

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПЕТРОЛОГИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ

УДК 549.211: (550.89 + 548.5)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
МАНТИЙНЫХ АЛМАЗООБРАЗУЮЩИХ ПРОЦЕССОВ

Ю.Н. Пальянов, А.Г. Сокол, Н.В. Соболев

Институт минералогии и петрографии СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Коптюга, 3, Россия

Проведен анализ оригинальных экспериментальных данных по исследованию процессов кристаллизации алмаза в модельных системах при давлениях 5,2—7,5 ГПа и температурах 1150—1800 °С. Рассмотрены основные закономерности процессов нуклеации и роста алмаза в системах сульфид—углерод, сера—углерод, карбонат—силикат—углерод, С—О—Н, карбонат—H₂O—CO₂—углерод, силикат (оксид)—H₂O—CO₂—углерод, а также при карбонатно-силикатном взаимодействии. Экспериментально установлено, что среди исследованных систем наиболее благоприятные условия для алмазообразования возникают в умеренно окисленной щелочной флюидной фазе и в H₂O- и CO₂-содержащих щелочных карбонатных, карбонатно-силикатных и силикатных расплавах. При этом насыщение углеродом карбонатно-силикатных систем и последующая кристаллизация алмаза могут осуществляться в результате окислительно-восстановительных реакций. Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что наиболее вероятными компонентами природных алмазообразующих сред, ответственных за нуклеацию и рост алмаза, являются вода, двуокись углерода, карбонаты и щелочи.

Алмаз, эксперимент, высокие давления, модельные системы, генезис алмаза.

EXPERIMENTAL MODELING OF MANTLE DIAMOND-FORMING PROCESSES

Yu.N. Pal'yanov, A.G. Sokol, and N.V. Sobolev

Experimental data on diamond crystallization in model systems at 5.2–7.5 GPa and 1150–1800 °C are analyzed. Study is given to the major regularities of nucleation and growth of diamond in the systems sulfide–carbon, sulfur–carbon, carbonate–silicate–carbon, C–O–H, carbonate–H₂O–CO₂–carbon, and silicate (oxide)–H₂O–CO₂–carbon as well as under the carbonate-silicate interaction. Of all these systems, moderately oxidized alkaline fluid phase and H₂O- and CO₂-containing alkaline carbonate, carbonate-silicate, and silicate melts are shown to be the most favorable for diamond formation. Carbon saturation of carbonate-silicate systems and subsequent diamond crystallization might be the result of redox reactions. The data obtained suggest that the most likely components responsible for the nucleation and growth of diamond in nature are water, carbon dioxide, carbonates, and alkalis.

Diamond, experiment, high pressure, model system, diamond genesis

ВВЕДЕНИЕ

Реконструкции состава, агрегатного состояния среды и *P-T* параметров кристаллизации алмаза базируются, прежде всего, на результатах изучения минеральных и флюидных включений. Первичные минеральные включения (протогенетические и сингенетические) позволяют обосновать два главных геохимических типа алмазообразующей среды: ультраосновной (перидотитовый) (У-тип) и эклогитовый (Э-тип) [1, 2]. Кроме указанных, выделены промежуточный вебстерит-пироксеновый [3] и известково-силикатный типы парагенезисов алмазов. Последний возникает при погружении в мантию переслаивающихся морских карбонатов и вулканических пород [2, 4, 5]. Доминирование в отдельных месторождениях (до 98 %) и исключительное разнообразие состава эклогитового парагенезиса, в частности для алмазов Венесуэлы [6], также свидетельствуют о широком участии субдуцированного материала земной коры в процессах мантийного алмазообразования.

Уже к середине XX в. на основе анализа доступных экспериментальных данных и термодинамических расчетов [7], а также первых находок алмазоносных эклогитов был сделан вывод о необходимости высоких давлений для образования природных алмазов [8]. В настоящее время для оценок *P-T* условий образования природных алмазов наряду с минеральными равновесиями [1, 2, 9] важное значение имеют непосредственные измерения внутреннего давления включений в алмазах. В целом ряде случаев такие измерения выполнены для флюидных включений и оливина [10], но максимальную величину внутреннего

давления (5,5 ГПа) удалось установить только для включений коэсита [11]. С учетом ряда других данных, давления 5,5—6,0 ГПа и температуры 1200—1300 °С можно рассматривать как близкие к предельным для образования большинства алмазов в континентальной литосфере. Однако современные представления и модели генезиса алмаза допускают весьма различные точки зрения на процесс алмазообразования, которые охватывают широкий диапазон условий в верхней и нижней мантии, а также в земной коре. В частности, в качестве потенциальных сред кристаллизации алмаза рассматриваются силикатные, сульфидные, металлические и карбонатные расплавы. Многие модели предполагают активное участие флюида в процессах генезиса алмаза. Существование столь различных точек зрения свидетельствует, во-первых, о значительной сложности вопроса, а во-вторых, о слабой экспериментальной изученности процессов кристаллизации алмаза в системах, адекватно моделирующих потенциальные мантийные алмазообразующие среды.

До недавнего времени исследования кристаллизации алмаза в лабораторных условиях проводили в основном в металл-углеродных системах. Расплавы металлов *d*-элементов (Fe, Ni, Co и др.) характеризуются высокой растворимостью углерода и позволяют осуществлять в кратковременных экспериментах (минуты) синтез алмаза при давлениях 5—6 ГПа и температурах 1300—1500 °С. Попытки Р. Венторфа [12] использовать другие растворители углерода для синтеза алмаза при таких же параметрах не увенчались успехом. Лишь в последней декаде XX в. при экстремальных *P-T* параметрах ($P \geq 7,7$ ГПа, $T = 2000—2200$ °С) удалось осуществить кристаллизацию алмаза с использованием в качестве растворителей неметаллических соединений [13]. Большинство последующих экспериментальных работ [14—17] были направлены на принципиальное получение кристаллов алмаза в различных по составу системах. Этот этап близится к завершению. Он дал толчок новым исследованиям, направленным на выявление закономерностей и особенностей алмазообразующих процессов в модельных системах. Следующим уровнем изучения этой проблемы, очевидно, должен стать синтез экспериментальной и петрологической информации, который позволит для реальных природных объектов выявить цепь конкретных событий и явлений, создавших условия, необходимые для образования алмаза.

Настоящая статья посвящена анализу современных экспериментальных данных по кристаллизации алмаза в различных модельных системах и выявлению закономерностей, представляющих интерес для понимания важных аспектов мантийного алмазообразования. Основной сложностью работы явилась необходимость сопоставления экспериментальных данных, полученных с использованием различных методик и подходов. При этом мы посчитали излишним приводить в этой статье описания технических деталей, полагая, что с ними можно ознакомиться в методических разделах оригинальных работ.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АЛМАЗА В МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

При выборе конкретных экспериментальных работ, посвященных исследованию алмазообразования в модельных системах, мы опирались на данные о составе включений в природных алмазах и существующие модели генезиса алмаза. В работе мы сознательно не рассматривали металл-углеродные системы, поскольку процессы кристаллизации алмаза в них хорошо изучены [18].

Системы сульфид – С и сера – С. Сульфиды достаточно широко распространены среди включений в природных алмазах, в глубинных ксенолитах эклогитов и перидотитов [9, 19—27], а также установлены в микроалмазах метаморфических комплексов сверхвысоких давлений [28, 29]. П. Маркс [30] впервые предположил возможное участие сульфидов в процессах генезиса алмаза. В работе [31] в качестве одного из вариантов генезиса алмаза допускается его кристаллизация из сульфидного расплава, насыщенного углеродом. Учитывая относительно низкие температуры плавления сульфидов и их состав, соответствующий в основном системе Fe—Ni—S, в работах Г.П. Булановой с соавторами [22, 32] сделано заключение о кристаллизации алмаза из слегка пересыщенного углеродом сульфидно-силикатного расплава. При этом предполагается, что сульфидные расплавы действовали подобно металлам-катализаторам (Fe, Ni, Co и др.) в известном процессе промышленного синтеза алмаза. На основании изучения центральных включений в алмазах можно допустить, что сульфиды могли быть затравками для гетерогенной нуклеации алмаза [22, 32]. При исследовании алмазов двух поколений из эклогитовых ксенолитов Якутии З.В. Специус [33] также подчеркивает особую роль сульфидного расплава в образовании алмаза как в области его термодинамической стабильности, так и при метастабильных условиях. Присутствие Ni-содержащих структурных дефектов в некоторых природных алмазах позволили авторам работы [34] аргументировать возможную кристаллизацию таких алмазов из сульфидного или сульфидно-металлического расплава. Альтернативная точка зрения была сформулирована авторами работы [20], которые считают, что значительная распространенность сульфидных минеральных включений является результатом избирательного захвата сульфидного расплава в процессе роста алмаза.

Возможное участие серы в процессах мантийного алмазообразования отмечено в работе [31]. Предполагается, что сера является одним из компонентов сложного мантийного флюида, соответствующего по составу системе $C-O-H-N-S$ [35].

