

КРИСТАЛЛОГЕНЕЗИС АЛМАЗА

УДК 549.211:548.5

УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗА В КИМБЕРЛИТОВОМ РАСПЛАВЕ  
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Ю.Н. Пальянов<sup>1,2</sup>, А.Г. Сокол<sup>1,2</sup>, А.Ф. Хохряков<sup>1,2</sup>, А.Н. Крук<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

Экспериментальные исследования по кристаллизации алмаза в кимберлитовом расплаве проведены на многопуансонной аппаратуре высокого давления «разрезная сфера» при давлении 6.3 ГПа в интервале температур 1300—1570 °С и при давлении 7.5 ГПа в интервале температур 1450—1570 °С, длительностью 40 ч. В качестве исходных составов был использован кимберлит I группы из тр. Удачная-Восточная и синтетическая мультикомпонентная смесь, моделирующая усредненный состав кимберлитов II группы. Экспериментально установлено, что рост кристаллов на затравках в кимберлитовом расплаве, равновесном с оливином, пироксеном и гранатом, реализуется, начиная с температуры 1400 °С при 7.5 ГПа и 1520 °С при 6.3 ГПа. Для нуклеации алмаза требуются более высокие *P-T* параметры: 1570 °С и 7.5 ГПа. По данным экспериментов, производные кимберлитовых расплавов, обогащенные щелочами и обедненные силикатными компонентами, обеспечивают рост и нуклеацию алмаза при меньших *P-T* параметрах, составляющих 1400 °С при 7.5 ГПа и 1520 °С при 6.3 ГПа. Полученные результаты позволяют утверждать, что основными факторами, контролирующими алмазообразующие процессы в кимберлитовых расплавах и их производных, являются температура, давление и состав среды кристаллизации.

*Образование алмаза, кимберлитовый расплав, HP-HT эксперимент.*

CONDITIONS OF DIAMOND CRYSTALLIZATION IN KIMBERLITE MELT: EXPERIMENTAL DATA

Yu.N. Palyanov, A.G. Sokol, A.F. Khokhryakov, and A.N. Kruk

Experiments on diamond crystallization in kimberlite melt were performed for 40 h at 6.3 GPa in the temperature range of 1300–1570 °C and at 7.5 GPa in the temperature range of 1450–1570 °C, using a multianvil high-pressure in the temperature range of apparatus of split-sphere type. Group I kimberlite from the Udachnaya-East pipe and a synthetic multicomponent mixture modeling the average composition of group II kimberlites were used as starting materials. The experiments have shown that diamond growth on seed crystals in the kimberlite melt in equilibrium with olivine, pyroxene, and garnet starts from 1400 °C at 7.5 GPa and from 1520 °C at 6.3 GPa. Diamond nucleation requires higher temperature and pressure, 1570 °C and 7.5 GPa. The alkali-enriched and silicate-depleted derivatives of kimberlite melts ensure the growth and nucleation of diamond at lower *P* and *T* values: 1400 °C at 7.5 GPa and 1520 °C at 6.3 GPa. The results obtained evidence that temperature, pressure, and the composition of crystallization medium are the main factors controlling diamond formation processes in the kimberlite melts and their derivatives.

*Diamond formation, kimberlite melt, HP-HT experiment*

ВВЕДЕНИЕ

Кимберлиты как основные источники алмазов и как породы, образовавшиеся при кристаллизации наиболее глубоких магм, комплексно исследуются с конца XIX в. В ходе этих работ установлено, что кимберлитовый магматизм является составной частью эволюционных процессов в мантии [Wyllie, 1977a,b, 1980; Dawson, 1980; Mitchell, 1986, 2004, 2008; Ringwood et al., 1992; Wyllie, Ryabchikov, 2000; Когарко, 2006, 2008; Sparks et al., 2006, 2009] и непосредственно связан с глубинным циклом углерода [Shirey et al., 2013]. Первичные кимберлитовые магмы рассматриваются как богатые летучими карбонатно-силикатные расплавы, содержащие высокие концентрации MgO, но относительно небольшие

количества  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и щелочей [Dawson, 1980; Kamenetsky et al., 2009; Kjarsgaard et al., 2009]. Наиболее распространено подразделение кимберлитов на I группу (базальтоидных) и II группу (слюдяных или оранжитов), предложенное в работе [Smith et al., 1985]. По данным [Kjarsgaard et al., 2009], первичные кимберлитовые магмы имели широкие вариации содержания  $\text{CO}_2$  (0—16 мас. %) и  $\text{H}_2\text{O}$  (0—14 мас. %), но для большей части кимберлитов было характерно молярное отношение  $\text{H}_2\text{O}/(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}) = 0.6\text{—}0.9$ . Возможно, некоторые магмы были очень «сухими»,  $< 0.5$  мас. %  $\text{H}_2\text{O}$  [Kamenetsky et al., 2007, 2009]. Небольшая часть кимберлитов является алмазосодержащими, и в связи с этим в момент отделения транспортирующая алмаз магма находилась в равновесии с элементарным углеродом,  $a_{f_{\text{O}_2}}$  была ниже значений буфера CCO.

Существуют две основные точки зрения на генезис кимберлитов. Согласно первой, они образуются благодаря очень низкой степени плавления ( $< 1$  %) карбонатизированного лерцолита в пределах астеносферы [Eggler, 1979; Dawson, 1980; Mitchell, 1986, 2004, 2008; Canil, Scarfe, 1990; Ringwood et al., 1992; Tainton, McKenzie, 1994; Dalton, Presnall, 1998]. Согласно второй, кимберлиты являются продуктом взаимодействия глубинных летучих с породами литосферной мантии [Wyllie, 1977a,b, 1980; Green et al., 1988; Foley et al., 2009]. По мнению [Brey et al., 2009], богатые летучими флюиды вызывали низкую степень плавления сублитосферной мантии. Однако в условиях субконтинентального термального режима образовавшиеся расплавы были малоподвижны, что приводило к формированию метасоматизированных зон. Затем геодинамические процессы у основания литосферы приводили к росту температуры на несколько сотен градусов и обеспечивали формирование кимберлитовых расплавов. По мнению [Ulmer, Sweeney, 2002], появление кимберлитов II группы осуществлялось в перидотитовых протолитах через последовательную смену метасоматоза с участием богатых калием водных флюидов и метасоматоза с участием карбонатитовых расплавов.

Алмаз, будучи одним из основных концентраторов углерода в мантии, является важнейшим звеном глубинного углеродного цикла [Shirey et al., 2013]. Современные модели алмазообразования, базирующиеся как на исследовании включений в алмазах, так и на экспериментальных данных, рассматривают метасоматоз субкратонных частей литосферы карбонатитовыми или кимберлитоподобными расплавами/флюидами как этап, создающий необходимые предпосылки для образования алмаза. Еще в 70-х годах прошлого столетия было отмечено, что часть алмазов, несомненно, кристаллизовалась из кимберлитового расплава на мантийном этапе его формирования/эволюции [Орлов, 1973; Sobolev, 1977]. Позднее такой вывод был обоснован спецификой состава включений в некоторых алмазах [Jacob et al., 2000; Sobolev и др., 2009], близким возрастом части алмазов и кимберлитов [Shimizu, Sobolev, 1995; Шимизу и др., 1997; Jacob et al., 2000; Foley, 2008; Rege et al., 2008], а также особенностями морфологии и степени агрегации азота в структуре алмаза [Boyd et al., 1994]. Причем алмазы даже в пределах каждой конкретной кимберлитовой трубки обычно принадлежат к нескольким популяциям.

Данные по составу высокоплотных флюидов/расплавов во включениях в «fibrous» алмазах из различных регионов мира свидетельствуют о достаточно широких вариациях состава алмазообразующих сред, характеризующихся различными отношениями карбонатов, силикатов, хлоридов и воды [Navon, 1999; Klein-BenDavid et al., 2004, 2006, 2009; Zedgenizov et al., 2004, 2009; Ширяев и др., 2005; Tomlinson et al., 2005, 2006; Logvinova et al., 2008; Weiss et al., 2008, 2009; Зедгенизов и др., 2011; Скузоватов и др., 2011, 2012; Miller et al., 2014]. Присутствие карбонатной составляющей в таких включениях, а также находки карбонатов в минеральных включениях в алмазах могут свидетельствовать о возможной генетической связи алмазообразующих сред с кимберлитовыми расплавами, что подтверждается геохимическими данными [Zedgenizov et al., 2009; Зедгенизов и др., 2011; Скузоватов и др., 2012]. Первые находки высокоплотных флюидов/расплавов в монокристаллических алмазах [Weiss et al., 2014] свидетельствуют о более значительной роли карбонатсодержащих сред в образовании алмазов.

Несмотря на активные экспериментальные исследования процессов и механизмов кристаллизации алмаза в различных модельных средах, выполненных в течение двух последних десятилетий, исследованиями алмазообразования в кимберлитовом расплаве посвящена всего лишь одна работа [Arima et al., 1993] с результатами экспериментов в диапазоне температур 1800—2200 °C при давлении 7.0—7.5 ГПа.

В рамках комплексного изучения физико-химических условий генерации кимберлитовых магм и исследования процессов кристаллизации алмазов в кимберлитовых расплавах были выполнены несколько серий экспериментов. Одной из главных задач этой работы являлась фиксация фазового состава кимберлитоподобных систем вблизи ликвидуса (подробней в статье [Сокол, Крук, 2015]). Поскольку составы первичных кимберлитовых магм должны быть равновесными вблизи ликвидуса с фазовой ассоциацией, аналогичной перидотиту при фиксированном давлении [Ringwood et al., 1992], то основным подходом к установлению генезиса выбранных образцов был поиск областей мультифазного насыщения расплавов вблизи ликвидуса. Другая важная задача заключалась в исследовании особенностей процессов кристаллизации алмаза в мультифазно насыщенных вблизи ликвидуса расплавах кимберлитов. Именно

в таких экспериментах наиболее точно были воспроизведены давление, температура, а также  $f_{\text{CO}_2}$  и  $f_{\text{H}_2\text{O}}$ , при которых произошло отделение магмы от протолита. Поэтому полученные данные позволили нам выявить основные закономерности и параметры алмазообразующих процессов в первичных кимберлитовых магмах.

## МЕТОДИКА

Экспериментальные исследования проведены на многопуансонной аппаратуре высокого давления «разрезная сфера» (БАРС) [Palyanov et al., 2010] в интервале температур 1300—1570 °С при давлении 6.3 ГПа, а также в интервале 1450—1570 °С при 7.5 ГПа. В качестве исходных материалов нами были использованы очищенный от ксеногенного материала кимберлит I группы из тр. Удачная-Восточная и синтетическая мультикомпонентная смесь, моделирующая усредненный состав кимберлитов II группы (согласно данным [Smith et al., 1985]) с незначительной корректировкой концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$  вслед за [Ulmer, Sweeney, 2002] и в некоторых случаях CaO. Исходный состав кимберлитов приведен в табл. 1. Метод подготовки образцов к экспериментам и их состав приведен в работах [Sokol et al., 2013a, 2014].

Для экспериментов были использованы Pt ампулы (диаметром 6.0 мм и высотой 3.2 мм). Их применение дало возможность проведения большей части экспериментов при температурах, близких к ликвидусу водосодержащих кимберлитовых расплавов, т.е. при  $T > 1400$  °С. Применение защитных графитовых капсул (с толщиной стенки 0.5 мм) позволяло изолировать Pt ампулы от взаимодействия с кимберлитовым расплавом и минимизировать вынос железа из образцов. Кроме того, внутренняя графитовая капсула обеспечивала возможность контролировать  $f_{\text{O}_2}$ . Согласно данным [Stagno, Frost, 2010], при равновесии углероднасыщенного карбонатно-силикатного расплава и графита фугитивность кислорода была близка или несколько ниже значений буфера EMOG/D. Более детально метод сборки ампул изложен в [Sokol et al., 2013a, 2014]. Источником углерода являлся графит защитных капсул. В качестве затравочных кристаллов алмаза в каждую ампулу устанавливали по два плоскогранных кубооктаэдрических кристалла синтетического алмаза и по два кристалла природного алмаза (додекаэдр и кубоид) из

кимберлитовых трубок Якутии размером 500—700 мкм. После экспериментов кристаллы алмаза, графита и затравки алмаза исследовались с помощью оптической (Axio Imager Z2m) и электронной микроскопии (Tescan MIRA 3 LMU).

Состав фаз определяли с использованием электронных микронзондов Cameca Camebax и Jeol JXA-8100. Для анализа силикатных и карбонатных фаз использовали ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 20 нА, при этом диаметр пучка составлял 1—2 мкм. Для исследования состава агрегатов дендритных фаз, образующихся после закалки расплава, производили сканирование областей 100 × 100 мкм при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе 40 нА.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

**Фазовый состав кимберлитов.** Для характеристики физико-химических условий кристаллизации алмаза и графита в кимберлитовых расплавах ниже кратко суммируем закономерности изменения их фазового состава (табл. 2—6) в зависимости от температуры, давления и концентрации воды (более детальная информация представлена в работах [Sokol et al., 2013a, 2014]).

