.R., Finnerty A.A. Conditions of origin of natural diamonds of peridotite affinity // J. Geophys. Res.: Solid Earth, 1980, v. 85, p. 6911—6918.

Brenker F.E., Vincze L., Vekemans B., Nasdala L., Stachel T., Vollmer C., Kersten M., Somogyi A., Adams F., Joswig W., Harris J.W. Detection of a Ca-rich lithology in the Earth's deep (> 300 km) convecting mantle // Earth Planet. Sci. Lett., 2005, v. 236, p. 579—587.

Brenker F.E., Vollmer C., Vincze L., Vekemans B., Szymanski A., Janssens K., Szaloki I., Nasdala L., Joswig W., Kaminsky F. Carbonates from the lower part of transition zone or even the lower mantle // Earth Planet. Sci. Lett., 2007, v. 260, p. 1—9.

Bulanova G.P., Walter M.J., Smith C.B., Kohn S.C., Armstrong L.S., Blundy J., Gobbo L. Mineral inclusions in sublithospheric diamonds from Collier 4 kimberlite pipe, Juina, Brazil: subducted protoliths, carbonated melts and primary kimberlite magmatism // *Contr. Miner. Petrol.*, 2010, v. 160, p. 489—510.

Cayzer N.J., Odake S., Harte B., Kagi H. Plastic deformation of lower mantle diamonds by inclusion phase transformations // *Eur. J. Miner.*, 2008, v. 20, p. 333—339.

Chudinovskikh L., Boehler R. High-pressure polymorphs of olivine and the 660-km seismic discontinuity // *Nature*, 2001, v. 411, p. 574—577.

Davies R.M., Griffin W.L., O'Reilly S.Y. Diamonds from the deep: pipe DO27, Slave craton, Canada // *Proceedings of the VIIth International Kimberlite conference*. Cape Town, Red Roof Design, 1999, p. 148—155.

Dawson J.B., Smith J.V. Occurrence of diamond in a mica-garnet Iherzolite xenolith from kimberlite // *Nature*, 1975, v. 254, p. 580—581.

Deines P., Harris J.W., Gurney J.J. The carbon isotopic composition and nitrogen content of lithospheric and asthenospheric diamonds from the Jagersfontein and Koffiefontein kimberlite, South Africa // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, v. 55, p. 2615—2625.

Gasparik T., Wolf K., Smith C.M. Experimental determination of phase relations in the CaSiO₃ system from 8 to 15 GPa // *Amer. Miner.*, 1994, v. 79, p. 1219—1222.

Harris J. Diamond geology // *The properties of natural and synthetic diamond*, Oxford, Academ. Press, 1992, p. 345—393.

Harris J., Hutchison M.T., Hursthouse M., Light M., Harte B. A new tetragonal silicate mineral occurring as inclusions in lower-mantle diamonds // *Nature*, 1997, v. 387, p. 486—488.

Harte B. Diamond formation in the deep mantle: the record of mineral inclusions and their distribution in relation to mantle dehydration zones // *Miner. Mag.*, 2010, v. 74, p. 189—215.

Harte B., Cayzer N. Decompression and unmixing of crystals included in diamonds from the mantle transition zone // *Phys. Chem. Miner.*, 2007, v. 34, p. 647—656.

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

Harte B., Harris J., Hutchison M., Watt G., Wilding M. Lower mantle mineral associations in diamonds from Sao Luiz, Brazil // *Mantle petrology: Field observations and high-pressure experimentation: A tribute to Francis R.(Joe) Boyd*, 1999b, v. 6, p. 125—153.

Hayman P.C., Kopylova M.G., Kaminsky F.V. Lower mantle diamonds from Rio Soriso (Juina area, Mato Grosso, Brazil) // *Contr. Miner. Petrol.*, 2005, v. 149, p. 430—445.

Huang W.L., Wyllie P.J. Melting and subsolidus phase relationships for CaSiO₃ to 35 kilobars pressure // *Amer. Miner.*, 1975, v. 60, p. 213—217.

Humphreys F. Review grain and subgrain characterisation by electron backscatter diffraction // *J. Materials Sci.*, 2001, v. 36, p. 3833—3854.