Р. Венторф [12] исследовал взаимодействие углерода с различными веществами, включающими такие сульфиды, как Cu_2S , ZnS и FeS , при давлении 6 ГПа в интервале температур 1400—1600 °С и сделал заключение об отнесении сульфидных расплавов к графит-продуцирующим растворителям углерода. Позднее в работе [36] показано, что при давлении 3,0—5,5 ГПа и температуре 1200—1500 °С реакционная способность металлического расплава в процессе взаимодействия с алмазом и графитом резко снижается при добавлении серы. В сульфидном расплаве синтез алмаза не установлен. Фазовые взаимоотношения сульфидных минералов железа и никеля исследованы при 6 ГПа и 900 °С в графитовых ампулах [37] и при этом взаимодействие сульфидов с углеродом не установлено. Лишь значительно позднее появились данные о синтезе алмаза в сульфид-углеродных системах [38, 39] и первые исследования по кристаллизации алмаза в системе $S-C$ [40, 41]. Для экспериментальной проверки сульфидной модели генезиса алмаза и определения граничных условий ее применимости нами [39] проведены исследования взаимодействия расплава пентландита с графитом в широком диапазоне $P-T$ параметров. В отличие от предшествующих исследований сульфид-углеродных систем была выбрана значительная (8,5—65 ч) длительность экспериментов, необходимая для насыщения расплава углеродом и устойчивой кристаллизации углеродных фаз. По аналогии с результатами экспериментов в других неметаллических растворителях мы полагали, что значительное увеличение длительности по сравнению с экспериментами Р. Венторфа [12] приведет к нуклеации алмаза при умеренных $P-T$ параметрах в сульфидном расплаве. Однако это предположение не подтвердилось.

В серии экспериментов установлено, что пентландитовый расплав при взаимодействии с графитом в интервале температур 1450—1800 °С и давлении до 7 ГПа принципиально способен растворять углерод и обеспечивать его транспорт. Однако при указанных $P-T$ параметрах реализуется лишь нуклеация метастабильной фазы углерода—графита. Даже на затравочных кристаллах алмаза в виде алмазной фазы кристаллизуется только весьма незначительная часть транспортируемого сульфидным расплавом углерода. Основная масса (>90 %) перекристаллизованного углерода представлена метастабильным графитом. Спонтанная нуклеация алмаза на границе раздела сульфидный расплав—графит установлена лишь при давлении 7,5 ГПа в интервале температур 1600—1800 °С. Для синтеза алмаза в системе $S-C$ [41] достаточно давления 7 ГПа. При одинаковых $P-T$ параметрах, схемах заполнения ампул и длительности экспериментов кристаллизация алмаза из раствора углерода в расплаве серы осуществляется более активно, чем в сульфидном расплаве. Таким образом, сульфидная модель генезиса алмаза при $P-T$ параметрах его природного образования (5—6 ГПа, 900—1400 °С) с позиции экспериментальных данных представляется маловероятной. В системе $Ni-Fe-S-C$ активность расплавов в плане способности к алмазообразованию можно схематично обозначить следующим образом: металл \gg сера $>$ сульфид. Интересно отметить, что морфология алмаза зависит от состава среды кристаллизации: в сульфидных расплавах образуются октаэдры, а в расплаве серы — кубооктаэдры и кубы.

Система карбонат – силикат – С. Значительная часть гипотез алмазообразования предполагает кристаллизацию алмаза в силикатном субстрате. При этом в них широко используется допущение о достаточности условий пересыщения углеродом среды кристаллизации и соответствия $P-T$ параметров полю термодинамической стабильности алмаза для начала его нуклеации и роста. Учитывая петрологическую важность силикатных систем, нами проведены эксперименты по изучению взаимодействия сухого щелочного силикатного расплава с графитом при 7 ГПа и 1750 °С [42]. По аналогии с карбонатными системами [43] длительность опытов увеличивали от 2 до 18 ч. Несмотря на высокие $P-T$ параметры, в продуктах экспериментов установлены лишь стекло и исходный графит. Нуклеация алмаза не зафиксирована, и даже на затравочных кристаллах не обнаружено элементов роста или растворения. На основании этого приходим к заключению о неперспективности щелочных силикатных расплавов в качестве алмазообразующих сред в данном диапазоне $P-T$ параметров.

Впервые спонтанная нуклеация и рост алмаза в существенно силикатной системе кимберлит—углерод установлены М. Аримой и соавторами [44] при 7,0—7,7 ГПа, 1800—2200 °С, однако присутствие карбонатов в продуктах экспериментов не позволяет однозначно судить о роли силикатов в процессе алмазообразования. Последующие экспериментальные исследования [42, 45, 46] подтвердили, что карбонат-силикатные системы действительно являются достаточно эффективными алмазообразующими средами. Однако для реконструкции процессов природного алмазообразования на современном этапе более актуально выявление закономерностей процессов алмазообразования. В связи с этим нами [47] детально исследованы особенности фазообразования и кристаллизации алмаза в системах $K_2CO_3-SiO_2-C$ и $K_2CO_3-Mg_2SiO_4-C$. Учитывая низкую информативность кратковременных экспериментов при давлениях выше 7 ГПа и температурах 1800 °С и более, эксперименты проведены при 6,3 ГПа, 1650 °С и длительности 40 ч. В двух сериях экспериментов изменяли только состав систем, варьируя соотношение SiO_2/K_2CO_3 и Mg_2SiO_4/K_2CO_3 . В системе $K_2CO_3-SiO_2-C$ нуклеация алмаза установлена лишь в интер-

вале концентраций SiO_2 от 0 до 25 мас.%. При 50 мас.% SiO_2 расплав теряет способность инициировать нуклеацию алмаза, но рост алмаза продолжается вплоть до 75 мас.% SiO_2 совместно с кристаллизацией метастабильного графита. Подобная закономерность установлена и при увеличении концентрации форстерита в системе $\text{K}_2\text{CO}_3\text{—Mg}_2\text{SiO}_4\text{—C}$. Максимальное значение степени трансформации графита в алмаз (α) установлено при 10 мас.% Mg_2SiO_4 , а нуклеация алмаза реализована при концентрациях силиката до 50 мас.% (рис. 1). Дальнейшее повышение содержания форстерита в системе приводит к прекращению нуклеации алмаза и активной кристаллизации метастабильного графита. При этом незначительный рост алмаза на затравках продолжается вплоть до 90 мас.% Mg_2SiO_4 . Повышение концентрации форстерита в системе с 10 до 40 мас.% обеспечивает его совместную кристаллизацию с алмазом, а при более высоких концентрациях Mg_2SiO_4 дополнительно образуется периклаз. Установленные явления нельзя объяснить только снижением растворимости углерода в карбонат-силикатных средах с увеличением содержания силикатов. Вероятно, гораздо более значимыми являются изменения структуры расплавов и, прежде всего, степени ее полимеризованности, что, в свою очередь, приводит к изменению свойств этих расплавов (прежде всего вязкости) и, вероятно, изменяет структуру углеродсодержащих кластеров, обеспечивающих образование алмаза или графита.

Таким образом, увеличение содержания силикатов в модельных щелочных карбонат-силикатных средах вначале приводит к увеличению интенсивности процессов алмазообразования, а затем к ее уменьшению вплоть до кристаллизации метастабильного графита. Сухие щелочные силикатные расплавы не обеспечивают процессов нуклеации и роста алмаза при 7 ГПа и 1750 °С.

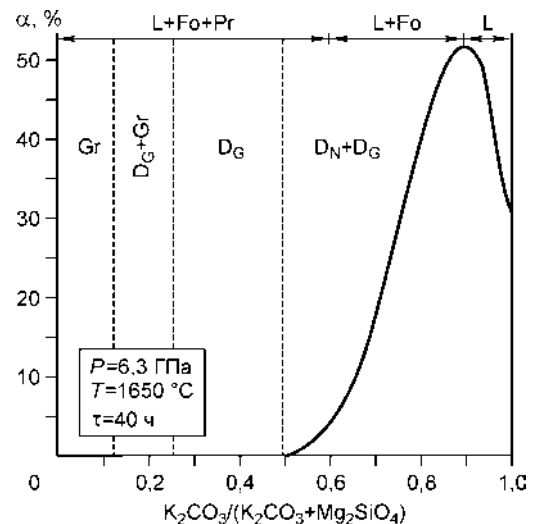
Система С – О – Н. Летучие компоненты часто фиксируются во включениях в алмазах. Спектроскопия и микронзондовый анализ кубических алмазов кимберлитовой тр. Жваненг позволяют сделать вывод о том, что содержащиеся в них включения состоят из окисленных газовых компонентов (CO_2 , H_2O), а также переменных количеств кремнекислоты, щелочных и щелочноземельных карбонатов [48, 49]. В облакоподобных зонах алмазов из кимберлитовой тр. Коффифонтейн изучены микровключения расплавов, состоящих из воды, хлоридов калия и натрия, щелочноземельных карбонатов и кремнекислоты [50]. В алмазах из россыпей северо-востока Сибирской платформы присутствуют как богатые CO_2 , так и преимущественно углеводородные включения [51, 52]. В метаморфогенных алмазах и гранатах (содержащих алмазы) также обнаружены включения флюида, обогащенного карбонатом, водой, SiO_2 и щелочами [53, 54]. Включения ультракалиевого С – О – Н флюида размером менее 1 мкм зафиксированы в алмазах Кокчетавского метаморфического комплекса [29].