При 6.3 ГПа полное плавление кимберлита I группы из тр. Удачная, содержащего 6 и 11 мас. % воды, было зафиксировано при 1670 и 1470 °С соответственно. Оливин является первой стабильной фазой ниже ликвидуса. При концентрации воды в кимберлите 6—8 мас. % вблизи ликвидуса ( $\Delta T < 100$  °С, где  $\Delta T$  — разница между температурой ликвидуса данной системы и температурой, при которой расплав

Таблица 1. Исходные составы кимберлитов

Компонент	I	II	II <sup>m</sup>
SiO <sub>2</sub>	27.52	35.48	34.30
TiO <sub>2</sub>	1.35	1.00	0.97
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12	0.30	0.29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.93	3.16	3.06
MnO	0.15	0.24	0.23
FeO	5.04	8.22	7.95
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.10	—	—
MgO	27.68	29.10	17.00
NiO	0.21	0.44	0.43
CaO	13.32	5.88	17.40
Na <sub>2</sub> O	2.56	0.93	0.90
K <sub>2</sub> O	1.84	3.17	3.07
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.41	—	0.00
H <sub>2</sub> O*	2.49	4.97	8.03
CO <sub>2</sub>	9.43	7.13	6.90
S	0.33	—	—
F	0.14	—	—
Cl	1.32	—	—
Сумма	99.94	100.02	100.53

Примечание. I — кимберлит I группы из тр. Удачная-Восточная, II — усредненный состав кимберлитов II группы (оранжитов), согласно данным [Smith et al., 1985], II<sup>m</sup> — усредненный состав кимберлитов II группы с повышенным содержанием кальция.

\* Для отдельных экспериментов концентрация H<sub>2</sub>O была увеличена.

Таблица 2. Условия экспериментов ( $t = 40$  ч), фазовый состав полученных образцов и основные параметры процессов алмазобразования

№ опыта	Кимберлит	H <sub>2</sub> O*, мас. %	P, ГПа	T, °C	Фазовый состав образцов	L, мас. %	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	$\alpha$ , мас. %	Рост	Графит
1377-1	I	6	6.3	1300	Ol + Grt + Cpx + Pv + L	37	—	—	0	—	+
1376-1	I	6	6.3	1400	Ol + Grt + Cpx + Pv + L	53	—	—	0	—	+
1341-1	I	2.5	6.3	1470	Ol + Grt + Cpx + Pv + L	37	—	—	0	?	+
1371-1	I	6	6.3	1520	Ol + Grt + Cpx + Pv + L	58	—	—	0	—	+
1343-1	I	2.5	6.3	1520	Ol + Grt + Cpx + Pv + L	49	+	—	~ 1	+	+
1350-1	I	2.5	6.3	1570	Ol + Grt + Cpx + L	60	+	?	70	+	?
1377-2	II <sup>m</sup>	8	6.3	1300	Ol + Grt + Opx + Cpx + L	39	—	—	0	—	+
1376-2	II <sup>m</sup>	8	6.3	1400	Cpx + Grt + L	45	—	—	0	—	+
1341-2	II	5	6.3	1470	Ol + Grt + Opx + L	43	—	—	0	—	+
1371-2	II <sup>m</sup>	8	6.3	1520	Cpx + L	85	+	—	~ 1	+	+
1343-2	II	5	6.3	1520	Ol + Grt + Opx + L	57	+	—	~ 1	+	+
1350-2	II	5	6.3	1570	Ol + Grt + Opx + L	44	+	—	50	+	—
1443	I	2.5	7.5	1450	Ol + Grt + Cpx + Pv + L	46	+	—	1—3	+	+
1450	I	6.5	7.5	1500	Ol + Grt + Cpx + L	60	+	—	15	+	+
1426-1	I	2.5	7.5	1570	Ol + Grt + Cpx + Pv + L	70	+	+	100	+	—
1495	II	5	7.5	1400	Ol + Grt + Opx + L	60	+	—	1—3	+	+
1489	II	5	7.5	1500	Ol + Grt + Opx + L	58	+	—	20	+	+
1426-1	II	5	7.5	1570	Ol + Grt + Opx + L	80	+	+	100	+	—

Примечание. Ol — оливин, Opx — ортопироксен, Cpx — клинопироксен, Grt — гранат, Pv — перовскит, L — расплав. N<sub>1</sub> — нуклеация алмаза на границе Pt ампулы и графита; N<sub>2</sub> — нуклеация в объеме образца;  $\alpha$  — степень трансформации графитового контейнера в алмаз. Рост — рост алмаза на затравочные кристаллы. Графит — новообразованный метастабильный графит в объеме образца.

\* Валовое содержание воды в кимберлите.

Таблица 3. Состав расплавов, полученных при плавлении кимберлитов

№ опыта	Кимберлит	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Сумма
1377-1	I	4.1	1.6	0.0	0.6	3.3	0.2	16.2	25.0	6.9	5.4	63.2
1376-1	I	15.1	1.7	0.1	2.1	4.4	0.3	17.6	13.9	4.8	3.7	63.7
1341-1	I	12.1	1.8	0.2	3.0	5.2	0.2	12.6	24.2	6.7	5.2	71.1
1371-1	I	16.0	1.9	0.0	3.0	0.4	0.1	22.1	16.6	4.2	3.3	67.7
1343-1	I	16.8	2.0	0.0	3.0	6.4	0.2	13.4	26.7	4.7	3.6	76.8
1350-1	I	19.0	1.5	0.2	4.8	5.5	0.2	20.6	14.6	3.8	2.9	73.0
1377-2	II <sup>m</sup>	10.0	1.0	0.1	1.6	5.0	0.2	10.0	11.0	0.2	1.2	40.3
1376-2	II <sup>m</sup>	11.0	3.0	0.1	3.0	1.0	0.2	19.0	15.0	3.6	0.7	56.5
1341-2	II	19.0	1.9	0.1	1.6	9.5	0.2	21.0	10.0	1.3	4.1	68.6
1371-2	II <sup>m</sup>	30.0	1.7	0.4	3.3	3.6	0.3	17.0	12.8	0.8	0.4	70.2
1343-2	II	25.0	1.5	0.1	2.8	10.0	0.3	23.0	9.0	0.9	3.3	76.2
1350-2	II	18.0	2.1	0.1	2.9	9.0	0.3	20.0	10.0	1.5	5.0	69.1
1443	I	11.9	1.0	0.0	3.0	5.8	0.2	11.9	26.8	5.4	4.1	70.1
1450	I	18.8	2.1	0.1	1.3	6.0	0.2	17.0	20.3	4.3	3.2	73.3
1426-1	I	22.3	1.7	0.1	3.3	2.5	0.2	19.3	20.3	3.7	2.8	76.1
1495	II	25.3	1.5	0.3	2.4	7.4	0.3	19.4	8.4	0.8	1.9	67.8
1489	II	25.0	1.5	0.2	2.5	7.4	0.3	20.0	9.0	1.2	3.9	70.5
1426-2	II	33.9	1.0	0.3	3.7	6.5	0.2	25.5	6.5	0.6	2.0	80.3

оказывается мультифазно насыщенным, становится стабильной ассоциация Ol + Grt + Cpx. При концентрации воды 2.5 мас. % эта ассоциация стабильна при  $\Delta T \geq 150$  °C. При 7.5 ГПа и содержании воды 6 и 11 мас. % полное плавление кимберлита тр. Удачная установлено при 1670 и 1600 °C соответственно. При этом давлении оливин также первым кристаллизуется ниже ликвидуса. Стабилизация мультифазной ассоциации Ol + Grt + Cpx фиксируется при  $\Delta T \geq 150$  °C и  $\Delta T < 100$  °C при общей концентрации воды в системе 2.5 и 6—10 мас. %.

Полное плавление синтетической смеси, моделирующей усредненный состав кимберлитов II группы как при 6.3, так и 7.5 ГПа, было установлено при 1670 °С и 1570—1600 °С, при содержании воды 5 и 9 мас. % соответственно. Расплав становится мультифазно насыщенным Ol + Grt + Орх вблизи ликвидуса ( $\Delta T < 100$  °С) только при содержании воды в кимберлите 5 мас. %. При концентрациях воды 9 мас. %  $\Delta T$ , при которой фиксируется мультифазное насыщение, приближается к 200 °С. При увеличении концентрации СаО в смеси первой кристаллизующейся фазой становится Срх, а мультифазное насыщение расплава вблизи ликвидуса не фиксируется.

В целом оливины, гранаты, орто- и клинопироксены, кристаллизующиеся в водосодержащих кимберлитовых расплавах вблизи ликвидуса, по составу близки к минералам из мантийных ксенолитов, а также первичным оливинам и гранатам из кимберлитов (см. табл. 4—6). Исключение составляют доста-

Таблица 4. Химический состав фаз, синтезированных в экспериментах по плавлению кимберлита тр. Удачная

№ опыта	Фаза (n)	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	NiO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Сумма	Mg#	Ca#
1341-1	Ol (23)	41.0 (4)	0.04 (1)	0.06 (2)	—	9.0 (5)	0.15 (2)	49.1 (6)	0.15 (6)	0.20 (6)	—	—	99.71	0.91	—
1341-1	Grt (5)	39.6 (3)	4.2 (2)	1.04 (7)	17.10 (3)	5.7 (1)	0.22 (1)	13.1 (5)	18.9 (3)	—	0.21 (4)	—	100.07	0.44	0.45
1341-1	Срх (14)	54.6 (8)	0.6 (2)	—	2.7 (7)	2.5 (2)	—	16.4 (2)	22.4 (6)	—	1.2 (1)	—	100.73	0.48	0.48
1341-1	Pv (5)	0.10 (5)	55.4 (5)	0.8 (1)	0.20 (5)	0.77 (4)	0.40 (1)	—	37.3 (1)	—	—	—	95.16	—	—
1341-1	Liq (5)	12 (3)	1.7 (4)	0.2 (1)	3 (1)	5 (1)	0.17 (4)	13 (4)	24 (1)	—	7 (2)	5.18*	71.14	—	—
1343-1	Ol (15)	41.2 (2)	—	0.03 (1)	—	7.7 (4)	0.11 (1)	50.5 (5)	—	0.2 (1)	—	—	100.19	0.92	—
1343-1	Grt (11)	40.7 (4)	2.7 (3)	1.2 (2)	19.2 (5)	4.8 (1)	0.18 (2)	14.3 (4)	16.7 (5)	—	0.14 (1)	—	99.95	0.49	0.41
1343-1	Срх (12)	51.7 (9)	3.1 (3)	—	2.6 (9)	38.9 (5)	0.06 (2)	15.9 (3)	21.1 (7)	—	1.4 (2)	—	99.92	0.48	0.46
1343-1	Pv (3)	0.10 (3)	55.5 (6)	0.29 (1)	0.20 (3)	0.81 (4)	0.38 (3)	—	37.50 (6)	—	—	—	94.79	—	—
1343-1	Liq (5)	17 (1)	2.0 (2)	0.04 (2)	3.0 (3)	6.3 (6)	0.17 (2)	13 (2)	27 (1)	—	4.7*	3.56*	76.80	—	—
1350-1	Ol (15)	41.6 (2)	0.04 (1)	0.03 (1)	—	4.7 (7)	0.13 (1)	52.5 (6)	0.25 (5)	0.15 (7)	—	—	99.55	0.95	—
1350-1	Grt (10)	41.9 (4)	2.7 (1)	1.19 (9)	19.8 (4)	2.9 (4)	0.21 (2)	18 (1)	13 (1)	—	0.16 (2)	—	100.20	0.63	0.32
1350-1	Срх (11)	54.4 (5)	0.62 (9)	0.24 (5)	3.3 (7)	1.9 (4)	0.04 (1)	17.1 (5)	21.1 (8)	—	1.24 (9)	0.03 (1)	99.86	0.51	0.45
1350-1	Liq (5)	19.0 (7)	1.5 (2)	—	5 (1)	5 (3)	0.23 (6)	21 (3)	15 (4)	—	3.79*	2.9*	73.04	—	—
1377-1	Ol (8)	41.3 (4)	0.05 (1)	0.02 (1)	—	7 (1)	0.12 (3)	51.2 (6)	—	—	—	—	99.86	0.93	—
1377-1	Grt (9)	41.4 (3)	2.4 (1)	1.1 (2)	19.4 (2)	5.3 (4)	0.28 (2)	15.5 (7)	14.6 (7)	—	0.19 (3)	—	100.19	0.54	0.36
1377-1	Срх (7)	54.8 (2)	0.39 (5)	0.19 (8)	2.2 (2)	1.9 (3)	—	17.2 (2)	22.0 (2)	—	1.19 (9)	—	99.85	0.50	0.46
1377-1	Pv (3)	0.1 (2)	55.7 (4)	0.31 (5)	0.22 (1)	0.8 (1)	0.37 (5)	—	37.3 (1)	—	—	—	94.81	—	—
1377-1	Liq (9)	4.1 (9)	1.6 (3)	—	0.6 (4)	3.3 (4)	0.17 (3)	16 (2)	25 (3)	—	6.9*	5.38*	63.24	—	—
1376-1	Ol (13)	41.3 (3)	0.02 (1)	0.03 (1)	—	6.6 (9)	0.11 (1)	51.2 (1).0	0.07 (3)	0.27 (9)	—	—	99.64	0.93	—
1376-1	Grt (8)	41.5 (7)	1.6 (1)	1.13 (4)	20.4 (4)	4.1 (4)	0.2 (3)	21.5 (6)	9.4 (6)	—	0.13 (1)	—	100.1	0.73	0.23
1376-1	Срх (6)	54.5 (5)	0.48 (6)	0.31 (2)	3.0 (2)	1.2 (3)	0.05 (1)	17.9 (8)	20.9 (4)	—	1.46 (9)	0.06 (7)	99.85	0.53	0.45
1376-1	Liq (4)	15 (4)	1.7 (9)	0.12 (6)	2.1 (3)	4 (2)	0.28 (9)	18 (5)	14 (2)	—	4.8*	3.65*	63.68	—	—
1371-1	Ol (12)	42.0 (1)	0.02 (1)	0.04 (1)	—	1.86 (4)	0.07 (1)	54.8 (2)	0.15 (5)	0.08 (2)	—	—	99.07	0.98	—
1371-1	Grt (5)	43.1 (6)	0.86 (5)	1.2 (2)	21.1 (8)	2.29 (4)	0.16 (6)	24 (2)	6 (1)	—	0.12 (5)	—	99.38	0.81	0.15
1371-1	Срх (5)	54.9 (6)	0.22 (2)	0.34 (4)	2.7 (1)	0.9 (5)	0.06 (1)	20.3 (8)	18.6 (5)	—	1.47 (7)	0.03 (1)	99.47	0.59	0.39
1371-1	Liq (8)	16 (1)	1.9 (3)	0.04 (2)	3.0 (6)	0.44 (6)	0.13 (2)	22 (3)	16.6 (7)	—	4.2*	3.29*	67.73	—	—
1443	Ol (10)	40.7 (1)	0.03 (1)	0.03 (1)	—	8.8 (2)	0.08 (1)	50.7 (2)	0.13 (1)	0.08 (1)	—	—	100.56	0.91	—
1443	Liq (4)	11.9 (4)	0.96 (8)	0.02 (1)	3.0*	5.8 (4)	0.21 (2)	11.9*	26.8 (5)	—	5.4 (6)	4.12*	70.06	—	—
1426-1	Ol (8)	41.9 (3)	0.04 (1)	0.03 (1)	—	2.1 (4)	0.12 (1)	54.4 (4)	0.23 (1)	0.17 (4)	—	—	99.1	0.98	—
1426-1	Grt (6)	42.7 (7)	0.9 (1)	1.5 (1)	21.3 (4)	2.0 (3)	0.15 (1)	19 (1)	12.1 (8)	—	0.08 (1)	—	99.76	0.66	0.30
1426-1	Срх (6)	50.5 (5)	2.8 (2)	0.19 (2)	6 (1)	1.11 (6)	0.07 (1)	16.3 (9)	19.6 (6)	—	2.0 (3)	0.08 (1)	99.05	0.53	0.45
1426-1	Liq (10)	22 (2)	1.7 (3)	0.07 (1)	3.3 (4)	2.4 (2)	0.18 (2)	19 (4)	20 (2)	—	3.72*	2.78*	75.92	—	—
1450	Ol (5)	42.5 (5)	—	0.04 (1)	—	5.91 (2)	0.09 (1)	51 (2)	0.20 (1)	—	—	—	100.16	0.95	—
1450	Grt (4)	43.0 (7)	1.8 (2)	1.8 (3)	19.7 (1)	4.20 (1)	0.18 (1)	16.5 (4)	12.9 (4)	—	0.09 (2)	—	100.12	0.58	0.33
1450	Срх (4)	55.2 (7)	0.24 (3)	0.41 (4)	2.5 (1)	1.7 (2)	0.05 (2)	18.0 (5)	20.5 (2)	—	1.31 (4)	—	99.98	0.53	0.44
1450	Liq (5)	19 (2)	2.14 (6)	0.07 (1)	1.3 (1)	5.9 (8)	0.18 (2)	17.0 (3)	20 (1)	—	4.31*	3.23*	73.18	—	—

