

**СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И МИНЕРАЛОГИИ**

На правах рукописи

ЧЕПУРОВ АЛЕКСЕЙ АНАТОЛЬЕВИЧ

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И
ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СИЛИКАТНЫХ И ОКСИДНЫХ МИНЕРАЛОВ
МАНТИЙНЫХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ, АССОЦИИРУЮЩИХ С АЛМАЗОМ**

25.00.05 – минералогия, кристаллография

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

Новосибирск 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|-----|
| <i>ВВЕДЕНИЕ</i> | 4 |
| | |
| <i>Глава 1. СУЩЕСТВУЮЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗА, ОБРАЗОВАНИИ ХРОМИСТЫХ ГРАНАТОВ И ГЕНЕЗИСЕ КИМБЕРЛИТОВЫХ РАСПЛАВОВ</i> | |
| 1.1. Кристаллизация алмазов в природных условиях и эксперименте | 19 |
| 1.2. Образование субкальциевых хромистых гранатов в мантии Земли: состояние проблемы | 46 |
| 1.3. Современные взгляды на происхождение кимберлитовых расплавов | 65 |
| | |
| <i>Глава 2. МЕТОДИКА РАБОТЫ</i> | |
| 2.1. Многопуансонный аппарат высокого давления БАРС | 83 |
| 2.2. Ячейка высокого давления и сборка образцов | 87 |
| 2.3. Методика проведения экспериментов | 93 |
| 2.4. Исходные компоненты и расходные материалы | 94 |
| 2.5. Методы анализа и исследования образцов | 95 |
| | |
| <i>Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОВМЕСТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗА И СИЛИКАТНЫХ МИНЕРАЛОВ</i> | 100 |
| 3.1. Рост кристаллов алмаза в металлическом расплаве, содержащем силикатные компоненты | 102 |
| 3.2. Железистость силикатных минералов, кристаллизующихся совместно с алмазом в высоковосстановительных условиях | 124 |
| 3.3. Исследование микроморфологии кривогранных поверхностей природных алмазов из кимберлитов методом атомно-силовой микроскопии | 134 |

| | |
|--|-----|
| 3.4. Устойчивость сульфидных включений в алмазе при НРНТ отжиге | 146 |
|--|-----|

*Глава 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ХРОМИСТЫХ ГРАНАТОВ*

| | |
|--|-----|
| 4.1. Кристаллизация низкокальциевых хромистых гранатов в системе серпентин-хромит | 155 |
| 4.2. Кристаллизация хромистых гранатов с широкими вариациями СаО в ультраосновной системе при взаимодействии с Са- содержащим водным флюидом | 174 |
| 4.3. Изучение особенностей зональности высокохромистых гранатов, кристаллизующихся в ультраосновной системе | 195 |

*Глава 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
СИЛИКАТНЫХ МИНЕРАЛОВ С КИМБЕРЛИТОВЫМ РАСПЛАВОМ*

| | |
|--|-----|
| 5.1. Взаимодействие пиропового граната с кимберлитовым расплавом и кристаллизация высококальциевого граната | 211 |
| 5.2. Скорость растворения силикатных минералов в кимберлитовом расплаве | 232 |
| 5.3. Гравитационное фракционирование кристаллов силикатных минералов в кимберлитовом расплаве | 247 |

| | |
|-------------------|-----|
| <i>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</i> | 256 |
|-------------------|-----|

| | |
|--------------------------|-----|
| <i>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</i> | 265 |
|--------------------------|-----|

| | |
|--|-----|
| | 318 |
|--|-----|

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

На протяжении многих лет наиболее информативным источником по минералогии мантии [Harris, 1968; Соболев, 1974; Harris, Gurney, 1979; Gurney, 1989; Sobolev et al., 2004; Stachel, Harris, 2008 и др.] являются природные алмазы с присутствующими в них включениями силикатных, оксидных и других минералов, среди которых особое место занимает пироп. Будучи вынесенными с больших глубин кимберлитами [Dawson, 1980], мантийные минералы несут на себе отпечатки постростовых процессов взаимодействия с окружающей средой, что в первую очередь находит отражение в изменении морфологии алмаза [Ферсман, 1955; Орлов, 1984; Robinson, 1978; Sunagawa et al., 1984]. Кроме того, минералы мантии являются ценными в практическом плане, поскольку они издавна применяются в ювелирном деле [Ахметов, 1989; Schlüter, Weitschat, 1991], а роль алмаза в технике просто незаменима [Field, 1992].

Несмотря на то, что современные модели уже хорошо объясняют многие наблюдаемые явления, остается ряд дискуссионных проблем, связанных с особенностями кристаллизации и преобразования мантийных силикатных и оксидных минералов в связи с генезисом алмаза. Так, актуальными для изучения являются вопросы, связанные с ролью металлических расплавов при кристаллизации алмазов и силикатных минералов: многочисленные находки включений самородного железа в алмазах [Соболев и др., 1981; Meyer, 1987; Garanin, Kudryavtseva, 1990; Буланова и Заякина, 1991; Гаранин и др., 1991; Горшков и др., 1995, 1997, 1998; Bulanova, 1995; Bulanova et al., 1998; Stachel et al., 1998a], зачастую в ассоциации с минералами литосферной мантии, которые характеризуются низкой железистостью [Соболев, 1974; Stachel, Harris, 2008; Sobolev et al., 2009б; Lenaz et al., 2013], пока что не могут быть полностью объяснены существующими моделями [Shirey et al., 2013; Smith et al., 2016].

Неоднозначным до сих пор остается понимание условий кристаллизации субкальциевых гранатов в мантии Земли [Boyd & Gurney, 1982; Bulatov et al., 1991; Stachel et al., 1998; Klein-Ben David & Pearson, 2009], в особенности при

ответе на вопрос об их тесной связи с алмазом [Malkovets et al., 2007]. Широкую дискуссию вызывают вопросы эволюции состава кимберлитовых расплавов, а именно химическая устойчивость мантийных силикатов в кимберлите [Agashev et al., 2008; Russell et al., 2012; Похиленко и др., 2015].

Особая роль в решении геологических задач всегда принадлежала исследованиям при высоких давлениях и температурах [Brey et al., 1999, 2006; Pal'yanov et al., 1999; Kozai, Arima, 2005; Dasgupta, Hirschmann, 2007; Туркин, Соболев, 2009; Litasov et al., 2013a; Sirotkina et al., 2015; Zhimulev et al., 2016; Spivak, Livin, 2017 и др.]. Кроме того, экспериментальные работы имеют важное прикладное значение, связанное с улучшением технологии роста синтетических алмазов и совершенствованием критериев оценки алмазоносности кимберлитов.

Цель работы

Целью работы являлось экспериментальное исследование кристаллизации силикатных и оксидных минералов, типичных для мантийных алмазосодержащих парагенезисов, в том числе совместно с алмазом в металлическом расплаве, а также изучение взаимодействия силикатных минералов с кимберлитовым расплавом.

Основные задачи работы

1. Разработка и совершенствование методик проведения экспериментов при высоких давлениях и температурах, а именно: по кристаллизации алмаза и сопутствующих силикатных фаз в силикат-металл-углеродных системах, по кристаллизации и устойчивости граната в модельных системах.
2. Проведение совместной кристаллизации алмаза и силикатных минералов в силикат-металл-углеродных системах при высоких давлениях и температурах.
3. Кристаллизация высокохромистых гранатов в модельных системах при P-T условиях, соответствующих верхней мантии Земли.
4. Экспериментальное исследование устойчивости силикатных минералов при взаимодействии с кимберлитовым расплавом при мантийных P-T параметрах.

5. НРНТ отжиг алмазов.
6. Выявление особенностей поверхностных микроструктур на кристаллах природного алмаза с использованием атомно-силовой микроскопии.
7. Анализ и сопоставление полученных экспериментальных результатов с данными по природным образцам.

Фактический материал и методы исследования

Основу диссертации составляют результаты многолетних (1995-2018) исследований при высоких давлениях и температурах. В работе содержатся материалы по изучению природных и искусственных алмазов, синтезированных гранатов, оливина, пироксенов и шпинели, а также экспериментальные данные по оценке свойств кимберлитовых расплавов. Всего было проведено около 100 методических и более 400 исследовательских экспериментов в интервале давлений 2-7 ГПа и температур 800-2200 °С. В процессе работы автором были разработаны новые элементы ячейки высокого давления, усовершенствованы приемы подготовки ячеек и проведения экспериментов. При подготовке диссертации были использованы современные методы исследований, включающие в себя оптическую, сканирующую электронную и атомно-силовую микроскопии, микронзондовый химический анализ, видимую-ИК-спектроскопию, рентгенографию и газовую хромато-масс-спектрометрию. Большая часть образцов были изучены автором совместно с сотрудниками различных лабораторий ИГМ СО РАН, а также вместе с коллегами из других институтов Новосибирского Академгородка: ИНХ СО РАН, ИЯФ СО РАН, ИТ СО РАН, ЦКП “Наноструктуры” при ИФП СО РАН. Часть исследовательских работ были проведены при участии зарубежных партнеров из Лёвенского университета (Бельгия).

Основные защищаемые положения

Первое защищаемое положение

При давлении 5.5 ГПа и температуре 1450 °С в гетерогенной среде, состоящей из расплавов Fe-Ni-C и силикатсодержащего материала основным агентом алмазообразования является Fe-Ni расплав, причем рост монокристаллов алмаза сменяется образованием его расщепленных кристаллов при содержании силикатного вещества более 10 вес.%. Химический состав силикатов и оксидов, кристаллизующихся совместно с алмазом, соответствует минералам мантийных алмазосодержащих парагенезисов.

Второе защищаемое положение

При давлении 5 ГПа и температурах 1100-1300 °С в результате взаимодействия серпентинита и хромита возникают минеральные ассоциации, состоящие из высокомагнезиального оливина, ортопироксена, хромистой шпинели и граната. При этом, в условиях поступления кальция состав граната изменяется в широком диапазоне от самых низкокальциевых (0.3 мас.% CaO) до высококальциевых (20 мас.% CaO) разновидностей, что демонстрирует определяющую роль миграции кальция на кристаллизацию широкого спектра гранатов.

Третье защищаемое положение

При давлении 5 ГПа и температуре 1300 °С в системе оливин-ортопироксен-хромит-корунд в присутствии водного флюида и до 1.5 вес.% Са-содержащего субстрата происходит кристаллизация гранатов с содержанием Cr_2O_3 до 14.25 мас.% и СаО не более 3.5 мас.%, сходных по составу с гарцбургитовыми гранатами из включений в природных алмазах, что демонстрирует принципиальную возможность образования субкальциевых хромистых пиропов мантийных парагенезисов путем метасоматических преобразований гарцбургитов.

Четвертое защищаемое положение

При давлении 4 ГПа и температурах 1300-1500 °С экспериментально установлен ряд устойчивости силикатных минералов перидотитового парагенезиса в кимберлитовом расплаве, а именно оливин >> гранат > ортопироксен > клинопироксен, что указывает на возможный механизм обогащения расплава кремнеземом в мантийных условиях. При этом показана высокая скорость оседания кристаллов силикатных минералов в кимберлитовом расплаве, которая составляет порядка 1 м/час. Преобразование пироба в пироп-гроссуляровый гранат с высоким содержанием СаО до 24 мас.% служит свидетельством роста природного алмаза с захватом включений субкальциевых гранатов в средах с очень низким содержанием кальция. Ксеногенность монокристаллов алмаза по отношению к кимберлиту подтверждается по данным атомно-силовой микроскопии наноморфологическими признаками растворения поверхности алмазов.

Научная новизна

1. Экспериментально продемонстрировано, что в результате взаимодействия металлического Fe-Ni-C и силикатного расплавов при давлении 5.5 ГПа, температуре 1450 °С и f_{O_2} на уровне буфера Fe-FeO, происходит кристаллизация силикатных и оксидных минералов совместно с алмазом, где основным агентом алмазообразования является Fe-Ni расплав, причем рост монокристаллов алмаза сменяется образованием его расщепленных кристаллов при содержании силикатного вещества более 10 вес.%. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в природных условиях алмазы могли кристаллизоваться в металлических расплавах в высоковосстановительной обстановке совместно с силикатными и оксидными фазами, состав которых типичен для минералов перидотитового или эклогитового парагенезисов.
2. Показано, что при давлении 4-5 ГПа и температурах 1100-1200 °С из субстрата, исключительно обедненного по содержанию кальция (CaO менее 0.1 мас.%) в системе основных компонентов MgO-SiO₂-Al₂O₃-Cr₂O₃, природным аналогом которой может быть серпентинит или водосодержащий перидотит с хромистой шпинелью, происходит кристаллизация субкальциевых хромистых пиропов с содержанием CaO менее 1 мас.%, что демонстрирует возможность образования субкальциевых хромистых гранатов при субдукции серпентинитов, взаимодействующих с мантийными шпинель-содержащими перидотитами.
3. При давлении 5 ГПа и температуре 1300 °С экспериментально продемонстрирована роль флюида преимущественно водного состава при кристаллизации хромистых гранатов с широкими вариациями содержаний хрома и кальция, а именно: Cr-пиропов (6-12 мас.% Cr₂O₃ и 0.1-6 мас.% CaO) и уваровитов (14-21 мас.% Cr₂O₃ и 13-24 мас.% CaO), формируя тренд от самых низкокальциевых пироповых разновидностей гарцбургитовой ассоциации до уваровитовых гранатов из верлитов.

4. Показано, что при давлении 5 ГПа и температуре 1300 °С в системе оливин-ортопироксен-хромит-корунд в присутствии водного флюида и до 1.5 вес.% Са-содержащего субстрата происходит кристаллизация хромистых гранатов с содержанием СаО не более 3.5 мас.%, что демонстрирует принципиальную возможность образования субкальциевых хромистых пиропов мантийных парагенезисов путем метасоматических преобразований гарцбургитов.
5. Установлено, что при взаимодействии пиропового граната с кимберлитовым расплавом при 4 ГПа в температурном интервале 1200-1400 °С происходит преобразование пироба в пироп-гроссуляровый гранат с высоким содержанием СаО до 24 мас.%. Это означает, что рост алмаза с захватом включений перидотитовых гранатов происходил в системе с очень низким содержанием кальция.
6. Экспериментально установлен следующий ряд устойчивости силикатных минералов в кимберлитовом расплаве при давлении 4 ГПа и температурах 1300-1500 °С по скорости их растворения в расплаве, а именно: клинопироксен \geq ортопироксен $>$ гранат $>$ оливин, что указывает на возможный механизм обогащения кимберлитового расплава SiO₂ при его эволюции в мантийных условиях.
7. Показано, что в кимберлитовом расплаве происходит достаточно быстрое гравитационное осаждение ксенокристаллов, которое по экспериментальным данным, составляет порядка 1 м/час, причем отсадка кристаллов происходит с разной скоростью: гранат $>$ оливин $>$ ортопироксен.
8. Методом атомно-силовой микроскопии установлено, что округлые поверхности прибрежных участков кристаллов алмаза типа Ia из кимберлитов, сформированные дитригональными и тригональными слоями, имеют волнообразный профиль ступеней с периодом, который может изменяться от нескольких десятков до первых сотен нанометров. Полученные результаты свидетельствуют, что оба типа скульптур на природных алмазах сформировались в результате растворения.

Практическая значимость работы

1. В ходе выполнения работы были усовершенствованы и запатентованы технологические приемы, используемые для выращивания и отжига кристаллов алмаза на аппарате высокого давления БАРС.
2. Результаты изучения состава гранатов, кристаллизовавшихся в поле устойчивости алмаза, а также новые экспериментальные данные по взаимодействию гранатов с кимберлитовыми расплавами могут быть полезны для совершенствования критериев оценки алмазности кимберлитов и поиска алмазов.
3. При подготовке диссертации была разработана и запатентована методика травления поверхности алмазов наночастицами железа, которая позволяет создавать на поверхности алмаза чрезвычайно шероховатую поверхность. Данный способ обработки был опробован в технологии пайки алмазного инструмента.

Личный вклад автора

При подготовке диссертации автор работы выполнял весь комплекс мероприятий, необходимый для проведения экспериментальных исследований, включающий в себя разработку методик экспериментов, планирование и проведение опытов, а также последующую разборку ячеек высокого давления после опытов и подготовку образцов для анализов. Автор непосредственно участвовал в изучении образцов, анализировал результаты экспериментов и проводил сопоставление полученных данных с литературными материалами.

Апробация работы

Материалы работы обсуждались на следующих конференциях: Российское совещание по экспериментальной минералогии (Черноголовка, 1995, 2001, 2010); 5-я конференция «Драгоценные камни» (Антверпен, Бельгия, 1995); 6-я Международная Кимберлитовая конференция (Новосибирск, 1995); Конференция «Регулярность эволюции Земной коры» (Санкт-Петербург, 1996);

Конференция РФФИ: «Науки о Земле на пороге XXI века. Новые идеи, подходы, решения» (Москва, 1997); 12-я Международная конференция по росту кристаллов (Иерусалим, Израиль, 1998); 4-я Международная конференция «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение» (Александров, 1999); IV Международный минералогический семинар «Теория, история, философия и практика минералогии» (Сыктывкар, 2006); Международный Симпозиум “Петрология литосферы и происхождение алмаза” (Новосибирск, 2008); III Международная конференция “Кристаллогенезис и минералогия” (Новосибирск, 2013); Всероссийская конференция по глубинному происхождению нефти и газа (Москва, 2013); XVII Всероссийское совещание по экспериментальной минералогии (Новосибирск, 2015); 13-я Международная конференция “Современные углеродные наноструктуры” (Санкт-Петербург, 2017); LVIII Международная конференция “Актуальные проблемы прочности” (Пермь, 2017), Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (Москва, 2000, 2009, 2016, 2017, 2018).

Работа выполнялась в лаборатории экспериментальной петрологии № 449 в соответствии с планами НИР Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН. Разработанные при участии автора методики высоких давлений были использованы при выполнении исследовательских грантов фондов РФФИ, INTAS и Междисциплинарных интеграционных проектов СО РАН. Кроме того, научно-исследовательские разработки послужили основой при проведении работ по Государственному контракту с Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере при Правительстве РФ. Также, проведенные исследования явились научной основой для подготовки заявок и получения ряда патентов на изобретения Российской Федерации.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 31 статья в рецензируемых журналах по перечню ВАК и получено 4 патента на изобретение РФ.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из Введения, пяти Глав, Заключения и Списка литературы. Работа изложена на 318 листах машинописного текста. Сопровождается 106 иллюстрациями и 43 таблицами. Библиография включает 524 наименования.

Благодарности

Автор благодарен своим ближайшим коллегами по лаборатории, а именно д.г.-м.н. В.М. Сонину и д.г.-м.н. Е.И. Жимулеву за возможность многолетней совместной исследовательской работы. Автор всегда помнит неоценимую помощь д.г.-м.н. И.И. Федорова, к сожалению, так рано ушедшего от нас. Особую благодарность автор диссертации выражает своему наставнику д.г.-м.н. Анатолию Ильичу Чепурову за многолетнюю всестороннюю поддержку и советы.

За возможность проведения совместных исследований, а также обсуждения отдельных положений работы автор выражает огромную признательность д.г.-м.н. А.А. Томиленко, д.г.-м.н. А.И. Туркину, д.г.-м.н. В.П. Афанасьеву, д.г.-м.н. Д.А. Зедгенизову, д.г.-м.н. В.А. Киркинскому, к.г.-м.н. Ю.В. Бабичу, к.г.-м.н. А.М. Агашеву, к.г.-м.н. Суркову Н.В., к.г.-м.н. Н.С. Тычкову, к.г.-м.н. Е.И. Николенко.

За проведение многочисленных анализов и профессиональные консультации автор благодарен д.ф.-м.н. А.П. Елисееву, д.ф.-м.н. В.А. Надолинному, д.ф.-м.н. В.Г. Винсу, к.г.-м.н. Е.И. Федоровой, к.г.-м.н. Н.С. Карманову, к.г.-м.н. В.Н. Королюку, к.г.-м.н. А.Т. Титову.

Автор благодарит своих коллег из ряда институтов Академгородка за возможность использования уникального оборудования при проведении научных работ, в особенности, академика РАН А.В. Латышева, к.ф.-м.н. С.С. Косолюбова, к.ф.-м.н. Д.Г. Щеглова, к.ф.-м.н. Б.П. Толочко.

Хочется выразить благодарность своим зарубежным коллегам, в первую очередь профессору Ж.-М. Дериппе за многолетнее научное сотрудничество.

Особую признательность автор выражает академику Николаю Владимировичу Соболеву за авторитетное мнение в вопросах научных основ диссертации.

Искреннюю благодарность хочется выразить академику Николаю Петровичу Похиленко за постоянную поддержку научно-исследовательских работ по выбранному направлению и многократную помощь в реализации поставленных задач.

Автор благодарит сотрудников лаборатории № 449 А.Н. Терещенко, В.Г. Дорошкевича, С.И. Ильину, а также А.В. Нафикова, Д.Г. Ильина за неоценимую техническую помощь при подготовке экспериментов на аппарате высокого давления БАРС.

Список основных публикаций по теме диссертации

1. Федоров И.И., Багрянцев Д.Г., **Чепуров А.А.**, Осоргин Н.Ю., Похиленко Л.Н., Чепуров А.И. Экспериментальное изучение захвата летучих примесей алмазами при их кристаллизации // Геохимия. – 1998. – № 4. – С. 416-421.
2. Фёдоров И.И., **Чепуров А.А.**, Сонин В.М., Туркин А.И., Чепуров А.И. Влияние фугитивности кислорода на железистость силикатов в условиях верхней мантии // Геохимия. – 1999. – № 9. – С. 961-966.
3. **Chepurov A.A.**, Dereppe J.M., Fedorov I.I., Chepurov A.I. The change of Fe-Ni alloy inclusions in synthetic diamond crystals due to annealing // Diamond and Related Materials. – 2000. – V. 9. – P. 1374-1379.
4. **Чепуров А.А.**, Федоров И.И., Чепуров А.И.. Экспериментальное изучение кристаллизации алмаза в металл-силикатно-углеродных системах // Отечественная геология. – 2001. – № 1. – С. 56-60.
5. **Чепуров А.А.**, Сонин В.М., Чепуров А.И.. Влияние силикатов на рост синтетических кристаллов алмаза // Записки ВМО. – 2002. – Ч.СXXXI. – № 1. – С. 107-110.
6. Fedorov I.I., **Chepurov A.A.**, Dereppe J.M. Redox conditions of metal-carbon melts and natural diamond genesis // Geochemical Journal. – 2002. – V. 36. – № 3. – P.