В большей части существующих моделей генезиса алмаза флюиду отводится важная роль. По мнению С. Хаггерти [31], нуклеация алмаза происходила в результате реакций окисления метана или восстановления CO_2 на границе между контрастными по температуре и потенциалу кислорода литосферой и астеносферой. Образование метаморфических алмазов кокчетавского комплекса связывается с флюидной фазой [55], которая могла достигать пересыщения углеродом вследствие окисления метана. Согласно представлениям О. Навона [10], находки водо- и карбонатсодержащих включений в перидотитовых и эклогитовых алмазах, состав минеральных включений и особенности распределения в них редких элементов свидетельствуют о важной роли водно-карбонатитового флюида в процессах кристаллизации алмаза в мантии.

Главным фактором, контролирующим компонентный состав флюида, является фугитивность кислорода. Петрологические и геохимические данные предполагают вариации кислородного потенциала в верхней мантии от FMQ-1 до FMQ-3, в некоторых случаях до FMQ-4 логарифмических единиц [56, 57]. При таких значениях фугитивности кислорода основными компонентами флюида являются H_2O и CO_2 . В целом окисленное состояние мантийного флюида подтверждается большим массивом данных по составам включений в глубинных минералах [58, 59] и алмазах [48, 49, 51, 52, 60]. В областях с низким потенциалом кислорода (до FMQ-4) во флюидной

Рис. 1. Зависимость степени трансформации графита в алмаз (α) от концентрации K_2CO_3 в системе $\text{K}_2\text{CO}_3\text{—Mg}_2\text{SiO}_4\text{—C}$.

$\alpha = (M_D/M_{Gr}) \cdot 100$, M_D — масса полученного алмаза, M_{Gr} — масса исходного графита. Вертикальные пунктирные линии разделяют области кристаллизации фаз углерода, где Gr — графит, D_G — рост алмаза на затравках, D_N — спонтанная нуклеация алмаза. В верхней части рисунка схематично показаны особенности фазообразования, где L — карбонат-силикатный расплав, Fo — форстерит, Pr — периклаз.



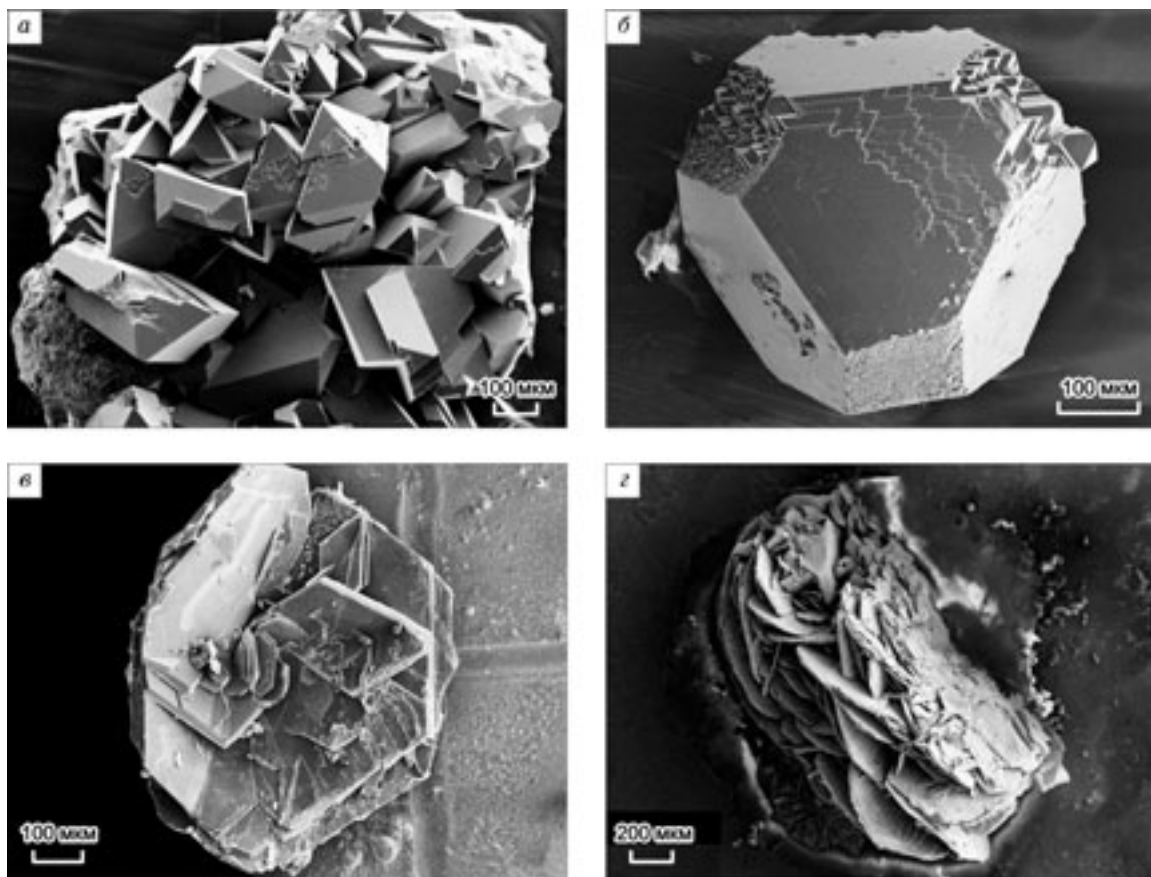


Рис. 2. Алмаз и графит, полученные в С – О – Н флюиде.

a — спонтанные кристаллы алмаза (система $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{C}$; 7,5 ГПа и 1600 °С); *b* — затравочный кристалл с ростовыми слоями на гранях $\{111\}$ и элементами регенерации на гранях $\{100\}$ (система $\text{H}_2\text{O} - \text{C}$; 7,5 ГПа и 1600 °С); *в, г* — метастабильный графит (система $\text{H}_2\text{O} - \text{C}$; 5,7 ГПа и 1300 °С).

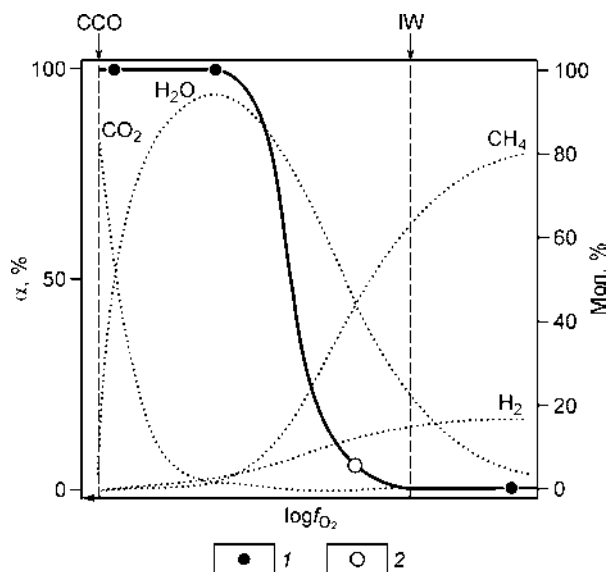
фазе будут преобладать H_2O и CH_4 [57]. Область существования флюида в мантии ограничена. При низких температурах она лимитирована полями устойчивости водосодержащих фаз и карбонатов, а при высоких — началом плавления мантийных пород [61, 62]. Верхний температурный предел существования субсолидусного флюида в системе форстерит— H_2O на глубинах алмазообразования может приближаться к 1400 °С [63], а с увеличением доли метана во флюиде даже достигать 1600 °С [64].

Лишь в 1992 г. появилось первое сообщение об успешной реализации процесса роста алмаза на затравочные кристаллы в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{C}$ при 7,7 ГПа и 2000—2200 °С [65]. В последние 5 лет проведено планомерное изучение особенностей спонтанной кристаллизации и роста алмаза на затравочные кристаллы в С – О – Н флюиде [66—72]. При этом наши работы были сконцентрированы в основном на исследовании закономерностей процессов кристаллизации алмаза при реальных *P-T* параметрах мантийного алмазообразования.

Эксперименты в С – О – Н системе проведены при давлениях 5,7 и 7,5 ГПа в интервале температур 1200—1700 °С. Исходный состав системы задавали, помещая в ампулы из платины или золота графит и флюидгенерирующие вещества — воду, щавелевую кислоту, оксалат серебра или антрацен. Согласно полученным данным, началу кристаллизации алмаза в С – О – Н системе предшествует длительный индукционный период, в течение которого не происходит процессов зародышеобразования. Время, необходимое для появления первых спонтанных кристаллов алмаза размером более 1 мкм, возрастает почти экспоненциально по мере снижения температуры. При 5,7 ГПа и 1200 °С единичные спонтанные кристаллы алмаза наблюдаются лишь в экспериментах длительностью более 130 ч [68, 69]. К подобному заключению пришли М. Акаиси с соавторами [67] и Ш. Ямаока с соавторами [71], которые в экспериментах при 7,7 ГПа также зафиксировали рост длительности индукционного периода по мере снижения температуры от 1900 до 1400 °С. Влияние давления на длительность индукционного периода неоднозначно и требует дополнительного изучения. Степень трансформации графита в алмаз резко возрастает с ростом продолжительности экспериментов.