Примечание. Здесь и в табл. 5: n — количество анализов фазы; в скобках для каждого компонента приведено стандартное отклонение для последней значащей цифры; Mg# для оливина — мольное отношение MgO/(MgO + FeO), для граната и клинопироксена — мольное отношение MgO/(MgO + FeO + CaO). Ca# для граната и клинопироксена — мольное отношение CaO/(MgO + FeO + CaO).

\* Значения откорректированы в соответствии с масс-балансом.



Таблица 5. Химический состав фаз, синтезированных в экспериментах по плавлению усредненного состава кимберлитов II группы

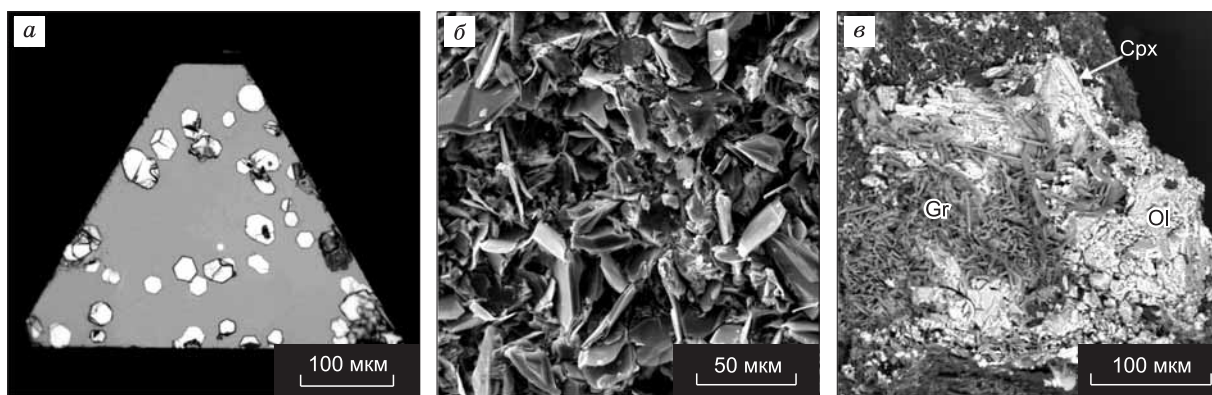
№ опыта	Фаза (n)	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Сумма	Mg#	Ca#
1341-2	Ol(22)	40.3 (3)	0.02 (1)	0.04 (2)	—	9.2 (2)	0.12 (2)	48.9 (4)	0.1 (5)	—	—	98.72	0.90	—
1341-2	Оpx (14)	57.3 (2)	0.07 (5)	0.16 (7)	0.79 (3)	5.5 (2)	0.14 (3)	34.5 (4)	0.9 (3)	0.18 (4)	—	99.61	0.92	—
1341-2	Grт (14)	42.7 (2)	0.53 (1)	2.24 (5)	20.5 (1)	6.8 (3)	0.30 (4)	22.6 (4)	3.9 (1)	0.08 (4)	—	99.66	0.77	0.10
1341-2	Liq (8)	19 (1)	1.9 (4)	0.09 (1)	1.6 (3)	9.5 (8)	0.23 (1)	21 (1)	10 (1)	1.3*	4.1*	68.63	0.80	0.22
1343-2	Ol (9)	41.0 (2)	0.02 (1)	0.05 (2)	—	8.0 (1)	0.12 (1)	50.5 (4)	0.11 (1)	—	—	99.69	0.92	—
1343-2	Оpx (10)	57.7 (3)	0.06 (1)	0.22 (3)	1.1 (1)	4.8 (3)	0.13 (1)	35.0 (4)	0.9 (5)	0.19 (4)	—	100.13	0.93	—
1343-2	Grт (6)	43.5 (2)	0.37 (3)	2.39 (8)	21.1 (2)	5.6 (1)	0.24 (2)	24.3 (2)	3.0 (2)	0.07 (3)	—	100.54	0.82	0.07
1343-2	Liq (5)	25 (2)	1.5 (4)	0.13 (2)	2.8 (3)	10.0 (7)	0.27 (3)	23 (1)	9 (1)	0.9*	3.3*	76.23	0.80	0.19
1350-2	Ol (10)	41.1 (1)	0.01 (1)	0.04 (1)	—	8.6 (1)	0.13 (1)	49.9 (3)	0.10 (1)	—	—	99.8	0.91	—
1350-2	Оpx (11)	57.2 (7)	0.08 (3)	0.19 (3)	1.0 (1)	5.2 (4)	0.14 (3)	34.7 (3)	0.96 (1)	0.17 (2)	—	100.19	0.92	—
1350-2	Grт (13)	43.5 (3)	0.48 (4)	2.22 (1)	20.6 (1)	6.1 (2)	0.27 (3)	23.8 (4)	3.4 (2)	—	—	100.5	0.80	0.08
1350-2	Liq (6)	18 (2)	2.1 (4)	0.08 (2)	2.9 (6)	9.0 (9)	0.25 (4)	20 (2)	10 (2)	1.5	5.0	69.08	0.80	0.22
1489	Ol (8)	41.1 (2)	0.03 (1)	0.12 (3)	—	7.0 (3)	0.15 (3)	51.3 (5)	0.12 (1)	—	—	99.15	0.93	—
1489	Оpx (5)	58.0 (3)	0.06 (1)	0.35 (4)	0.8 (3)	4.5 (1)	0.15 (2)	35.0 (5)	1.1 (1)	0.3 (1)	0.11 (6)	100.25	0.93	—
1489	Grт (6)	43.3 (4)	0.43 (4)	4.6 (2)	18.5 (2)	5.7 (2)	0.28 (2)	24.1 (3)	3.4 (3)	0.09 (2)	—	100.8	0.81	0.08
1489	Liq (8)	25 (2)	1.5 (3)	0.20 (3)	2.5 (4)	7.4 (3)	0.26 (4)	20 (1)	9 (2)	1.2*	3.9*	70.47	0.83	0.20
1495	Ol (7)	41.2 (3)	0.03 (1)	0.06 (2)	—	5.9 (1)	0.02 (1)	51.6 (5)	—	—	—	98.87	0.94	—
1495	Оpx (7)	59.2 (5)	0.06 (1)	0.20 (5)	0.5 (5)	3.5 (8)	0.16 (1)	36.4 (4)	0.6 (2)	0.13 (4)	—	100.87	0.94	—
1495	Liq (7)	26 (1)	1.1 (2)	0.30 (3)	2.8 (2)	6.9 (4)	0.24 (3)	25 (1)	6.5 (7)	1.2*	3.7*	73.82	0.86	0.14

Таблица 6. Химический состав фаз, синтезированных в экспериментах по плавлению обогащенного кальцием кимберлита II группы

№ опыта	Фаза (n)	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Сумма
1377-2	Ol (6)	40.6 (4)	0.02 (2)	0.04 (1)	—	6.8 (7)	0.09 (2)	51.9 (6)	0.2 (1)	—	—	99.65
1377-2	Оpx (5)	57.4 (3)	0.05 (1)	0.17 (1)	0.5 (1)	7.0 (1)	0.20 (2)	33.0 (5)	0.9 (1)	0.08 (2)	—	99.3
1377-2	Сpx (6)	54.7 (3)	0.1 (1)	0.54 (3)	0.9 (1)	4.0 (2)	0.18 (2)	19.5 (2)	18.6 (5)	0.71 (4)	0.06 (1)	99.29
1377-2	Grт (4)	41.7 (3)	0.8 (2)	3.9 (6)	18.7 (5)	8.00 (8)	0.39 (3)	19.6 (5)	6.3 (4)	0.05 (1)	—	99.44
1377-2	Liq (7)	10 (2)	1.0 (5)	0.07 (3)	1.6 (3)	5 (1)	0.22 (9)	10 (3)	11 (4)	0.23 (8)	1.2 (3)	40.32
1376-2	Сpx (5)	54.7 (2)	0.07 (1)	0.91 (4)	1.3 (1)	3.0 (3)	0.18 (4)	21.0 (3)	17.2 (3)	0.92 (7)	0.07 (1)	99.35
1376-2	Grт (6)	41.9 (3)	0.48 (7)	5.1 (3)	18.4 (3)	6.3 (5)	0.39 (2)	21.5 (6)	5.5 (5)	0.05 (2)	—	99.62
1376-2	Liq (7)	11 (4)	3 (1)	0.06 (3)	3 (1)	1.0 (2)	0.16 (3)	19 (3)	15 (4)	3.6 (8)	0.7 (3)	56.52
1371-2	Сpx (5)	55.5 (6)	0.05 (1)	1.2 (1)	1.1 (1)	2.1 (1)	0.14 (1)	20.5 (4)	18.1 (4)	0.87 (1)	0.08 (1)	99.64
1371-2	Liq (7)	30 (2)	1.7 (3)	0.42 (6)	3.3 (4)	3.6 (4)	0.26 (4)	17 (2)	12.8 (9)	0.75 (5)	0.4 (2)	70.23

точно редкие в кимберлитах и ксенолитах высокотитанистые гранаты (TiO<sub>2</sub> > 1.5 мас. %), кристаллизующиеся в равновесии с низкотемпературными существенно карбонатными расплавами кимберлита тр. Удачная только при 1300—1400 °С. Расплавы, образующиеся при плавлении кимберлитов, с увеличением температуры экспериментов обогащаются SiO<sub>2</sub> от ~4 до ~20 мас. % (для кимберлита тр. Удачная) и от ~10 до ~34 мас. % (для кимберлита II группы) (см. табл. 3). При этом расплав существенно обедняется кальцием и обогащается магнием. Суммарная концентрация щелочей в нем также систематически снижается.