247-253.

7. Надолинный В.А., Юрьева О.П., Елисеев А.П., Похиленко Н.П., **Чепуров А.А.** Разрушение азотных V1-центров при пластической деформации природных алмазов типа IaB и поведение образующихся при этом дефектов при P,T – обработке // Доклады Академии Наук. – 2004. – Т. 399. – № 4. – С. 532-536.
8. Федоров И.И., Чепуров А.И., **Чепуров А.А.**, Куроедов А.В. Оценка скорости «самоочищения» алмазов от металлических включений в мантии Земли в посткристаллизационный период // Геохимия. – 2005. – № 12. – С. 1340-1344.
9. Федоров И.И., Чепуров А.И., Сонин В.М., **Чепуров А.А.**, Логвинова А.М. Экспериментальное и термодинамическое изучение кристаллизации алмаза и силикатов в металл-силикатно-углеродной системе // Геохимия. – 2008. – № 4. – С. 376-386.
10. Чепуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М., Логвинова А.М., **Чепуров А.А.** Температурные воздействия на сульфидные включения в алмазах // Геология и геофизика. – 2008. – Т. 49. – № 10. – С. 978-983.
11. Nadolinny V.A., Yuryeva O.P., **Chepurov A.A.**, Shatsky V.S. Titanium Ions in the Diamond Structure: Model and Experimental Evidence // Applied Magnetic Resonance. – 2009. – V. 36. – № 1. – P. 109-113.
12. Чепуров А.И., Томиленко А.А., Жимулев Е.И., Сонин В.М., **Чепуров А.А.**, Сурков Н.В., Ковязин С.В. Проблема воды в верхней мантии: разложение антигорита // Доклады Академии Наук. – 2010. – Т. 434. – № 3. – С. 391-394.
13. Чепуров А.И., Сонин В.М., **Чепуров А.А.**, Жимулев Е.И., Толочко Б.П., Елисеев В.С. Взаимодействие алмаза с ультрадисперсным порошком железа, полученным различными способами // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47. – № 8. – С. 957-961.
14. Чепуров А.И., Жимулев Е.И., Сонин В.М., **Чепуров А.А.**, Томиленко А.А., Похиленко Н.П. Экспериментальная оценка скорости гравитационного фракционирования ксенокристаллов в кимберлитовой магме при высоких P-T параметрах // Доклады Академии Наук. – 2011. – Т. 440. – № 5. – С. 678-681.
15. Чепуров А.И., Томиленко А.А., Жимулев Е.И., Сонин В.М., **Чепуров А.А.**,

- Ковязин С.В., Тими́на Т.Ю., Сурков Н.В. Консервация водного флюида во включениях в минералах и межзерновом пространстве при высоких P-T параметрах в процессе разложения антигорита // Геология и геофизика. – 2012. – Т. 53. – № 3. – С. 305-320.
16. Чепуров А.И., Сонин В.М., **Чепуров А.А.**, Жимулев Е.И., Косолобов С.С., Соболев Н.В. Взаимодействие алмаза с ультрадисперсными частицами железа в среде водорода: микроморфология поверхности // Доклады Академии Наук. – 2012. – Т. 447. – № 3. – С. 322-325.
17. Сонин В.М., **Чепуров А.А.**, Щеглов Д.В., Косолобов С.С., Логвинова А.М., Чепуров А.И., Латышев А.В., Соболев Н.В. Исследование поверхности природных алмазов методом атомно-силовой микроскопии // Доклады Академии Наук. – 2012. – Т. 447. – № 4. – С. 437-439.
18. **Чепуров А.А.**, Тычков Н.С., Соболев Н.В. Экспериментальное моделирование условий кристаллизации субкальциевых хромистых пиропов // Доклады Академии Наук. – 2013. – Т. 452. – № 6. – С. 664-668.
19. Чепуров А.И., Жимулев Е.И., Агафонов А.В., Сонин В.М., **Чепуров А.А.**, Томиленко А.А. Устойчивость ромбического и моноклинного пироксенов, оливина и граната в кимберлитовой магме // Геология и геофизика. – 2013. – Т. 54. – № 4. – С. 406-415.
20. **Чепуров А.А.**, Туркин А.И. Изменение состава пироба в кимберлитовом субстрате при высоких P-T параметрах // Геохимия. – 2015. – Т. 53. – № 1. – С. 83-87.
21. **Чепуров А.А.**, Похиленко Н.П. Экспериментальная оценка вязкости кимберлитового расплава // Доклады Академии Наук. – 2015. – Т. 462. – № 4. – С. 467-470.
22. **Chepurov A.A.**, Turkin A.I., Dereppe J.M. Interaction of serpentine and chromite as a possible formation mechanism of subcalcic chromium garnet in the upper mantle: an experimental study // European Journal of Mineralogy. – 2016. – V. 28. – № 2. – P. 329-336.

23. **Чепуров А.А.**, Косолобов С.С., Щеглов Д.В., Сонин В.М., Чепуров А.И., Латышев А.В. Наноскульптуры на округлых поверхностях природных алмазов // Геология рудных месторождений. – 2017. – Т. 59. – № 3. – С. 251-260.
24. **Чепуров А.А.**, Туркин А.И. Проблема генезиса высокохромистых гранатов в перидотитах верхней мантии по экспериментальным данным // Отечественная геология. – 2017. – № 3. – С. 69-73.
25. **Чепуров А.А.**, Туркин А.И., Похиленко Н.П. Кристаллизация высококальциевого хромистого граната при взаимодействии серпентина, хромита и Са-содержащего водного флюида // Доклады Академии Наук. – 2017. – Т. 476. – № 6. – С. 688-692.
26. **Чепуров А.А.**, Сонин В.М., Чепуров А.И., Томиленко А.А. Влияние содержания ксенокристаллов оливина на вязкость кимберлитового расплава (экспериментальные данные) // Вулканология и сейсмология. – 2018. – № 2. – С. 1-10.
27. Sonin V.M., Leech M., **Chepurov A.A.**, Zhimulev E.I., Chepurov A.I. Why are diamonds preserved in UHP metamorphic complexes? Experimental evidence for the effect of pressure on diamond graphitisation // International Geology Review. – 2018, in press.
28. Chepurov A.I., Sonin V.M., Zhimulev E.I., **Chepurov A.A.**, Pomazansky B.S., Zemnukhov A.L. Dissolution of diamond crystals in a heterogeneous (metal-sulfide-silicate) medium at 4 GPa and 1400 °C // Journal of Mineralogical and Petrological Sciences. – 2018. – V. 113. – P. 59-67.
29. **Chepurov A.A.**, Dereppe J.M., Turkin A.I., Lin V.V. From subcalcic pyropes to uvarovites: experimental crystallization of Cr-rich garnets in ultramafic systems with presence of Ca-bearing hydrous fluid // Neues Jahrbuch für Mineralogie. – 2018. – V. 195 (1). – P. 65-78.
30. Zhimulev E.I., Chepurov A.I., Sonin V.M., Litasov K.D., **Chepurov A.A.** Experimental modeling of percolation of molten iron through polycrystalline olivine matrix at 2.0-5.5 GPa and 1600°C // High Pressure Research. – 2018, DOI:

10.1080/08957959.2018.1458847.

31. **Чепуров А.**, Sonin V., Shcheglov D., Latyshev A., Filatov E., Yelisseyev A.A highly porous surface of synthetic monocrystalline diamond: Effect of etching by Fe nanoparticles in hydrogen atmosphere // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2018. – V. 76. – P. 12-15.

Патенты на изобретение

1. **Чепуров А.А.**, Булатов А.В. Способ обработки алмаза и реакционная ячейка многопуансонного аппарата для его осуществления. Патент РФ № 2201797. Приоритет от 07.12.2001. Зарегистрирован в Гос. реестре изобретений РФ 10 апреля 2003 года.
2. **Чепуров А.А.** Реакционная ячейка многопуансонного аппарата высокого давления для выращивания малоазотных монокристаллов алмаза. Приоритет от 17.01.2003. Патент РФ № 2254910. Зарегистрировано в Гос. реестре изобретений РФ 27 июня 2005.
3. **Чепуров А.А.** Реакционная ячейка многопуансонного аппарата для отжига алмазов. Патент РФ на полезную модель № 54045. Приоритет от 15.03.2005. Зарегистрирован в Гос. реестре изобретений РФ 10 июня 2006.
4. Чепуров А.И., Сонин В.М., **Чепуров А.А.**, Жимулев Е.И. Способ обработки алмаза. Патент РФ № 2451774. Приоритет от 02.12.2010. Зарегистрирован в Гос. реестре изобретений РФ 27 мая 2012. Патентообладатель: ИГМ СО РАН.

Глава 1. СУЩЕСТВУЮЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗА, ОБРАЗОВАНИИ ХРОМИСТЫХ ГРАНАТОВ И ГЕНЕЗИСЕ КИМБЕРЛИТОВЫХ РАСПЛАВОВ

1.1. Кристаллизация алмазов в природных условиях и эксперименте

Алмаз – самый драгоценный самоцвет на Земле. Так было на протяжении многих веков, пока человечество знает этот камень.



Рис. 1.1. Знаменитый бриллиант “Орлов” массой 199.6 карат, подаренный Григорием Орловым императрице Екатерине II в 1775 году. Он украшает императорский скипетр и имеет размеры 32мм×35мм×31мм. Бриллиант хранится в Алмазном фонде Московского Кремля.

Лишь в последнее столетие алмаз стал по-настоящему привлекать внимание ученых: экстремально высокая атомная плотность, химическая, механическая и радиационная прочность, а также чрезвычайно высокая теплопроводность – это далеко не весь спектр удивительных свойств, присущих алмазу. Алмаз прозрачен в широком спектральном диапазоне от УФ до дальнего ИК (ТГц) и способен работать в экстремальных условиях: в агрессивных средах, при высоких температурах и давлениях, в сильных радиационных полях, что делает алмаз перспективным для современных электронных и оптических приборов. В течение длительного времени человечеству доступными были только природные алмазы, но во второй половине 20-го века были разработаны различные методы получения синтетических алмазов. В связи с развитием высокотехнологических методов анализа вещества и возможности работать с микроскопическими образцами, алмаз стал одновременно и основным объектом для исследования глубинных процессов в Земле. Являясь мантийным минералом и показателем высоких Р-Т параметров образования, алмаз содержит множество включений, которые несут важнейшую информацию об условиях формирования мантийных парагенезисов.

Будучи вынесенным с больших глубин, алмаз несет на себе отпечатки процессов взаимодействия с окружающей средой, что также делает его исключительно важным объектом для понимания процессов мантийного магматизма.

Структура алмаза полностью состоит из углерода, что делает его в первом приближении минералом с очень простым химическим составом. Углерод на Земле является достаточно распространенным элементом, несмотря на то, что его валовые концентрации в земных породах невысоки. Он встречается как в окисленной форме, связанный с кислородом в виде CO_2 и CO_3 , так и в восстановленной форме, связанный с водородом в метан или другие органические молекулы. Три свободные формы углерода, наблюдаемые на Земле – это графит, алмаз и крайне редко встречаемый лонсдейлит. Экспериментально установленные условия поля стабильности алмаза соответствуют давлениям выше 4 ГПа и температурам превышающим $950\text{ }^\circ\text{C}$ – именно в таких условиях графит может стать алмазом (Рис. 1.2). Таким образом, алмаз потенциально может образоваться в любом участке Земной коры или мантии где достигаются соответствующие высокие давления, при этом температура на этих глубинах естественным образом будет достаточно высокой.

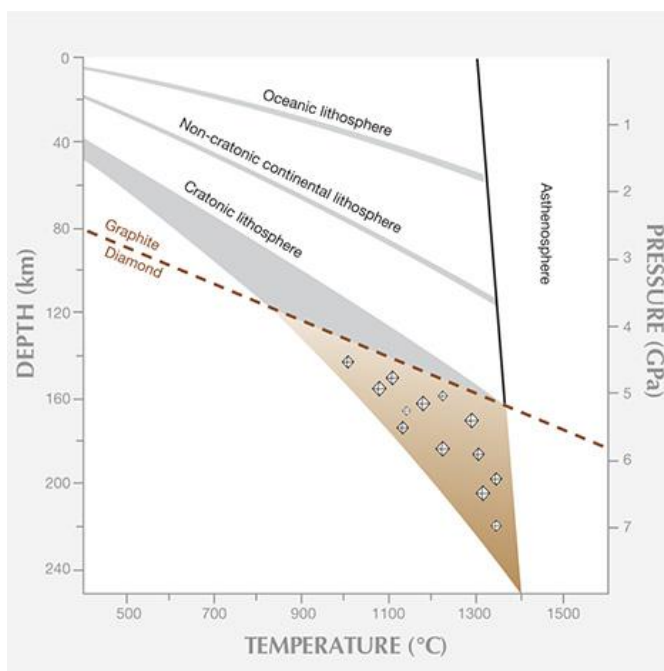


Рис. 1.2. Рост температуры ($^\circ\text{C}$) в литосфере с увеличением глубины (GPa). Линия равновесия графит/алмаз по уточненным данным [Day, 2012]. Схема из работы [Tappert & Tappert, 2011].

Несмотря на простой химический состав идеального кристалла алмаза, реальные природные алмазы обычно содержат элементы-примеси, прочно занимающие позиции в кристаллической решетке. Основной примесью, которая присутствует практически во всех природных алмазах, является азот (Рис. 1.3).

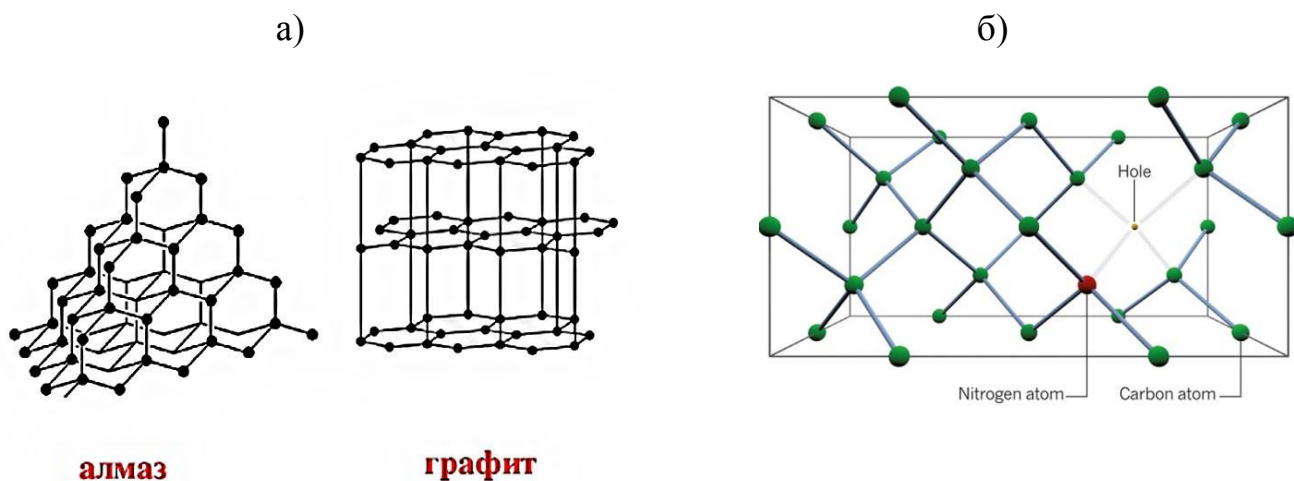


Рис. 1.3. а) Кристаллическая структура алмаза и графита. Плотная кубическая упаковка атомов углерода в алмазе объясняет высокую твердость и другие удивительные свойства этого минерала; б) атом азота и вакансии (NV) в структуре алмаза.

Присутствие азота в алмазах легло в основу классификации природных кристаллов на два типа: к I типу относятся так называемые азотные алмазы с содержанием азота более 100ppm, и алмазы II типа – так называемые безазотные алмазы, более редкие и содержащие относительно небольшое (менее 20 ppm) количество этой примеси. Среди безазотных алмазов наибольший интерес представляют крайне редко встречающиеся алмазы, содержащие атомы бора в виде структурной примеси (тип IIb) [Орлов, 1984]. Алмазы этого типа обладают уникальным голубым цветом и являются полупроводниками электричества. Роль других элементов-примесей в алмазах по сравнению с азотом значительно меньше, хотя именно им отводится большое будущее в плане использования алмаза для перспективных устройств [Clark et al., 1995; D'Haenens-Johansson et al., 2011; Iwasaki et al., 2015; Nadolinny et al., 2016; Palyanov et al., 2016, Siyushev et al., 2017]. Изучение содержания азотных дефектов в алмазе позволило выявить последовательные трансформации от C-центров (одиночный атом азота) - самой

простой формы вхождения азота в структуру алмаза, до сложных азот-содержащих комплексов: А, В1, Н3 и многих других [Kaiser, Bond, 1959; Davies, 1976; Walker, 1979; Boyd et al., 1995; Zaitsev, 2001; Collins, 2003 и др.]. Одним из главных результатов этих в значительной мере физических исследований стала возможность для геологов по набору азот-содержащих дефектов проводить оценки постростовой истории буквально каждого кристалла алмаза.

Морфология кристаллов алмаза и минеральные включения в алмазе

Алмазы чаще всего наблюдаются в виде кристаллов октаэдрического габитуса (Рис. 1.4). Однако в природных условиях встречается большое разнообразие форм кристаллов алмаза. Так, для макрокристаллов Ю.Л. Орлов [Орлов, 1984] выделил целых 11 разновидностей кристаллов и поликристаллических образований алмаза.

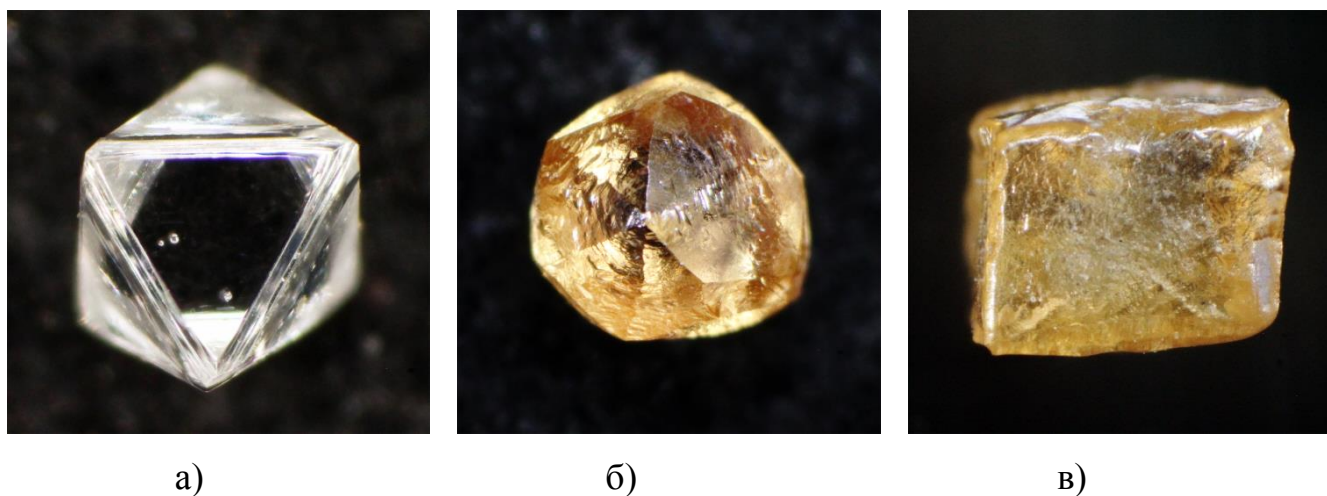


Рис. 1.4. Кристаллы природного алмаза: а) октаэдр, б) додекаэдр, в) кубоид. Размер кристаллов в поперечном направлении около 3 мм.

Детальные исследования кристаллов алмаза, а также многочисленные модельные эксперименты позволили определить, что большинство наблюдаемых нами кристаллов алмаза являются переходными формами, возникающими в процессе постростового взаимодействия октаэдрических кристаллов алмаза с окружающей средой. На эту тему в мире опубликовано достаточно много работ [например,

Kozai, Arima, 2005; Fedortchouk et al., 2007; Khokhryakov, Pal'yanov, 2007, 2010; Arima, Kozai, 2008; Dobrzhinetskaya et al., 2013 и др.]; активно занимается этими исследованиями и коллектив, в котором работает автор. В частности, впервые в мире были воспроизведены аналоги природных округлых кристаллов алмаза [Чепуров и др., 1985]; путем травления были воспроизведены также многие типы поверхностных скульптур [Сонин и др., 1997, 2006; Жимулев и др., 2002], известных на природных алмазах; впервые получены данные по кинетике растворения алмазов в зависимости от фугитивности кислорода [Сонин и др., 2000], а также в системе силикатный расплав-флюид [Сонин и др., 2006] металл-сульфид-силикатный расплав [Cherupov et al., 2018] при высоком давлении. Одним из главных результатов этих работ стало понимание того, что большинство природных алмазов испытывали этапы роста и растворения, которые могли многократно сменять друг друга на протяжении долгой истории нахождения алмаза в глубинах мантии. Исследования внутреннего строения кристаллов природных алмазов яркое тому подтверждение (Рис. 1.5).