Hutchison M., Cartigny P., Harris J. Carbon and nitrogen compositions and physical characteristics of transition zone and lower mantle diamonds from Sao Luiz, Brazil // *Proceedings of the VIIth International Kimberlite conference*. Cape Town, Red Roof Design, 1999, p. 372—382.

Hutchison M., Hursthouse M., Light M. Mineral inclusions in diamonds: associations and chemical distinctions around the 670-km discontinuity // *Contr. Miner. Petrol.*, 2001, v. 142, p. 119—126.

Irifune T., Koizumi T., Ando J.I. An experimental study of the garnet-perovskite transformation in the system MgSiO₃—Mg₃Al₂Si₃O₁₂ // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 1996, v. 96, p. 147—157.

Joswig W., Stachel T., Harris J.W., Baur W.H., Brey G.P. New Ca-silicate inclusions in diamonds — tracers from the lower mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1999, v. 173, p. 1—6.

Kaminsky F.V. Mineralogy of the lower mantle: A review of 'super-deep' mineral inclusions in diamond // *Earth Sci. Rev.*, 2012, v. 110, № 1—4, p. 127—147.

Kaminsky F.V., Zakharchenko O.D., Davies R., Griffin W.L., Khachatryan-Blinova G.K., Shiryaev A.A. Superdeep diamonds from the Juina area, Mato Grosso State, Brazil // *Contr. Miner. Petrol.*, 2001, v. 140, p. 734—753.

Kaminsky F.V., Sablukov S.M., Belousova E.A., Andrezza P., Tremblay M., Griffin W.L. Kimberlitic sources of super-deep diamonds in the Juina area, Mato Grosso State, Brazil // *Lithos*, 2010, v. 114, p. 16—29.

Kesson S.E., Fitz Gerald J.D. Partitioning of MgO, FeO, NiO, MnO and Cr₂O₃ between magnesian silicate perovskite and magnesiowüstite: implications for the origin of inclusions in diamond and the composition of the lower mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1992, v. 111, p. 229—240.