**Общие закономерности образования графита и алмаза.** При давлении 6.3 ГПа и минимальной температуре, равной 1300 °С, установлено образование незначительного количества расплава, составившее 37 % для кимберлита из тр. Удачная и 39 % для синтетического кимберлита группы II (см. табл. 2). Взаимодействие расплавов с графитом капсул незначительно. Появление микрокристаллического графита субмикронного размера отмечено на контакте графитовых капсул с образцами. Затравочные кристаллы алмаза не имеют никаких следов растворения. В ряде случаев на гранях {111} алмаза локально установлен рост метастабильного графита. Свидетельств роста алмаза на каких-либо гранях или поверхностях затравочных кристаллов не выявлено.



**Рис. 1. Метастабильный графит.**

(а) на грани {111} затравочного кристалла алмаза, оп. 1377-1; (б) на стенке графитовой капсулы, оп. 1443; (в) на поликристаллическом агрегате алмаза, оп. 1450. Срх — клинопироксен, Gr — графит, Ol — оливин.

При увеличении температуры до 1400—1470 °С доля расплава в ампулах в целом повышается (см. табл. 2), но имеются некоторые отклонения в степени плавления образцов, обусловленные, по нашему мнению, незначительными вариациями содержания  $H_2O$  в исходных составах. При 1400 °С отчетливо фиксируются чешуйчатые кристаллы графита размером 1—5 мкм на контакте образца с графитовой капсулой. На гранях октаэдров затравочных кристаллов установлен рост графита в форме закономерно расположенных микрокристаллов размером от 10 до 40 мкм, у которых грани пинокоида {0001} параллельны граням {111} алмаза (рис. 1, а). Форма кристаллов графита обычно шестиугольная, иногда округлая. В отдельных случаях контуры кристаллов графита параллельны ребрам октаэдрических граней алмаза. Достоверных следов роста или растворения алмаза на затравках не установлено. В экспериментах при температуре 1470 °С с кимберлитами I и II групп также установлено образование метастабильного графита в форме агрегата чешуйчатых кристаллов размером 3—7 мкм, нарастающих на стенки графитовых капсул. Затравочные кристаллы алмаза почти полностью покрыты метастабильным графитом. После растворения графита на гранях {111} алмаза установлены новообразованные элементы рельефа субмикронного размера, однако достоверно интерпретировать их происхождение не представляется возможным.

Повышение температуры до 1520 °С (6.3 ГПа) привело к более значительной степени плавления кимберлита. В двух опытах № 1371-1 и 1343-1, содержащих кимберлит из тр. Удачная с 6.0 и 2.5 мас. %  $H_2O$ , степень плавления составила 58 и 49 % соответственно. В ампулах с кимберлитом группы II при 1520 °С в зависимости от содержания  $H_2O$  степень плавления оценена на уровне 85 % при содержании  $H_2O$  8 мас. % и порядка 57 % при 5 мас. %  $H_2O$ . В экспериментах при 1520 °С установлено образование тонких линз расплава между стенками Pt ампул и графитовой капсулы. Визуально графитовые капсулы не имеют трещин или других нарушений. На стенках Pt ампул, находящихся в контакте с линзами расплава, обнаружены единичные октаэдрические кристаллы алмаза или их сростки. Внутри графитовых капсул нуклеация алмаза не обнаружена, на контакте графита капсул и расплава установлены лишь кристаллы метастабильного графита. В опытах № 1371-1 и 1343-1 (1520 °С) определена начальная стадия роста алмаза на затравочных кристаллах, проявляющаяся в образовании слоев роста на гранях {111} и отчетливых регенерационных поверхностей на гранях куба и додекаэдроида. Кроме того, на затравках отмечено образование метастабильного графита.

В экспериментах при 1570 °С также имела место инфильтрация расплава через графитовую капсулу, и установлен синтез алмаза. В опыте № 1350-1 с кимберлитом из тр. Удачная синтез алмаза в графитовой капсуле прошел очень интенсивно, и степень трансформации графита в алмаз составила 70 % (степень трансформации графита в алмаз определяется как  $\alpha = M_{Dm} / [M_{Dm} + M_{Gr}] \cdot 100$ , где  $M_{Dm}$  — масса синтезированного алмаза, а  $M_{Gr}$  — масса остаточного графита). Нуклеация алмаза осуществлялась на стенках платиновой ампулы за счет инфильтрации расплава через графитовую капсулу. В процессе эксперимента кристаллизация алмаза происходила через пленку расплава за счет растворения графита. Фронт кристаллизации алмаза направлен от платины к центру капсулы, но полная трансформация графита в алмаз не произошла. В результате на месте части графитовой капсулы образовался поликристаллический плотный агрегат алмаза с остатками закаленного расплава в межзерновом пространстве. Внутри графитовой капсулы установлен отчетливый рост алмаза на затравках и минимальное количество

метастабильного графита. В ампуле с синтетическим кимберлитом группы II (№ 1350-2) ситуация подобна описанной выше, но степень трансформации графита в алмаз меньше и составляет порядка 50 %. Рост алмаза на затравках выражен слабее, метастабильный графит также присутствует.

При давлении 7.5 ГПа и температуре 1450 °С (оп. № 1443) степень плавления кимберлита из тр. Удачная составила 46 %. Количество выплавки между платиной и графитовой капсулой минимально, однако на локальных участках ампулы установлены единичные кристаллы алмаза и их сростки, общая степень трансформации графита в алмаз незначительна и оценена на уровне 1—3 %. Внутри графитовой капсулы отмечены мелкие пластинчатые кристаллы метастабильного графита (см. рис. 1, б). На затравках установлена начальная стадия роста алмаза и слои графита преимущественно на гранях {111}. При температуре 1500 °С (оп. № 1450) степень трансформации графита в алмаз составила около 15 %. Так же, как в предыдущих экспериментах, синтез алмаза осуществлялся от стенок Pt ампулы за счет диффузии углерода через инфильтрационный расплав. Внутри графитовой капсулы на ее стенках отмечен мелкокристаллический графит размером 3—5 мкм и единичные пластинчатые кристаллы графита размером до 10—50 мкм, расположенные непосредственно в расплаве кимберлита. Рост алмаза на затравках незначителен.

Повышение температуры до 1570 °С при 7.5 ГПа (оп. № 1426-1) привело к 100 % трансформации графита капсулы в алмаз. В результате этого процесса внутри платиновой ампулы сформировалась капсула из плотного поликристаллического агрегата алмаза. Внутри алмазной капсулы расположен образец кимберлита, степень плавления которого составила 70 %. В объеме расплава обнаружены многочисленные прозрачные кристаллы алмаза в форме октаэдров, размером порядка 5 мкм. На затравочных кристаллах алмаза установлены отчетливые слои роста и формы регенерации на всех неоктаэдрических поверхностях, а также мелкие спонтанные кристаллы алмаза в форме октаэдров. Захват таких алмазов растущими затравками позволяет однозначно идентифицировать рельеф на различных поверхностях и гранях алмаза как ростовой. Следует отметить полное отсутствие в ампуле метастабильного графита.

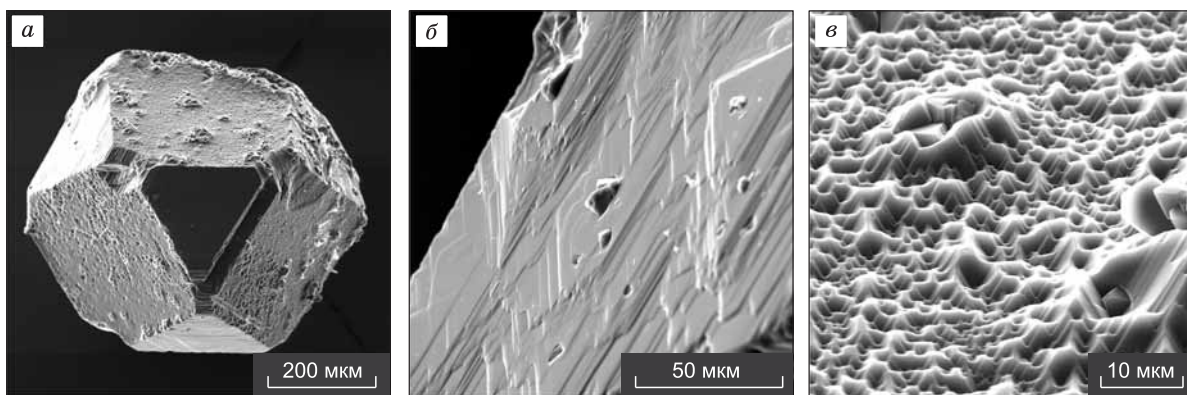
В серии экспериментов при 7.5 ГПа с использованием синтетического кимберлита группы II повышение температуры привело к подобным закономерным изменениям. При 1400 °С степень плавления составила порядка 60 % (оп. № 1495). За счет инфильтрационной выплавки на стенках платиновой ампулы установлены единичные кристаллы алмаза и их сростки. Общая степень трансформации графита в алмаз оценена на уровне 1—3 %. Внутри капсулы установлен метастабильный графит на стенках и на затравочных кристаллах алмаза. На затравках отмечены незначительные следы роста алмаза. При 1500 °С (оп. № 1489) степень трансформации графита в алмаз за счет инфильтрационного расплава составила 20 %. Внутри ампулы установлен метастабильный графит и незначительный рост алмаза на затравках. Максимальное взаимодействие наблюдалось в опыте № 1426-2 при 1570 °С. В этом случае графит капсулы полностью трансформирован в поликристаллический алмазный агрегат. Внутри капсулы установлен рост на затравках, мелкие октаэдрические алмазы на затравках и в объеме расплава. Метастабильный графит не обнаружен.

Результаты экспериментов с двумя разными составами кимберлитов свидетельствуют о том, что поведение углерода в расплавах и основные закономерности его кристаллизации в виде графита или алмаза в целом подобны. Это позволяет рассмотреть общие закономерности образования фаз углерода, включая кристаллизацию графита, рост алмаза на затравках и спонтанную нуклеацию алмаза.

**Кристаллизация графита.** Значительная длительность экспериментов, составляющая 40 ч, позволила зафиксировать появление графита даже при достаточно низкой температуре, равной 1300 °С. При давлении 6.3 ГПа образование метастабильного графита установлено во всем изученном диапазоне температур от 1300 до 1570 °С. При 7.5 ГПа метастабильный графит кристаллизовался при температурах 1400—1500 °С, но не был обнаружен в эксперименте при 1570 °С. В основном новообразованный графит нарастает на стенки графитовых капсул, как показано на рис. 1, б, или на поликристаллический агрегат алмаза, образованный за счет полной трансформации графитовой капсулы в алмаз (см. рис. 1, в). Рост графита на затравочных кристаллах алмаза осуществляется закономерно на гранях {111} таким образом, что грань {0001} графита параллельна грани {111} алмаза, и это отчетливо наблюдается на начальных стадиях роста (см. рис. 1, а), характерных для относительно низких температур. При более высоких температурах на затравки нарастают слои метастабильного графита, толщиной десятки микрон, при этом их закономерная ориентировка сохраняется.

**Рост алмаза на затравках.** При давлении 6.3 ГПа рост алмаза на затравочных кристаллах установлен при температуре 1520 °С. При 7.5 ГПа незначительный рост зафиксирован при 1400 °С (кимберлит II группы) и при 1450 °С (кимберлит I группы, тр. Удачная). Поскольку при меньших температурах эксперименты не проводились, вопрос о минимальной температуре роста требует дальнейших исследований. Повышение температуры приводит к увеличению скорости роста алмаза и более четким его морфологическим проявлениям. Для однозначного определения ростовой природы микроморфологического рельефа разных граней наиболее информативны эксперименты при 7.5 ГПа и 1570 °С, в которых парал-





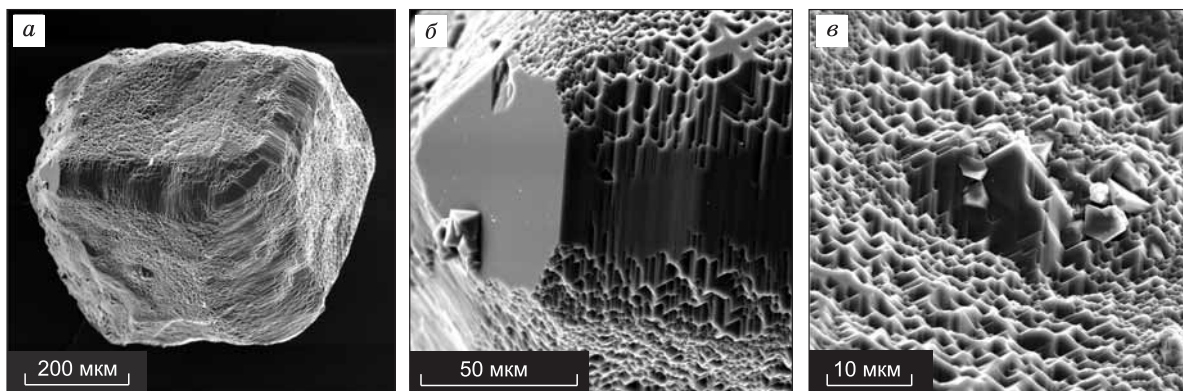
**Рис. 2. Затравочный кубооктаэдрический кристалл алмаза (оп. 1426-2):**

*a* — общий вид; *б* — ростовые слои на грани  $\{111\}$ ; *в* — регенерационный рельеф на грани  $\{100\}$ .