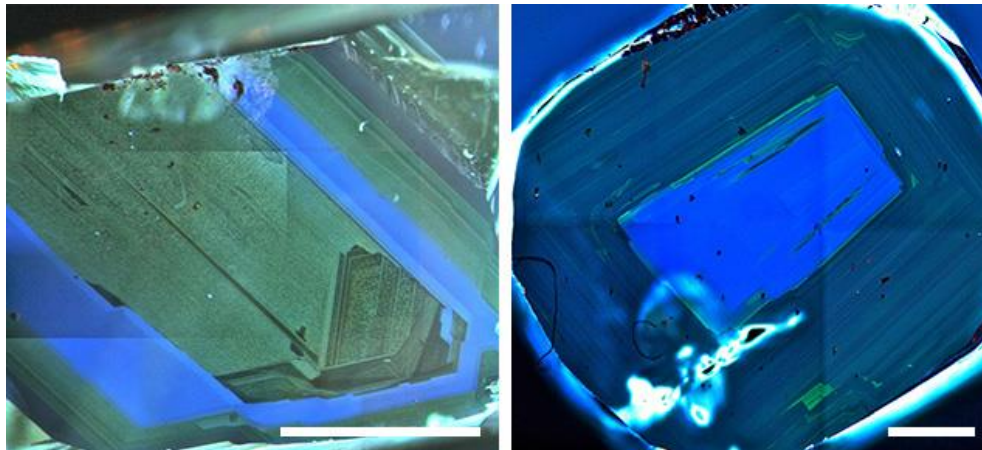


Рис. 1.5. Природные кристаллы алмаза имеют сложное внутреннее строение: многократные эпизоды роста кристалла прерываются этапами растворения (левое фото). Кристалл на фото справа характеризуется более однородной ростовой историей. Снимки сделаны в режиме катодолюминесценции. Фото из журнала *Gems & Gemology*, 2014.

Необходимо отдельно отметить, что изучение специфических типов алмаза, таких как кубоиды или алмазы в оболочках (Рис. 1.6) (которые содержат большое количество микроскопических включений газовой-жидких включений), также лишней раз может свидетельствовать о широких вариациях условий кристаллизации алмазов в природе, что неизбежно сказывается на конечной

морфологии этих кристаллов. Такие алмазы, мало представляющие интерес для ювелиров, являются уникальным хранилищем данных по составу газовой-жидких включений, первый отчет об изучении которых появился в 1967 году [Chrenko et al., 1967].



Рис. 1.6. Природный алмаз с волокнистой оболочкой. Центральная часть кристалла – прозрачный монокристалл алмаза октаэдрического габитуса. Фото из работы Weiss et. al., 2015.

Основной проблемой изучения флюидных включений в алмазах всегда был их крайне мелкий размер, однако развивающиеся методы точного анализа сделали заметный прорыв в этой области. Уже ранние исследования, проведенные С.И. Мелтоном и А.А. Гиардини [Melton and Giardini, 1974, 1975, 1981], позволили обнаружить большое количество газовых компонентов, выделяющихся при дроблении малодефектных кристаллов природного алмаза при 200°C. Основными компонентами были определены H_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_4 , N_2 , а также O_2 , Ar и тяжелые углеводороды. М.Д. Братусь с соавторами [Братусь и др., 1990] зафиксировали CO_2 и N_2 в качестве основных компонентов газовой смеси, выделившейся при дроблении октаэдрических кристаллов алмаза в вакууме при комнатной температуре. Этим же коллективом исследователей были проделаны эксперименты по дегазации поликристаллических агрегатов – якутитов [Братусь и др., 1997]: наряду с CO_2 и N_2 авторы отмечают повышенное содержание H_2O и CH_4 . С. Бойд с соавторами [Boyd et. al., 1994], исследовал алмазы в оболочке (coated diamonds), придя к мнению, что в процессах образования

фиброволокнистых оболочек участвовал ультракалийевый флюид, обогащенный CO_2 и H_2O .

Обнаружение видимых флюидных включений в кристаллах природных и синтетических алмазов [Осоргин и др., 1987; Чепуров и др., 1994; Пальянов и др., 1994] и изучение их недеструктивными методами анализа позволило получить информацию о составе летучих. В работе [Чепуров и др., 1994; Томиленко и др., 1997; Tomilenko et.al., 1998] авторы проанализировали флюидные включения в кристаллах природных и синтетических алмазов методами оптической микроскопии, криометрии, КР- и ИК-спектроскопии. Флюидные включения размером 10-20 мкм находились в залеченных алмазом трещинках. В качестве основного компонента флюида в микровключениях был диагностирован CO_2 . Авторы особо отмечают, что, несмотря на залеченный характер трещин в алмазе при консервации включений еще существовали условия (давление, температура, состав среды), необходимые для кристаллизации алмазного вещества и состав этих флюидных включений, по-видимому, несет информацию о завершающих стадиях процесса алмазообразования. В кристаллах же синтетического алмаза в составе первичных флюидных включений авторы отмечают повышенное содержание CH_4 . Любопытно, что преимущественное содержание высокомолекулярных углеводородов было обнаружено и в первичных включениях в природных гранатах в ксенолите алмазоносного эклогита кимберлитовой трубки Удачная [Томиленко и др., 2009].

Любопытно сопоставить данные по составу флюидных включений в показаны результаты изучения методами ИК-спектроскопии микроалмазов Кокчетавского массива. Главными компонентами флюидных включений являлись карбонат (CO_3^{2-}) и вода. Метан и другие восстановленные компоненты не были зафиксированы в качестве доминирующих. Авторы считают, что Кокчетавские микроалмазы с фиброволокнистой структурой образовались при участии С-О-Н флюида гидро-карбонатного состава. Аналогичный водно-карбонатный флюид определен Шредером с соавторами еще в 1994 году [Schrauder and Navon, 1994; Schauder et. al., 1994] для кимберлитовых алмазов с фиброволокнистой текстурой.

В целом, развитие этого направления исследований привели к публикации многочисленных работ, дающих достаточно глубокое представление о флюидных включениях сложного состава в алмазах, представляющих из себя смесь водной и карбонатной составляющих в различных пропорциях - это так называемые сейчас в литературе “Highly Density Fluids” (HDFs) [Логвинова и др., 2011; Navon et al., 1988; Pearson et al., 2003; Tomlinson et al., 2006; Zedgenizov et al., 2007, 2009; Tomlinson, Mueller, 2009; Klein-BenDavid et al., 2009; Kopylova et al., 2010; Weiss et al., 2011; Jablon, Navon, 2016 и др.]. Флюидные включения стали важным блоком не только при оценке условий образования алмазов, но и уточнения современной модели субдукции [Weiss et al., 2015]. Роль субдукции в моделировании алмазообразования отводится важная роль и на основе изучения микроэлементного состава, например, эклогитовых гранатов в алмазах, демонстрирующих в частности высокое содержание марганца [Соболев и др., 2013].

Вопрос изучения минеральных включений в кристаллах природных алмазах основательно проработан за последние несколько десятилетий [Harris, 1968; Соболев, 1974; Harris, Gurney, 1979; Gurney, 1989; Sobolev et al., 2004; Stachel, Harris, 2008 и др.]. Наиболее информативными с точки зрения понимания генезиса алмаза, а также для получения информации о глубинных мантийных породах, являются так называемые первичные включения минералов, прочно законсервированные в алмазе при его росте. Химический состав минералов в алмазах до сих пор является основным критерием к разделению природных алмазов на два основных генетических типа: литосферные и сублитосферные алмазы [Harte, 2010, Stachel, Harris, 2009]. Наиболее полная информация существует для литосферных алмазов, которые обычно разделяют на перидотитовые (P-type) и эклогитовые (E-type) в соответствии с минеральной ассоциацией содержащихся в них включений. Перидотитовые алмазы в свою очередь подразделяются на гарцбургитовые и лерцолитовые в порядке убывания численности находок мантийных ксенолитов в алмазоносных кимберлитах.

Данных о сублитосферных, или так называемых суперглубинных алмазах, значительно меньше, т.к. по грубой оценке, такие кристаллы составляют не более 1% от всех находимых в природе алмазов [Gurney et al., 2010].

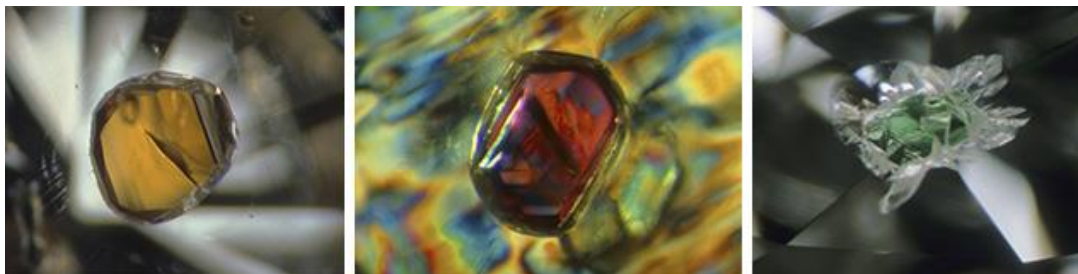


Рис. 1.7. Включения в природных алмазах: слева - альмандин (ув.×10), в центре - пироп (ув.×40), справа - диопсид (ув.×30). Фото из журнала “Gems & Gemology”.

Включения оливина, граната и пироксена являются наиболее характерными среди силикатных минералов в перидотитовых алмазах (Рис. 1.7). Оливины в алмазах представляют собой высокомагнезиальную разновидность, в которой форстеритовая молекула составляет 90-95%. Для них характерна примесь Cr_2O_3 в количестве до 0.06 мас.%, чем они отличаются от оливинов из кимберлитов и гипербазитов. Гранаты являются распространенными включениями в алмазах, и их состав служит типоморфным признаком [Соболев, 1964]: магнезиальный высокохромистый (8 мас.% Cr_2O_3 и более) пироп – главный минерал-индикатор алмаза. Подробно вопрос субкальциевых гранатов рассмотрен в следующем разделе Главы 1 диссертации, здесь же следует отметить, что вариации химического состава в гранатах перидотитовой ассоциации из включений в алмазе могут демонстрировать определенные вариации по содержанию как хрома, так и кальция. Встречаются хромовые пиропы, богатые кальцием – более 13 мас.% [Соболев и др., 1970; Stachel, Harris, 2008], а также пиропы лерцолитовой ассоциации с промежуточным содержанием CaO (5-7 мас.%). Пироксены перидотитовой ассоциации чаще всего представлены магнезиальным энстатитом, который характеризуется низкой примесью Al_2O_3 (менее 1 мас.%) и примесью Cr_2O_3 от 0.1 до 0.55 мас.%. Следует особо отметить включения высокохромистой

разновидности шпинели, типичной для включений в алмазах перidotитовой серии [Sobolev, Logvinova, 2005; Lenaz et al., 2009].

На рисунке 1.8 представлены изменения состава перidotитовой и эклогитовой ассоциации минералов в глубинных горизонтах Земли.

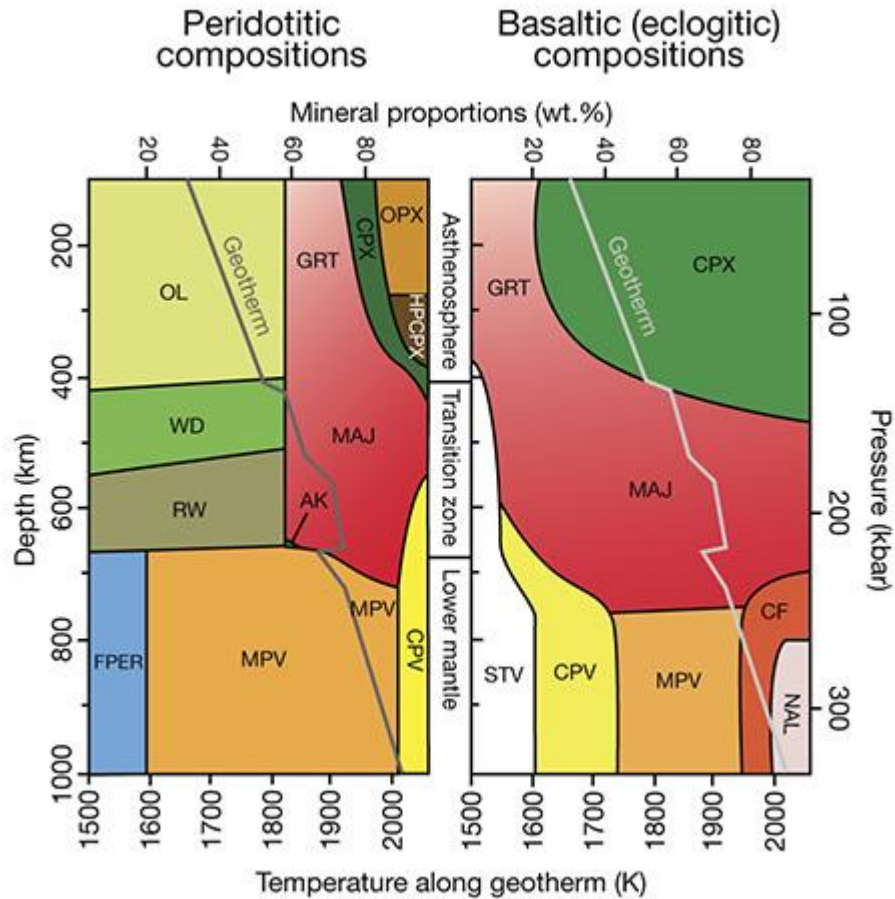


Рис. 1.8. Диаграмма, демонстрирующая изменение минерального состава двух различных типов пород в мантии Земли. Перidotитовые составы (левый рисунок) представляют большую часть мантии в объемном выражении. Составы на правом рисунке соответствуют базальтам, содержащим больше SiO_2 и, соответственно, содержащим больше клинопироксена и граната. MAJ (majorite), WD (wadsleyite), RW (ringwoodite), FPER (ferropericline), MPV (magnesium perovskite), CPV (calcium perovskite), STV (stishovite), CF (calcium ferrite), NAL (Na- and Al-bearing phase). Данные из работы Harte, 2010.

Алмазы эклогитового типа содержат гранат совершенно иного состава: пироп – альмандин с переменным содержанием кальция (от 3.7 до 37.3 мас.%) и переменной повышенной величиной железистости (от 39 до 69), примечательно отсутствие примеси хрома. Включения пироп-альмандиновых гранатов в алмазах

обнаруживают устойчивую примесь Na_2O 0.11-0.22 мас.%. Среди пироксенов в перцолитовой ассоциации типичны клинопироксены, среди которых часто встречается особенная разновидность – хромдиопсид: в нем очень высокое содержание Cr_2O_3 (3.04-11.8 мас.%), высокое содержание Na_2O (3.83-7.07 мас.%) и Al_2O_3 (3.14-8.00 мас.%) [Соболев, 1974].

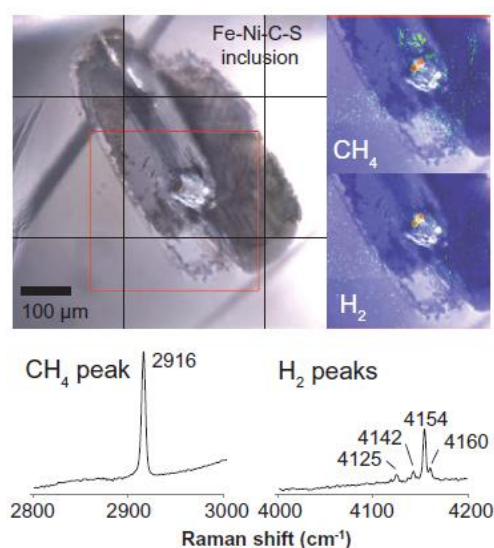
Включения сульфидов встречаются в алмазах так же часто, как и другие включения. Рядом авторов [Harris, Gurney, 1979; Буланова и др., 1990] установлено преобладание сульфидов над другими минеральными включениями в алмазах. Г.П. Буланова для трубки "Мир" приводит данные: сульфиды 81,1%, оливин и хромит – только 2,2% и 5,5% [Буланова и др., 1993]. Из сульфидных фаз установлены троилит, пирротин, моносульфидный твердый раствор на основе никеля и железа, пентландит, халькопирит [Гаранин, 1990]. Сульфиды могут находиться вместе с силикатами в одном включении. Например, Дж.В.Харрис [Harris, 1968] описывает оливины, покрытые оболочкой пентландита. Пирротин и пентландит также заполняют дискообразные трещины вокруг включенных в алмаз оливинов. Имеющиеся данные позволяют говорить о том, что жидкая сульфидная фаза захватывалась растущими кристаллами алмаза, иногда вместе с силикатными минералами, что позволяет считать сульфидные включения сингенетическими. Включения сульфидов, таких как пирротин и пентландит также позволили разделять природные алмазы на перидотитовые и эклогитовые по аналогии с силикатными включениями: базируясь на изучении Ni было определено, что более высокие концентрации никеля содержат алмазы перидотитовой ассоциации [Pearson, Shirey, 1999].

С включениями самородного железа и Fe-Ni сплава долгое время существовала неясность. Такие включения были идентифицированы в виде точечных включений размером 5-20 мкм в ассоциации с другими минералами в так называемых «центральных» включениях, хотя В.К. Гаранин [Гаранин и др., 1989] отмечал нахождение включений самородного железа также в промежуточной и периферийной зонах кристаллов алмаза. В настоящее время накоплен достаточно большой материал по включениям самородного железа в

алмазе [Соболев и др., 1981; Meyer, 1987; Garanin, Kudryavtseva, 1990; Буланова и Заякина, 1991; Гаранин и др., 1991; Горшков и др., 1995,1997,1998; Bulanova, 1995; Bulanova et. al., 1998; Stachel et. al., 1998a]. Ярким достижением в этой области является обнаружение включений металлического расплава в ассоциации с сульфидами и карбидами в крупных кристаллах природных ювелирных алмазов (Рис. 1.9), таких как Куллинан [Smith et al., 2016].

Рис. 1.9. Представительное включение Fe-Ni-C-S расплава в природном алмазе.

В боковой панели показаны Рамановские карты концентраций метана и водорода в ядре включения. Фото из работы Smith et al., 2016.



Хромшпинелиды установлены в качестве наиболее распространенных включений в алмазе. Изучение включений хромитов позволяет отнести их к хромитам, наиболее богатым хромом по сравнению со всеми хромитами, когда-либо обнаруженными в гипербазитах. Общее содержание хромового компонента превышает 80% [Соболев, 1974]. Составы их сопоставимы только с составами хромитов из метеоритов (Meyer, Boyd, 1972).

Вюстит часто встречается как прото- или сингенетическое включение в алмазах. Его обнаруживают во всех зонах кристаллов. Отмечают два вида вюстита по особенностям химического состава. Вюстит в ассоциации с SiO₂ (коэсит) в виде оторочек всегда приурочен к центральным участкам кристаллов алмаза [Гаранин и др., 1989].

Такие минералы, как магнетит и пикроильменит – нечастые спутники алмаза. Магнетит редко находят в алмазах и, как правило, включения магнетита

связаны с трещинами в кристалле, что не позволяет относить их к первичным. Однако, уже ранние исследования свидетельствуют о том, что магнетит может быть сингенетическим включением в алмазе [Harris, 1968]. Пикроильменит, несмотря на значительное распространение в кимберлитах, как включение в алмазе устанавливается не часто. Как правило, находят сростки алмаза с пикроильменитом. В.К. Гаранин с соавторами [Гаранин и др., 1989] описывает включения пикроильменита, по составу соответствующее высокомагнезиальной и высокотитанистой разновидности этого минерала, резко обедненной окисным железом (6.42 мас.% Fe_2O_3). Отмечается также повышенное содержание изоморфной примеси хрома, что подтверждает вывод о высокобарических условиях его образования.

Включения карбонатов в алмазах, отнесённые к сингенетическим по минералогическим признакам, встречаются редко [Буланова, Павлова, 1987; Гаранин, Кудрявцева, 1990; Stachel et. al., 1998]. В работе [Буланова, Павлова, 1987] описано трехфазное включение энстатит + клинопироксен + магнезит. По мнению авторов, магнезит в алмазах сохранился благодаря тому, что был захвачен растущим кристаллом алмаза и изолирован от внешней среды, что позволяет считать магнезит сингенетичным алмазу. Анализ данной ассоциации минералов позволяет сделать предположение о сравнительно высокой фугитивности кислорода, примерно соответствующей буферу QFM, при которой может происходить кристаллизация алмаза.

Следует упомянуть также о находках редких включений флогопита в алмазах кимберлитов [Соболев и др., 2009], что является свидетельством участия мантийных водосодержащих флюидов в процессах образования алмаза. В таблице 1.1 представлены основные минеральные включения в алмазах и их парагенезис.