Рис. 3. Зависимость степени трансформации графита в алмаз (α) от состава равновесного флюида и фугитивности кислорода в системе С – О – Н.

CCO и IW — кислородные буферы. 1 — $P = 7,5$ ГПа, $T = 1600$ °С, $\tau = 40$ ч (наши данные); 2 — $P = 7,7$ ГПа, $T = 1500$ °С, $\tau = 48$ ч [66].



Влияние состава флюида на алмазобразующие процессы было изучено с привлечением результатов термодинамических расчетов и данных хроматографического анализа. Предварительно были определены тренды изменения состава флюидной фазы в длительных экспериментах [73]. В целом установлена существенно более высокая интенсивность спонтанной нуклеации, повышенная скорость роста алмаза на затравочные кристаллы и степень трансформации графита в алмаз в окисленных флюидах (CO_2 ; $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$; H_2O) по сравнению с восстановленными ($\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_4$; $\text{CH}_4 - \text{H}_2$) (рис. 2, 3). При этом устойчивой формой роста алмаза в широком интервале P - T параметров и составов С – О – Н флюида является октаэдр. Регенерация граней {100} кубооктаэдрических затравочных кристаллов происходит с образованием октаэдрических вершинников на гранях куба. Анализ этих данных и результатов экспериментов позволил установить, что в диапазоне давлений 5,7—7,7 ГПа и температур 1200—1600 °С алмазгенерирующая способность С – О – Н флюида изменяется в зависимости от его компонентного состава следующим образом: $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{C} > \text{CH}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{C} \gg \text{CH}_4 - \text{H}_2 - \text{C}$.

Таким образом, наиболее благоприятной средой для кристаллизации алмаза в области „умеренных“ температур является водно-углекислый флюид. Увеличение концентрации метана и водорода во флюиде подавляет спонтанную нуклеацию и снижает скорости роста алмаза. Повышение температуры приводит к увеличению интенсивности процессов алмазобразования.

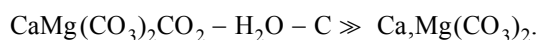
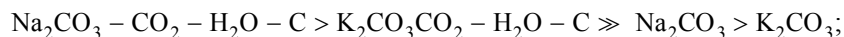
Система карбонат – $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{C}$. В течение последнего десятилетия в алмазах обнаружены включения карбонатов [25, 32, 49, 50, 60, 74]. Наличие таких включений и явные следы метасоматического воздействия на включения силикатов позволили сформулировать предположение о кристаллизации алмаза из карбонатсодержащих флюидов-расплавов [10, 35, 75, 76]. Выявлена корреляция между концентрацией калия в кимберлитах Якутии и их алмазонасностью [77]. Недавно получены данные о сходстве состава ультращелочных алмазобразующих сред метаморфогенных алмазов кокчетавского комплекса и части мантийных алмазов [29]. Кроме того, установлена важная роль К-Na хлоридов и К-Na-Са карбонатов в формировании кимберлитовых расплавов [78].

Впервые исследование процессов кристаллизации алмаза в карбонатных системах с флюидными компонентами выполнено в работах [79—81]. Эксперименты в системах $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{C}$ и $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{C}$ проведены при 5,7 ГПа и 1150—1420 °С. В качестве флюидгенерирующих веществ использовали щавелевую кислоту, воду и оксалат серебра. На основании данных [82] можно сделать заключение, что в условиях наших экспериментов среда алмазобразования представляла собой надкритический флюид. Спонтанной нуклеации алмаза в этой системе предшествует длительный индукционный период, резко увеличивающийся при снижении температуры. Соотношение $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ значимо не влияет на длительность индукционного периода и интенсивность алмазобразующих процессов. Независимо от P - T параметров в изученном диапазоне условий алмаз кристаллизуется в форме октаэдров. Сопоставление с нашими данными для „сухих“ систем [80] показывает, что каталитическая способность изученных щелочных флюидов выше, чем расплавов щелочных карбонатов. Однако даже в наиболее активных алмазобразующих средах при $P = 5,7$ ГПа и $T < 1200$ °С длительность индукционного периода достигает 100 ч, а скорость роста алмаза не превышает 0,01—0,1 мкм/ч.

Возможность кристаллизации алмаза в мантийных доломитовых расплавах при 5,7—7,0 ГПа и 1300—1700 °С исследована с использованием модельной системы доломит – флюид – углерод [81]. Летучие вводили в систему с помощью добавок щавелевой кислоты, воды, оксалатов серебра и натрия. Экспериментально установлено, что появление расплава и спонтанное зародышеобразование алмаза при температурах, характерных для верхнемантийного алмазобразования, возможно лишь при введении в систему доломит—С водно-углекислого флюида. Особая роль флюидных компонентов в этом процессе, вероятно, связана со снижением температуры плавления системы и увеличением растворимости углерода.

В целом для систем карбонат – $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{C}$ можно сделать вывод, что карбонатные кристаллизационные среды, содержащие воду и двуокись углерода, более активны в отношении нуклеации и роста

алмаза, чем „сухие“ карбонатные расплавы. Интенсивность процессов алмазообразования в зависимости от состава систем изменяется следующим образом:



Система силикат (оксид) – H₂O – CO₂ – C. Включения силикатов весьма распространены в природных алмазах [1, 2, 9, 25]. По мнению И.Д. Рябчикова с соавторами [83], охлаждение мантийных силикатных расплавов, содержащих воду, элементарный углерод и заметные количества ионов (CO₃)²⁻ может приводить к осаждению углерода в виде графита или алмаза. Однако при их подъеме к земной поверхности летучесть кислорода возрастает, что приводит к кристаллизации карбонатов или появлению флюидов, обогащенных карбонатными компонентами. Дж. Харрис [9] предполагает, что алмазы перидотитового парагенезиса кристаллизовались из расплава, который является продуктом частичного плавления обычного гранатового перидотита в присутствии 0,5 мас.% CO₂. Согласно точке зрения С. Хаггерти [84], кристаллизация перидотитовых алмазов происходила при плавлении окисленной субконтинентальной литосферы под воздействием восстановленных газов. Алмазы эклогитового парагенезиса кристаллизовались из расплава, внедренного в основание кратонов.

До сих пор кристаллизация алмаза в системе силикат – H₂O – C практически не исследовалась. В связи с этим мы изучили процессы образования алмаза в силикатсодержащих водных флюидах и водосодержащих силикатных расплавах. Для моделирования состава силикатных кристаллизационных сред использовали системы: SiO₂ – H₂O – C и Mg₂SiO₄ – H₂O – C. Эксперименты выполнены при 7,5 ГПа, 1600 °С и концентрации H₂O от 74 до 4 мас.% [85].

Экспериментально установлена возможность гомогенной и гетерогенной нуклеации и роста алмаза при различных концентрациях H₂O как в преимущественно водных флюидах, так и водосодержащих силикатных расплавах. Интенсивность кристаллизации алмаза в изученных системах в значительной мере определяется длительностью индукционного периода, предшествующего началу нуклеации алмаза. Растворение <15 мас.% SiO₂ или Mg₂SiO₄ в водном флюиде значительно не изменяет продолжительность индукционного периода, при этом степень трансформации графита в алмаз (α) в силикатсодержащих флюидах близка к 100 % (рис. 4, 5). Длительность индукционного периода существенно увеличивается лишь при снижении концентрации воды ниже 50 мас.% и становится близка к 40 ч при содержании H₂O 4–6 мас.%. При этом резко снижается количество закалочного углерода в образцах, что свидетельствует о снижении растворимости углерода во флюидах-расплавах. Повышение вязкости и снижение растворимости приводят к значительному ухудшению массопереноса углерода. В образцах с низким содержанием воды появляется четкая пространственная локализация процессов алмазообразования.

