

УДК 550.89+553.81+548.5

## АЛМАЗИТЫ: БЫСТРЫЙ РОСТ В КОНТАКТЕ ГРАФИТА И КАРБОНАТНЫХ РАСПЛАВОВ (ОПЫТЫ ПРИ 7.5–8.5 ГПа)

© 2003 г. Ю. А. Литвин, А. В. Спивак

Представлено академиком Л.Н. Когарко 05.03.2003 г.

Поступило 13.03.2003 г.

Плотные поликристаллы алмаза (весом до 10 кг), известные как борт, баллас, карбонадо (фрамезит) [1], рассматривают как разновидности мономинеральной породы алмазита (diamondite [2, 3]). Алмазиты являются сростками мелких кристаллов алмаза размерами от нанометров до миллиметров. В них есть поры и полости с включениями силикатных, оксидных и сульфидных минералов как перидотитового, так и эклогитового парагенезисов. Минералогические и геохимические исследования включений известны для образцов Якутии [4], Ботсваны – трубки Орапа [5], Жуанен [6] и неустановленного источника [2, 3, 7]. Генезис алмазитов связывают с быстрой кристаллизацией из гипотетического карбонатного или кимберлитового “флюида” совместно с силикатными минералами [5]. Предположения о связи алмазитов с “флюидами” карбонатитов (щелочных разновидностей, доломитов, кимберлитов, оранжеитов) возникли также при анализе данных по редкоземельным элементам в гранатах и клинопироксенах из включений [2, 3]. В порах и кавернах алмазитов фрагментов материнской среды, как во включениях в волокнистых алмазах [8], пока не обнаружено.

Специфические условия формирования алмазитов крайне интересны как часть проблемы генезиса алмаза. Современные представления о химизме материнских алмазообразующих сред базируются на совокупности экспериментальных [9] и минералогических [8] аргументов. Материнские среды – это многокомпонентные карбонатно-силикатные расплавы, содержащие главные и примесные компоненты, а также растворенный углерод в состоянии лабильных пересыщений к алмазу [10]. Содержания и главных (карбонатов и силикатов), и примесных (оксидов, фосфатов, сульфидов, галоидов, уголекислоты, воды и др.) компонентов изменчивы, но ключевая роль в ге-

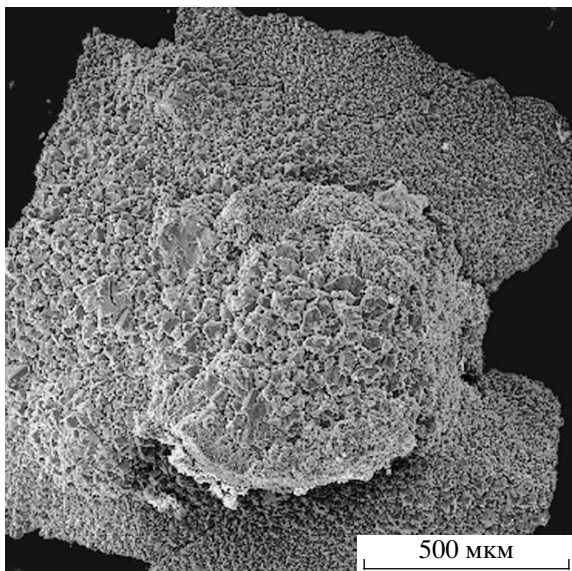
незисе алмаза принадлежит карбонатным компонентам. Эти представления значимы и для химических условий генезиса алмазитов.

В данной работе в экспериментах при высоких давлениях и температурах показана возможность формирования поликристаллических сростков алмаза типа мономинеральных алмазитов в модельных карбонат-углеродных и карбонат-силикат-углеродных расплавах в их контактах с графитом.