Основные включения в природных алмазах и их парагенезис
(составлено по данным работы Соболев, 1983. Перепечатано из Shirey et al., 2013).

| Type | Mineral parageneses | Principal mineral inclusions in diamond | Specific composition features | Polycrystalline | Xenoliths |
|-----------------------------|-----------------------|--|----------------------------------|-----------------|-----------|
| ULTRAMAFIC (PERIDOTITIC) | harzburgite-dunite | Cr-Prp (Mg#>85; Ca#<15; Cr#>15), Ol (Fo ₉₂₋₉₄), Chr (Cr#>85), Sf (Ni>17 wt.%), [Esk, Phl] | Ca-poor Cr-Prp | + | + |
| | lherzolite | Prp (Mg#>80; Ca#>15), Ol (Fo ₉₀₋₉₂), En , Cr-Di , Sf (Ni>17 wt.%), [Chr, Phl, Mgs, Ilm, Ru] | Prp with moderate CaO (4-7 wt.%) | + | + |
| | wehrlite | Cr-Prp (Mg#>80; Ca#>20) + Ol (Fo ₉₂), Cr-Di , Sf (Ni>17 wt.%), [Chr] | Ca-rich Cr-Prp (Ca#>20) | + | - |
| WEBSTERITIC | websterite-pyroxenite | Prp (Mg#>70), Cpx , Sf (Ni>10-17 wt.%), [En] | Absence of Ol | + | + |
| ECLIGITIC | eclogite | Grt (Ca#<50), Omf , Sf (Ni<10 wt.%), [Rt, Phl (Bt), Dol] | Na in Grt K in Omf | + | + |
| | coesite eclogite | Grt (Ca#<50), Omf , Coe , Sf (Ni<10 wt.%), [Rt] | Coe | - | + |
| | ilmenite eclogite | Grt (Ca#<50), Omf , Ilm , Sf (Ni<10 wt.%), [Rt] | Ilm | + | - |
| | kyanite eclogite | Grt (Ca#<50), Omf , Ky , Sf (Ni<10 wt.%), [Sa, Rt, Coe] | Ky | - | + |
| | corundum eclogite | Grt (Ca#<50), Omf , Crn , Sf (Ni<10 wt.%), [Ky, Rt] | Crn | - | + |
| | grosppidite | Grt (Ca#>50), Omf , Ky , Sf (Ni<10 wt.%), [Crn, Rt] | Grt (Ca#>50) | - | + |

The more common mineral inclusions in diamond are shown in boldface; the rarer inclusion minerals are in normal typeface within brackets. Sulfides are common minerals in all diamond parageneses. Sometimes rare minerals like ferropericlase, moissanite and others may be present as inclusions in diamonds. (+) indicates the presence diamond type or rock associated with paragenesis; whereas (-) indicates their absence. Abbreviations of minerals are after Whitney and Evans (2010) as follows: chrome-pyrope (Cr-Prp), olivine (Ol), chromite (Chr), sulfide (Sf), eskolaite (Esk), phlogopite (Phl), pyrope (Prp), enstatite (En), chrome-diopside (Cr-Di), magnesite (Mgs), ilmenite (Ilm), rutile (Rt), clinopyroxene (Cpx), garnet (Grt), omphacite (Omf), kyanite (Ky), sanidine (Sa), coesite (Coe), and corundum (Crn). Polycrystalline diamond includes boart, framesite and diamondite (see text for details). Mg# = 100 Mg/(Mg+Fe); Ca# = 100 Ca/(Ca+Mg+Fe+Mn); Cr# = 100Cr/(Cr+Al).

Гораздо меньше информации имеется в настоящее время о минеральных включениях в сверхглубинных, так называемых сублитосферных алмазах – редкость таких образцов среди природных алмазов, очень малый размер включений, а также сложность разделения высокобарических минералов от их более низкобарических форм, делает проведение этих исследований затруднительными. Тем не менее, рассматривают два типа включений, соответствующих ультраосновным и основным источникам среды кристаллизации. Так, для ультраосновного типа характерны высокомагнезиальные фазы, такие как Mg-перовскит, рингвудит, вадсдейлит, мейджорит; включения основного типа несут отпечатки базальтов, обогащены Ca, Al, Si и Ti, где наряду с мейджоритовым гранатом встречается клинопироксен, CaTi-перовскит, Ca-феррит, стишовит (Таблица 1.2). Различия составов двух типов включений в сублитосферных алмазах стали важной отправной точкой для анализа и понимания процессов рециркуляции мантийного вещества в самых глубинных горизонтах Земли [Pearson et al., 2003; Shirey et al., 2013].

Минеральные включения в sublithospheric алмазах и их парагенезис
(составлено по данным работы Harte, 2010. Перепечатано из Shirey et al., 2013)

| Type | Mineral facies | Approximate Depth (km) | Indicative mineral assemblage | Retrograde transformations | Principal mineral inclusions in diamond |
|--------------------------|----------------------------|------------------------|----------------------------------|--|---|
| ULTRAMAFIC (PERIDOTITIC) | upper mantle | < 410 | Ol+Maj+Cpx | Maj→Cpx+Grt | Ol, Grt, Cpx |
| | transition zone | 410-660 | Wds/Rwd+Maj±CaPv | Wds/Rwd→Ol, Maj→Cpx+Grt CaPv→Wal | Ol, Grt, Cpx, Wal |
| | UM/LM boundary association | ~ 660 | Rwd+MgPv (low-Al)+FePer+Maj+CaPv | Rwd→Ol, MgPv→En, CaPv→Wal | Ol, En, FePer, Wal |
| | lower mantle | > 660 | MgPv (Al)+FePer+CaPv | MgPv→En, CaPv→Wal | En(Al), FePer, Wal |
| ECLIGITIC (BASALTIC) | upper mantle | ~ 350-450 | Maj+Cpx±CaTiPv | CaTiPv→Pv+Wal | Grt, Cpx, Pv, Wal |
| | transition zone | 450-600 | Maj+Sti±CaTiPv±CaPv | Maj→Cpx+Grt, CaTiPv→Pv+Wal, Sti→Qz/Coe | Grt, Cpx, Pv, Wal, SiO ₂ |
| | UM/LM boundary association | ~ 600-750 | Maj±CaTiPv±CaPv±NAL+Sti | Maj→Cpx+Grt, NAL→Spl+Kls, Sti→Qz/Coe | NaAlPx, Ol, Grt, Cpx, Wal, Spl, Kls, SiO ₂ |
| | lower mantle | > ~ 750 | MgPv(Fe, Al)+CaPv+CaFrt+ NAL+Sti | MgPv→TAPP±En±Spl, NAL→Spl+Kls, CaFrt→Spl+Nph, Sti→Qz/Coe | En, TAPP, Spl, Kls, Nph, SiO ₂ |

The indicative mineral assemblages of the depth zones of sublithospheric inclusions in diamond are never seen due to exsolution and transformations to low-pressure phases as indicated. Furthermore, the rarity of these inclusions and their small size means that, in most cases, crystal structure is inferred from elemental composition. Therefore, the depth ranges of these diamonds with inclusions are approximate because they are derived from principal mineral inclusions observed in the diamond at low pressure. UM-upper mantle, LM-lower mantle. Abbreviations of minerals are after Whitney and Evans (2010) as follows: olivine (Ol), majorite (Maj), clinopyroxene (Cpx), wadsleyite (Wds), rigwoodite (Rwd), calcium perovskite (CaPv), magnesium perovskite (MgPv), ferropiclasite (FePer), calcium-titanium perovskite (CaTiPv), stishovite (Sti), new aluminium phase (NAL), calcium ferrite (CaFrt), garnet (Grt), walstromite (Wal), quartz (Qz), coesite (Coe), spinel (Spl), kalsilite (Kls), nepheline (Nph), enstatite (En), perovskite (Pv), and tetragonal almandine pyrope phase (TAPP).

Кристаллизация алмаза в эксперименте

В настоящее время можно говорить о том, что синтез алмаза возможен практически в любой по химическому составу системе, растворяющей углерод – необходимы лишь достаточно высокие давления и температура. При этом, необходимо помнить, что прямой переход графит → алмаз уже возможен при давлении 9 ГПа и температурах 2200-2300 °С [Hirano et al., 1982], хотя синтез также был получен и при более высоких параметрах [Onodera et al., 1988, 1991]. Технические возможности осуществления синтеза алмаза в присутствии большого количества растворителей-катализаторов продемонстрированы в многочисленных работах: переходных металлов Fe, Mn, Ni, Co [Bundy et al., 1955, 1961; Bundy 1973 и др.], Cu, Zn, Al [Shulzhenko, 1990; Kupriyanov et al., 2016 и др.]; Sb, Mg [Palyanov et al., 2015a, 2015b], оксидов металлов [Шалимов и др., 1993], гидроксидов и сульфатов [Akaishi et al., 1990b] и также серы [Palyanov et al., 2009]. При рассмотрении вопроса среды кристаллизации алмаза наибольший интерес представляют экспериментальные данные, полученные в системах, химический состав которых имеет отношение к составу обнаруживаемых в природных алмазах минеральных и флюидных включений. Следует также отметить, что приведенные большинством авторов P-T параметры синтеза в различных системах значительно превышают имеющиеся геотермобарические данные о давлении и температуре образования алмазов в природе: температура 900-1400 °С, давление 5-6 ГПа [Meyer, 1987; Haggerty, 1986; Harris, 1992].

Успешный синтез алмаза из графита в присутствии расплава железа в 1953 году до сих пор является подтверждением того, что применение металлов-катализаторов снижает давление синтеза алмаза до 5 ГПа (Рис. 1.10). Наиболее интересными с точки зрения минералогии включений в природных алмазах являются переходные металлы Fe, Ni, Co, различные пропорциональные сочетания которых, в общем-то, и были основой для ростовых экспериментов на протяжении последних более 50 лет.

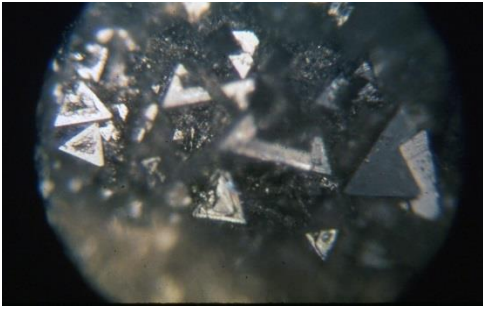


Рис. 1.10. Так выглядели самые первые синтетические алмазы небольшого размера, полученные 16 декабря 1954 г. командой Т. Холла в США.

Фото справа: 2016 год – самый крупный в мире ювелирный синтетический бриллиант уникального синего цвета весом 10.08 карат, изготовленный из алмаза, выращенного в металлическом расплаве в России. Фото из журнала “Gems & Gemology”.



В настоящее время выращивание крупных промышленных монокристаллов алмаза весом в десятки карат все также осуществляется именно способом перекристаллизации углерода на затравку в расплаве металла-катализатора методом температурного перепада [Ulrika F.S. D’Haenens-Johansson, 2015]. Попытки связать многочисленные включения сульфидов в алмазах с возможностью кристаллизации алмазов в расплавах сульфидов долгое время не приносили заметного успеха. Уже первые опыты показали, что в расплавах сульфидов (FeS, ZnS) в области термодинамической стабильности алмаза кристаллизуется графит [Wentorf, 1966]. Более поздние исследования, проведенные с использованием сульфидов разного состава продемонстрировали возможность синтеза алмаза из графита в доэвтектических расплавах с содержанием серы менее 30%. Необходимо также отметить, что P-T параметры, необходимые для синтеза алмаза не превышают 5-5.5 ГПа и 1350 °С [Чепуров, 1988]. Этот коллектив, в работе которого участвовал и автор Диссертации, многие годы исследовал металл-углеродные и металл-сульфид-углеродные системы [Чепуров и др., 1997; Федоров и др., 1999; Fedorov et al., 2002; Жимулев и др., 2012] подразумевая, что такие расплавы могут быть средой кристаллизации для

алмазов и в природных условиях. Совсем недавно детальные исследования крупных природных алмазов ювелирного качества убедительно продемонстрировали такую возможность [Smith et al., 2016].

В работе [Arima et al., 1993] описаны поликристаллические сростки алмазов октаэдрического габитуса, полученные в расплаве кимберлитового состава при давлении 7-7.7 ГПа и температурах 1800-2200 °С. Кристаллизация алмаза в силикатно-флюидных системах состава $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-H}_2\text{O-CO}_2\text{-C}$ и $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6\text{-H}_2\text{O-CO}_2\text{-C}$ при давлении 7 ГПа, температурном интервале 1700-1750 °С описана в работе А.Г. Сокола с соавторами [Сокол и др., 1999]. В продуктах опытов, проведенных во второй системе, обнаружено большое количество синтезированных поликристаллических сростков октаэдров алмаза размером до 30 мкм на границе графит-расплав. Более поздние работы этого коллектива авторов [Palyanov et al., 2015c] демонстрируют образование алмаза в кимберлитовом расплаве при более низких P-T параметрах.

Первые исследовательские работы в карбонатных системах, проведенных по синтезу алмаза из графита в присутствии карбонатных расплавов показали, что карбонаты Li, Na, Mg, Ca и Sr обладают каталитическим эффектом перехода графит → алмаз при давлении 7.7 ГПа и температуре 2150 °С [Akaishi et al., 1990a]. Синтезированные алмазы были в основном округлой формы, бесцветные. Авторы особо отмечают, что при тех же P-T параметрах, но в отсутствие карбонатов в контакте с графитом, синтеза алмаза не обнаружено. В последующие годы в связи с возросшим интересом к изучению карбонат-углеродных систем в качестве возможных сред кристаллизации природных алмазов были осуществлены многочисленные исследования в этой области. Был получен синтез алмаза и нарост алмазного вещества на затравку при 7 ГПа и 1700-1750 °С в расплаве щелочных и щелочноземельных карбонатов CaCO_3 , MgCO_3 и $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ [Пальянов и др., 1998, Борздов и др., 1999], продемонстрирован синтез алмаза при рекордно низких для карбонатных систем давлениях 5.7 ГПа [Palyanov et al., 1999] и проведены многочисленные экспериментальные исследования флюидных систем с участием карбонатов [Palyanov et al., 2002,

2007; Pal'yanov, Sokol, 2009 и др.]. Синтез алмаза и рост на затравочный кристалл в щелочно-карбонатных системах описан в работах Ю.А. Литвина с соавторами [Литвин и др., 1997, 1998a, 1998b, 1999]. Авторы считают, что успешно полученный синтез алмаза в модельной системе $K_2Ca(CO)_2-Na_2Ca(CO_3)_2-C$ прямо аргументирует в пользу «карбонатной» версии генезиса мантийных алмазов из кимберлитов, так как изучаемая система принадлежит к компонентному ряду $K_2O-Na_2O-CaO-CO_2$, характеризующему состав первичных флюидных карбонатных включений в мантийных алмазах [Литвин и др., 1998b]. В продолжение данной работы алмаз был синтезирован и в более сложной многокомпонентной системе $K_2O-Na_2O-CaO-Mg-FeO-CO_2-C(\text{графит})$ [Литвин, Жариков, 1999].

Модели образования алмазов в природных условиях

Со времен работы Т.Г. Боннея [Bonney, 1899], положившего начало развития теории глубинного происхождения алмазов, сменилось несколько исторических вех, демонстрирующих прогресс различных гипотез образования алмаза в мантии Земли. Современный подход к генезису алмаза включает в себя подробное рассмотрение вопросов, учитывающих окислительно-восстановительные условия в мантии, преобразование углерода в перидотитовых и эклогитовых мантийных породах, экспериментальные и теоретические оценки механизмов роста кристаллов.

Одним из основных факторов при рассмотрении вопроса образования алмазов является их обоснованное отнесение к одному из генетических типов: а) литосферным или сублитосферным алмазам, образовавшимся в условиях глубинной мантии и представленным в большинстве своем качественными монокристаллами; б) метаморфическими алмазами, обычно представленными микроскопическими кристалликами или, – в) так называемыми “импактными” алмазами, которые образовались в приповерхностных условиях в результате удара внеземного космического тела. С экономической точки зрения первые из

указанных типов алмазов оказались наиболее важным объектом для проведения исследований.

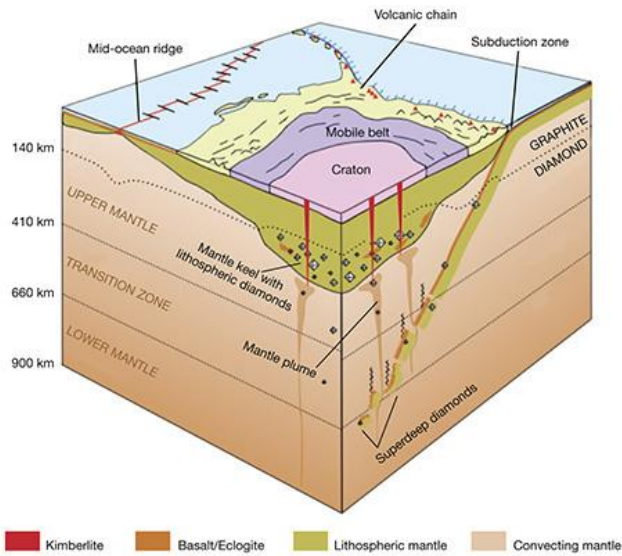
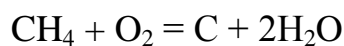
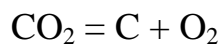


Рис. 1.11. Диаграмма демонстрирует взаимоотношение между континентальным кратоном, его литосферным мантийным килем, зоной субдукции и глубокой мантией, из работы Shirey et al., 2013.

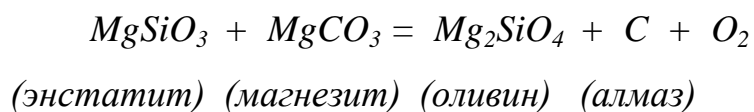
Обосновывая различные возможности кристаллизации алмазов в литосферных и сублитосферных условиях, следует в первую очередь представлять современную модель глубинных горизонтов мантии, в частности, взаимоотношения между континентальным кратоном, зоной субдукции и конвективной мантией (Рис. 1.11).

Образование алмазов в литосферной мантии представляется метасоматическим процессом, когда сверхкритические флюиды реагируют с вмещающими породами, через которые они проникают [Shirey et al., 2013]. Ключевым моментом этого процесса является тот факт, что углерод очень мобильный элемент, и в литосферных условиях может быть частью систем C-O или C-O-H, в результате чего формируются флюиды с достаточно широкими соотношениями компонентов, например, состоящие из CO₂, смеси CO₂ и H₂O, преимущественно H₂O или CH₄. Следовательно, алмаз может кристаллизоваться в результате реакций либо восстановления CO₂, либо окисления CH₄, что можно представить в виде простых химических реакций:

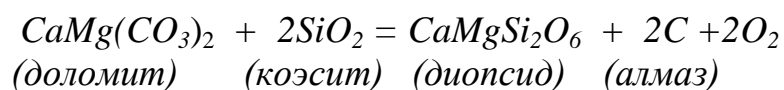


Считается, что субдукция океанической литосферы играет крайне важную роль в процессе генерирования метасоматических расплавов и флюидов: с точки зрения алмазообразования субдукция обеспечивает рециркуляцию углерода в виде карбонатов, в мантийных условиях формируя карбонатизированный перидотит, который плавясь, образует карбонатитовые расплавы и флюиды, обладающие чрезвычайной мобильностью. Однако, несмотря на высокое содержание в них углерода, такие расплавы становятся слишком окисленными, чтобы в них мог образоваться алмаз, поэтому необходимы последующие химические реакции, которые приведут к восстановлению углерода из флюидов и кристаллизации алмаза. Становится очевидным, что образование алмаза согласно таким представлениям очень сильно зависит от окислительно-восстановительного состояния мантийных пород, через которые будут проникать метасоматические флюиды. Эти условия контролируются содержанием Fe^0 - Fe^{+2} - Fe^{+3} в силикатных минералах, металлах и расплавах [Rohrbach et al., 2007, 2011; Frost, McCommon, 2008; Rohrbach, Schmidt, 2011].

В связи с вышеизложенным, можно рассматривать разные алмазообразующие реакции в перидотитовых и эклогитовых породах. В перидотитах алмаз может образовываться путем реакции между ортопироксеном и магнезитом, известной как EMOD [Eggler, Baker, 1982], в результате чего образуется оливин и алмаз в присутствии флюидной фазы:



В отличие от перидотитов, метасоматическая реакция образования алмаза должна происходить иначе в связи с другим составом этой породы. В эклогите доломит и коэсит участвуют в следующей реакции, известной как DCDD [Luth, 1993], которая контролирует стабильность карбонатных минералов и алмаза:



На Рис. 1.12 показаны значения фугитивности кислорода для ксенолитов гранатовых перидотитов по отношению к буферу FQM (Fayalite-Magnetite-Quartz). При f_{O_2} выше EMOD алмазы в перидотитах становятся нестабильными по отношению к магнетиту, при этом можно видеть, что основная часть мантийных ксенолитов попадает в область стабильности алмаза в отношении буфера EMOD. Рассматривая реакции образования алмаза при участии карбонатов можно видеть, что буфер DCDD расположен заметно выше, чем EMOG (Рис. 1.12). Следовательно, поле устойчивости алмаза в отношении f_{O_2} шире для эклогитов. Иными словами, карбонат-содержащие флюиды слишком окисленные, чтобы образовать алмаз в перидотитах, будут достаточно восстановленными и будут образовывать алмаз в эклогитах.