Для выяснения влияния щелочей на процессы кристаллизации алмаза в существенно силикатных расплавах были проведены эксперименты при 5,7 и 7,0 ГПа в интервале 1420–1750 °С с использованием

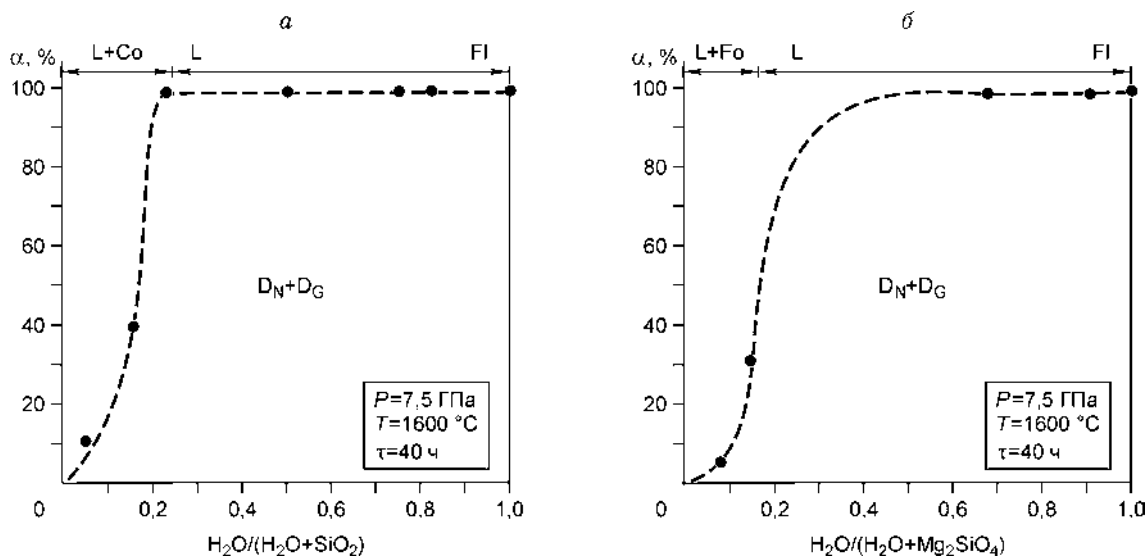


Рис. 4. Зависимость степени трансформации графита в алмаз от содержания H₂O в системах H₂O – SiO₂ – C (а) и H₂O – Mg₂SiO₄ – C (б).

В верхней части схематично показаны особенности фазообразования, где Fl — силикатсодержащий флюид, L — водосодержащий расплав, Fo — ликвидусный форстерит, Co — ликвидусный козсит. D_N и D_G — соответственно нуклеация и рост алмаза.

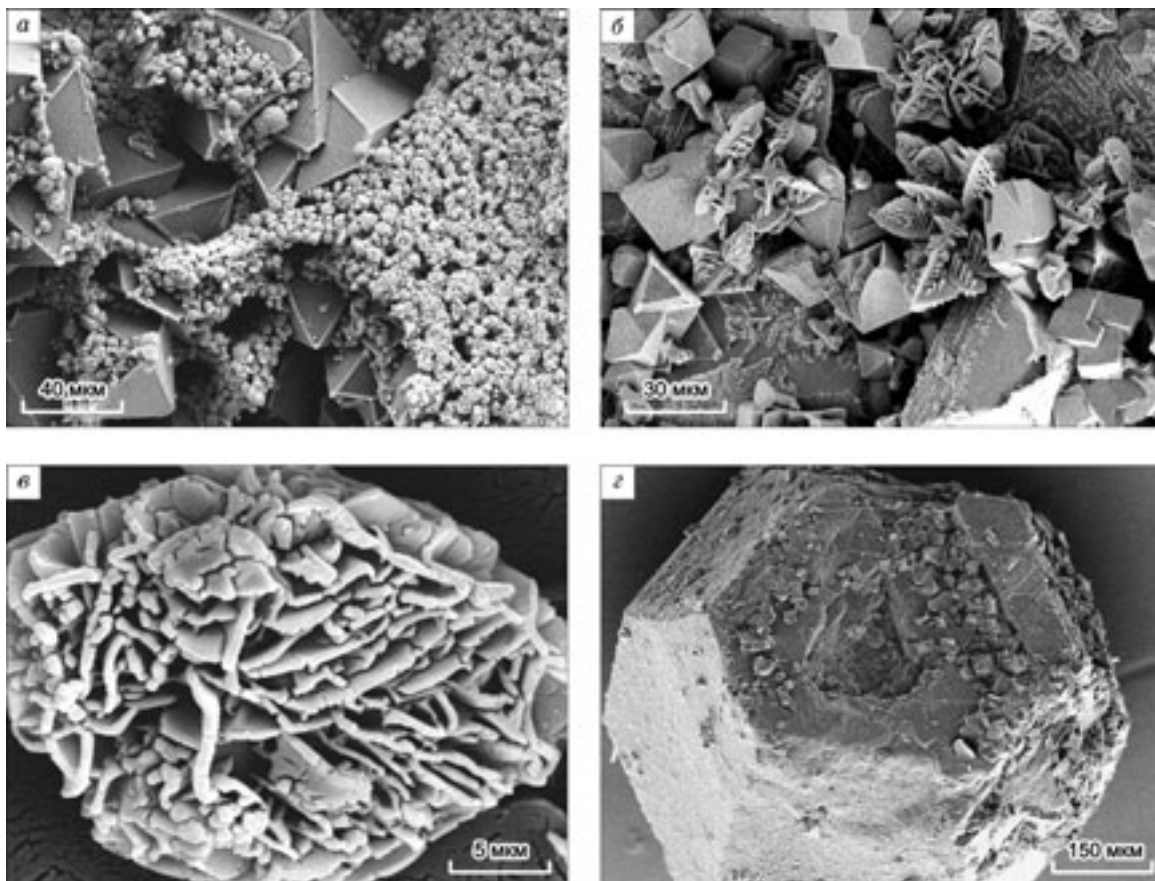


Рис. 5. Алмаз и закалочные фазы, полученные в системе силикат (оксид) – H_2O – CO_2 – C при 7,5 ГПа и 1600 °С.

a — спонтанные кристаллы алмаза и закалочный агрегат микросфер SiO_2 (система SiO_2 – H_2O – C); *b* — спонтанные кристаллы алмаза, магнезит и дендриты коэсита (система Mg_2SiO_4 – H_2O – C); *в* — закалочный углерод (система SiO_2 – H_2O – C); *г* — ростовой микрорельеф и спонтанные кристаллы алмаза на гранях кубооктаэдрического затравочного кристалла (система SiO_2 – H_2O – C).

флюидонасыщенных расплавов диопсида, жадеита и добавок оксалата натрия ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Установлено, что при 7 ГПа и 1750 °С щелочной флюидонасыщенный расплав жадеита является более активной средой алмазообразования, чем флюидонасыщенный расплав диопсида. Однако снижение P - T параметров до 5,7 ГПа и 1420 °С приводит к прекращению нуклеации алмаза во флюидонасыщенном расплаве жадеита в экспериментах длительностью 40 ч. При этих параметрах нуклеация алмаза реализуется в силикатных системах только с добавкой оксалата натрия.

Полученные данные позволяют заключить, что в системе силикат – H_2O – CO_2 – C наиболее благоприятные условия для кристаллизации алмаза возникают во флюидной фазе, содержащей в растворенном виде незначительное количество силикатов. С увеличением концентрации силикатов в системе степень трансформации графита в алмаз резко снижается. В экспериментах щелочные флюидсодержащие силикатные расплавы не обеспечивают нуклеации алмаза при P - T параметрах, характерных для большей части природных алмазов. В этих условиях нуклеация алмаза реализуется во флюидсодержащих щелочных карбонатно-силикатных расплавах.

Нуклеация и рост алмаза при карбонатно-силикатном взаимодействии. Проблема источника углерода традиционно занимает значительное место в существующих моделях мантийного алмазообразования. Комплекс имеющихся экспериментальных данных по карбонат-силикатным реакциям [86—89] и состав минеральных и флюидных включений в алмазах [1, 9, 10] дают основания для предположения о тесной связи процессов алмазообразования с окислительно-восстановительными реакциями между карбонатами, силикатами и флюидом.

Первые работы, посвященные экспериментальным исследованиям нуклеации и роста алмаза за счет углерода карбонатов, появились лишь после 2001 г. [90—92]. М. Арима с соавторами [92] получили алмаз при 7,7 ГПа и 1500—1800 °С за счет взаимодействия доломита с металлическим кремнием или карбидом

кремния. Алмазообразующая реакция карбоната железа с металлическим кремнием изучена при 10—25 ГПа и 1700—1800 °С в работе [93]. Нами исследованы условия образования элементарного углерода в результате реакций $\text{MgCO}_3 + \text{SiO}_2$, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{SiO}_2$, а также $\text{MgCO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ [90, 91]. При этом были изучены условия кристаллизации алмаза в характерных для мантии парагенезисах, определен флюидный режим процессов и оценены возможные агрегатные состояния кристаллизационных сред.

Эксперименты проводили при давлении 5,2—7,0 ГПа в интервале температур 1200—1800 °С [90, 91]. Окислительно-восстановительные реакции контролировали, обеспечивая диффузию водорода из внешнего источника ($\text{TiH}_{1,9}$) в платиновую ампулу.