лельно с ростом на затравках установлена и спонтанная кристаллизация алмаза. Представленный на рисунке 2, *a* затравочный кристалл кубооктаэдрической морфологии иллюстрирует специфику роста алмаза. На гранях октаэдра (см. рис. 2, *б*) установлены слои роста, параллельные граням  $\{111\}$ , образующие специфические тригоны, комбинация которых приводит к полицентрическому строению граней. На гранях куба (см. рис. 2, *в*) формируется неровный рельеф, образованный микропирамидами, ограниченными гранями октаэдра. Подобная микроморфология граней  $\{100\}$  обычно наблюдается на начальных стадиях растворения или травления кристаллов алмаза. В данном случае происхождение рельефа обусловлено регенерацией граней  $\{100\}$  в условиях стабильности октаэдрической формы роста. Присутствие мелких спонтанных кристаллов алмаза в форме октаэдров на гранях  $\{100\}$  и  $\{111\}$  (см. рис. 2, *б, в*) позволяет однозначно отнести наблюдаемые типы рельефа граней к ростовым, а также доказывает устойчивость в данных условиях только октаэдрической формы роста.

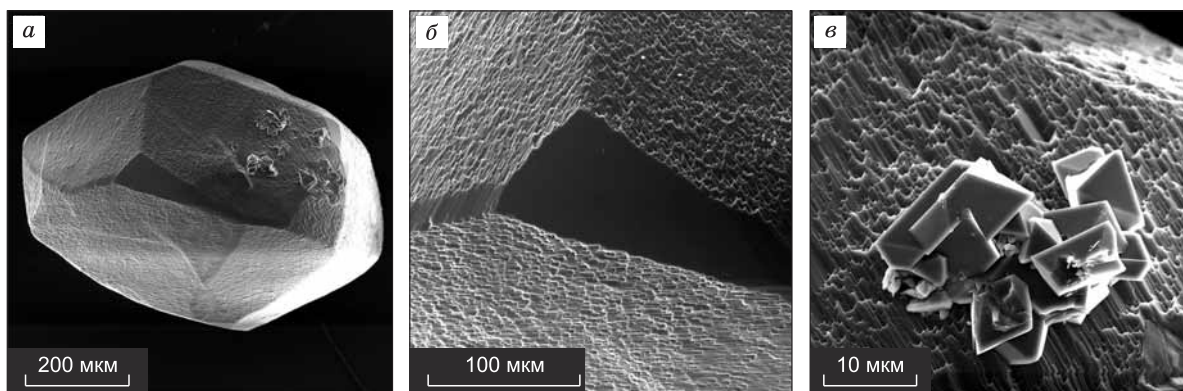
Затравочные кристаллы кубоидов природного алмаза в результате роста в кимберлитовом расплаве также претерпевают специфическую трансформацию (рис. 3, *a*), на вершинах кубоидов формируются плоские грани октаэдра (см. рис. 3, *б*). На поверхностях кубоида в результате регенерации образуются октаэдрические вершинники (см. рис. 3, *в*), а на поверхностях додекаэдроида — специфическая штриховка (см. рис. 3, *б*, правая часть снимка). На гониометре такие кристаллы дают отблеск только от граней октаэдра.

При росте затравочных кристаллов природного алмаза, имеющих исходную форму додекаэдров, на них образуются плоские октаэдрические площадки в местах выхода осей третьего порядка и ступенчатая или занозистая штриховка на поверхностях додекаэдроида (рис. 4, *a, б*). Присутствие на поверхности затравок октаэдрических спонтанных кристаллов алмаза (см. рис. 4, *в*) доказывает ростовую природу микрорельефа поверхности и ее регенерационный характер. Таким образом, микрорельеф граней и поверхностей затравочных кристаллов алмаза свидетельствует о послойном механизме роста и устойчивости октаэдрической формы роста в изученном диапазоне условий.



**Рис. 3. Затравочный кристалл-кубoid природного алмаза (оп. 1426-2):**

*a* — общий вид; *б* — новообразованные грани  $\{111\}$  на вершине кубоида; *в* — элементы регенерации на поверхностях куба.



**Рис. 4. Затравочный кристалл — додекаэдрoid природного алмаза (оп. 1426-1):**

*a* — общий вид; *б* — новообразованные грани {111} в местах выхода осей третьего порядка; *в* — спонтанные кристаллы алмаза на додекаэдрических поверхностях с занозистой регенерационной штриховкой.

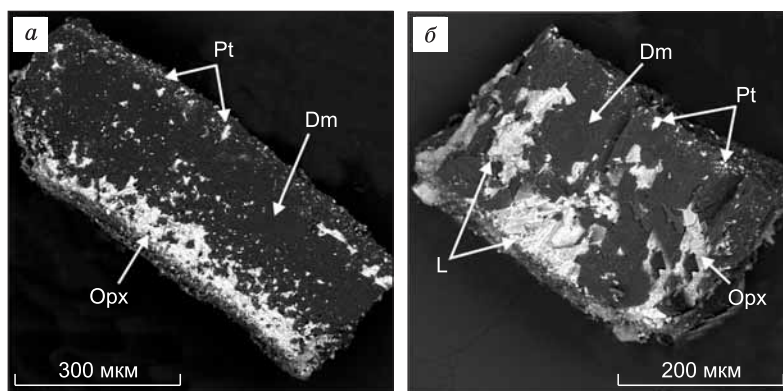
**Спонтанная кристаллизация алмаза** установлена только в области повышенных температур и характеризуется специфическими особенностями. За счет инфильтрации расплава через графитовую капсулу гетерогенная нуклеация алмаза осуществляется на стенках платиновых ампул, и дальнейшая кристаллизация алмаза осуществляется через тонкую пленку расплава. Источником углерода является графит капсулы, а фронт кристаллизации алмаза направлен к центру ампулы. В этих случаях нельзя исключить активную роль платины на начальной стадии нуклеации алмаза, хотя данный вопрос требует дальнейших специальных исследований. В результате кристаллизации алмаза по указанному механизму на месте графитовой капсулы образуется поликристаллический агрегат алмаза. Типичные образцы показаны на рис. 5.

На сколах алмазных агрегатов (см. рис. 5) отчетливо видно, что на начальных стадиях роста кристаллы алмаза захватывали включения платины. Ширина зоны с включениями платины, как правило, не превышает 10—30 мкм. В основном в поликристаллических агрегатах алмаза установлены включения закалочного расплава и ликвидусных силикатных фаз, прежде всего, оливина (образцы кимберлита I группы) и ортопироксена (образцы кимберлита II группы). Эти фазы также заполняют пространство между отдельными блоками агрегата. Скорость кристаллизации алмаза существенно увеличивается при повышении температуры. При давлении 7.5 ГПа скорость кристаллизации оценивается на уровне 0.1—0.3 мкм/ч при 1400—1450 °С, при температуре 1500 °С она составляет порядка 3—4 мкм/ч, а при 1570 °С превышает 10 мкм/ч. При полной трансформации графита капсулы в алмазный агрегат его формирование завершается свободной кристаллизацией алмаза, в результате которой образуются хорошо ограниченные кристаллы алмаза, являющиеся продолжением блоков поликристаллического агрегата (рис. 6).

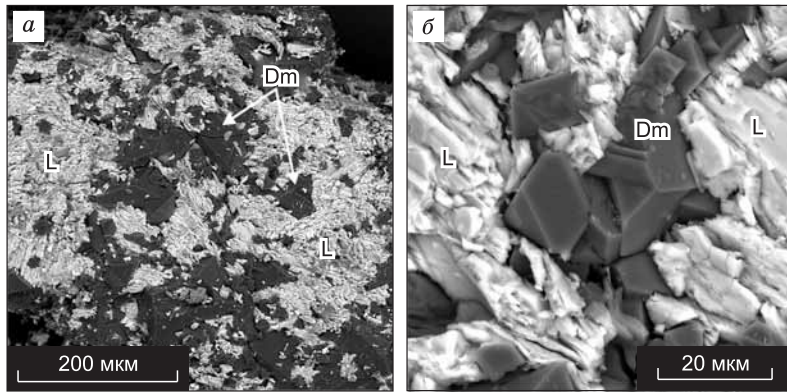
Второй тип спонтанной нуклеации алмаза реализован только при максимальных *P-T* параметрах данной серии экспериментов — 7.5 ГПа и 1570 °С. Плоскогранные октаэдрические алмазы размером порядка 5 мкм установлены непосредственно в расплаве кимберлита внутри графитовой (алмазной) капсулы на поликристаллическом агрегате алмаза, образованном за счет графита капсулы, и на затравочных кристаллах алмаза (см. рис. 2—4). Алмазы этого типа образуются лишь при превышении критической температуры, а их кристаллизация осуществляется за счет незначительного температурного градиента. Массоперенос углерода в относительно более холодные части ампул обеспечивает как гетерогенную, так и гомогенную нуклеацию алмаза.

**Рис. 5. Поликристаллические алмазные агрегаты, образованные по графитовым капсулам (поперечные сколы):**

*a* — оп. 1426-1; *б* — оп. 1426-2. Орх — ортопироксен, Dm — алмаз, Pt — платина, L — расплав.







**Рис. 6. Поликристаллический алмазный агрегат с закалочным агрегатом расплава (оп. 1426-1):**

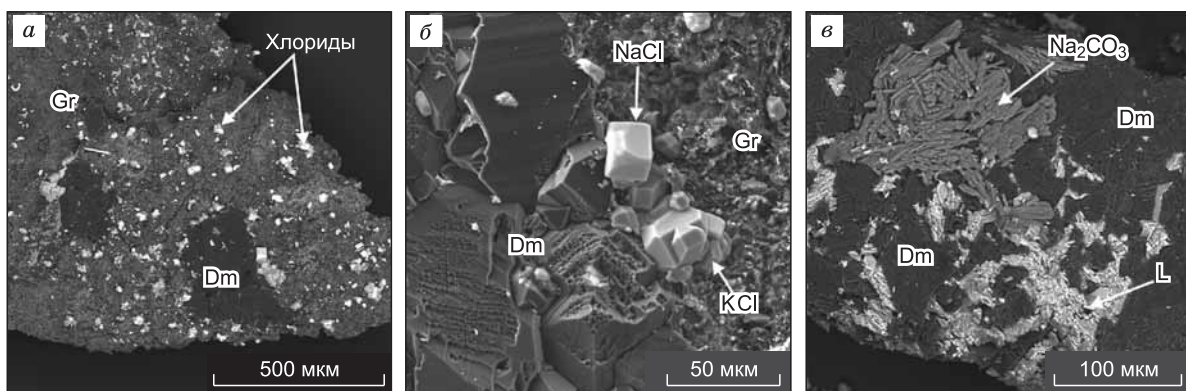
*a* — общий вид; *б* — огранные кристаллы алмаза на поверхности алмазного агрегата.

Далее представляется целесообразным проанализировать основные факторы, определяющие закономерности процессов нуклеации и роста алмаза. Прежде всего, рас-

смотрим влияние состава среды кристаллизации. Действие этого фактора совершенно очевидно, поскольку *P-T* параметры нуклеации алмаза внутри графитовых капсул и снаружи на контакте с платиной существенно различаются. По данным табл. 1, эта разница составляет 120—170 °С. Исходя из полученных данных, роль платины на начальной стадии нуклеации алмаза исключить нельзя, так же как и нельзя определить механизм ее действия. Однако даже если предположить влияние Pt на процесс нуклеации алмаза, то на следующих этапах кристаллизации алмазного агрегата ее влияние исключено, поскольку Pt не фиксируется ни в качестве самостоятельной фазы, ни в качестве примеси. Вместе с тем скорость роста алмазов в агрегате и скорость роста алмаза на затравках внутри графитовых капсул существенно отличается. Это можно объяснить только различным составом расплава внутри графитовой капсулы и расплава, инфильтрированного через графит. Сложность анализа закалочного инфильтрированного расплава заключается в его высокой гигроскопичности, обусловленной повышенным содержанием щелочей. Неустойчивость закалочного расплава через несколько дней приводит к образованию хлоридов и щелочных карбонатов на поверхности образцов, находившихся в закрытых емкостях. На рис. 7 показаны образцы с вторичными кристаллами NaCl, KCl и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> на поверхности. Интересно отметить, что на рис. 7, *a* кристаллы галидов локализованы преимущественно на границе графита и алмаза, где предполагается тонкая пленка инфильтрированного расплава.

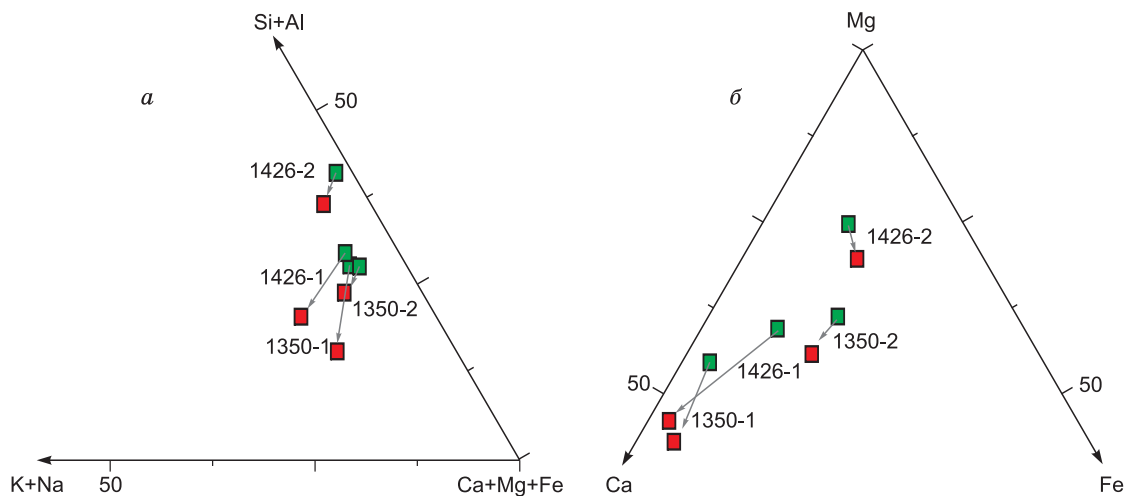
В экспериментах, где установлена 100%-я степень трансформации графита в алмаз, из поликристаллических агрегатов алмаза были изготовлены свежие сколы и проведен анализ состава включений с помощью энергодисперсионной спектроскопии через 40 мин после раскалывания. Результаты, показанные на рис. 8, свидетельствуют об обогащении расплава в поликристаллическом алмазном агрегате (включения в алмазе) натрием, калием и кальцием, а также уменьшении в нем силикатной составляющей относительно расплава в центре графитовой (алмазной) капсулы.