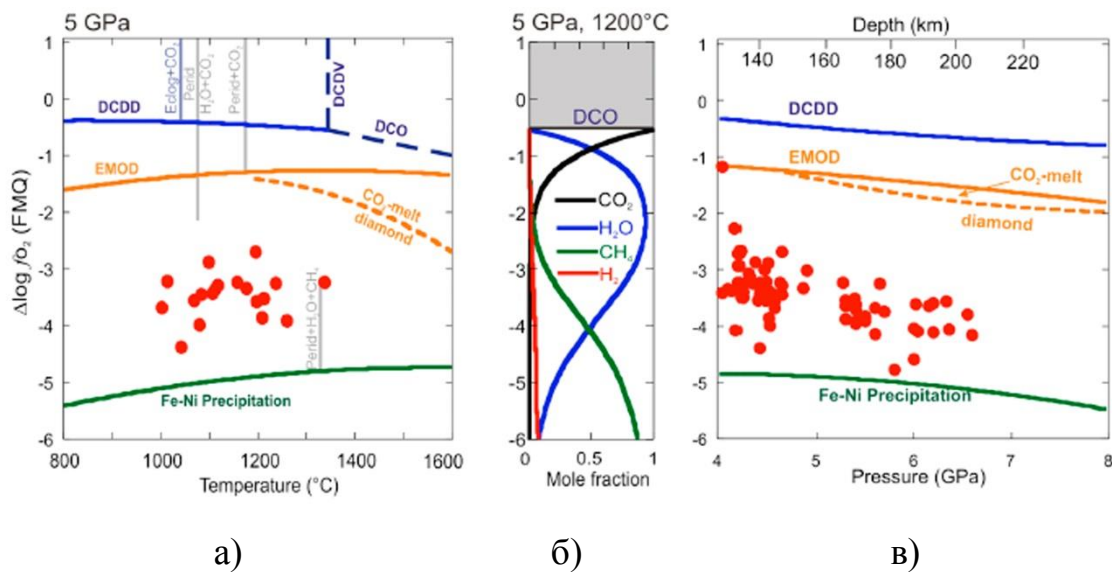
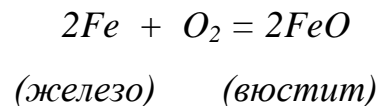


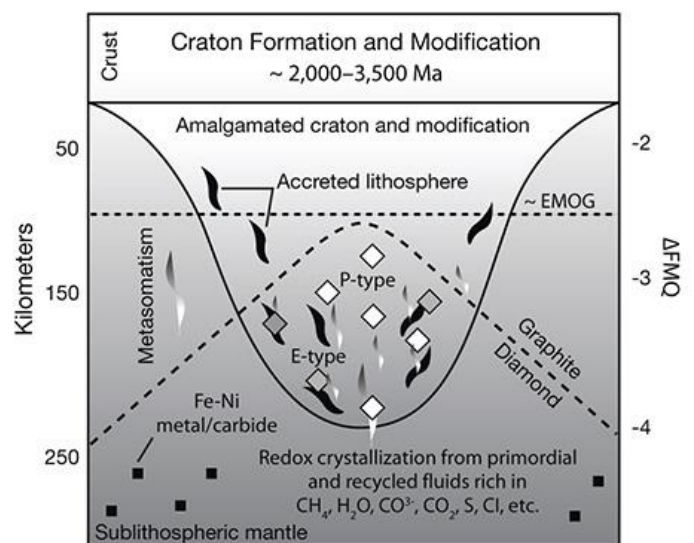
Рис. 1.12. Фугитивность кислорода по отношению к буферу FQM для ксенолитов гранатовых перидотитов (красные кружки): а) кривая EMOD показывает f_{O_2} при равновесии алмаза с магнетитом в перидотитовых породах (пунктирная часть оранжевой линии – тоже равновесие для расплава карбоната). Синие линии показывают устойчивость карбонатов в отношении алмаза и CO_2 в эклогитовых породах. Зеленая линия отражает процесс выделения свободного Fe-Ni металла из перидотитовых минералов. б) Соотношение компонентов флюида при 5 ГПа и 1200 °С в равновесии с алмазом – выше линии DCO алмаз является нестабильной фазой. в) аналог рисунка а), показывающий изменение f_{O_2} для мантийных ксенолитов как функция глубины/давления. Данные взяты из обзорной работы Shirey et al., 2013.

Для многих мантийных ксенолитов (Рис. 1.12) оценки фугитивности кислорода оказываются близкими к линии выделения свободной Fe-Ni металлической фазы из силикатных минералов. Например, уникальный алмазосный ксенолит пиропового перидотита содержит 4 об.% сульфидов [Логвинова и др., 2015]. Следовательно, в верхней мантии возникают окислительно-восстановительные условия близкие к буферу IW согласно химической реакции:



Согласно оценкам [Frost, McCammon, 2008] фугитивность кислорода понижается в мантии Земли таким образом, что стабильность свободного Fe-Ni сплава начинается уже с глубин порядка 250 км. Следовательно, можно утверждать, что глубинные горизонты верхней мантии, переходная зона и нижняя мантия оказываются в высоковосстановительных условиях в равновесии с металлическими расплавами. Схема, демонстрирующая вышеописанные метасоматические реакции в условиях литосферного мантийного кия показана на Рис. 1.13.

Рис. 1.13. Модель образования алмазов в литосферной мантии в процессе внедрения метасоматических флюидов в область кратонного литосферного кия. Линии графит/алмаз и ЕМОГ (энстатит + магнезит = оливин + графит) ограничивают область возможности кристаллизации алмаза. По данным работы Shirey et al., 2013.



Популяризации гипотезы “металлического” происхождения алмаза в последнее время в значительной степени способствовало детальное изучение

кристаллов так называемых “CLIPPIR diamonds” (Рис. 1.14), ассоциация минеральных включений в которых указывает на их образование в сублитосферных горизонтах.

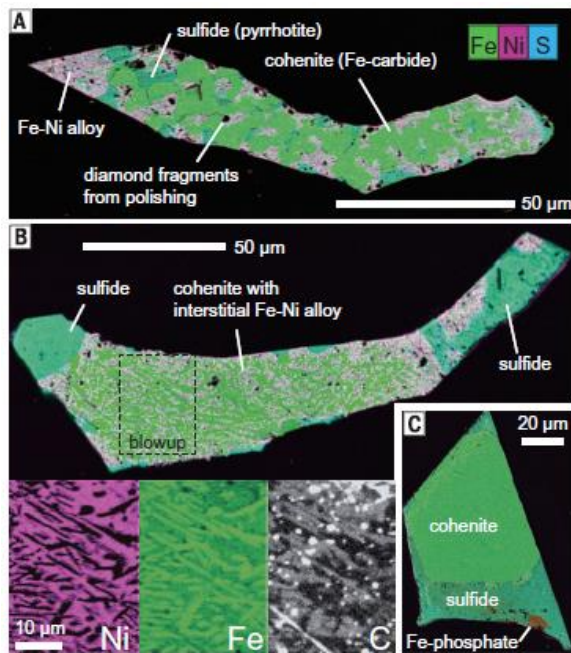


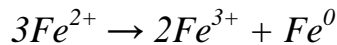
Рис. 1.14. Типичный облик крупных кристаллов сублитосферных “CLIPPIR diamonds” (фото внизу, GIA) и характерный для них минеральный состав включений Fe-Ni-C-S расплава (фото справа, по данным работы Smith et al., 2016).



Находки включений Fe-Ni-углерод-сульфидного сплава совместно с карбидом $(\text{Fe,Ni})_3\text{C}$ (когениит), и в сочетании с флюидной фазой, состоящей из метана и водорода, явились ярким подтверждением того, что в глубинах мантии Земли присутствуют области с металлическими расплавами, содержащими растворенный углерод и водород [Smith et al., 2016].

Силикатные минералы, такие как мейджоритовый гранат, наблюдались в одном включении вместе с карбидом и металлическим сплавом в изученных алмазах, что позволяет сделать оценки образования таких кристаллов алмаза на глубинах порядка 360 км (примерно при 12 ГПа) и более. Присутствие значительного количества когениита в обнаруженных металлических включениях в “CLIPPIR diamonds” является дополнительным свидетельством того, что Fe-Ni металл может растворять значительное количество углерода, расширяя, таким образом, наши представления о циркуляции углерода в самых глубоких горизонтах мантии Земли.

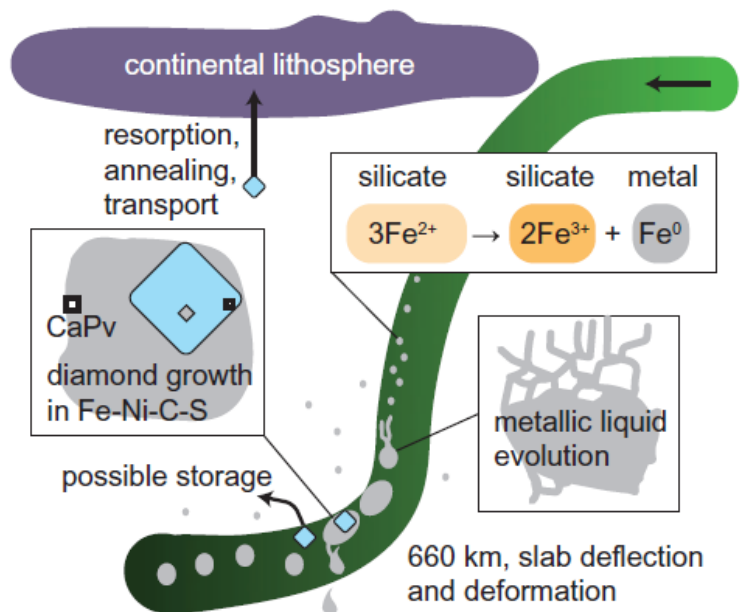
Металлический расплав является благоприятной средой для роста кристаллов алмаза, обеспечивающей комфортные условия для транспорта углерода и кристаллизации практически без захвата включений. Рост крупных алмазов, таких как “CLIPPIR diamonds”, размер которых может превышать 5 см, представляется как кристаллизация алмаза в своеобразных “каплях” металлического расплава, возникающих при субдукции слэба (Рис. 1.15). Эта модель подразумевает трансформацию структур минералов, приводящую к выделению свободного железа: с ростом давления в мантии, возрастающая стабильность Fe^{+3} в субкальциевом пироксене, мейджоритовом гранате и, в конечном итоге, в перовските $(Fe,Mg)SiO_3$ (бриджманит) приводит к постепенному развитию химической реакции:



В итоге, Fe^0 выделяется как свободная металлическая фаза. По мере погружения слэба происходит дальнейшее насыщение расплава Ni, C, S, P, H и другими элементами, поступающими из окружающих пород, и приводит к формированию сложного по химическому составу сплава, из которого могут кристаллизоваться алмазы [Tsunno, Dasgupta, 2015].

Рис. 1.15. Модель образования “CLIPPIR diamonds” (по данным из работы Smith et al., 2016).

Формирование и эволюция “капель” металлического железа происходит в субдуцирующем слэбе, предположительно в эклогите. Кристаллизация алмаза вероятна на глубинах свыше 360 км. Ликвация металлического расплава происходит при деформации слэба в переходной зоне.



Описанная модель образования алмаза в присутствии металлического расплава является первым шагом к дальнейшему развитию этого направления исследований. Очевидно, что в глубинах мантии Земли, где преобладают высоковосстановительные условия, данная гипотеза будет иметь более широкое распространение и не ограничиваться только зоной субдукции. К настоящему времени накоплено слишком мало информации по сублитосферным алмазам, поэтому вполне вероятно, что обсуждаемые процессы выделения и эволюции металлических "капель" будут обоснованы не только для эклогитовых пород, но и для других мантийных ассоциаций. Несомненно, что дальнейшего обсуждения требуют вопросы, связанные с присутствием включений металлов, сульфидов и карбидов в тех алмазах, которые по своим минеральным включениям не могут быть отнесены к сверхглубинным алмазам, при этом они представляют собой типичные литосферные алмазы, кристаллизация которых до сих пор предполагалась исключительно метасоматическим путем.

1.2. Образование субкальциевых хромистых гранатов в мантии Земли: состояние проблемы

Что такое субкальциевые хромистые гранаты

Пироповый гранат известен человечеству уже на протяжении многих столетий. “Гранатус” – по латыни означает “подобный зернам” (Рис. 1.16), так первоначально был назван этот минерал ввиду сходства его цвета и формы выделений с зернами плодов гранатового дерева [Ахметов, 1989].



Рис. 1.16. Образец горной породы с многочисленными кристаллами природных гранатов.

Прозрачные кристаллы пироба считаются драгоценными камнями и повсеместно используются в ювелирном деле (Рис. 1.17).



Рис. 1.17. Ювелирное украшение с вставками из природного пироба.

Исторически пироп был известен под рядом названий, таких как колорадский рубин, калифорнийский рубин, капский рубин. Долгое время на Руси пироп имел хождение под общим названием “лал”, объединявшим все прозрачные красные самоцветы, хотя существовало и особое старорусское название этому ценному красному гранату – вениса [Пыляев, 1990].

Пироп – магнезиальный силикат из группы гранатов с химической формулой $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$. По сути, только магнезиальный пироп (с содержанием магния более 75%) можно считать таковым. Реальные же пиропы представляют собой смесь твердых растворов каких-то двух гранатов. Так, изумительно красивый, светло-красный пироп известный как родолит, представляет собой смесь пироба и альмандина ($Fe_3Al_2(SiO_4)_3$).

Классификация гранатов

| Пиральспиты: | | Уграндиты: | |
|-------------------|----------------------|------------------|----------------------|
| Пироп | $Mg_3 Al_2(SiO_4)_3$ | Гроссуляр | $Ca_3 Al_2(SiO_4)_3$ |
| Альмандин | $Fe_3 Al_2(SiO_4)_3$ | Андрадит | $Ca_3 Fe_2(SiO_4)_3$ |
| Спессартин | $Mn_3 Al_2(SiO_4)_3$ | Уваровит | $Ca_3 Cr_2(SiO_4)_3$ |
| Кноррингит | $Mg_3 Cr_2(SiO_4)_3$ | | |

Необходимо отметить, что пироп, относящийся по современной классификации [Grew et. al., 2013] к серии пиральспитов (пироп-альмандин-спессартин) в силу особенностей структуры практически не смешивается с гранатами серии уграндитов (уваровит-гроссуляр-андрадит), или так называемых кальций-содержащих гранатов, хотя известны альмандин – гроссуляровые, спессартин-гроссуляровые и альмандин-гроссуляровые гранаты. Установлено, что растворимость между пиральспитами и уграндитами увеличивается с увеличением давления [Годовиков, 1983].

Гранаты с повышенным содержанием хрома (Cr^{+3}) в сочетании с железом (Fe^{+2}) имеют насыщенный темно-красный цвет с фиолетовым оттенком (Рис. 1.18); их выделяют в так называемые хромистые пиропы [Ферсман, 1974; Sobolev et al., 1973].



Рис. 1.18. Хромистые пиропы (фото из работы Shirey and Shigley, 2013).

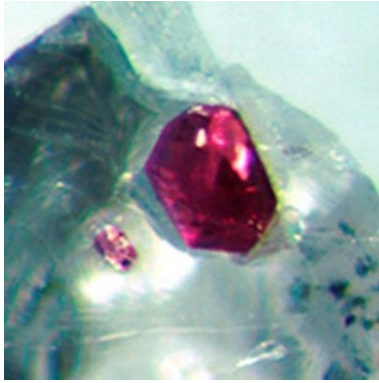


Рис. 1.19. Микрофотография включения субкальциевого хромистого пиропы в алмазе, опубликованная в журнале “Nature” (фото из работы Richardson et. al., 1984).

Субкальциевый хромистый пироп является одной из разновидностей хромистых гранатов (Рис. 1.19), и занимает особое место среди пироповых гранатов, как в контексте понимания его генезиса, так и с точки зрения практического применения.

Особенности состава субкальциевого хромистого граната и его роль как минерала-спутника алмаза

Гранаты являются достаточно распространёнными минералами горных пород, при этом значительные вариации гранатов по химическому составу отражают его распространение в различных типах магматических и метаморфических пород. Что же касается самого пиропы, то в отличие от большинства других разновидностей граната, он чаще имеет магматическое происхождение и встречается в первую очередь в ультраосновных породах, преобладающим минералом которых является оливин [Sobolev et al., 2008; Sobolev et al., 2009б]. Особое место здесь принадлежит хромистому пиропу. Детальные исследования минералогии и геохимии кимберлитов выявили очень характерную взаимосвязь присутствия хромистых пиропов в алмазоносных кимберлитовых трубках. Это открытие впоследствии превратилось в одну из эффективных методик, используемых для поиска коренных месторождений природных алмазов, а высокохромистые пироповые гранаты приобрели статус минерала-спутника алмаза [Arima et. al., 2008; Carmody et al., 2014]. Так, уже первое обобщение парагенетических типов гранатов из кимберлитов и

перидотитов показало характерную особенность состава наиболее глубинных пиропов, которая выражалась в повышенном содержании хрома и пониженном – кальция [Соболев, 1964], что является основным отличительным признаком субкальциевых хромистых гранатов. Открытие минерала кноррингита, а именно крайнего члена ряда гранатов, содержащего около 50 мол.% MgCr-компонента [Nixon, Hornung, 1968] и обнаружение во включениях в алмазах Южной Африки и Якутии высокохромистых субкальциевых гранатов [Meuser, 1968; Соболев и др., 1969б] лишь подтвердили сделанные ранее предположения. Дальнейшие детальные исследования, в том числе и минералогии включений в алмазах, начавшиеся несколько десятилетий назад, выявили главные особенности химического состава, присущие субкальциевым хромистым пиропам: эти гранаты чаще всего содержат CaO около 3 мас.% или менее, при этом содержание Cr_2O_3 значительно изменяется от 5 до 15 мас.% и выше (Рис. 1.20а). В настоящее время субкальциевые хромистые пиропы выделяют в международной литературе как гранаты “G10” [Dawson, Stephens, 1975; Grutter et al., 2004] (Рис. 1.21б).

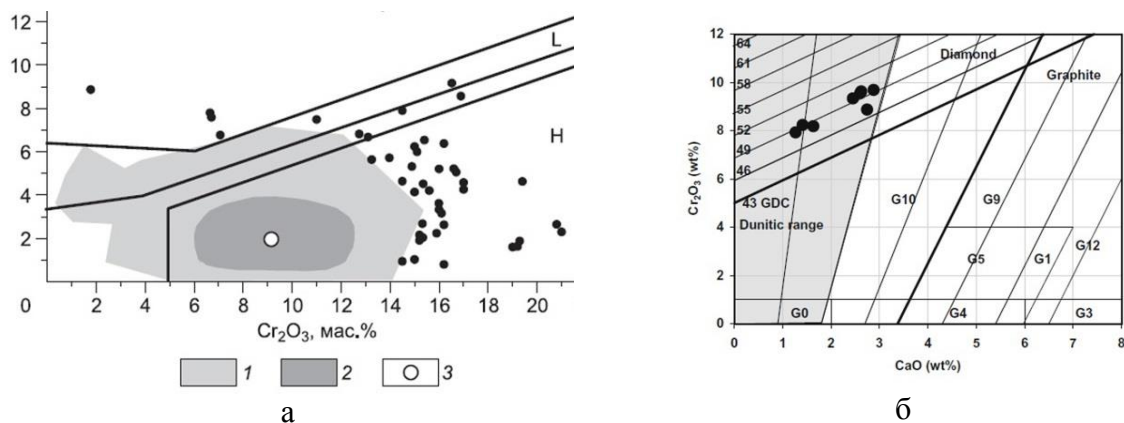


Рис. 1.20. Соотношение содержания CaO и Cr_2O_3 в природных гранатах: а) из включений в алмазах из различных месторождений мира. По данным из работы Туркин, Соболев, 2009. 1, 2 - области изученных составов гранатов (95% и 50% проанализированных гранатов, соответственно), 3 – среднее содержание CaO и Cr_2O_3 в гранатах из алмазов ультраосновного парагенезиса. б) классификация гранатов по данным работы Grutter et al., 2004: G10 – субкальциевые хромистые гранаты.

Обычно высокохромистые пиропы находят в качестве включений перидотитовой серии в алмазах, в качестве редких зерен в ксенолитах дунитов и гарцбургитов [Соболев, 1969а; Соболев, 1974; Meyer, Boyd, 1972; Gurney, Switzer, 1973, Sobolev, 1977; Nixon, 1987; Sobolev, 2009a]. Необходимо особо отметить, что по химизму гранаты, относящиеся к гарцбургитовому парагенезису, а также гранаты из включений в алмазах, как правило, содержат заметно меньшее количество CaO (2-3 мас.%), чем их аналоги из лерцолитов. При одинаковом содержании Cr₂O₃ на уровне 7-9 мас.%, последние могут содержать до 6 мас.% CaO [Sobolev et. al., 1973; Gurney, 1984; Stachel, Harris, 2008]. По содержанию основных компонентов, высокохромистые гранаты гарцбургитового парагенезиса из различных месторождений мира имеют достаточно сходный химический состав (Таблица 1.3.).

Таблица 1.3.

Химический состав субкальциевых хромистых гранатов из включений в алмазах

| Образец | Б-4 | Б-5 | АБ-79 | АНМ 9 | АНМ 38 | АНМ 101 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|---------|
| SiO ₂ | 41.7 | 42.3 | 41.5 | 42.5 | 42.1 | 41.9 |
| TiO ₂ | 0.08 | 0.07 | 0.31 | 0.07 | 0.04 | 0.04 |
| Al ₂ O ₃ | 18.1 | 17.9 | 15.2 | 18.7 | 18.0 | 17.1 |
| Cr ₂ O ₃ | 6.97 | 7.15 | 10.7 | 8.2 | 8.9 | 9.7 |
| FeO | 8.12 | 6.95 | 5.92 | 6.0 | 6.0 | 6.2 |
| MnO | 0.37 | 0.37 | 0.36 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| MgO | 21.1 | 21.5 | 21.2 | 24.1 | 23.0 | 22.5 |
| CaO | 2.66 | 3.56 | 3.90 | 1.6 | 2.7 | 2.9 |
| Сумма | 99.10 | 99.80 | 99.09 | 101.67 | 101.16 | 100.55 |

Примечание: Б-4, Б-5, АБ-79 – гранаты из трубки Мир, Якутия (Соболев, 1974); АНМ-9, 39, 101 – гранаты G10 из трубки Ekati (Klein-Ben David & Pearson, 2009).

Субкальциевые хромистые пиропы, кроме всего прочего, являются основным концентратором микроэлементов в мантийных породах [Shimizu et al., 1997; Promprated et al., 2004]. Несмотря на относительно ограниченность образцов, доступных для изучения, накопленные на сегодняшний день данные демонстрируют экстремально высокие вариации концентраций ряда элементов таких как, например, Sm и Nd среди всех известных мантийных минералов

[Richardson et al., 1984; Nixon, 1987; Pearson et al., 1995b; Stachel and Harris, 1997; Richardson and Harris, 1997; Jacob et al., 1998; Logvinova et al., 2006]. Типичная диаграмма распределения редкоземельных элементов (REE) в субкальциевых хромистых гранатах из алмазоносных гарцбургитов имеет синусоидальную форму с ярко выраженным пиком в области легких редкоземельных элементов (LREE) (в районе Pr) и значительный прогиб в области средних (MREE) (Dy, Ho); далее характерно незначительное увеличение концентраций в сторону тяжелых редкоземельных элементов (HREE), при этом содержание Yb выше, чем Er [Shimizu and Sobolev, 1995]. Диаграммы распределения REE в хромистых гранатах показаны на Рис 1.21.