Среди исследованных систем наименее активным в отношении декарбонатизации является взаимодействие MgCO_3 и SiO_2 , тогда как наиболее высокая степень декарбонатизации характерна для взаимодействия MgCO_3 , SiO_2 и Al_2O_3 , что согласуется с результатами предшествующих исследований [86, 88, 89, 94, 95]. При давлении 6 ГПа и температуре ниже 1500 °С появление свободного углерода инициировалось поступлением водорода из внешнего источника. Окислительно-восстановительное взаимодействие, в ходе которого выделялся свободный углерод, сопровождалось образованием воды. При более высокой температуре ($T \geq 1500$ °С при 6 ГПа, а также $T > 1600$ °С при 7 ГПа) появление свободного углерода в образцах, по-видимому, началось благодаря реакциям декарбонатизации с образованием CO_2 и последующим его восстановлением водородом. В этом случае промежуточным транспортером углерода выступал CO_2 . В высокотемпературной области процессы алмазообразования осуществлялись значительно активнее. Причем, согласно данным хроматографии образцов после экспериментов, образование алмаза не зависело от соотношения $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ во флюиде, а кинетика карбонат-силикатных реакций слабо изменялась в присутствии незначительного количества (≤ 4 мас.%) воды. В экспериментах без внешнего источника водорода или при низких P - T параметрах, при которых окислительно-восстановительные реакции не осуществлялись, кристаллизации алмаза не наблюдалось.

В результате проведенных исследований за счет углерода карбонатов алмаз получен в ассоциациях энстатит + коэсит + магнезит, форстерит + энстатит + магнезит, а также коэсит + диопсид + доломит и магнезит + коэсит + пироп, соответствующих некоторым природным парагенезисам. При этом установлено, что в зависимости от условий экспериментов нуклеация и рост алмаза осуществлялись либо в межзерновом субсолидусном флюиде, либо непосредственно во флюидсодержащем карбонат-силикатном расплаве. Посредством изотопного анализа исходных веществ и продуктов было установлено, что углерод исходного магнезита имеет $\delta^{13}\text{C} = -0,2$, а углерод новообразованного алмаза, возникшего благодаря реакции магнезита с коэситом и энстатитом, $\delta^{13}\text{C} = -1,27$ [90]. Разница, составляющая $\Delta\delta^{13}\text{C} = 1,07$, может быть связана с фракционированием изотопов углерода в ходе последовательных процессов декарбонатизации и алмазообразования.

Таким образом, карбонатно-силикатно-флюидные системы способны быть источником углерода и средой кристаллизации алмаза. Основными параметрами, контролирующими процесс алмазообразования при карбонат-силикатном взаимодействии, являются температура, давление и фугитивность кислорода (водорода). При этом нуклеация и рост алмаза могут осуществляться как в субсолидусном флюиде, так и непосредственно в карбонатно-силикатном расплаве.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МЕТАСТАБИЛЬНОГО ГРАФИТА В МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

Анализ комплекса полученных нами данных [68, 69, 72, 79—81, 90, 91] показывает, что в экспериментах соизмеримой длительности с увеличением температуры от 1200 до 1800 °С реализуются следующие процессы кристаллизации полиморфов углерода: нуклеация и рост метастабильного графита → нуклеация и рост метастабильного графита + рост алмаза → нуклеация и рост алмаза. Возможность реализации этапа одновременной кристаллизации метастабильного графита и алмаза доказывается находками на затравочных кристаллах алмаза индукционных поверхностей совместного роста этих фаз [69]. Смена процессов кристаллизации графита на процессы алмазообразования также наблюдается с увеличением длительности экспериментов при 7,7 ГПа и 1500 °С [71]. Процессы совместной кристаллизации метастабильного графита и алмаза зафиксированы в относительно низкотемпературной области (рис. 6), но в широком диапазоне составов, от простейшей $\text{C} - \text{O} - \text{H}$ системы до системы силикат – карбонат – флюид. При этом потенциал кислорода не оказывает заметного влияния на интенсивность графитообразования.

Графит достаточно часто встречается в качестве включений в природных алмазах и алмазосодержащих ксенолитах [1, 9]. До сих пор параметры кристаллизации алмаза в таких ассоциациях и сингенетичность включений графита в алмазе были предметом оживленных дискуссий. Полученные экспериментальные данные и их анализ показывают, что присутствие графита в мантийных образцах не может служить однозначным критерием того, что они сформировались при P - T параметрах вне поля термодинамической стабильности алмаза. Как доказано проведенными исследованиями, метастабильный

Рис. 6. *P-T*-параметры совместной кристаллизации алмаза и метастабильного графита (заштрихованная область, черные символы) и только алмаза (светлые символы) в поле термодинамической стабильности алмаза во флюидных и флюидсодержащих системах.

1 — [15]; 2 — [79, 80]; 3 — [67]; 4 — [66]; 5 — [96]; 6 — [90]; 7 — [69]; 8 — [85].

графит совместно с алмазом или без него может кристаллизоваться во флюидсодержащих системах в поле термодинамической стабильности алмаза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

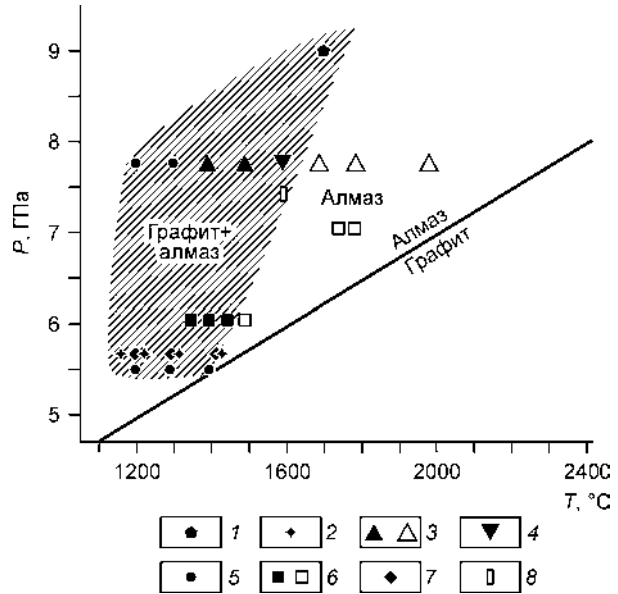
Таким образом, экспериментально доказана возможность кристаллизации алмаза в целом ряде модельных минералообразующих сред. Исходя из комплекса петрологической и геохимической информации, а также анализа существующих экспериментальных данных, можно заключить, что наиболее вероятными компонентами (составляющими) природных алмазообразующих сред, ответственных за нуклеацию и рост алмаза, являются вода, двуокись углерода, карбонаты и щелочи. Среди исследованных модельных систем наиболее благоприятные условия для алмазообразования возникают в умеренно окисленной щелочной флюидной фазе и H_2O - и CO_2 -содержащих щелочных карбонатных, карбонатно-силикатных и силикатных расплавах. При этом насыщение углеродом карбонат- и CO_2 -содержащих мантийных кристаллизационных сред может осуществляться в результате окислительно-восстановительных реакций с восстановленными флюидами.

Авторы выражают искреннюю признательность Ю.М. Борздову и А.Ф. Хохрякову за помощь в работе, критические замечания и плодотворные дискуссии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 03-05-65073, 04-05-64236).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Соболев Н.В.** Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск, Наука, 1974, 264 с.
2. **Meyer H.O.A.** Inclusions in diamond / P.H. Nixon (ed.) // *Mantle xenoliths*. Chichester, Wiley, 1987, p. 501—523.
3. **Соболев Н.В.** Парагенезисы алмазов и проблема минералообразования в глубинных условиях // *Зап. ВМО*, 1983, т. 112, с. 389—397.
4. **Соболев В.С., Соболев Н.В.** Новые свидетельства погружения эколгитизированных пород земной коры на большие глубины // *Докл. АН СССР*, 1980, т. 250, с. 683—685.
5. **Соболев Н.В., Ефимова Э.С., Лаврентьев Ю.Г., Соболев В.С.** Преобладающая известково-силикатная ассоциация кристаллических включений в алмазах из россыпей Юго-Восточной Австралии // *Докл. АН СССР*, 1984, т. 274, № 1, с. 172—178.
6. **Sobolev N.V., Yefimova E.S., Channer D.M.DeR et al.** Unusual upper mantle beneath Guianamo, Guyana shield, Venezuela: evidence from diamond inclusions // *Geology*, 1998, v. 26, № 11, p. 971—974.
7. **Лейпунский О.И.** Об искусственных алмазах // *Успехи химии*, 1939, т. 8, вып. 10, с. 1519—1528.
8. **Соболев В.С.** Условия образования месторождений алмазов // *Геология и геофизика*, 1960, № 1, с. 3—20.
9. **Harris J.W.** Diamond geology // *The properties of natural and synthetic diamond* / J.E. Field. (ed.). London, Academic Press, 1992, p. 345—393.
10. **Navon O.** Diamond formation in the Earth's mantle // *Proceedings of the 7th International Kimberlite Conference* / Eds. J.J. Gurney, J.L. Gurney, M.D. Pascoe, S.H. Richardson. Cape Town, Red Roof Design, v. 2, 1999, p. 584—604.
11. **Sobolev N.V., Fursenko B.A., Goryainov S.V. et al.** Fossilized high-pressure from the Earth's deep interior: The coesite-in-diamond barometer // *Proc. Nation. Acad. Sci. USA*, 2000, v. 97, p. 11875—11879.
12. **Wentorf R.H.** Diamond formation at high pressures // *Advance in High-Pressure Research*, 1974, № 4, p. 249—281.