Влияние температуры и давления на процессы кристаллизации алмаза можно количественно определить по степени трансформации графита в алмаз. Такой подход разработан нами ранее и применен для более простых, но достаточно различных по составу сред кристаллизации [Palyanov, Sokol, 2009]. Применение такого подхода в данном случае совершенно оправданно, поскольку схемы сборки были идентичны во всей серии экспериментов, а длительность опытов — постоянна. На рис. 9 показано влияние температуры на степень трансформации графита в алмаз при давлениях 6.3 и 7.5 ГПа. Как следует



**Рис. 7. Образцы с вторичными кристаллами NaCl, KCl и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:**

*a, б* — оп. 1450; *в* — оп. 1426-2.

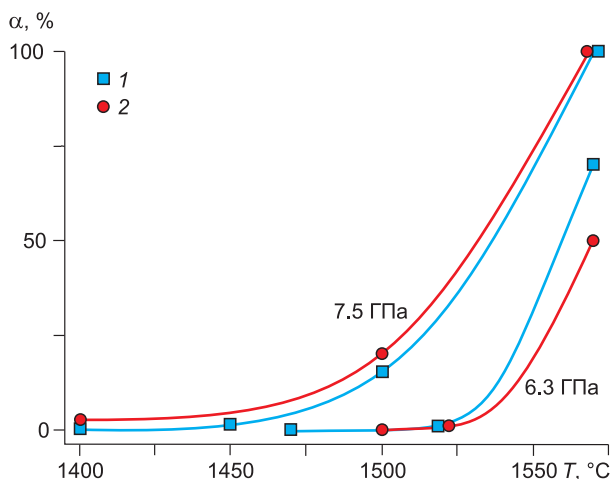


**Рис. 8. Составы расплавов кимберлита, полученные в экспериментах № 1350-1, 1350-2, 1426-1 и 1426-2 (мол. %).**

*a* — тройная диаграмма К + Na — Ca + Mg + Fe — Si + Al; *б* — тройная диаграмма Ca—Fe—Mg. Стрелками показано изменение состава расплава, инфильтрованного в графит, в сравнении с составом расплава в образце кимберлита.

**Рис. 9. Зависимости влияния температуры и давления на степень трансформации графита в алмаз ( $\alpha$ , %).**

Кимберлиты: 1 — тр. Удачная, 2 — II группы.



из установленных закономерностей, влияние температуры в изученном диапазоне является определяющим. Однако фактор давления также представляется весьма значимым, и его повышение в изученном диапазоне существенно увеличивает скорость процессов кристаллизации алмаза. Более того, повышение давления и температуры в изученном диапазоне приводит к уменьшению количества метастабильного графита и, в конечном итоге, в экспериментах при 7.5 ГПа и 1570 °С к полному его отсутствию в кристаллизационных капсулах.

### ОБСУЖДЕНИЕ

Условия генерации кимберлитовых магм интенсивно исследуются с применением широкого круга петрологических [Dawson 1980; Smith et al., 1985; Mitchell, 1986, 2008; Sparks et al., 2006, 2009; Brett et al., 2009], геохимических [Василенко и др., 2000; Le Roex et al., 2003; Harris et al., 2004; Becker, Le Roex, 2006; Korylova et al., 2007; Kamenetsky et al., 2009; Kjarsgaard et al., 2009], а также экспериментальных методов [Wyllie, 1977a,b, 1980; Ringwood et al., 1992; Girmis et al., 1995, 2011; Wyllie, Ryabchikov, 2000; Гирнис, Рябчиков, 2005; Brey et al., 2008, 2009; Foley, 2009; Litasov, Ohtani, 2009; Литасов и др., 2010; Safonov et al., 2011; Шарыгин и др., 2013; Sokol et al., 2013a,b, 2014; Нечаев, Хохряков, 2013]. Данная работа наряду со статьей [Сокол, Крук, 2015] завершает этап выполненного нами комплексного исследования условий формирования кимберлитовых магм и параметров кристаллизации в них алмаза. Полученные в рамках этого этапа данные по плавлению кимберлитов и  $T, X_{\text{CO}_2}$ -параметрам их мультифазного



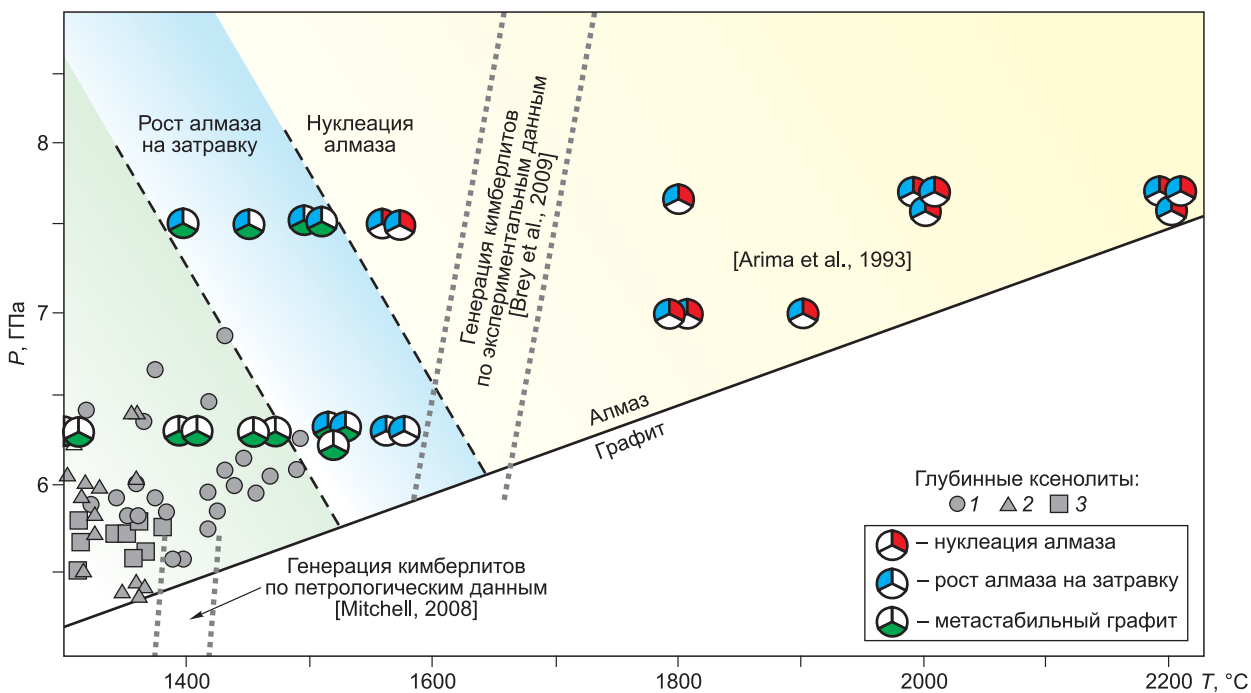
насыщения [Sokol et al., 2013a, 2014] позволили реконструировать составы протолитов, температуры и концентрации летучих, обеспечивавших формирование кимберлитовых магм I группы (на примере кимберлита тр. Удачная) и II группы (усредненного состава). Необходимые предпосылки для исследования процессов кристаллизации алмаза в кимберлитовых магмах были обеспечены благодаря фиксации  $T$ ,  $X_{\text{CO}_2}$  границ мультифазного насыщения кимберлитовых расплавов. На основании этих данных в диапазоне давлений 6.3—7.5 ГПа созданы условия, при которых процессы алмазообразования реализовывались в расплавах, равновесных с ассоциациями  $\text{Ol} + \text{Grt} + \text{Crx}$  и  $\text{Ol} + \text{Grt} + \text{Orx}$ . Так как стабильность таких ассоциаций вблизи ликвидуса означает возможность генерации исследованных нами кимберлитов из карбонатизированных гранатсодержащих верлитов и гарцбургитов, то процессы алмазообразования смоделированы именно для условий отделения кимберлитовых магм I и II группы от протолита. Также необходимо отметить, что присутствие в образцах графита и водосодержащего карбонатно-силикатного расплава позволило нам достаточно точно воспроизводить фугитивность кислорода, характерную для алмазгенерирующих магм.

Прежде чем перейти к детальному обсуждению процессов алмазообразования в кимберлитовых расплавах, следует коротко остановиться на методических особенностях проведенных нами исследований и предшествующих экспериментов [Arima et al., 1993]. Учитывая достаточно высокие температуры экспериментов, соответствующие интервалу 1800—2200 °C [Arima et al., 1993], авторы работы не могли использовать платиновые ампулы и совершенно обоснованно применили ампулы из молибдена и тантала. В этом случае в качестве «побочных» явлений неизменны негерметичность и действие  $\text{Mo}$  и  $\text{Ta}$  в качестве восстановителей, буферующих  $f_{\text{O}_2}$  на уровне значений  $\text{EMOD} - 2 \div 3$  лог. ед. В наших экспериментах, учитывая более низкие температуры, применена методика с использованием платиновых ампул, футерованных графитовыми капсулами. Такой подход обеспечивал герметичность, минимизировал потерю железа за счет диффузии в ампулу и гарантировал стабильные значения  $f_{\text{O}_2}$  во всей серии экспериментов на уровне буфера  $\text{EMOD}$ . В качестве «побочных» явлений мы столкнулись с инфильтрацией части расплава через графитовую капсулу и возможным влиянием платины на процесс нуклеации алмаза. Мы посчитали необходимым отметить «побочные» явления методик в расчете на то, что они будут приняты во внимание при интерпретации результатов и, по возможности, учтены в дальнейших исследованиях.

На рис. 10 в  $P$ - $T$  координатах представлены результаты экспериментов данной работы и работы [Arima et al., 1993] по кристаллизации алмаза в кимберлитовом расплаве, а также области генерации кимберлитов по петрологическим [Mitchell, 2008] и экспериментальным [Brey et al., 2009] данным. Этот рисунок иллюстрирует высокую степень дискуссионности вопросов об условиях образования кимберлитовых расплавов и сопряженного с ними процесса образования алмазов. Тем не менее наши эксперименты, учитывающие кинетический фактор, четко показывают, что температуры нуклеации и роста алмаза могут быть на сотни градусов ниже, чем определено предшествующими исследованиями. Совершенно очевидно, что во всей области генерации кимберлитов, обозначенной по данным [Brey et al., 2009], возможны нуклеация и рост алмаза. Учитывая значительное влияние  $P$ - $T$  параметров на процессы нуклеации алмаза, установленное в наших исследованиях, в изученных условиях наиболее вероятным представляется зарождение алмаза в кимберлитовых расплавах при давлении 7.0—7.5 ГПа, а последующий рост на этих кристаллах может осуществляться и на 1.0—1.5 ГПа ниже. Как следует из рис. 10, поле в  $P$ - $T$  координатах, в котором реализуется рост алмаза на затравках, существенно увеличивается в сторону пониженных температур относительно области, где возможна нуклеация. Следует подчеркнуть, что во всем диапазоне  $P$ - $T$  параметров, где реализуются нуклеация и рост алмаза, расплав кимберлита равновесен с оливином, пироксеном и гранатом.

Значительный интерес представляет анализ алмазообразующих процессов в производных кимберлитовых расплавов. По данным экспериментов, состав инфильтрационных выплавок отличается от состава кимберлита. Тенденции изменения составов показаны на рис. 8. Из этих предварительных данных следует, что производные кимберлитовых расплавов, полученные в экспериментах, обогащены щелочами и характеризуются повышенным соотношением карбонат/силикат относительно кимберлитового расплава. Образование таких расплавов в мантийных условиях возможно в результате кристаллизационной дифференциации, хотя это предположение требует экспериментальной проверки. Результаты настоящего исследования и предшествующие данные, полученные в более простых модельных средах, свидетельствуют о том, что такие производные кимберлитовых расплавов обеспечивают кристаллизацию алмаза при существенно меньших  $P$ - $T$  параметрах, чем кимберлитовые расплавы. Однако этот вопрос требует дальнейших специальных исследований.

Отдельно следует рассмотреть вопрос о кристаллизации метастабильного графита. Появление графита в экспериментах при минимальной температуре, составляющей 1300 °C, свидетельствует, прежде всего, о том, что кимберлитовый расплав способен растворять и транспортировать углерод во всем изученном диапазоне  $P$ - $T$  параметров. По данным экспериментов (см. рис. 10), снижение температуры и



**Рис. 10.** *P-T* параметры экспериментов по кристаллизации алмаза в расплавах кимберлитов I и II группы.

На диаграмме дополнительно приведены условия экспериментов М. Аримы с соавторами [Arima et al., 1993], а также данные термобарометрии ксенолитов гранатовых перидотитов из кимберлитов Южной Африки (1); Сибири (2) и Канады (3) по данным [Pearson et al., 2003].