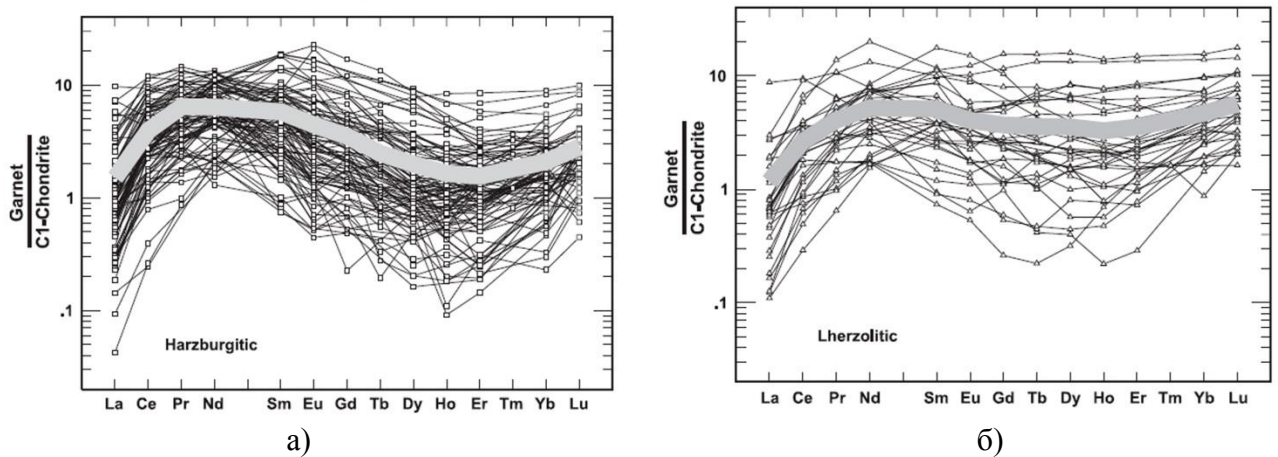


Рис. 1.21. Хондрит-нормализованные графики распределения редкоземельных элементов в субкальциевых хромистых гранатах из включений в алмазах из различных месторождений земного шара: а) гарцбургитовый парагенезис; б) лерцолитовый парагенезис. Серым цветом выделены усредненные тренды. Данные взяты из работы Stachel et al., 2004.

Что касается дополнительных особенностей, характерных для субкальциевых хромистых пиропов из гарцбургитов, то также отмечают пониженное содержание таких элементов, как Ti и Zr [Stachel et al. 1998]. Несмотря на то, что синусоидальная форма кривой распределения редкоземельных элементов в субкальциевых хромистых гранатах из различных регионов планеты имеет схожую форму, абсолютные значения концентраций конкретных элементов могут изменяться достаточно значительно, нередко на несколько порядков в гранатах из гарцбургитов. Синусоидальная форма кривой

распределения редкоземельных элементов в гранатах из гарцбургитов заметно отличается от аналогичной кривой для хромистых гранатов из лерцолитов: на Рис. 1.21 показано, что последняя не имеет ярко выраженной синусоидальной формы и скорее характеризуется положительным наклоном от LREE к MREE, а соотношения LREE/MREE равно примерно единице [Stachel et.al., 2004a]. Синусоидальная форма кривой распределения редкоземельных элементов в гранатах G10 является их характерной особенностью, а возможные причины ее возникновения будут обсуждаться ниже.

Говоря об изучении особенностей составов природных гранатов, следует также упомянуть об экспериментальных исследованиях по равновесной кристаллизации гранатсодержащих ассоциаций в модельных системах. Так, уже ранние работы [Малиновский, Дорошев, 1974] использовали модельную систему $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2$ (MASCr) для экспериментального изучения закономерностей, присущих формированию парагенезиса гранатовых гарцбургитов. Ассоциация форстерита с гранатом, ортопироксеном и шпинелью, позволяющая моделировать принципиальные особенности природных гранатовых гарцбургитов, выявила главную закономерность, заключающуюся в том, что содержание кноррингитового компонента в гранате увеличивается с повышением давления и температуры [Малиновский, Дорошев, 1975]. Дальнейшие экспериментальные исследования, проведенные за последние десятилетия, выявили основные зависимости вхождения кноррингитового компонента в гранаты и позволили петрологам уверенно использовать гранат при классификации природного материала и геотермобарометрических построениях [Canil, Wei, 1992; Klemme, 2004; Grutter et al., 2006; Туркин, Соболев, 2009; Zou, Irifune, 2012; Bobrov et al., 2014; Sirotkina et al., 2015]. В данном контексте еще раз необходимо подчеркнуть, что высокое содержание хрома в гранате подтверждает специфику образования этого минерала при очень высоких давлениях и его приуроченность к глубинным мантийным парагенезисам.

Существующие гипотезы образования субкальциевого хромистого пирона

Происхождение субкальциевых хромистых пиронов до сих пор является предметом дискуссии [Meyer, 1968; Sobolev et al., 1969; Ringwood, 1977; Boyd & Gurney, 1982; Bulatov et al., 1991; Stachel et al., 1998; Klein-Ben David & Pearson, 2009] и одним из главных вопросов, требующий более полного понимания, остается состав протолита.

Гипотеза 1: глубинное плавление коматиитов

Одна из ранних гипотез [Boyd F.R. and Gurney J.J., 1989] состояла в том, что субкальциевые хромистые гранаты получаются в результате коматиитового процесса глубинного плавления. Остаточными фазами, которые кристаллизовались из этого протолита, были оливин и ортопироксен. Богатый хромом гранат образовывался впоследствии из ортопироксена при субсолидусных условиях путем распада твердых растворов. Такая гипотеза также хорошо согласовалась с данными об архейском Sm-Nd модельном возрасте субкальциевых гранатов, обнаруженных во включениях в алмазах из некоторых месторождений кимберлитов Южной Африки.

Слабым местом этой модели оказалось то, что она не учитывала известные данные по коэффициентам распределения Al и Cr между соответствующими фазами и расплавом. При давлении выше 5 ГПа и температурах выше 1700 °С, собственно при параметрах, которые вероятнее всего соответствуют условиям образования коматиитов, соотношение Cr_2O_3/Al_2O_3 в кристаллизующемся ортопироксене равно 0.15 [Tronnes et. al, 1992; Takahashi, 1986]. Учитывая коэффициент распределения Al и Cr в кристаллизующихся при этих условиях ортопироксене получается, что гранат, который впоследствии может образоваться при распаде такого ортопироксена, будет содержать не более 2 мас.% Cr_2O_3 . Повышение содержания хрома в этой системе можно ожидать при многостадийном плавлении гранат-содержащих остатков, однако, даже после

третьей стадии экстракции остатка плавления, образующиеся гранаты будут содержать не более 4 мас.% Cr_2O_3 . Экспериментальные работы впоследствии подтвердили этот вывод: опыты, выполненные при высоком давлении [Canil and Wei, 1992] показали, что субкальциевые хромистые пиропы, встречающиеся среди минералов алмазной ассоциации [Соболев и др., 1965] не могут быть в равновесии с коматиитовым расплавом в силу того, что они содержат слишком много Cr_2O_3 . Не находят подтверждения гипотезы глубинного плавления и данные по соотношению Cr-Al-Fe в Архейских перидотитовых ксенолитах, которые свидетельствуют, что и Cr и Al являются несовместимыми в остатках плавления гарцбургитов. Таким образом, предполагается, что ни гранат, ни шпинель не могут быть остаточными фазами [Griffin et al., 1998, 2003].

В итоге, модель глубинного плавления коматиитов не смогла объяснить образование граната с высоким содержанием Cr_2O_3 . К тому же, противоречат этой гипотезе и исследования по оценке возраста, демонстрирующие, что в целом ряде случаев, неоднородное распределение примеси Sr во многих субкальциевых гранатах из алмазов Якутии может свидетельствовать об их возрасте, сопоставимом с возрастом кимберлитов [Shimizu et al., 1997].

Гипотеза 2: метасоматическая модель

На сегодняшний день сформировалось достаточно устойчивое мнение, что высокохромистые субкальциевые гранаты не могли сформироваться в результате плавления примитивной мантии, а скорее всего, являются результатом метаморфических и/или метасоматических процессов, связанных с сильно истощенными перидотитами (дунитами и гарцбургитами). Основная идея этой гипотезы состоит в том, что исходный протолит формировался в результате неоднократного частичного плавления пород при сравнительно низких давлениях (1-1.5 ГПа) в области стабильности шпинелевых перидотитов. При таких условиях коэффициенты распределения Cr и Al между кристаллизующимися фазами (шпинелью и ортопироксеном) и расплавом имеют большие значения

(соответственно 40 и 10). В итоге, кристаллизующийся гарцбургит будет характеризоваться высоким содержанием Cr_2O_3 . Здесь необходимо отметить характерность присутствия в минеральной ассоциации гарцбургит-дунитового парагенезиса минерала хромита [Соболев и др., 1969а; Pokhilenko et al., 1977; Griffin et al., 1993; Creighton et al., 2008]. Далее, в процессе погружения этих пород в область устойчивости граната кристаллизуются высокохромистые пиропы согласно реакции: ортопироксен + шпинель = оливин + гранат [Bulatov et al., 1991; Stachel et al., 1998; Pearson & Wittig, 2008; Klein-Ben David & Pearson, 2009]. Формирующиеся таким образом гранаты зачастую содержат экстремально низкие количества кальция, что отражает их связь с истощенными дунит-гарцбургитовыми породами [Grutter et al., 2004].

Ключом к пониманию генезиса субкальциевых хромистых пиропов принято считать содержание в гранатах редкоземельных элементов. Как уже было отмечено выше, хромистые пиропы являются основным концентратом редкоземельных элементов среди мантийных минералов и их изучение позволило оценить кривые распределения в гранатах из различных вмещающих пород. Так, гранаты, относящиеся к лерцолитовой ассоциации, имеют сравнительно однородное REE, в то время как гарцбургитовые хромистые пиропы обычно демонстрируют заметное преобладание легких редкоземельных элементов (LREE) над средними (MREE) и тяжелыми (HREE) в ряде случаев на несколько порядков. Такие данные логичнее всего объяснить с точки зрения метасоматических процессов, которые являются главной причиной обогащения хромистых гранатов из гарцбургитов такими LREE как La, Ce или Sm.

Метасоматическая гипотеза предполагает активное участие флюидов в процессах образования и трансформации хромистых гранатов, хотя состав флюидной фазы и последовательность событий метасоматических преобразований не нашли однозначной трактовки. Существующие данные по изучению изотопов Nd, Hf и Sr свидетельствуют в пользу того, что в ранней литосферной мантии происходило обогащение LREE [Richardson et al., 1984; Pearson et al. 1995b; Jacob et al., 1998]. Этот процесс мог происходить по разным

оценкам во временном интервале от 3.5 до 2.7 млрд. лет назад [Davis et al., 2003; Westerlund et al., 2006]. Одним из вероятных сценариев выглядит такой, при котором метасоматическое обогащение протолита произошло еще до образования граната. Не менее реальной выглядит модель, предполагающая, что глубинные метасоматические флюиды воздействовали на перидотитовые породы с уже сформированными субкальциевыми хромистыми пиропами в области устойчивости граната. Процессы мантийного метасоматоза, которые могут в значительной степени преобразовать состав среды кристаллизации и обогатить систему строго определенными микроэлементами, не могут не отразиться на составе ранее существовавшего граната: в итоге поздние метасоматические преобразования истощенных перидотитовых пород (дунитов, гарцбургитов) с хромистыми гранатами приводили к обогащению граната определенными элементами. В последнем случае предполагается, что метасоматические флюиды имеют специфический состав, который обогащен преимущественно LREE и, соответственно, формирует синусоидальную кривую их распределения в гранатах из гарцбургитов. В целом, содержание основных редкоземельных элементов в хромистых пиробах, находящихся во включениях в алмазе и гранатах, извлеченных из ксенолитов лерцолитов и гарцбургитов, имеют близкие значения [Stachel, Harris, 2008; Klein-BenDavid and Pearson, 2009; Shu and Brey, 2015]. Этот факт в первую очередь подтверждает генетическую связь гранатов во включениях с глубинными перидотитовыми породами и то, что процессы метасоматических преобразований должны были происходить именно на значительных глубинах уже в условиях поля стабильности граната и алмаза.

Ряд исследователей отводят метасоматозу чрезвычайно важную роль. Так, находки хромит-содержащих гарцбургитов, в которых полностью отсутствует гранат, считают свидетельством того, что гранат вообще является вторичной фазой, образующейся при метасоматозе. Одна из современных моделей [Malkovets et. al., 2007] предполагает, что гранаты кристаллизуются путем реакции хромита с ортопироксеном под воздействием астеносферного, преимущественно метанового (CH_4) флюида, который приносит с собой

многочисленные компоненты, в том числе Si, Ca и редкоземельные элементы. Окисляющийся флюид, согласно этой модели, обеспечивает образование высокохромистого субкальциевого граната, который унаследует синусоидальный редкоземельный состав самого флюида, обогащенного LREE. Данная модель уникальна еще и тем, что в результате реакции окисления метана во флюиде высвобождается свободный углерод, который при данных температурах и давлениях превращается в алмаз. В таком виде данная эта модель представляет генетическую связь образования алмаза и субкальциевого хромистого граната.

Гипотеза 3: субдукционная модель

Альтернативную гипотезу происхождения высокохромистых субкальциевых гранатов высказывали ряд исследователей [Schulze, 1986; Kesson & Ringwood, 1989a and b]. Её суть состоит в том, что океанические серпентиниты, метаморфизованные при высоких P-T параметрах, в процессе субдукции на большие глубины вполне могли быть протолитами для кристаллизации субкальциевых пиропов. Известно, что серпентиниты являются финальной стадией регрессивного метаморфизма перидотитов в результате гидротермальной трансформации ультраосновных пород. Выщелачивание, сопровождающее этот процесс, приводит к истощению породы и практически полному отсутствию CaO. В результате, значительно возрастает соотношение $Mg/(Mg+Fe)$. Далее, в процессе прогрессивного метаморфизма, который происходит при субдуцировании пород в мантию Земли, происходит формирование истощенного мантийного протолита, который по составу отвечает гарцбургит-дуниту. Описываемые процессы дополнительно стимулируются за счет выделяемой при разложении серпентина воды [Ulmer & Trommsdorff, 1995]. Моделируя природный процесс, Kesson и Ringwood [Kesson & Ringwood, 1989b] полагали, что серпентинитовый протолит обладает низким валовым отношением $Cr/(Cr+Al)$ для обеспечения кристаллизации гранатов и ортопироксенов с содержанием хрома, типичным для включений этих минералов в алмазе. Хотя и осторожно

отметили, что серпентиниты, формирующиеся по уже сильно истощенному перидотиту, могли бы содержать достаточное количество хрома. Частичным подтверждением данной гипотезы являются и некоторые экспериментальные работы. Так, из серпентинитового состава были получены гранаты, хотя они не были высокохромистыми и содержали около 4 мас.% CaO [Canil and Wei, 1992].

Одной из примечательных деталей модели эволюции субдуцирующего серпентинитового тела является наличие механического взаимодействия погружающейся плиты с истощенными перидотитами мантийного клина. При этом происходит захват, перемешивание и химические реакции перидотитовых пород с прогрессивно преобразующимся серпентинитовым протолитом в присутствии выделяемой им флюидной фазы. Захваченная таким способом хромистая шпинель увлекается далее на большие глубины. Собственно, это положение и объясняет значительное повышение валового содержания хрома в исходном низкохромистом серпентините. Смешанный таким образом материал можно рассматривать в качестве истощенного и богатого хромом мантийного протолита для последующей кристаллизации сингенетических с алмазом минералов гарцбургит-дунитового парагенезиса, включая высокохромистые субкальциевые гранаты.

Каждая из описанных выше гипотез образования высокохромистых субкальциевых гранатов по-своему объясняет факты, наблюдаемые в природных образцах. Гипотеза глубинного плавления коматиитов являлась наиболее ранней и простой для восприятия моделью, однако ее реализация на практике не позволяет получить расплавы, из которых могли бы кристаллизовать гранаты с очень высоким содержанием хрома.

Метасоматические гипотезы подразумевают участие в процессах образования хромистых гранатов очень мобильных флюидов/расплавов, которые приносят необходимые компоненты и активируют процессы, приводящие в том числе, к образованию хромистых гранатов. Эти модели по-своему объясняют источник хрома, так необходимого для образования хромистых гранатов: их

авторы согласны в том, что хромит в исходной породе (гарцбургит) является главным источником хрома для последующего образования хромистых гранатов. Метасоматические гипотезы довольно убедительно объясняют основные тенденции, наблюдаемые в трендах концентраций редкоземельных элементов, если дополнительно учитывать такой фактор, что на одни и те же породы метасоматические флюиды могли оказывать многократное воздействие, при этом состав флюида в каждый отдельный эпизод мог, естественным образом, несколько различаться. Так, значительную степень синусоидальности кривой в хромистых гранатах связывают с наиболее истощенными перидотитами, в то время как выполаживание формы этой кривой и обогащение гранатов такими элементами как, например, Ti считают свидетельством активного метасоматоза, характерного для лерцолитовых гранатов [Stachel et al., 2004a; Stachel and Harris, 2008]. При этом важно учитывать возможность того, что синусоидальная форма кривой распределения REE может также являться результатом неравновесного фракционирования различных элементов, что подтверждается наблюдаемой в гранатах зональностью и кинетическими моделями диффузии [Shimizu and Sobolev, 1995; Tirone et al., 2005].

Однако в каждой модели есть и свои слабые места. Так, к примеру, в модели, основанной на внедряющемся в гарцбургиты “метановом флюиде” [Malkovets et al., 2007] не совсем непонятно, каким образом могли образоваться изолированные включения хромистых субкальциевых гранатов внутри крупных кристаллов оливина [Pokhilenko et al., 1991]: ведь эти гранаты должны были кристаллизоваться после образования основной массы породы. В одной из моделей [Burgess and Harte, 2004] предполагается, что глубинные расплавы, проникающие из мантии, во время своего продвижения активно обмениваются элементами с окружающими породами и, таким образом, приобретают специфический состав, из которого образуются гранаты с синусоидальным распределением редкоземельных элементов. Тем не менее, эта, казалось бы, простая модель с трудом может однозначно объяснить данные по G10 гранатам, в которых наблюдаются разнообразные кривые распределения REE, а также

значительное изотопное разнообразие [Klein-Ben David & Pearson, 2009]. Поэтому, скорее всего, следует ожидать, что процессы, вовлеченные в генезис гранатов типа G10, могут быть очень сложны и не ограничиваются только лишь эволюцией одного какого-то расплава.

Субдукционная гипотеза достаточно просто могла бы объяснить сам процесс формирования субкальциевых гранатов с высоким содержанием хрома, учитывая возможность существования субдукции пород в раннем Архее [van Hunen and van den Berg, 2008]. Однако данная модель требует, в первую очередь, убедительных подтверждений экспериментальными данными. Неясными в этой модели также можно считать вопросы, связанные с механизмом формирования синусоидальной формы кривой распределения редкоземельных элементов в гранатах и степенью участия метасоматоза, хотя флюиды сложного состава, связанные с древнейшей субдукцией [Westerlund et. al., 2006] вполне могли играть существенную роль как в процессе образования алмазов, так и гранатов.

Обсуждая процессы метасоматических изменений пород и самих пироповых гранатов, очень важно оценить состав и источник флюидной фазы. Не смотря на то, что сейчас рассматриваются достаточно разнообразные варианты, каждый из которых в определенной степени объясняет наблюдаемые закономерности, однозначного ответа пока нет. Одна из основных проблем, связанная с гипотезой метасоматоза, заключается в том, каким образом объяснить особенности распределения редкоземельных элементов в хромистых пиробах: синусоидальная форма кривой распределения с высоким содержанием LREE слабо согласуется с оценками по составам известных мантийных флюидов, которые могут приносить эти элементы в значительно меньших количествах. Так, например, метасоматическое воздействие щелочных расплавов, вероятно, могло обеспечить тренды составов, наблюдаемых в гранатах из лерцолитов [Stachel & Harris, 1997], но не для их аналогов из гарцбургитов. Метасоматическое воздействие Si-обогащенным флюидом гарцбургитовых пород, по мнению некоторых авторов [Bell et al., 2005], могло сформировать субкальциевые гранаты,

тем более, если принимать во внимание несмесимость силикатных и карбонатных расплавов: обогащенные карбонатом порции могли реагировать с хромитом, формируя гранат [Rege et al., 2006]. С другой стороны, широкое участие карбонатитов, скорее всего должно быть ограничено, в первую очередь ввиду того, что находки включений карбонатных минералов в алмазах крайне редки. Возможности флюидов, преимущественно водного состава, возможно имеют ограниченный эффект, ввиду сравнительно низкой растворимости в них основных элементов, и соответственно, водные флюиды будут незначительно влиять на степень обогащения гранатов редкими элементами [Eggler, 1987]. Обогащенные слюдой метасоматические породы, такие, как глиммериты, имеют высокие содержания LREE и значительную степень фракционирования редкоземельных элементов, при этом многие гранаты G10 демонстрируют аналогичные изотопные характеристики [Becker et al., 1999]. Можно ожидать, что флюиды, сформированные при эволюции таких пород, могли бы приносить элементы в соотношениях, наблюдаемых в хромистых гранатах. В последнее время широко рассматривается возможность участия высоковосстановительных флюидов преимущественно метанового состава, которые отделяются от глубинных мантийных расплавов, хотя физические возможности транспортировки ими необходимых элементов пока еще недостаточно изучены, а состав и сам источник флюида не находят однозначной трактовки. Так или иначе, метасоматические флюиды, отделяясь от различных по составу расплавов и взаимодействуя с породами верхней мантии, могут достаточно сильно эволюционировать и изменять свой состав. На сегодняшний день большинством исследователей принимается концепция, что эти флюиды имеют сложный состав, и в основном состоят из CH_4 , H_2O и CO_2 , а также содержат S, Cl и более редкие компоненты [Shirey et. al., 2013].