13. **Akaishi M., Kanda H., Yamaoka S.** Synthesis of diamond from graphite-carbonate systems under very high temperature and pressure // *J. Cryst. Growth*, 1990, v. 104, p. 578—581.
14. **Taniguchi T., Dobson D., Jones A.P. et al.** Synthesis of cubic diamond in the graphite-magnesium carbonate and graphite— $K_2Mg(CO_3)_2$ systems at high pressure of 9—10 GPa region // *J. Mater. Res.*, 1996, v. 11, p. 2622—2632.
15. **Литвин Ю.А., Чудиновских Л.Т., Жариков В.А.** Кристаллизация алмаза и графита в мантийных щелочно-карбонатных расплавах в эксперименте при 7—11 ГПа // *Докл. РАН*, 1997, т. 355, № 5, с. 669—672.
16. **Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Борздов Ю.М., Соболев Н.В.** Экспериментальное исследование процессов кристаллизации алмаза в системах карбонат – углерод в связи с проблемой генезиса алмаза в магматических и метаморфических породах // *Геология и геофизика*, 1998, т. 39, № 12, с. 1780—1792.
17. **Sato K., Akaishi M., Yamaoka S.** Spontaneous nucleation of diamond in the system $MgCO_3$ – $CaCO_3$ – C at 7,7 GPa // *Diamond Relat. Mater.*, 1999, v. 8, p. 1900—1905.
18. **Burns R.C., Davies G.J.** Growth of synthetic diamond // *The properties of natural and synthetic diamond* / J.E. Field (ed.). London, Academic Press, 1992, p. 395—422.
19. **Sharp W.E.** Pyrrhotite, a common inclusion in South African diamonds // *Nature*, 1966, v. 211, p. 402—403.
20. **Ефимова Э.С., Соболев Н.В., Поспелова Л.Н.** Включения сульфидов в алмазах и особенности их парагенезиса // *Зап. ВМО*, 1983, ч. 112, вып. 3, с. 300—310.
21. **Harris J.W., Gurney J.J.** Inclusions in diamond / J.E. Field (ed.) // *Properties of diamond*. London, Academic Press, 1979, p. 556—591.
22. **Буланова Г.П., Специус З.В., Лескова Н.В.** Сульфиды в алмазах и ксенолитах из кимберлитовых трубок Якутии. Новосибирск, Наука, 1990, 120 с.
23. **Буланова Г.П., Барашков Ю.П., Тальникова С.Б., Смелова Г.Б.** Природный алмаз — генетические аспекты. Новосибирск, Наука, 1993, 167 с.
24. **Bulanova G.P., Griffin W.L., Ryan C.G. et al.** Trace elements in sulfide inclusions from Yakutian diamonds // *Contr. Miner. Petrol.*, 1996, v. 124, p. 111—125.
25. **Sobolev N.V., Kaminsky F.V., Griffin W.L. et al.** Mineral inclusions in diamonds from the Sputnik kimberlite pipe, Yakutia // *Lithos*, 1997, v. 39, p. 135—157.
26. **Deines P., Harris J.W.** Sulfide inclusion chemistry and carbon isotopes of African diamonds // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, v. 59, p. 3173—3188.
27. **Richardson S.H., Shirey S.B., Harris J.W.** Episodic diamond genesis at Jwaneng, Botswana, and implication for Kaapvaal craton evolution // *Lithos*, 2004, v. 77, p. 143—154.
28. **Hwang S.-L., Shen P., Chu H.-T., Yui T.-F.** Genesis of microdiamonds from melt and associated multiphase inclusions in garnet of ultrahigh-pressure gneiss from Erzgebirge, Germany // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2001, v. 188, p. 9—15.
29. **Hwang S.-L., Shen P., Chu H.-T. et al.** Crust-derived potassic fluid in metamorphic microdiamond // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2005, v. 231, p. 295—306.
30. **Marx P.C.** Pyrrhotite and the origin of terrestrial diamonds // *Miner. Mag.*, 1972, v. 38, p. 636—638.
31. **Haggerty S.E.** Diamond genesis in a multiply constrained model // *Nature*, 1986, v. 320, p. 34—38.
32. **Bulanova G.P.** Formation of diamond // *J. Geochem. Explor.*, 1995, v. 53, p. 1—23.
33. **Spetsius Z.V.** Two generations of diamonds in eclogite xenoliths from Yakutia / J.J. Gurney, M.D. Gurney, M.D. Pascoe, S.H. Richardson (eds.) // *Proceedings of the 7th International Kimberlite Conference* / Eds. J.J. Gurney, J.L. Gurney, M.D. Pascoe, S.H. Richardson. Cape Town, Red Roof Design, v. 2, 1998, p. 823—828.
34. **Titkov S.V., Bershov L.V., Scandale E. et al.** Nickel structural impurities in natural diamonds // *Ibid.*, p. 867—871.
35. **Taylor L., Anand M.** Diamonds: time capsules from the Siberian mantle // *Chemie der Erde*, 2004, v. 64, p. 1—74.
36. **Чепуров А.И.** О роли сульфидного расплава в процессе природного алмазообразования // *Геология и геофизика*, 1988, № 8, с. 119—124.
37. **Леонтьевский К.В., Киркинский В.А., Федорова Ж.Н.** Фазовые взаимоотношения сульфидных минералов железа и никеля при 6 ГПа и 900 °С // *Геология и геофизика*, 1992, № 11, с. 88—95.
38. **Литвин Ю.А., Бутвина В.Г., Бобров А.В., Жариков В.А.** Первый синтез алмаза в сульфидно-карбонатной системе: роль сульфидов в генезисе алмаза // *Докл. РАН*, 2002, т. 382, с. 40—44.
39. **Пальянов Ю.Н., Борздов Ю.М., Овчинников И.Ю., Соболев Н.В.** Экспериментальное исследование взаимодействия расплава пентландита с углеродом при мантийных *PT*-параметрах: условия кристаллизации алмаза и графита // *Докл. РАН*, 2003, т. 392, № 3, с. 388—391.

40. **Sato K., Katsura T.** Experimental investigation on dolomite dissociation into aragonite + magnesite up to 8,5 GPa // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2001, v. 184, p. 529—534.
41. **Pal'yanov Yu., Borzdov Yu., Kupriyanov I. et al.** High pressure synthesis and characterization of diamond from a sulfur—carbon system // *Diamond Relat. Mater.*, 2001, v. 10, № 12, p. 2145—2152.
42. **Борздов Ю.М., Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н. и др.** Исследование кристаллизации алмаза в щелочных силикатных, карбонатных и карбонат-силикатных расплавах // *Докл. РАН*, 1999, т. 366, № 4, с. 530—533.
43. **Pal'yanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M. et al.** The diamond growth from Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 and Cs_2CO_3 solvent-catalysts at $P = 7$ GPa and $T = 1700$ — 1750 °C // *Diamond Relat. Mater.*, 1999, v. 8, p. 1118—1124.
44. **Arima M., Nakayama K., Akaishi M. et al.** Crystallization of diamond from a silicate melt of kimberlite composition in high-pressure and high-temperature experiment // *Geology*, 1993, v. 21, p. 968—970.
45. **Литвин Ю.А., Жариков В.А.** Экспериментальное моделирование генезиса алмаза: кристаллизация алмаза в многокомпонентных карбонат-силикатных расплавах при 5—7 ГПа и 1200—1570 °C // *Докл. РАН*, 2000, т. 372, № 6, с. 808—811.
46. **Пальянов Ю.Н., Шацкий В.С., Сокол А.Г. и др.** Экспериментальное моделирование кристаллизации метаморфогенных алмазов // *Докл. РАН*, 2001, т. 380, № 5, с. 671—675.
47. **Шацкий А.Ф., Борздов Ю.М., Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н.** Особенности фазообразования и кристаллизации алмаза в ультракалийевых карбонат-силикатных системах с углеродом // *Геология и геофизика*, 2002, т. 43, № 10, с. 940—950.
48. **Navon O., Hutcheon I.D., Rossman G.R., Wasserburg G.J.** Mantle-derived fluids in diamond micro-inclusions // *Nature*, 1988, v. 335, p. 784—789.
49. **Schrauder M., Navon O.** Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, v. 58, № 2, p. 761—771.
50. **Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O.** Brine inclusions in diamonds: a new upper mantle fluid // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2001, v. 187, p. 323—332.
51. **Томиленко А.А., Чепуров А.И., Пальянов Ю.Н. и др.** Летучие компоненты в верхней мантии (по данным изучения флюидных включений) // *Геология и геофизика*, 1997, т. 38, № 1, с. 276—285.
52. **Томиленко А.А., Рагозин А.Л., Шацкий В.С., Шебанин А.П.** Вариации состава флюидной фазы в процессе кристаллизации природных алмазов // *Докл. РАН*, 2001, т. 378, № 6, с. 802—805.
53. **De Corte K., Cartigny P., Shatsky V.S. et al.** Evidence of fluid inclusions in metamorphic microdiamonds from the Kokchetav massif, northern Kazakhstan // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1998, v. 62, № 23/24, p. 3765—3773.
54. **Stockhert B., Duyster J., Trepmann C., Massonne H.J.** Microdiamond daughter crystals precipitated from supercritical CO₂ plus silicate fluids included in garnet, Erzgebirge, Germany // *Geology*, 2001, v. 29, p. 391—394.
55. **Sobolev N.V., Shatsky V.S.** Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks // *Nature*, 1990, v. 343, p. 742—746.
56. **Ballhaus C.** Redox states of lithospheric and asthenospheric upper mantle // *Contr. Miner. Petrol.*, 1993, v. 114, p. 331—348.
57. **Woodland A.B., Koch M.** Variation in oxygen fugacity with depth in the upper mantle beneath the Kaapvaal craton, Southern Africa // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2003, v. 214, p. 295—310.
58. **Scambelluri M., Philippot P.** Deep fluids in subduction zones // *Lithos*, 2001, v. 55, p. 213—227.
59. **Andersen T., Neumann E.-R.** Fluid inclusions in mantle xenoliths // *Ibid.*, p. 301—320.
60. **Zedgenizov D.A., Kagi H., Shatsky V.S., Sobolev N.V.** Carbonatitic melts in cuboid diamonds from Udachnaya kimberlite pipe (Yakutia): evidence from vibrational spectroscopy // *Miner. Magaz.*, 2004, v. 68, № 1, p. 61—73.
61. **Thompson A.B.** Water in the Earth's upper mantle // *Nature*, 1992, v. 358, p. 295—302.
62. **Литасов К.Д., Отани Э., Добрецов Н.Л.** Устойчивость водосодержащих фаз в мантии Земли // *Докл. РАН*, 2001, т. 378, № 2, с. 238—241.
63. **Luth R.W.** Melting in the $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ system at 3 to 12 GPa // *Geophys. Res. Lett.*, 1993, v. 20, № 3, p. 233—235.
64. **Taylor L.A., Green D.H.** The role of reduced C – O – H fluids in mantle partial melting, kimberlites and related rocks // *Geol. Soc. Aust. Spec. Pub. 14* (Blackwell), 1989, v. 1, p. 592—602.
65. **Yamaoka S., Akaishi M., Kanda H., Osawa T.** Crystal growth of diamond in the system of carbon and water under very high pressure and temperature // *J. Cryst. Growth*, 1992, v. 125, p. 375—377.