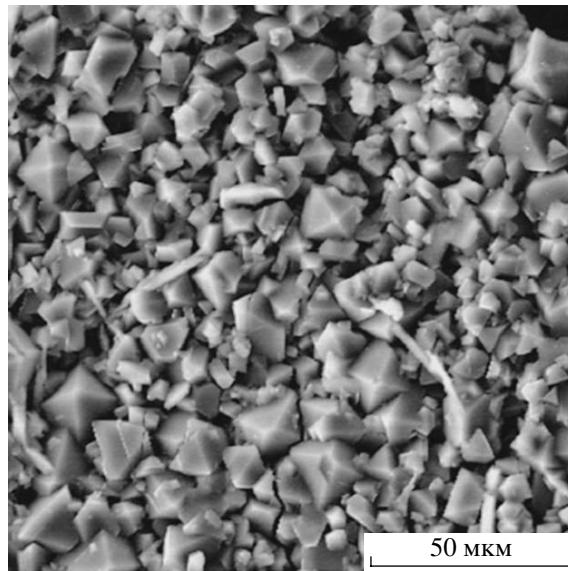
Стартовыми веществами в опытах были спектрально чистый монокристаллический графит (МГОСЧ), а также карбонатные и карбонатно-силикатные материалы. В их числе: 1) многокомпонентная карбонатная смесь с модельным для флюидсодержащих включений в алмазах Ботсваны карбонатитовым составом [11], мас. %:  $K_2CO_3$  27.21,  $Na_2CO_3$  2.89,  $CaCO_3$  26.91,  $MgCO_3$  17.35,  $FeCO_3$  25.63; 2) карбонатно-силикатная порода Чагатайского комплекса, Узбекистан, – меланократовый карбонатит (обр. 79 [12]) состава, мас. %:  $SiO_2$  18.20,  $TiO_2$  0.65,  $Al_2O_3$  6.24,  $Fe_2O_3$  14.37,  $FeO$  4.20,  $MnO$  0.23,  $MgO$  3.65,  $CaO$  29.40,  $Na_2O$  0.29,  $K_2O$  0.89,  $P_2O_5$  0.43,  $H_2O$  0.46,  $CO_2$  20.90,  $SO_3$  0.13 (сумма 100.04); в условиях стабильности алмаза наряду с карбонатом существенно кальцитового состава содержит гранат и клинопироксен [13]; 3) известняк (литографский камень) из Алгети, Грузия, состоящий в основном из карбоната существенно кальцитового состава (содержит также менее 5 мас. % оксидов и силикатов).

В экспериментах применена известная методика [9]: аппарат высокого давления типа “наковальня с лункой” с ячейкой из литографского камня Алгети; трубчатый графитовый нагреватель диаметром 5 мм и толщиной стенки 1 мм, который одновременно служит ампулой для размещения внутри исследуемого образца; начальные давления и температура определены соответственно с точностью  $\pm 0.01$  ГПа и  $\pm 20^\circ C$  (в данном специфическом эксперименте их изменение во времени не могло быть проконтролировано). Химическая обработка поликристаллических алмазов для удаления фрагментов затверде-

*Институт экспериментальной минералогии  
Российской Академии наук,  
Черноголовка Московской обл.*



**Рис. 1.** Алмазит, синтезированный в карбонат-углеродном расплаве (использован известняк Алгети); общий вид со стороны внешнего контакта с графитовым нагревателем (обр. 937; 7.7 ГПа; 1990°C; выдержка 45 мин).



**Рис. 2.** Участок алмазита из зоны мелкозернистой кристаллизации (обр. 937; 7.7 ГПа; 1990°C; выдержка 45 мин).

ших карбонатных расплавов осуществлена с использованием  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$ . Образцы изучены методами сканирующей электронной микроскопии и микрозондового анализа (прибор CamScan, ИЭМ РАН).

В настоящей работе применены приемы, принципиально важные для решения задачи: 1) исходным углеродным материалом был монокристаллический слой графита нагревателя (толщина 1 мм), в контакте с ним – исследуемые карбонатные и карбонат-силикатные вещества (в условиях опытов – расплавы), расположенные как на внутренней, так и на внешней его поверхностях; 2) температура была задана достаточно высокой для плавления литографского камня ячейки во внешнем контакте графитового нагревателя, а давление – достаточно высоким для инициирования во внешнем контакте графитового нагревателя и расплава литографского камня процессов спонтанной нуклеации алмаза; 3) в контрольном опыте литографский камень был размещен по обе стороны графитового нагревателя, при этом как во внешнем, так и во внутренних контактах развивалась интенсивная спонтанная нуклеация алмаза и формировались поликристаллы алмаза.