давления приводит к закономерной последовательности кристаллизации полиморфов углерода в кимберлитовом расплаве: нуклеация и рост алмаза → рост алмаза + кристаллизация метастабильного графита → кристаллизация метастабильного графита.

По современным экспериментальным данным, такая закономерность характерна для подавляющего большинства изученных систем, однако положение областей кристаллизации полиморфов углерода в изученном диапазоне *P-T* параметров очень сильно зависит от состава среды кристаллизации. Как известно, после успешного синтеза алмаза в металл-углеродных системах, реализованного в коротких экспериментах при давлении 5—6 ГПа в интервале температур 1350—1600 °C, были попытки синтезировать алмаз при тех же *P-T* параметрах в различных неметаллических системах, включая хлориды, карбонаты, силикаты, сульфиды и др. [Wentorf, 1974]. В результате кратковременных экспериментов изученные неметаллические расплавы были отнесены к так называемым графит-продуцирующим растворителям.

В начале 1990-х годов алмаз был синтезирован в карбонат-углеродных системах при 7.7 ГПа и температуре 2000 °C и выше [Akaishi et al., 1990; Kanda et al., 1990; Taniguchi et al., 1996], а также карбонат-силикатных расплавах [Arima et al., 1993]. Дальнейшие исследования позволили определить кинетический характер процессов нуклеации и роста алмаза в неметаллических системах и показали возможность снижения *P-T* параметров кристаллизации алмаза в различных по составу растворителях, включая расплавы и флюиды [Пальянов и др., 1998а,б; Pal'yanov, 1999, 2001; Сокол и др., 2004; Сокол, Пальянов, 2004]. Однако даже в экспериментах значительной длительности (десятки часов) была выявлена и другая тенденция — зависимость минимальных *P-T* параметров синтеза алмаза от состава среды кристаллизации. Было установлено, что щелочные силикатные расплавы не обеспечивают нуклеацию и рост алмаза при достаточно высоких *P-T* параметрах (7 ГПа, 1750 °C) [Борздов и др., 1999]. Для карбонат-силикатных расплавов была установлена основная тенденция, заключающаяся в уменьшении степени трансформации графита в алмаз при увеличении доли силикатной составляющей в системе [Борздов и др., 1999; Шацкий и др., 2002; Palyanov, Sokol, 2009]. Экспериментальные данные по кристаллизации алмаза и графита в системах, моделирующих состав включений высокоплотных флюидов в природных алмазах, также демонстрируют отчетливую зависимость алмазообразующих процессов от соотношения компонентов флюида [Sokol, Palyanov, 2008; Palyanov, Sokol, 2009; Fagan, Luth, 2011; Bureau et al., 2012].

Следует подчеркнуть, что в подавляющем большинстве изученных неметаллических систем минимальные  $P$ - $T$  параметры нуклеации и роста алмаза не лимитируются температурой плавления соответствующих эвтектик растворитель—углерод. Наиболее показательны в этом плане сульфидные расплавы, в которых минимальная температура нуклеации алмаза составила 1600 °С при 7.5 ГПа [Palyanov et al., 2006]. При меньших  $P$ - $T$  параметрах кристаллизация углерода осуществляется преимущественно в форме метастабильного графита при весьма незначительном росте алмаза на затравочных кристаллах. Еще более показательна низкоплавкая система сера—углерод, на примере которой также показано, что кристаллизация углерода (алмаза или графита) и степень трансформации графита в алмаз определяются главным образом кинетикой и  $P$ - $T$  условиями [Pal'yanov et al., 2001; Palyanov, 2009]. В результате недавних экспериментальных исследований показано, что даже хорошо изученные металл-углеродные системы, которые традиционно используются для промышленного синтеза алмаза, под действием незначительных количеств примесей азота [Palyanov et al., 2010] или  $H_2O$  [Palyanov et al., 2012, 2013] становятся графит-продуцирующими. Следовательно, состав среды кристаллизации в изученном  $P$ - $T$  диапазоне является одним из важнейших факторов, контролирующих процессы кристаллизации алмаза и метастабильного графита. В случае кимберлитового расплава действие этого фактора дополнительно осложняется тем, что с повышением температуры расплав существенно (от ~ 4 до 20 мас. %) обогащается  $SiO_2$  и, кроме того, может содержать значительные количества хлоридов (кимберлит тр. Удачная). Вероятно, это является одной из основных причин повышенной температуры нуклеации алмаза.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, экспериментально установлено, что нуклеация и рост алмаза в кимберлитовом расплаве возможны в более широком диапазоне  $P$ - $T$  параметров, чем было установлено ранее. Кимберлитовый расплав, равновесный с оливином, пироксеном и гранатом способен обеспечить рост алмаза на затравках, начиная с температуры 1400 °С при 7.5 ГПа и 1520 °С при 6.3 ГПа. Для нуклеации алмаза в кимберлитовом расплаве требуются более высокие  $P$ - $T$  параметры, чем для роста. По данным экспериментов, в изученном диапазоне  $P$ - $T$  параметров и составов гомогенная и гетерогенная нуклеация алмаза реализуются, начиная с температуры 1570 °С при 7.5 ГПа.

Производные кимберлитовых расплавов, представляющие в условиях экспериментов выплавки, обогащенные щелочами и обедненные силикатными компонентами, характеризуются меньшими  $P$ - $T$  параметрами роста и нуклеации алмаза, составляющими 1400 °С при 7.5 ГПа и 1520 °С при 6.3 ГПа. Включения в поликристаллических алмазах представлены как щелочными карбонат-силикатными расплавами, так и кристаллическими фазами (оливин, пироксен).

Полученные экспериментальные данные показали, что основными факторами, контролирующими нуклеацию и рост алмаза в кимберлитовых расплавах и их производных, являются температура, давление и состав среды кристаллизации. В изученном диапазоне условий, включая  $P$ - $T$ - $f_{O_2}$  параметры и состав расплава, устойчивой формой роста алмаза является октаэдр. Экспериментально обосновано, что ряд микроморфологических особенностей природных алмазов неясного генезиса могут быть результатом роста различных многогранников алмаза, включая округлые кристаллы, в результате регенерации по схеме  $\{hkl\} \rightarrow \{111\}$ .

Исследование условий кристаллизации алмаза в расплаве кимберлита I группы из тр. Удачная выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-27-00054).

### ЛИТЕРАТУРА

**Борздов Ю.М., Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н., Калинин А.А., Соболев Н.В.** Исследование кристаллизации алмаза в щелочных силикатных, карбонатных и карбонат-силикатных расплавах // ДАН, 1999, т. 366, № 4, с. 530—533.

**Василенко В.Б., Зинчук Н.Н., Красавчиков В.О., Будаев Д.А., Кузнецова Л.Г.** Критерии петрохимической идентификации кимберлитов // Геология и геофизика, 2000, т. 41 (12), с. 1748—1759.

**Гирнис А.В., Рябчиков И.Д.** Условия и механизмы генерации кимберлитовых магм // Геология рудных месторождений, 2005, т. 47, № 6, с. 524—536.

**Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Шацкий В.С., Араухо Д., Гриффин В.Л.** Карбонатные и силикатные среды кристаллизации волокнистых алмазов из россыпей северо-востока Сибирской платформы // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (11), с. 1649—1664.

**Когарко Л.Н.** Щелочной магматизм и обогащенные мантийные резервуары. Механизмы возникновения, время появления и глубины формирования // Геохимия, 2006, т. 44, № 1, с. 5—13.

**Когарко Л.Н.** Кимберлитовый магматизм в истории Земли, его алмазоносность и проблемы генезиса // ДАН, 2008, т. 418, № 1, с. 86—89.

**Литасов К.Д., Шарыгин И.С., Шацкий А.Ф., Отани Е., Похиленко Н.П.** Роль хлоридов в образовании и эволюции кимберлитовой магмы по данным экспериментальных исследований // ДАН, 2010, т. 435, № 5, с. 667—672.

**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.

**Орлов Ю.Л.** Минералогия алмаза. М., Наука, 1973, 223 с.

**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, 1998а, т. 39 (12), с. 1780—1792.

**Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Борздов Ю.М., Хохряков А.Ф., Соболев Н.В.** Кристаллизация алмаза в системах  $\text{CaCO}_3\text{—C}$ ,  $\text{MgCO}_3\text{—C}$  и  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2\text{—C}$  // ДАН, 1998б, т. 363, № 8, с. 1156—1159.

**Скузоватов С.Ю., Зедгенизов Д.А., Шацкий В.С., Рагозин А.Л., Купер К.Э.** Особенности состава облакоподобных микровключений в октаэдрических алмазах из кимберлитовой трубки Интернациональная (Якутия) // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (1), с. 107—121.

**Скузоватов С.Ю., Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Шацкий В.С.** Состав среды кристаллизации алмазов в «оболочке» из кимберлитовой трубки Сытыканская (Якутия) // Геология и геофизика, 2012, т. 53 (11), с. 1556—1571.

**Соболев Н.В., Логвинова А.М., Ефимова Э.С.** Сингенетические включения флогопита в алмазах кимберлитов: свидетельство роли летучих в образовании алмазов // Геология и геофизика, 2009, т. 50 (12), с. 1588—1606.

**Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н.** Кристаллизация алмаза во флюидных и карбонатно-флюидных системах при мантийных  $P, T$  параметрах. Часть 2 // Геохимия, 2004, т. 42, № 11, с. 1157—1172.

**Сокол А.Г., Крук А.Н.** Условия генерации кимберлитовых магм: обзор экспериментальных данных // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (1—2), с. 316—336.

**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. Часть 1. Состав флюида // Геохимия, 2004, т. 42, № 9, с. 1—10.

**Шарыгин И.С., Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Головин А.В., Отани Е., Похиленко Н.П.** Экспериментальное исследование плавления кимберлита трубки Удачная-Восточная при 3—6,5 ГПа и 900—1500 °С // ДАН, 2013, т. 448, № 4, с. 452—457.

**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.

**Ширяев А.А., Израэли Е.С., Хаури Э.Г., Захарченко О.Д., Навон О.** Химические, оптические и изотопные особенности волокнистых алмазов из Бразилии // Геология и геофизика, 2005, т. 46 (12), с. 1207—1222.

**Шимизу Н., Соболев Н.В., Ефимова Э.С.** Химическая гетерогенность гранатовых включений и ювенильность перидотитовых алмазов из Сибири // Геология и геофизика, 1997, т. 38 (2), с. 337—352.

**Akaishi M., Kanda H., Yamaoka S.** High pressure synthesis of diamond in the systems of graphite-sulfate and graphite-hydroxide // Japan. J. Appl. Phys. Part 2. Letters, 1990, v. 29 (7), L1172—L1174.

**Arima M., Nakayama K., Akaishi M., Yamaoka S., Kanda H.** Crystallization of diamond from a silicate melt of kimberlite composition in high-pressure and high-temperature experiments // Geology, 1993, v. 21, p. 968—970.

**Becker M., Le Roex A.P.** Geochemistry of South African on- and off-craton, Group I and Group II kimberlites: Petrogenesis and source region evolution // J. Petrol., 2006, v. 47, p. 673—703.

**Boyd S.R., Pineau F., Javoy M.** Modeling the growth of natural diamonds // Chem. Geol., 1994, v. 116, p. 29—42.

**Brett R.C., Russell J.K., Moss S.** Origin of olivine in kimberlite: Phenocryst or impostor? // Lithos, 2009, v. 112, p. 201—212.

**Brey G.P., Bulatov V.K., Gurnis A.V., Lahaye Y.** Experimental melting of carbonated peridotite at 6—10 GPa // J. Petrol., 2008, v. 49, p. 797—821.

**Brey G.P., Bulatov V.K., Gurnis A.V.** Influence of water and fluorine on melting of carbonated peridotite at 6 and 10 GPa // Lithos, 2009, v. 112, p. 249—259.

**Bureau H., Langenhorst F., Auzende A.-L., Frost D.J., Esteve I., Siebert J.** The growth of fibrous, cloudy and polycrystalline diamonds // Geochim. Cosmochim. Acta, 2012, v. 77, p. 202—214.

**Canil D., Scarfe C.M.** Phase relations in peridotite +  $\text{CO}_2$  systems to 12 GPa: implications for the origin of kimberlite and carbonate stability in the Earth's upper mantle // J. Geophys. Res., 1990, v. 95, p. 15805—15816.



**Dalton J.A., Presnall D.C.** The continuum of primary carbonatitic-kimberlitic melt compositions in equilibrium with lherzolite: Data from the system  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—CO}_2$  at 6 GPa // *J. Petrol.*, 1998, v. 39, p. 1953—1964.

**Dawson J.B.** Kimberlites and their xenoliths. Berlin, Springer, 1980.

**Eggler D.H., Wendlandt R.F.** Experimental studies on the relationships between kimberlite magma and partial melting of peridotite / Eds. F.R. Boyd, H.O.A. Meyer // *Kimberlites, diatremes and diamonds: their geology, petrology, and geochemistry*. 1979, American Geophysical Union, Washington. p. 331—378.