66. **Akaishi M., Kumar M.S.D., Kanda H., Yamaoka S.** Formation process of diamond from supercritical H₂O-CO₂ fluid under high pressure and high temperature conditions // *Diamond Relat. Mater.*, 2000, v. 9, p. 1945—1950.
67. **Akaishi M., Yamaoka S.** Crystallization of diamond from C–O–H fluids under high-pressure and high-temperature conditions // *J. Cryst. Growth*, 2000, v. 213, p. 999—1003.
68. **Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Хохряков А.Ф. и др.** Кристаллизация алмаза и графита в C–O–H флюиде при *P-T* параметрах природного алмазообразования // *Докл. РАН*, 2000, т. 375, № 3, с. 384—388.
69. **Sokol A.G., Pal'yanov Yu.N., Pal'yanova G.A. et al.** Diamond and graphite crystallization from C–O–H fluids // *Diamond Relat. Mater.*, 2001, v. 10, p. 2131—2136.
70. **Yamaoka S., Kumar M.S.D., Kanda H., Akaishi M.** Crystallization of diamond from CO₂ fluid at high pressure and high temperature // *J. Cryst. Growth*, 2002, v. 234, p. 5—8.
71. **Yamaoka S., Kumar M.S.D., Kanda H., Akaishi M.** Thermal decomposition of glucose and diamond formation under diamond-stable high pressure-high temperature conditions // *Diamond Relat. Mater.*, 2002, v. 11, p. 118—124.
72. **Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н.** Кристаллизация алмаза во флюидных и карбонатно-флюидных системах при мантийных *P-T* параметрах. Ч. 2. Особенности процессов алмазообразования (аналитический обзор экспериментальных данных) // *Геохимия*, 2004, № 11, с. 1157—1172.
73. **Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н., Пальянова Г.А., Томиленко А.А.** Кристаллизация алмаза во флюидных и карбонатно-флюидных системах при мантийных *P-T* параметрах. Ч. 1. Состав флюида // *Геохимия*, 2004, № 9, с. 1—10.
74. **Wang A., Pasteris J.D., Meyer H.O.A., Dele-Duboi M.L.** Magnesite-bearing inclusion assemblage in natural diamond // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1996, v. 141, p. 293—306.
75. **Wang W.Y., Gasparik T.** Metasomatic clinopyroxene inclusions in diamonds from the Liaoning province, China // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2001, v. 65, № 4, p. 611—620.
76. **Stachel T., Aulbach S., Brey G.P. et al.** The trace element composition of silicate inclusions in diamonds: a review // *Lithos*, 2004, v. 77, p. 1—19.
77. **Vasilenko V.B., Zinchuk N.N., Krasavchikov V.O. et al.** Diamond potential estimation based on kimberlite major element chemistry // *J. Geochem. Explor.*, 2002, v. 76, p. 93—112.
78. **Maas R., Kamenetsky M.B., Sobolev A.V. et al.** Sr, Nd, and Pb isotope evidence for a mantle origin of alkali chlorides and carbonates in the Udachnaya kimberlite, Siberia // *Geology*, 2005, v. 33, № 7, p. 549—552.
79. **Pal'yanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M. et al.** Diamond formation from mantle carbonate fluids // *Nature*, 1999, v. 400, p. 417—418.
80. **Pal'yanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F.** Alkaline carbonate-fluid melts as the medium for the formation of diamonds in the Earth's mantle: an experimental study // *Lithos*, 2002, v. 60, p. 145—159.
81. **Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Pal'yanov Yu.N. et al.** An experimental demonstration of diamond formation in the dolomite—carbon and dolomite—fluid—carbon systems // *Eur. J. Miner.*, 2001, v. 13, p. 893—900.
82. **Валяшко В.М., Урусова М.А.** Критические явления в водно-солевых системах // *Журн. физ. химии*, 2001, т. 75, № 7, с. 1269—1277.
83. **Рябчиков И.Д., Грин Д.К., Уолл В.Дж., Брей Г.П.** Состояние окисления углерода в пределах зоны пониженных скоростей // *Геохимия*, 1981, № 2, с. 221—232.
84. **Haggerty S.E.** A diamond trilogy: superplumes, supercontinent and supernovae // *Science*, 1999, v. 285, p. 851—859.
85. **Sokol A.G., Pal'yanov Yu.N.** Diamond formation in MgO—SiO₂—H₂O—C system at 7,5 GPa and 1600 °C // *Abstr. X Int. symp. on experim. mineral., petrol. and geochem.* // *Lithos*, 2004, v. 73, p. 104.
86. **Newton R.C., Sharp W.E.** Stability of forsterite + CO₂ and its bearing on the role of CO₂ in the mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1975, v. 26, p. 239—244.
87. **Brey G., Brice W.R., Ellis D.J. et al.** Pyroxene-carbonate reactions in the upper mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1983, v. 62, p. 63—74.
88. **Luth R.W.** Diamonds, eclogites and the oxidation state of the Earth's mantle // *Science*, 1993, v. 261, p. 66—68.
89. **Knoche R., Sweeney R.J., Luth R.W.** Carbonation and decarbonation of eclogites: the role of garnet // *Contr. Miner. Petrol.*, 1999, v. 135, p. 332—339.
90. **Pal'yanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M. et al.** Diamond formation through carbonate-silicate interaction // *Amer. Miner.*, 2002, v. 87, № 7, p. 1009—1013.

91. **Pal'yanov Y.N., Sokol A.G., Tomilenko A.A., Sobolev N.V.** Conditions of diamond formation through carbonate-silicate interaction // *Eur. J. Miner.*, 2005, v. 17, p. 207—214.
92. **Arima M., Kozai Y., Akaishi M.** Diamond nucleation and growth by reduction of carbonate melts under high-pressure and high-temperature conditions // *Geology*, 2002, v. 30, № 8, p. 691—694.
93. **Siebert J., Guyot F., Malavergne V.** Diamond formation in metal-carbonate interactions // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2005, v. 229, p. 205—216.
94. **Wyllie P.J., Huang W.L., Otto J., Byrnes A.P.** Carbonation of peridotites and decarbonation of siliceous dolomites represented in system CaO—MgO—SiO₂—CO₂ to 30 kbar // *Tectonophys.*, 1983, v. 100, p. 359—388.
95. **Luth R.W.** Experimental determination of the reaction dolomite + 2 coesite = diopside + 2CO₂ to 6 GPa // *Contr. Miner. Petrol.*, 1995, v. 122, p. 152—158.
96. **Yamaoka S., Kumar M.S.D., Akaishi M., Kanda H.** Reaction between carbon and water under diamond-stable high pressure and high temperature conditions // *Diamond Relat. Mater.*, 2000, v. 10, p. 1480—1486.

*Поступила в редакцию
19 июля 2005 г.*