Спонтанная нуклеация и быстрый рост поликристаллических блоков алмаза в контактах графита с карбонатными и карбонатно-силикатными расплавами наблюдались при давлениях выше 7.5 ГПа. При этом формировалось более 80% массы алмазных поликристаллов. Перекристаллизация продолжалась при выдержке до 40 мин. На рис. 1 дана микрофотография поликристалли-

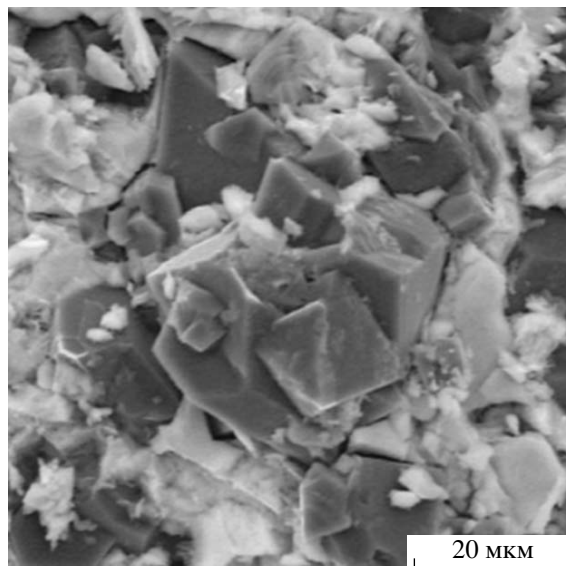
ческого сростка микроалмазов (после химической обработки) из опыта с расплавом известняка Алгети; вид со стороны внешнего контакта графитового нагревателя с расплавом. Образец, являющийся экспериментальным аналогом алмазита, сложен октаэдрическими микрокристаллами и шпинелевыми двойниками алмаза. Их размеры изменчивы, в пределах от 0.2 до 20 мкм. В алмазитах участвуют как полногранные, так и скелетные кристаллы. Синтетические и природные алмазиты по виду очень похожи (например, рис. 1 в работе [3] и рис. 2 в настоящей работе). Причина в том, что изучаемые карбонат-углеродные и карбонат-силикат-углеродные расплавы химически подобны природным материнским средам, и алмазы формируются в них только в форме октаэдров [9, 11], как и в природе [1].

Процесс образования алмазита в эксперименте при давлениях выше 7.5 ГПа может быть представлен следующей схемой: в разогретом до 1500–2000°C контакте графита и карбоната возникает карбонатный (в основном кальцитовый) расплав, графит сразу же растворяется, происходит быстрая диффузия углерода в расплав, формируется раствор углерода в карбонатном расплаве, концентрация углерода стремится к состоянию насыщения по отношению к графиту, который в условиях эксперимента является термодинамически метастабильной фазой (стабилен алмаз). Самый эффективный рост концентрации растворенного углерода – в зоне расплава, расположенной наиболее близко к контакту с графитом.

том. Здесь быстро возникают растворы углерода, автоматически пересыщенные к алмазу, так как растворимость метастабильного графита выше растворимости алмаза. Как только в таких карбонат-углеродных расплавах-растворах достигаются лабильные концентрации углерода, происходит спонтанная нуклеация алмаза с очень высокой плотностью зародышей (по расчетам “мгновенная” плотность нуклеации не менее  $5-10 \cdot 10^4$  зародышей в  $\text{мм}^3$ ) и формируется тонкий поликристаллический алмазный зародышевый слой в промежутке между графитом и карбонатным расплавом. Алмазный зародышевый слой формируется за несколько секунд после появления карбонатного расплава.

Дальнейший сценарий: в контакте графит-расплав продолжается интенсивное растворение графита и перенос углерода через тонкий слой или пленку расплава-раствора (толщиной менее 100 мкм) к алмазному зародышевому слою, обеспечивая его дальнейшую кристаллизацию и разрастание в размерах. При этом формируются две важные динамические границы раздела: растворяющийся графит-расплавная пленка и пленка-фронт кристаллизации алмазита. В сечении расплавной пленки устанавливается стационарный градиент концентраций растворенного углерода: выше – у контакта с графитом, ниже – с алмазитом. Естественно, фронт растворения графита отстает, фронт кристаллизации алмазита настигает, т.е. расплавная пленка постоянно перемещается в глубь графитового слоя, перерабатывая его в алмазит. В этом процессе формируются самые мелкие кристаллы алмазитовых сростков (рис. 2). Интересно, что, судя по всему, главной движущей силой перекристаллизации метастабильного графита в алмаз в таком процессе является различие их растворимостей [14] в действующем карбонатном расплаве, поскольку температурные градиенты, если они и существуют по ширине расплавной пленки расплава, очевидно, пренебрежимо малы.