При моделировании флюидного режима формирования субкальциевых хромистых гранатов в природе необходимо учитывать тот аспект, что включения хромистых гранатов в алмазах подчеркивают, в первую очередь, близкую генетическую связь гранатов и алмазов. В этом контексте, речь не идет об

алмазах-импактитах и микроалмазах, присутствующих в метаморфических комплексах (UPM Terrains): оба эти генетические типа алмазов сформировались в результате геологических процессов, специфика которых описана в ряде публикаций [Deutsch et al., 2000; Ohfuji et al., 2015; Sobolev and Shatsky, 1990; Leech and Ernst, 1998; Yui et al., 2010; Korsakov et al., 2010; Sobolev et al., 2011; Korsakov et al., 2011; Schertl and Sobolev, 2013; Korsakov et al., 2015]. Наиболее же тесная генетическая связь прослеживается между субкальциевыми хромистыми гранатами и алмазами, обычно представленными макрокристаллами октаэдрического габитуса, или другими морфологическими формами (например, додекаэдроидами), которые образовались в процессе растворения исходных октаэдров в кимберлитовом расплаве при выносе алмазов к поверхности Земли [Arima and Inoue, 1995; Arima, 1996; Arima and Kozai, 2008; Sonin et al., 1997, 1998, 2001; Fedortchouk et al., 2007; Khokhryakov and Pal'yanov, 2007, 2010 и др.]. Эти алмазы по сути лишь изменили свою внешнюю морфологию, но генетически остались теми же октаэдрическими алмазами.

Изучение флюидных включений в природных макроалмазах могло бы прояснить ряд вопросов генезиса хромистых гранатов, однако, к настоящему времени, таких данных практически нет. Тем не менее, определенную ясность в понимании флюидного режима при образовании хромистых субкальциевых гранатов могут внести флюидные включения в природных так называемых волокнистых алмазах. Существующие данные по составу флюидов из волокнистых алмазов [Rege et al., 2005; Zedgenizov et al., 2007, 2009; Weiss et al., 2015] демонстрируют высокую степень фракционирования редкоземельных элементов, очень низкие содержания Nd и Hf, а также отрицательные аномалии Ti и Sr, характерные для субкальциевых хромистых гранатов. По некоторым оценкам, этот флюид, имеющий преимущественно водный состав отделяется от богатых слюдой мантийных образований таких, как глиммериты [Klein-Ben David & Pearson, 2009]. Некоторые исследования в значительной мере связывают этот флюид непосредственно с субдуцирующей океанической плитой, таким образом, демонстрируя образование волокнистых алмазов, а именно их волокнистых

оболочек [Weiss et. al., 2015]. При этом, обнаруженные низкие значения Cr во флюиде в первую очередь, могут свидетельствовать о том, что хромистый гранат не мог сформироваться из такого флюида. Таким образом, вероятнее всего сценарий, когда богатый различными элементами флюид реагировал с уже существующими гранатами, либо присутствовал в среде кристаллизации гранатов G10, которые в этот момент формировались из некоего другого источника, богатого хромом.

При анализе данных по флюидным включениям в волокнистых алмазах, важно учитывать тот факт, что волокнистые оболочки алмазов зачастую формировались по уже существующим монокристаллам алмаза и, по современным представлениям, этот процесс происходил в поздние эпохи, которые по некоторым оценкам, могут составлять порядка 5 млн. лет до внедрения кимберлитовых магм [Gurney et. al, 2010]. Учитывая тот факт, что возраст большинства кимберлитов редко превышает 500 млн. лет, маловероятно, что процессы образования волокнистых оболочек алмазов и первичной кристаллизации субкальциевых хромистых гранатов, наблюдаемых в качестве включений в макроалмазах, пересекались во времени. Тем не менее, данные по составу флюидных включений в волокнистых алмазах, прежде всего, следует рассматривать как фактический материал, демонстрирующий преобладающие тенденции по формированию и эволюции составов мантийных флюидов на глубинах, где уже могут кристаллизоваться природные гранаты.

Реконструируя процесс образования субкальциевых хромистых гранатов в природе, особое внимание следует обратить на данные по возрасту включений перидотитовых гранатов в алмазах, который оценивается периодом от 2 до 3.5 млрд. лет [Richardson et. al., 1984; Richardson and Harris, 1997; Richardson et. al., 2009]. Это означает, что процесс образования субкальциевых хромистых гранатов, относит нас к эпохам Архея, когда кристаллизовались самые древнейшие из известных нам алмазов. Образование субкальциевых хромистых гранатов, таким образом, вероятнее всего связано с истощенными перидотитовыми породами верхней мантии Земли, которые богаты магнием и

крайне бедны кальцием. Источником хрома при образовании хромистых гранатов, вероятнее всего, были хромшпинелиды. Следуя такой логике можно предполагать, что истощенные перидотиты с хромсодержащими минералами должны были образоваться еще раньше, до кристаллизации субкальциевых хромистых гранатов и существующие геологические реконструкции истории Земли достаточно убедительно моделируют этот процесс. Ряд неясностей остается с вопросами о степени участия мантийных флюидов в генезисе субкальциевых хромистых гранатов. Флюидный метасоматоз, судя по данным изучения состава и распределения редкоземельных элементов в гранатах, имел очень важное место в истории субкальциевых хромистых гранатов, однако истинный состав флюида и его степень участия непосредственно при кристаллизации гранатов остается дискуссионным. Можно лишь убедительно утверждать, что флюид обладал достаточно сложным составом, а процесс метасоматических изменений, скорее всего, носил многостадийный характер. Все эти рассуждения позволяют полагать, что в процессах образования и постростовой истории алмазов и субкальциевых хромистых гранатов играли роль одни и те же флюиды, однако эволюция этих флюидов, скорее всего, имела очень сложную и долгую историю.

Таким образом, существующие на сегодняшний день представления об образовании субкальциевых хромистых гранатов указывают на генетическую связь гранатов с деплетированными перидотитовыми породами верхней мантии Земли, достаточно богатыми хромом. Эти породы испытали погружение в область устойчивости алмаза и граната в древние эпохи Архея, при этом, регулярно подвергались влиянию флюидов сложного состава. Образование и эволюция сложных флюидов, вероятнее всего связана с субдукцией, хотя особенности этого процесса остаются недостаточно изученными.

1.3. Современные взгляды на происхождение кимберлитовых расплавов

Что такое кимберлиты

Основное внимание приковано к кимберлитам с того момента, как стало ясно, что алмазы ювелирного качества связаны именно с кимберлитами (Рис. 1.22).

Рис. 1.22. Крупный кристалл алмаза октаэдрического габитуса в кимберлите.

Способность кимберлитовых расплавов транспортировать алмазы из глубин мантии Земли вот уже несколько десятилетий заставляет геологов проводить сложные полевые экспедиции, а экспериментаторов моделировать условия образования и эволюции кимберлитов.



Несмотря на то, что кимберлиты в настоящий момент являются практически главным источником природных алмазов, содержание последних в породе совсем невелико. По сути, алмаз является лишь аксессуарным минералом кимберлита, содержание которого в породе составляет менее < 1 и до 5 ppm [Gurney et al., 2010], а среди более чем 1000 известных проявлений кимберлитов на Земле, лишь 1% представляет собой экономически рентабельные месторождения алмазов [Janse, Sheahan, 1995].

Кимберлитовый магматизм, который транспортировал алмазы к поверхности Земли можно считать уникальным и редким явлением, кроме того нет свидетельств современных извержений кимберлитов. Связь алмазов с древними кратонами, а также отсутствие кимберлитов в

океанической мантии свидетельствует в пользу того, что кимберлитовый магматизм имел место исключительно в условиях стабильных участков континентальной коры. Сейчас уже можно говорить о том, что алмазы из глубин мантии выносились не только кимберлитами, но и еще двумя типами пород: лампроитами и лампрофирами. Следует отметить, что несмотря на значительно более редкую встречаемость алмазоносных лампроитов, находка месторождения алмазов под названием Аргайл в Австралии подчеркивает значимость лампроитов в качестве высокоалмазоносных пород. Что касается лампрофиров, они редко бывают алмазоносными, и представляют скорее петрологический интерес.

По внешнему виду кимберлит представляет собой петрографически сложную горную породу, состоящую из фаз, закристаллизовавшихся как из жидкой магмы, так и поликристаллических фрагментов раздробленных ксенолитов разных типов (Рис. 1.23).

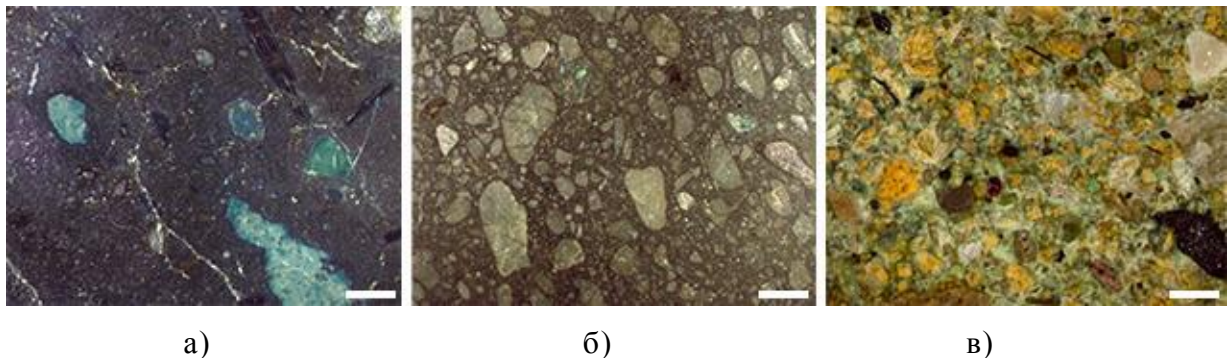


Рис. 1.23. Внешний вид кимберлитов, демонстрирующий различные характерные варианты внешнего вида породы и её текстуры: а) очень “свежий” кимберлит темного цвета с мелкозернистой основной массой и ксенокристами ильменита, граната, оливина и флогопита; б) среднезернистый относительно “свежий” кимберлит серого цвета с округлыми зёрнами шпинели, монтичеллита, серпентина и карбоната; в) средне- и крупнозернистый светло-зеленый кимберлит, представленный практически полностью округлыми и угловатыми ксенокристами измененного оливина, граната и ильменита. Шкала равна 1 см. Фото из журнала “Gems & Gemology”.

В кимберлитовых трубках обычно присутствие ксенолитов пород верхней коры, таких как сланцев, доломита и базальта, а также мантийных пород – гарцбургитов, лерцолитов, вебстеритов и эклогитов. Характерной

особенностью кимберлитов является их неравномернозернистая структура, обусловленная одновременным присутствием ксенолитов, мегакристов разнообразных минералов, включенных в тонкозернистую основную массу [Dawson, 1980].

Мегакристы, которые в исключительных случаях достигают величины 15 см, но чаще всего имеют размер 0.5—3 см, обычно представлены оливином, ортопироксеном, клинопироксеном, гранатом и пикроильменитом. Они заключены в матрице из карбоната и минералов группы серпентина, которая в свою очередь содержит в самых разных пропорциях микровкрапленники слюды, шпинели, перовскита, реже диопсида и монтчеллита. Матрица, или основная масса, по цвету меняется от светло-желтой до темно-зеленой или черной в зависимости от типа и соотношения присутствующих фаз. Мегакристы обычно имеют округленную форму и обнаруживают реакционные взаимоотношения с матрицей: например, оливин может частично или полностью замещаться минералами группы серпентина, пикроильменит окаймляется перовскитом, гранат облекается оболочкой келифита (тонкозернистый агрегат листовых силикатов и шпинели), а флогопит — гидрослюдами. Такие химические превращения характеризуют процессы, происходящие в субсолидусных условиях. Вопросы минералогии кимберлитов детально рассмотрены в многочисленных публикациях [Бобриевич и др., 1964; Харьков, 1976; Dawson, Stephens, 1975; Соболев, 1974; Sobolev, 1977; Pokhilenko et al., 1977, 2004; Egglar et al., 1979; Dawson, 1980; Костровицкий, 1986; Mitchell, 1986; Sobolev et al., 2004, 2009; Sobolev, Logvinova, 2005; Гаранин, 2006; Wilson et al., 2007; Nimis et al., 2009 и др.].

Рассматривая минералогию кимберлитов, следует отметить, что кимберлиты не содержат минералов - мелилита (Ca-Na-Mg-Al-силикат) и кальсилита ($K[AlSiO_4]$), присутствие которых означает совершенно иной тип пород, которые никогда не являются алмазонасными. Важно также упомянуть об особенностях химического состава кимберлитов, которые

отличают их от лампроитов и лампрофиров. Так, если магма характеризуется преобладанием $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ над Al_2O_3 , и в ней фенокристаллы железомagneзиальных минералов (в большинстве своем это оливин) доминируют над магнезитом, флогопитом или диопсидом – такую породу считают кимберлитом. Преобладание последних в породе при одновременном проявлении Ti-флогопита позволяет считать породу лампроитом. Порода, похожая на лампроит с преобладанием Al_2O_3 над $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ и содержащая значительное количество биотита или амфибола уже считается лампрофиром.

Кимберлиты характеризуются яркой геохимической особенностью, будучи обогащенными несовместимыми элементами – Sr, Ba, Nb, Ta, Zr, P, Th, U и легкими редкоземельными элементами (La, Ce, Sm, Nd) – “щелочной след” (Рис. 1.24), а также содержат высокие концентрации Mg, Ni, Cr, Co – “ультраосновной след”.

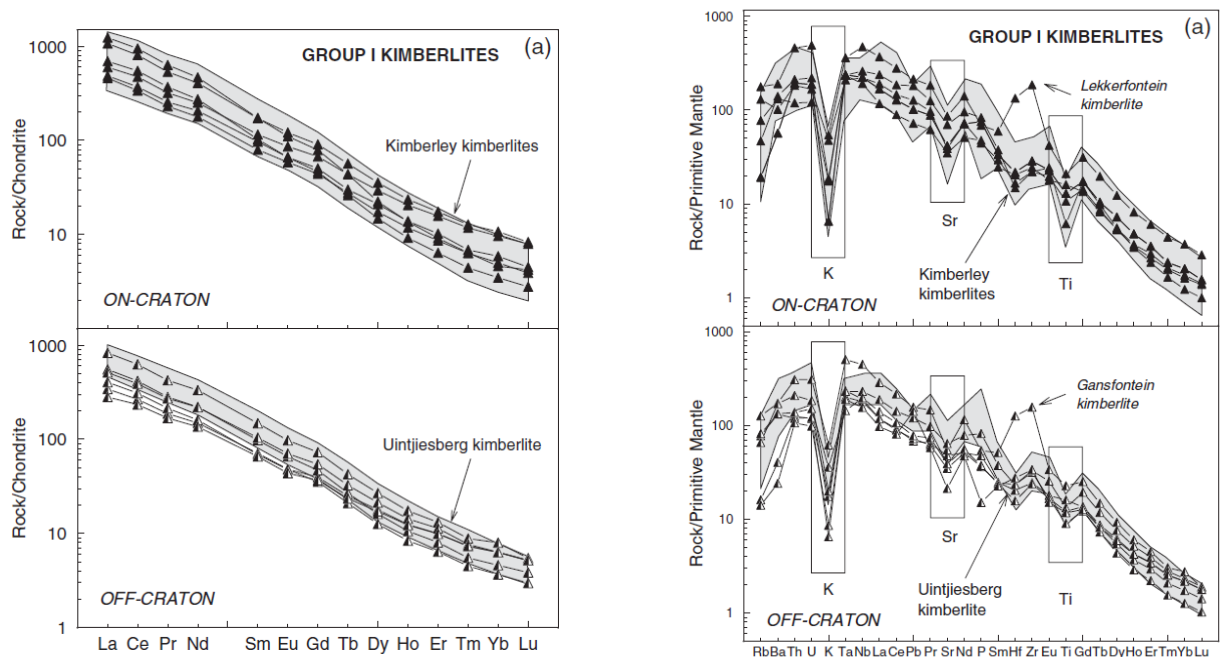


Рис. 1.24. Диаграммы распределения редкоземельных элементов в кимберлитах I типа, нормированные к хондриту (левая колонка) и веществу примитивной мантии (правая колонка). По данным работы Becker, Le Roex, 2006.

Практически ни одна другая горная порода не имеет такого набора геохимических признаков, разве что редкие магнезиальные карбонатиты, да некоторые ультраосновные лампрофиры. Последние, кстати, содержат больше TiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O и могут быть идентифицированы петрологически [Tappe et al., 2005].

Текстурные особенности кимберлитов в первом приближении можно охарактеризовать как “хаотические”, представляющие собой смесь ксенолитов пород земной коры и мантии, фенокристаллов минералов и продуктов изменения, таких как серпентин. Следует отметить, что кимберлиты относятся к горным породам, которые очень сильно подвержены процессам вторичного изменения. В связи с этим обстоятельством, текстуры кимберлитовой породы очень сильно различаются в зависимости от глубины их расположения в кимберлитовой трубке – верхние, наиболее измененные в поверхностных условиях участки сменяются неизменным массивным кимберлитом на глубинных горизонтах. Детальное описание кимберлитов одновременно с великолепными фотографиями представлено в работах Р. Митчелла [Mitchell R.H., 1986, 1991, 1997].

Кимберлитовые трубки и их возраст

Детальное изучение кимберлитовых трубок показало, что большинство из них относится к многофазным образованиям [Костровицкий, Егоров, 1983]. В строении таких трубок, как Мир или Удачная участвуют не менее пяти структурно-текстурных разновидностей кимберлитов. На рисунке 1.25. представлено схематическое изображение вертикального строения кимберлитовой трубки с удаленными участками окружающих пород.

Разные фазы внедрения кимберлитовой магмы различаются и по особенностям петрохимического состава. Так, отмечают закономерное уменьшение содержания таких элементов, как Fe, Ti, P в кимберлитах

разных фаз внедрения, что вероятнее всего обусловлено реакционными взаимодействиями кимберлитового расплава с обломочным материалом литосферной мантии в процессе внедрения и формирования кимберлитовых трубок. Заключительные же фазы внедрения кимберлитов демонстрируют наиболее высокомагнезиальный состав, типичный для мантийных пород.

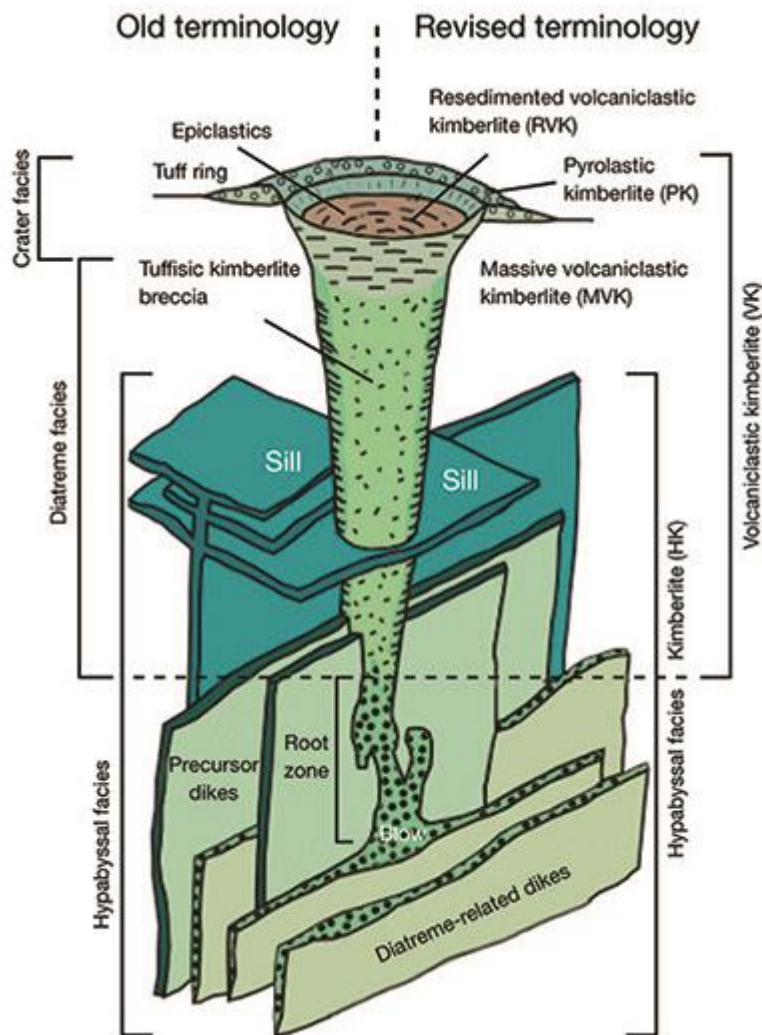


Рис. 1.25. Схематическое изображение кимберлитовой трубки с дайками и силлами, соответствующими разным уровням внедрения, а также различными типами кимберлитов на разных уровнях. Пирокластический кимберлит извергается на самой поверхности; гипабиссальный кимберлит кристаллизуется на глубине нескольких километров ниже поверхности Земли. По данным работы Kjarsgaard, 2007.

Возраст кимберлитов значительно моложе, чем возраст континентальных кратонов, через которые они прорывались на поверхность, хотя возраст последних также имеет разные оценки [Ionov et al., 2015]. За редкими исключениями, такими как, например, трубки Аргайл (Австралия) или Премьер (Африка), все известные алмазоносные кимберлиты моложе 550 млн. лет, при этом большая часть из них вообще не старше 300 млн. лет, в большинстве случаев демонстрируя возраст менее 100 млн. лет (Рис. 1.26).