- Kesson S.E., Fitz Gerald J.D., Shelley J.M.G., Withers R.L.** Phase relations, structure and crystal-chemistry of some aluminous silicate perovskites // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1995, v. 134, p. 187—201.
- Litasov K.D., Kagi H., Shatskiy A., Ohtani E., Lakshtanov D.L., Bass J.D., Ito E.** High hydrogen solubility in Al-rich stishovite and water transport in the lower mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, v. 262, p. 620—634.
- McCammion C.** Perovskite as a possible sink for ferric iron in the lower mantle // *Nature*, 1997, v. 387, p. 694—696.
- McCammion C.A., Stachel T., Harris J.W.** Iron oxidation state in lower mantle mineral assemblages - II. Inclusions in diamonds from Kankan, Guinea // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2004, v. 222, p. 423—434.
- McDade P., Harris J.** Syngenetic inclusion bearing diamonds from Letseng-la-Terai, Lesotho // *Proceedings of the VIIth International Kimberlite conference, Cape Town, Red Roof Design*, 1999, p. 557—565.
- Meyer H.** Inclusions in diamond // *Mantle Xenoliths*, 1987, v. 1, p. 501—522.
- Moore R.O., Gurney J.J.** Pyroxene solid-solution in garnets included in diamond // *Nature*, 1985, v. 318, p. 553—555.
- Moore R., Gurney J.** Mineral inclusions in diamond from the Monastery kimberlite, South Africa // *Kimberlites and Related Rocks*, 1989, v. 2, p. 1029—1041.
- Moore R.O., Gurney J.J., Griffin W.L., Shimizu N.** Ultra-high pressure garnet inclusions in Monastery diamonds; trace element abundance patterns and conditions of origin // *Eur. J. Miner.*, 1991, v. 3, p. 213—230.
- Ohtani E., Kagawa N., Fukino K.** Stability of majorite (Mg,Fe)SiO₃ at high pressures and 1800 °C // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1991, v. 102, p. 158—166.
- Pearson D.G., Brenker F.E., Nestola F., McNeill J., Nasdala L., Hutchison M.T., Matveev S., Mather K., Silversmit G., Schmitz S., Vekemans B., Vincze L.** Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond // *Nature*, 2014, v. 507, p. 221—224.
- Pokhilenko N.P., Sobolev N.V., Reutsky V.N., Hall A.E., Taylor L.A.** Crystalline inclusions and C isotope ratios in diamonds from the Snap Lake/King Lake kimberlite dyke system: evidence of ultradeep and enriched lithospheric mantle // *Lithos*, 2004, v. 77, p. 57—67.
- Ringwood A.E.** Chemical evolution of the terrestrial planets // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1966, v. 30, p. 41—104.
- Ringwood A.E., Irifune T.** Nature of the 650-km seismic discontinuity — implications for mantle dynamics and differentiation // *Nature*, 1988, v. 331, p. 131—136.
- Rudnick R.L., McDonough W.F., O'Connell R.J.** Thermal structure, thickness and composition of continental lithosphere // *Chem. Geol.*, 1998, v. 145, p. 395—411.
- Scott-Smith B.H., Danchin R.V., Harris J.W., Stracke K.J.** Kimberlites near Orroroo, South Australia // *Kimberlites I: Kimberlites and related rocks / Ed. J. Kornprobst. Amsterdam, Elsevier*, 1984, p. 121—142.
- Shirey S., Cartigny P., Frost D., Keshav S., Nestola F., Pearson G., Sobolev N., Walter M.J.** Diamonds and the geology of mantle carbon // *Carbon in Earth: Reviews in Mineralogy & Geochemistry, Miner. Soc. Amer.*, 2013, v. 75, p. 355—421.
- Sobolev N.V., Logvinova A.M., Zedgenizov D.A., Seryotkin Y.V., Yefimova E., Floss C., Taylor L.** Mineral inclusions in microdiamonds and macrodiamonds from kimberlites of Yakutia: a comparative study // *Lithos*, 2004, v. 77, p. 225—242.
- Sobolev N., Logvinova A., Zedgenizov D., Pokhilenko N., Malygina E., Kuzmin D., Sobolev A.** Petrogenetic significance of minor elements in olivines from diamonds and peridotite xenoliths from kimberlites of Yakutia // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 701—713.
- Stachel T., Harris J.** The origin of cratonic diamonds—constraints from mineral inclusions // *Ore Geol. Rev.*, 2008, v. 34, p. 5—32.
- Stachel T., Harris J.W., Brey G.P., Joswig W.** Kankan diamonds (Guinea) II: lower mantle inclusion parageneses // *Contr. Miner. Petrol.*, 2000, v. 140, p. 16—27.
- Stachel T., Harris J.W., Aulbach S., Deines P.** Kankan diamonds (Guinea) III: delta C-13 and nitrogen characteristics of deep diamonds // *Contr. Miner. Petrol.*, 2002, v. 142, p. 465—475.
- Stachel T., Brey G.P., Harris J.W.** Inclusions in sublithospheric diamonds: glimpses of deep Earth // *Elements*, 2005, v. 1, p. 73—78.
- Walter M.J., Bulanova G.P., Armstrong L.S., Keshav S., Blundy J.D., Gudfinnsson G., Lord O.T., Lennie A.R., Clark S.M., Smith C.B., Gobbo L.** Primary carbonatite melt from deeply subducted oceanic crust // *Nature*, 2008, v. 454, p. 622—630.
- Walter M.J., Kohn S.C., Araujo D., Bulanova G.P., Smith C.B., Gaillou E., Wang J., Steele A., Shirey S.B.** Deep mantle cycling of oceanic crust: evidence from diamonds and their mineral inclusions // *Science*, 2011, v. 334, p. 54—57.

Wilding M.C., Harte B., Harris J.W. Evidence for a deep origin for the Sao Luiz diamonds // Proceedings of the Vth International Kimberlite conference, Araxa, 1991, p. 456—458.

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

Zedgenizov D.A., Shatskiy A., Ragozin A.L., Kagi H., Shatsky V.S. Merwinite in diamond from São Luiz, Brazil: A new mineral of the Ca-rich mantle environment // Amer. Miner., 2014b, v. 99, p. 547—550.

*Поступила в редакцию
2 апреля 2014 г.*