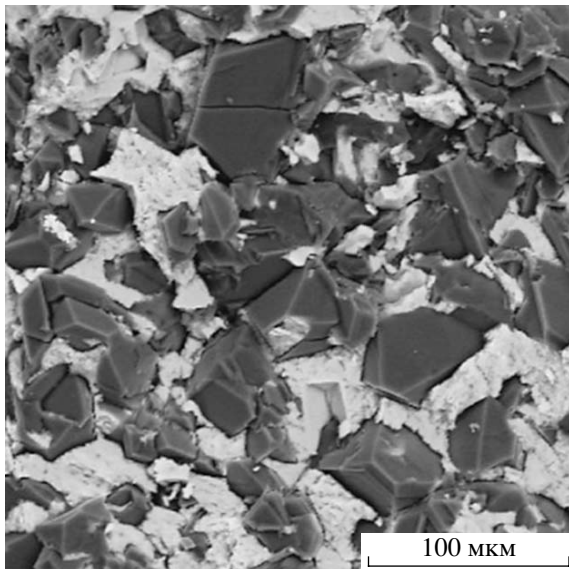
С противоположной же стороны, в контакте алмазного зародышевого слоя и карбонатного расплава-раствора углерода рост алмазита замедляется. При росте реализуется растворенный углерод в концентрациях метастабильных пересыщений (т.е. концентрации ниже лабильных, но выше уровня растворимости алмаза), а также углерод, поступающий в карбонатные расплавы-растворы из контактов с графитом, не охваченных алмазитообразованием. На рис. 1 в центральной зоне образца находится группа (типа “щеточки”) самых крупных кристаллов (размеры до 50 мкм), которая сформировалась в зоне карбонатного расплава-раствора, очевидно, при понижении скорости кристаллизации. В этом случае температурный градиент по направлению кристаллизации высокий, порядка  $100^\circ\text{C}/\text{мм}$ , и его



**Рис. 3.** Участок алмазита, синтезированного в многокомпонентном карбонат-углеродном расплаве (использован граничный карбонатитовый состав флюидосодержащих карбонат-силикатных включений в волокнистых алмазах Ботсваны); белое вещество – затвердевший карбонатный материнский расплав (обр. 997; 8,0 ГПа;  $1990^\circ\text{C}$ ; выдержка 50 мин).

роль в формировании алмазной щетки может быть заметной.

Представление о кристаллизации алмазитов в контакте с внутренней стенкой графитового нагревателя дают рис. 3 для многокомпонентного карбонатитового расплава (по химизму отвечает граничной карбонатитовой составляющей флюидосодержащих включений в алмазах Ботсваны) и рис. 4 для карбонатно-силикатного расплава карбонатита Чагатайского комплекса. В этих случаях алмазиты не подвергались специальной химической обработке, и в образцах присутствуют фрагменты затвердевших материнских карбонатного и карбонатно-силикатного расплавов соответственно. В составе последнего наряду с карбонатами имеются гранаты, клинопироксены, сульфиды и другие минералы, как показано в [12]. Карбонатно-силикатные расплавы карбонатитовых пород Чагатай интересны для моделирования материнских карбонатно-силикатных алмазообразующих сред, так как содержат в своем составе как главные карбонатные и силикатные компоненты материнских алмазообразующих сред, так и наиболее интересные примесные. Их применение позволило выполнить экспериментальное моделирование совместной кристаллизации природных алмазов и минералов сингенетических включений [12]. Использование их при формировании алмазитов позволяет моделировать в эксперименте условия захвата алмазитами сингенетических включений минералов (в том числе гранатов



**Рис. 4.** Участок алмазита, синтезированного в расплаве карбонат-силикатной породы с растворенным углеродом (использован меланократовый карбонатит массива Чагатай, Узбекистан); белое вещество с гранатами и клинопироксенами – затвердевший и раскристаллизованный карбонатно-силикатный материнский расплав, детали в [12] (обр. 1012; 8,5 ГПа; 1990°C; выдержка 40 мин).

и клинопироксенов эклогитовых парагенезисов). Настоящая работа с учетом данных [12, 13] показывает, что гранаты и клинопироксены эклогитовых парагенезисов формируются сингенетически с алмазитами.