**Fagan A.J., Luth R.W.** Growth of diamond in hydrous silicate melts // *Contr. Miner. Petrol.*, 2011, v. 161, p. 229—236.

**Foley S.F.** Rejuvenation and erosion of the cratonic lithosphere // *Nat. Geosci.*, 2008, v. 1, p. 503—510.

**Foley S.F., Yaxley G.M., Rosenthal A., Buhre S., Kiseeva E.S., Rapp R.P., Jacob D.E.** The composition of near-solidus melts of peridotite in the presence of  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  between 40 and 60 kbar // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 274—283.

**Girnis A.V., Brey G.P., Ryabchikov I.D.** Origin of Group 1A kimberlites: Fluid-saturated melting experiments at 45—55 kbar // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1995, v. 134, p. 283—296.

**Girnis A.V., Bulatov V.K., Brey G.P.** Formation of primary kimberlite melts — Constraints from experiments at 6—12 GPa and variable  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  // *Lithos*, 2011, v. 127, p. 401—413.

**Green D.H., Wallace M.E.** Mantle metasomatism by ephemeral carbonatite melts // *Nature*, 1988, v. 336, p. 459—462.

**Harris M., Le Roex A., Class C.** Geochemistry of the Uintjiesberg kimberlite, South Africa: petrogenesis of an off-craton, group I, kimberlite // *Lithos*, 2004, v. 74, p. 149—165.

**Jacob D.E., Viljoen K.S., Grassineau N., Jagoutz E.** Remobilization in the cratonic lithosphere recorded in polycrystalline diamond // *Science*, 2000, v. 289, p. 1182—1185.

**Kamenetsky V.S., Kamenetsky M.B., Sharygin V.V., Golovin A.V.** Carbonate-chloride enrichment in fresh kimberlites of the Udachnaya-East pipe, Siberia: A clue to physical properties of kimberlite magmas? // *Geophys. Res. Lett.*, 2007, v. 34, № 9, LO9316.

**Kamenetsky V.S., Kamenetsky M.B., Weiss Y., Navon O., Nielsen T.F.D., Mernagh T.P.** How unique is the Udachnaya-East kimberlite? Comparison with kimberlites from the Slave Craton (Canada) and SW Greenland // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 334—346.

**Kanda H., Akaishi M., Yamaoka S.** Morphology of synthetic diamonds grown from  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solvent-catalyst // *J. Cryst. Growth*, 1990, v. 106 (2—3), p. 471—475.

**Kjarsgaard B.A., Pearson D.G., Tappe S., Nowell G.M., Dowall D.P.** Geochemistry of hypabyssal kimberlites from Lac de Gras, Canada: Comparisons to a global database and applications to the parent magma problem // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 236—248.

**Klein-BenDavid O., Izraeli E.S., Hauri E., Navon O.** Mantle fluid evolution — a tale of one diamond // *Lithos*, 2004, v. 77, (1—4), p. 243—253.

**Klein-BenDavid O., Wirth R., Navon O.** TEM imaging and analysis of microinclusions in diamonds: A close look at diamond-growing fluids // *Amer. Miner.*, 2006, v. 91 (2—3), p. 353—365.

**Klein-BenDavid O., Logvinova A.M., Schrauder M., Spetius Z.V., Weiss Y., Hauri E.H., Kaminsky F.V., Sobolev N.V., Navon O.** High-Mg carbonatitic microinclusions in some Yakutian diamonds — a new type of diamond-forming fluid // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 648—659.

**Kopylova M.G., Matveev S., Raudsepp M.** Searching for parental kimberlite melt // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, v. 71, p. 3616—3629.

**Le Roex A.P., Bell D.R., Davis P.** Petrogenesis of group I kimberlites from Kimberley, South Africa: Evidence from bulk-rock geochemistry // *J. Petrol.*, 2003, v. 44, p. 2261—2286.

**Litasov K.D., Ohtani E.** Phase relations in the peridotite-carbonate-chloride system at 7.0—16.5 GPa and the role of chlorides in the origin of kimberlite and diamond // *Chem. Geol.*, 2009, v. 262, p. 29—41.

**Logvinova A.M., Wirth R., Fedorova E.N., Sobolev N.V.** Nanometre-sized mineral and fluid inclusions in cloudy Siberian diamonds: new insights on diamond formation // *Europ. J. Miner.*, 2008, v. 20 (3), p. 317—331.

**Miller C.E., Kopylova M., Smith E.** Mineral inclusions in fibrous diamonds: constraints on cratonic mantle refertilization and diamond formation // *Miner. Petrol.*, 2014, v. 108, p. 317—331.

**Mitchell R.H.** Kimberlites: mineralogy, geochemistry and petrology. New York, Plenum Press, 1986, 441 p.

**Mitchell R.H.** Experimental studies at 5—12 GPa of the Ondermatjie hypabyssal kimberlite // *Lithos*, 2004, v. 76, p. 551—564.

- Mitchell R.H.** Petrology of hypabyssal kimberlites: Relevance to primary magma compositions // *J. Volcanol. Geother. Res.*, 2008, v. 174, p. 1—8.
- Navon O.** Diamond formation in the Earth's mantle / Eds. J.J. Gurney, J.L. Gurney, M.D. Pascoe, S.H. Richardson // VII International Kimberlite conference 2, Cape Town. Red Roof Design, 1999, p. 584—604.
- Pal'yanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., Sobolev N.V.** Diamond formation from mantle carbonate fluids // *Nature*, 1999, v. 400, p. 417—418.
- Pal'yanov Yu., Borzdov Yu., Kupriyanov I., Gusev V., Khokhryakov A., Sokol A.** High pressure synthesis and characterization of diamond from sulfur-carbon system // *Diamond Relat. Mater.*, 2001, v. 10, № 12, p. 2145—2152.
- Palyanov Yu.N., Sokol A.G.** The effect of composition of mantle fluid/melts on diamond formation processes // *Lithos*, 2009, v. 112S, p. 690—700.
- Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., Kupriyanov I.N., Sobolev N.V.** Sulfide melts—graphite interaction at HPHT conditions: Implications for diamond genesis // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006, v. 250, № 1—2, p. 269—280.
- Palyanov Yu.N., Kupriyanov I.N., Borzdov Yu.M., Sokol A.G., Khokhryakov A.F.** Diamond crystallization from a sulfur-carbon system at HPHT conditions // *Cryst. Growth Des.*, 2009, v. 9, № 6, p. 2922—2926.
- Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., Kupriyanov I.N., Sokol A.G.** Effect of nitrogen impurity on diamond crystal growth processes // *Cryst. Growth Des.*, 2010, v. 10, p. 3169—3175.
- Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M., Kupriyanov I.N., Khokhryakov A.F.** Effect of H<sub>2</sub>O on diamond crystal growth in metal-carbon systems // *Cryst. Growth Des.*, 2012, v. 12, № 11, p. 5571—5578.
- Palyanov Yu.N., Khokhryakov A.F., Borzdov Yu.M., Kupriyanov I.N.** Diamond growth and morphology under the influence of impurity adsorption // *Cryst. Growth Des.*, 2013, v. 13, № 12, p. 5411—5419.
- Pearson D.G., Canil D., Shirey S.B.** Mantle samples included in volcanic rocks: xenoliths and diamonds / Eds. A.M. Davis, H.D. Holland, K.K. Turekian // *Treatise on geochemistry*. Elsevier, 2003, p. 171—275.
- Rege S., Griffin W.L., Kurat G., Jackson S.E., Pearson N.J., O'Reilly S.Y.** Trace-element geochemistry of diamondite: Crystallisation of diamond from kimberlite-carbonatite melts // *Lithos*, 2008, v. 106, p. 39—54.
- Ringwood A.E., Kesson S.E., Hibberson W., Ware N.** Origin of kimberlites and related magmas // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1992, v. 113, p. 521—538.
- Safonov O.G., Kamenetsky V.S., Perchuk L.L.** Links between carbonatite and kimberlite melts in chloride-carbonate-silicate systems: experiments and application to natural assemblages // *J. Petrol.*, 2011, v. 52, p. 1307—1331.
- Shimizu N., Sobolev N.V.** Young peridotitic diamonds from the Mir kimberlite pipe // *Nature*, 1995, v. 375, p. 394—397.
- Shirey S.B., Cartigny P., Frost D.G., Keshav S., Nestola F., Nimis P., Pearson D.G., Sobolev N.V., Walter M.J.** Diamonds and the geology of mantle carbon // *Rev. Miner. Geochem.*, 2013, v. 75, p. 355—421.
- Smith C.B., Gurney J.J., Barton E.S., Bristow J.W.** Geochemical character of southern African kimberlites: A new approach based on isotopic constraints // *Trans. Geol. Soc. South Africa*, 1985, v. 88, p. 267—280.
- Sobolev N.V.** Deep seated inclusions in kimberlites and the problem of the composition of the upper mantle. Washington, D.C., AGU, 1977, 279 p.
- Sokol A.G., Palyanov Y.N.** Diamond formation in the system MgO—SiO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O at 7.5 GPa and 1600 °C // *Contr. Miner. Petrol.*, 2008, v. 155, p. 33—43.
- Sokol A.G., Kupriyanov I.N., Palyanov Y.N., Kruk A.N., Sobolev N.V.** Melting experiments on the Udachnaya kimberlite at 6.3—7.5 GPa: implications for the role of H<sub>2</sub>O in magma generation and formation of hydrous olivine // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2013a, v. 101, p. 133—155.
- Sokol A.G., Kupriyanov I.N., Palyanov Yu.N.** Partitioning of H<sub>2</sub>O between olivine and carbonate—silicate melts at 6.3 GPa and 1400 °C: Implications for kimberlite formation // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2013b, v. 383, p. 58—67.
- Sokol A.G., Kruk A.N., Palyanov Yu.N.** The role of water in generation of group II kimberlite magmas: constraints from multiple saturation experiments // *Amer. Miner.*, 2014, v. 99 (11—12), p. 2292—2302.
- Sparks R.S.J., Baker L., Brown R.J., Field M., Schumacher J., Stripp G., Walters A.** Dynamical constraints on kimberlite volcanism // *J. Volc. Geotherm. Res.*, 2006, v. 155, p. 18—48.
- Sparks R.S.J., Brooker R.A., Field M., Kavanagh J., Schumacher J.C., Walter M.J., White J.** The nature of erupting kimberlite melts // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 429—438.
- Stagno V., Frost D.J.** Carbon speciation in the asthenosphere: Experimental measurements of the redox conditions at which carbonate-bearing melts coexist with graphite or diamond in peridotite assemblages // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2010, v. 300, p. 72—84.

- Tainton K.M., McKenzie D.** The generation of kimberlites, lamproites, and their source rocks // *J. Petrol.*, 1994, v. 35, p. 787—817.
- Taniguchi T., Dobson D., Jones A.P., Rabe R., Milledge H.J.** Synthesis of cubic diamond in the graphite-magnesium carbonate and graphite-K<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> systems at high pressure of 9—10 GPa region // *J. Mater. Res.*, 1996, v. 11, p. 2622—2632.
- Tomlinson E., De Schrijver I., De Corte K., Jones A.P., Moens L., Vanhaecke F.** Trace element compositions of submicroscopic inclusions in coated diamond: A tool for understanding diamond petrogenesis // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2005, v. 69, (19), p. 4719—4732.
- Tomlinson E.L., Jones A.P., Harris J.W.** Co-existing fluid and silicate inclusions in mantle diamond // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006, v. 250, (3—4), p. 581—595.
- Ulmer P., Sweeney R.J.** Generation and differentiation of group II kimberlites: Constraints from a high-pressure experimental study to 10 GPa // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, v. 66, p. 2139—2153.
- Weiss Y., Griffin W.L., Elhtou S., Navon O.** Comparison between LA-ICP-MS and EPMA analysis of trace elements in diamond // *Chem. Geol.*, 2008, v. 252, p. 158—168.
- Weiss Y., Kessel R., Griffin W.L., Kiflawi I., Klein-BenDavid O., Bell D.R., Harris J.W., Navon O.** A new model for the evolution of diamond-forming fluids: Evidence from microinclusion-bearing diamonds from Kankan, Guinea // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 660—674.
- Weiss Y., Kiflawi I., Davies N., Navon O.** High-density fluids and the growth of monocrystalline diamonds // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2014, v. 141, p. 145—159.
- Wentorf R.H.** Diamond formation at high pressures // *Advance in High-Pressure Res.*, 1974, № 4, p. 249—281.
- Wyllie P.J.** Peridotite-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and carbonatitic liquids in the upper asthenosphere // *Nature*, 1977a, v. 266, p. 45—57.
- Wyllie P.J.** Mantle fluid compositions buffered in peridotite-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O by carbonates, amphibole and phlogopite // *J. Geol.*, 1977b, v. 85, p. 87—207.
- Wyllie P.J.** The origin of kimberlite // *J. Geophys. Res.*, 1980, v. 85, p. 6902—6910.
- Wyllie P.J., Ryabchikov I.D.** Volatile components, magmas, and critical fluids in upwelling mantle // *J. Petrol.*, 2000, v. 41, p. 1195—1206.
- 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. Mag.*, 2004, v. 68, (1), p. 61—73.
- Zedgenizov D.A., Ragozin A.L., Shatsky V.S., Araujo D., Griffin W.L., Kagi H.** Mg and Fe-rich carbonate-silicate high-density fluids in cuboid diamonds from the Internationalnaya kimberlite pipe (Yakutia) // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 638—647.

*Поступила в редакцию  
22 июля 2014 г.*