Таким образом, впервые кристаллизация алмазитов осуществлена в карбонат-углеродных и карбонат-силикат-углеродных расплавах, составы которых отвечают химическому составу природных материнских сред. Экспериментальные данные показывают высокую эффективность карбонат-углеродных и карбонат-силикат-углеродных расплавов с минимальными содержаниями “флюидных” компонентов или вообще без них в качестве материнских сред для формирования алмазов. Видимо, значение гипотетических “флюидов” [2, 3, 5] в природных процессах формирования алмазитов, как и вообще в процессах генезиса алмаза, преувеличено, так как эти компоненты (прежде всего углекислота и вода) являются примесными компонентами материнских карбонатно-силикатных расплавов. Это относится и к щелочности (прежде всего, по калию), так как экспериментальные данные свидетельствуют о высокой эффективности сред с минимальной щелочностью (например, расплавов доломит-гранат-клинопироксеновых пород Кокчетавского комплекса, Казахстан [15], или высококальциевых карбонатно-силикатных пород с невысокой щелочностью Чагатайского массива, Узбекистан [12]). Вместе с

тем надо учитывать, что для материнских карбонатно-силикатных расплавов характерно непостоянство в их составе как главных, так и примесных компонентов. Это связано со сложными петрологическими и геохимическими условиями их формирования в веществе мантийного перидотита и с последующей эволюцией в процессах фракционной кристаллизации силикатных и карбонатных минералов. Повышенные концентрации щелочных и флюидных компонентов могут возникать на заключительных стадиях такой эволюции.

## ВЫВОДЫ

1. При давлениях выше 7,5 ГПа и температурах выше 1500°C впервые осуществлены быстрые процессы перекристаллизации монокристаллического графита в поликристаллы алмаза в карбонат-углеродных и карбонат-силикат-углеродных расплавах и синтезированы аналоги мономинеральных алмазных пород – алмазитов.

2. Достигнута самая высокая эффективность алмазообразования в карбонатных и карбонатно-силикатных расплавах: “мгновенная” плотность спонтанной нуклеации алмаза превышает значение  $(5-10) \cdot 10^4$  зародышей в  $\text{мм}^3$ ; в условиях быстрой кристаллизации формируются поликристаллы алмаза из микрокристаллов размерами 0,2–20 мкм; анализ механизма формирования алмазитов показал, что главной движущей силой процесса является различие растворимостей метастабильного графита и алмаза в карбонатных и карбонатно-силикатных расплавах-растворах углерода.

3. Эксперименты с расплавами карбонатно-силикатных пород Чагатайского массива, Узбекистан, показали, что одновременно с алмазитами в материнских расплавах формируются эклогитовые гранаты и клинопироксены, что создает предпосылки сингенетического захвата алмазитами этих минералов и включения их в поры и каверны (подобно природным алмазитам).

Благодарим А.Н. Некрасова и Л.П. Редькину за эффективную помощь.

Работа поддержана РФФИ (грант 02-05-64684) и ОНЗ РАН (приоритетные темы 10-2 и 10-6, 2003 г.).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 236 с.
2. Kurat G., Dobosi G. // Mineral. Petrol. 2000. V. 69. P. 143–159.
3. Dobosi G., Kurat G. // Mineral. Petrol. 2002. V. 76. P. 21–38.
4. Соболев Н.В., Похиленко Н.П., Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В. // Геология и геофизика. 1975. Т. 11. С. 2–24.

5. *Gurney J.J., Boyd F.R.* In: *Carnegie Institution Washington Year Book*. Wash. (D.C.): Carnegie Inst., 1982. P. 267–272.
6. *Kirkley M.B., Gurney J.J., Rickard R.S.* In: *Proc. V Intern. Kimberlite Conf. Araxa.: CPRM Spec. Publ.*, 1991. P. 127–135.
7. *Jacob D.E., Jagoutz E., Viljoen F.* // *Ofioliti*. 1999. V. 24. № 1a. P. 111–112.
8. *Schrauder M., Navon O.* // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1994. V. 1994. № 2. P. 761–771.
9. *Литвин Ю.А., Жариков В.А.* // *ДАН*. 2000. Т. 372. № 6. С. 808–811.
10. *Литвин Ю.А.* // *ДАН*. 2003. Т. 389. № 3. С. 382–386.
11. *Литвин Ю.А., Жариков В.А.* // *ДАН*. 1999. Т. 367. № 3. С. 397–401.
12. *Литвин Ю.А., Джонс А.П., Берд А.Д. и др.* // *ДАН*. 2001. Т. 381. № 4. С. 528–531.
13. *Бобров А.В., Литвин Ю.А., Диваев Ф.К.* // *ДАН*. 2002. Т. 383. № 3. С. 374–377.
14. *Литвин Ю.А.* // *Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы*. 1968. Т. 2. С. 175–181.
15. *Spivak A.V., Litvin Yu.A., Matveev Yu.A.* // *J. Conf. Abstr. (EMPG IX)*. 2002. V. 7. № 1. P. 100.