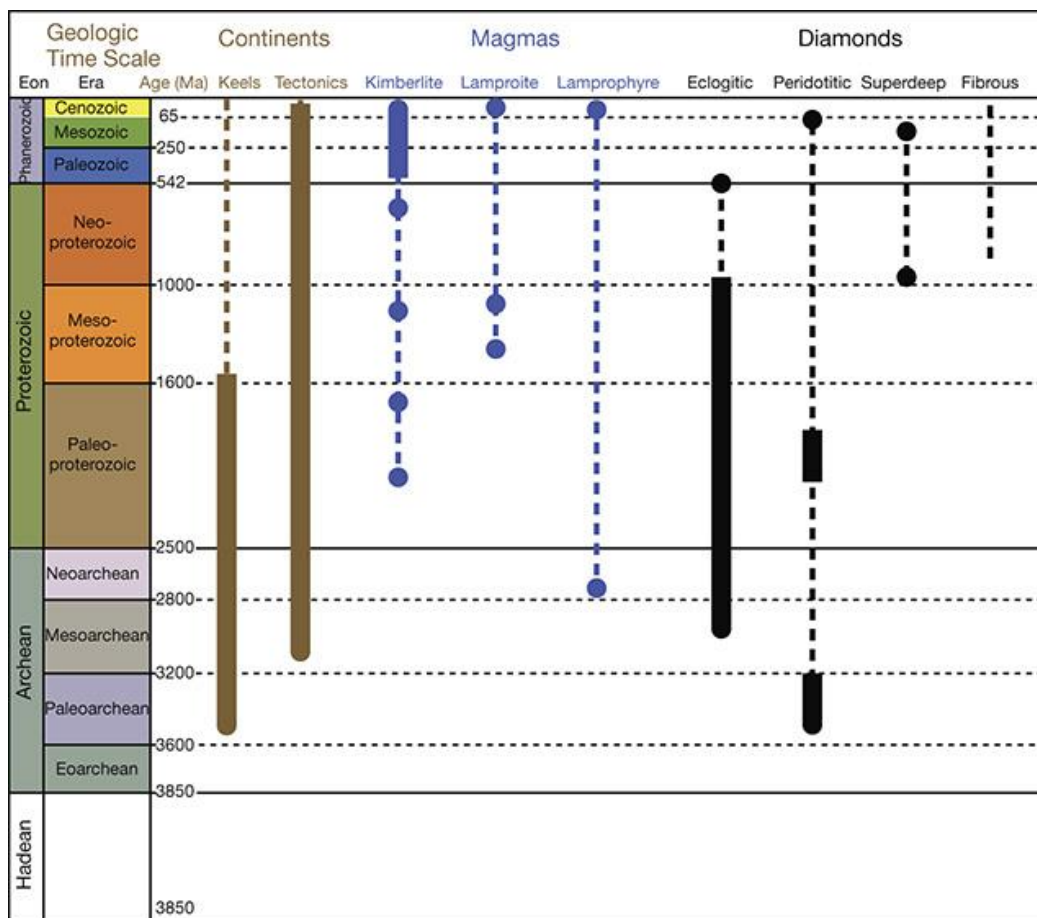


Рис. 1.26. Диаграмма, демонстрирующая взаимоотношение возраста мантийного континентального кия, кимберлитовых проявлений и возраста алмазов на Земле. Жирными сплошными линиями показаны установленный возраст, точками – отдельные проявления. По данным работы Gurney et al., 2010.

Следует заметить, что трубка Премьер – самое древнее проявление кимберлитового алмазоносного магматизма обнаруженного на Земле, оценивается возрастом около 1.2 млрд. лет [Allsopp et al., 1967]. Детальное

рассмотрение вопросов, связанных с возрастными особенностями проявлений кимберлитов на разных континентах, и соответственно, приуроченных к разным кратонам, выходят за рамки данного обзора. Они изложены в многочисленных публикациях [Richardson et al., 1984, 1993; Pidgeon et al., 1989; Pearson et al., 1995b, 1999; Griffin et al., 1999; Wyatt et al., 1999; Heaman et al., 2003, 2004; Richardson, Shirey, 2008; Field et al., 2008 и др.]. В данном контексте важным является то, что большинство природных алмазов по возрасту значительно старше известных проявлений кимберлитов, а самые древние среди находимых алмазов относятся к гарцбургитовой ассоциации, демонстрируя возраст более 3 млрд. лет [Richardson et al., 1984]. Этот важный факт стал практически главной отправной точкой к пониманию генезиса кимберлитов, т.к. долгое время считалось, что алмазы кристаллизуются именно в кимберлитовых магмах.

Реконструкция генерации кимберлитовых магм и экспериментальное моделирование

Реконструкция первичного состава кимберлитового расплава является довольно трудной задачей и ее решению посвящено достаточно много статей в литературе [Dawson, 1980; Wylie, 1980; Mitchel, 1986; Ringwood et al., 1992; Becker, le Roex, 2006; Brey et al., 2006, 2009, 2011; Kopylova et al., 2007; Pokhilenko et al., 2004; Pokhilenko, 2009; Agashev et al., 2001a-b, 2008; Kjarsgaard et al., 2009; Kamenetsky et al., 2009a-b, 2012; Dasgupta, Hirschmann, 2006; Dasgupta et al., 2013; Похиленко и др., 2015; Sobolev et al., 2015; Soltys et al., 2018 и др.]. Большинство исследователей согласны с тем, что кимберлитовые расплавы имеют дефицит SiO_2 и богаты летучими компонентами, при этом существуют довольно разные оценки. Так, например, Р.Спаркс с соавторами [Sparks et al., 2006] дают следующие содержания основных компонентов кимберлитовых расплавов (мас.%):

$$\text{SiO}_2 = 25 - 35; \text{MgO} = 25 - 35; \text{CaO} = 12 - 20; \text{CO}_2 = 5 - 12.$$

Описывая петрологию гипабиссальных кимберлитов, Р. Митчелл [Mitchell, 2008] отмечает их гибридность и полагает, что отсутствуют кимберлиты, которые точно отражают составы первичной магмы главным образом ввиду того, что в течение подъема состав первоначальной магмы изменяется вследствие мантийной контаминации. Извержения кимберлитов не наблюдались и поверхностные черты даже самых молодых кимберлитовых вулканов значительно изменены в связи с тем, что кимберлиты относятся к горным породам, которые очень быстро эродируются. Образцы кимберлитового расплава редко сохраняются вследствие вторичных процессов.

Присутствие в кимберлитовых магмах летучих компонентов создает весьма сложную картину для моделирования, поскольку объемные соотношения расплав:твердое:газ могут меняться от преобладающих магматических систем при мантийных условиях, до преобладающих газовых систем во области извержения. В общем случае предполагается, что транспорт богатой летучими кимберлитовой магмы осуществлялся турбулентным потоком [Sparks et al., 2006]. В работе [Moss et al., 2009] время извержения кимберлитовой магмы с глубин 200 км оценили временным интервалом 1 – 55 часов, при крайних скоростях подъема магмы от 50 м/сек до 1 м/сек (богатые летучими и обедненные летучими, соответственно). При этом, процесс многостадийного внедрения кимберлитовой магмы, результатом которого становится формирование сложной сети даек, представляется гораздо более продолжительным явлением, которое может растягиваться на несколько суток или даже месяцев [Sparks et al., 2006].

Таким образом, при реконструкции генезиса кимберлитов руководствуются тем, что такие магмы: а) образуются в сравнительно небольших количествах в глубинной мантии; б) богаты летучими (H_2O , CO_2 , F, or Cl); в) имеют высокомагнезиальный состав; г) характеризуются быстрым извержением; д) являются менее окисленными, чем обычные базальтовые магмы. Именно такой набор признаков делает кимберлиты уникальным типом расплава, способного транспортировать кристаллы алмаза с больших глубин к поверхности Земли без значительной степени растворения алмазов.

Считается, что H_2O и CO_2 являются наиболее важными летучими компонентами с точки зрения формирования кимберлитового магматизма. При этом, соотношения содержаний H_2O и CO_2 в кимберлитовом флюиде, присутствующем при формировании и извержении кимберлитовых магм, является достаточно спорным моментом, взгляды на который зачастую сильно различаются. Так, одним из подходов к оценке состава флюида является изучение морфологических особенностей кристаллов природного алмаза из кимберлитов. В процессе транспортировки кимберлитовой магмой эти природные алмазы в большинстве случаев подвергаются значительному травлению, и такой процесс был воспроизведен экспериментально [Arima, Kozai, 2008; Fedortchouk et al., 2007, 2010; Sonin et al., 1997; Khokhryakov, Pal'yanov, 2007, 2010 и др.]. Описанный процесс, а также процесс графитизации алмаза в отсутствие флюида [Sonin et al., 2018] относятся, в большей степени уже к менее глубинному этапу кимберлитового магматизма, происходящему в области стабильности графита. Экспериментально показано, что флюид преимущественно водного состава вызывает травление алмаза таким образом, что основные изменения касаются вершин и ребер кристаллов (Рис. 1.27).

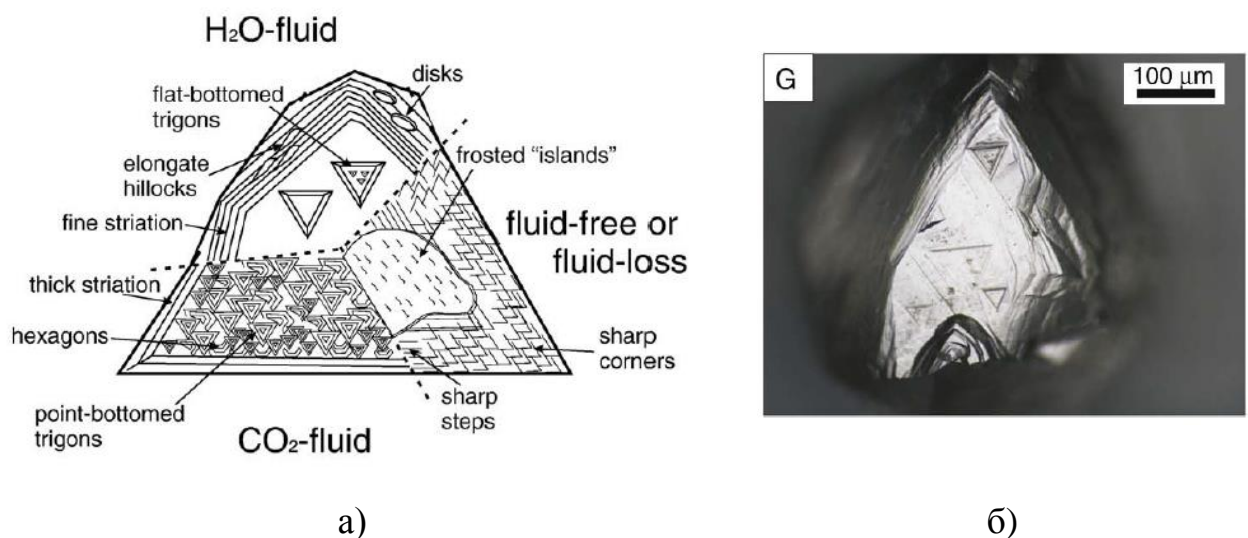


Рис. 1.27. а) Схема, наглядно демонстрирующая различные микроморфологические структуры, формирующиеся на гранях (111) алмаза, полученные экспериментально при взаимодействии с С-О-Н флюидом; б) фото кристалла природного алмаза, демонстрирующее типичные структуры растворения поверхности в присутствии преимущественно H_2O -флюида. Данные из работы Fedortchouk et al., 2010.

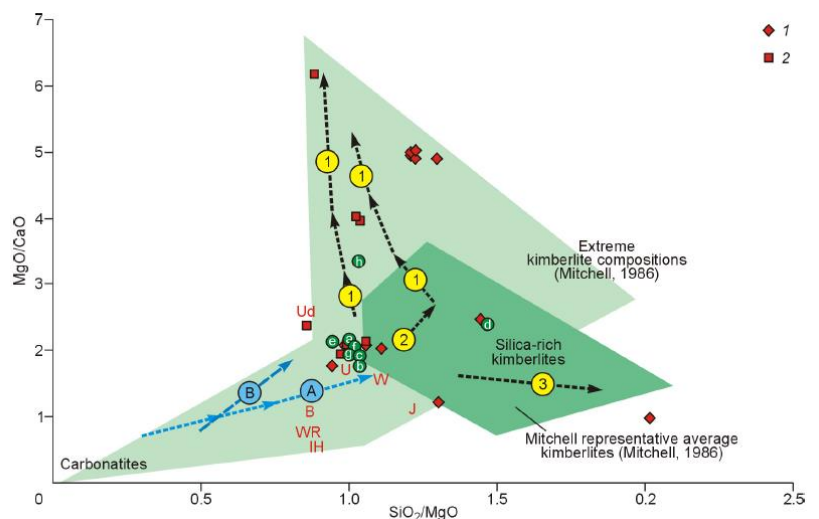
При этом центральные части граней октаэдров остаются практически без изменения. Обратная ситуация наблюдается при травлении алмаза в присутствии CO_2 – флюида, при которой в первую очередь травлению подвергается плоскость грани (111). Природные кристаллы алмаза в подавляющем большинстве случаев имеют грани октаэдра с плоскими участками (сопровождаемыми обратно ориентированными тригональными ямками травления) – следовательно, можно с большой долей уверенности говорить о том, что флюид, ассоциирующий с кимберлитовым расплавом, имел преимущественно водный состав на протяжении всего этапа транспортировки алмаза к поверхности. Такой вывод хорошо согласуется с экспериментально установленным фактом низкой растворимости H_2O и высокой CO_2 в кимберлитовом расплаве [Sparks et al., 2009].

Экспериментальный подход к моделированию образования протокимберлитовых расплавов заключается в присутствии в системе карбонатитовых расплавов, в силу того факта, что проявления карбонатитового и кимберлитового магматизма часто сопряжены в пространстве и времени, что и позволило предположить их генетическую связь [Dawson, 1966]. Так, детальное изучение химического состава пород дайки Снэп Лейк, где кимберлитовые и карбонатитовые породы ассоциированы в пределах одного магматического тела, демонстрирует непрерывный ряд от магнезиокарбонатитов до типичных кимберлитов [Похиленко и др., 2015].

Образование кимберлитовой магмы как результат частичного плавления карбонатизированных перидотитов изучался целым рядом коллективов [Dalton, Pesnall, 1998; Brey et al., 2006, 2009, 2011; Girniss et al., 2005, 2011; Рябчиков, Гирнис, 2005; Dasgupta, Hirschmann, 2007; Litasov, Ohtani, 2009; Foley et al., 2009; Литасов и др., 2011; Litasov et al., 2010, 2014; Safonov et al., 2011; Sokol et al., 2013a,b, 2014, 2016; Сокол и др., 2015б; Sokol, Kruk, 2015; Grosh et al., 2014; Sharygin et al., 2015 и др.]. Эксперименты по плавлению системы перидотит- CO_2 показывают наличие широкой температурной области существования карбонатитового расплава с содержанием SiO_2 менее 15-20 мас.%. Отмечают

увеличение содержания SiO_2 в расплаве с повышением содержания H_2O в системе выше 5-10 мас.%, однако, несмотря на значительное понижение солидуса в присутствии воды, формирование кимберлитоподобных расплавов с содержанием SiO_2 около 30 мас.% требует весьма высоких температур, а именно 1600 °С при 6 ГПа и 1700 °С при 10 ГПа [Brey et al., 2009]. Несмотря на то, что кимберлитоподобные составы были получены экспериментально, остается много неясностей в том, насколько выбранные системы действительно отражают составы первичной кимберлитовой магмы и физико-химические условия ее формирования. Тем не менее, связь протокимберлитового расплава с карбонатитовым расплавом с содержанием SiO_2 не выше 10-15 мас.% становится практически очевидной (Рис. 1.28).

Рис. 1.28. Составы природных кимберлитов и модельные системы. Обобщенные данные, демонстрирующие тренды формирования кимберлитовых расплавов. Рисунок из обзорной работы Sokol, Kruk, 2015.



Гипотезы происхождения кимберлитов

За последние десятилетия были предложены несколько гипотез образования кимберлитовых расплавов. Одна из ранних версий, так называемая “гипотеза зонной плавки” была предложена Харрисом и Миддлмостом [Harris, Migglemost, 1969]. Авторы предполагали, что расплав (состав которого не указывается) образуется на глубине порядка 600 км и перемещается вверх по механизму обрушения кровли или зонной плавки. При движении такого магматического тела вверх его главные химические компоненты более или менее подчиняются

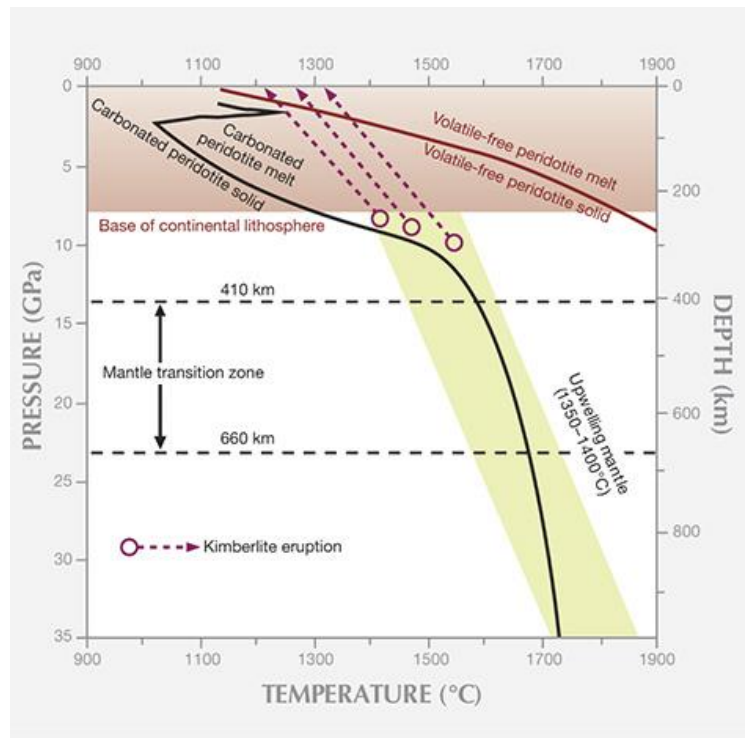
равновесию, существующему при данном давлении между этим расплавом и начальной выплавкой. Однако несовместимые элементы будут непрерывно накапливаться в расплавах и по мере подъема расплава он в конце концов вступает в область более низких температур, где будет претерпевать частичную кристаллизацию и уменьшение в объеме, что сопровождается фракционированием и ростом концентрации таких остаточных элементов, как K, Rb, Cs, Ba, La и Pb. Дополнительное воздействие летучих компонентов (H_2O , CO_2 и F) должно понижать температуру затвердевания. Этот остаток Харрис и Миддлмост и рассматривали как кимберлит, а поскольку такой расплав содержит высокие концентрации летучих, он способен к взрывному внедрению с больших глубин. Неясным оставалось, как следует объяснить физически двухкомпонентный состав кимберлита, а также тот момент, что продукты зонной плавки мантии должны быть проявлены более широко и в больших количествах, что не соответствует наблюдаемым незначительным объемам кимберлитов.

Другой процесс, который можно назвать процессом образования магматического остатка, одно время пользовался очень широким признанием. Эта гипотеза образования кимберлита предполагала, что частичное плавление гранатового перидотита, в которое вовлекается фракция гранат + диопсид, на глубинах 80-100 км приводит к образованию расплава, имеющего состав пикритового базальта, а тугоплавкая фракция оливин + энстатит остается в виде дунита или гарцбургита. Фракционная кристаллизация пикритового базальта при высоких давлениях должна дать двуминеральные эклогитовые кумуляты и дополнительно серию бедных кремнекислотой щелочных остаточных расплавов, имеющих геохимические характеристики кимберлита или других редких ультраосновных калиевых лав. Процесс, описанный выше, имел два главных возражения, а именно: а) ассоциация гранат+клинопироксен+энстатит+оливин является «истощенной» в том смысле, что содержит лишь незначительные количества таких окислов, как K_2O , TiO_2 , CO_2 и P_2O_3 , которые явно концентрируются в основной массе кимберлита, а потому не может считаться идеальным исходным веществом; б) существует проблема, связанная с возрастом

ксенолитов. Если, согласно вышеизложенной схеме, гранатовый перидотит должен рассматриваться как более древний материал (и, следовательно, попавший в кимберлит в качестве ксенолитов), эклогиты следует считать образовавшимися одновременно с остаточным флюидом, а это противоречит данным геохронологии о том, что эклогиты значительно древнее вмещающих их кимберлитов и не находятся с последними в изотопном равновесии.

Согласно современным представлениям (Рис. 1.11 Глава 1.1), области под континентальными кратонами имеют мантийный киль, который играет одну из ключевых ролей в формировании кимберлитовой магмы. Глубинные корневые части кратона, находящиеся в области стабильности алмаза испытывали метасоматическое воздействие расплавов и флюидов, состав которых по набору геохимических признаков близок к карбонатитовому, при этом он обогащен несовместимыми элементами в результате метасоматических процессов (Агашев и др., 2000; Agashev et al., 2008). Глубина заложения такого источника может достигать 300 км, о чем свидетельствует, например, наличие в кимберлитах дайки Снэп Лейк алмазов с включениями высокохромистых гранатов с примесью майджоритового компонента (Pokhilenko et al., 2004).

Рис. 1.29. Диаграмма, демонстрирующая плавление мантийного перидотита, обогащенного летучими компонентами и карбонатом (черная линия). На глубинах порядка 300 км происходит резкое понижение температуры плавления карбонатизированной мантии (ниже 1400 °С). Образующиеся карбонатитовые расплавы эволюционируют в кимберлит. Рисунок из работы Dasgupta, 2013.



Для корректной реконструкции условий формирования кимберлитовых магм следует также учитывать, что температура в основании континентальной литосферы, по данным изучения мантийных ксенолитов [Priestley et al., 2006], оценивается в интервале 1350-1450 °С. На начальном этапе формирования кимберлитовой магмы происходило плавление карбонатизированного перидотита – процесс начинался с образования расплава в межзерновом пространстве между основными зёрнами силикатных минералов. Этот процесс согласно диаграмме (Рис. 1.29) должен происходить на глубинах порядка 300 км. Образуется обогащенный летучими расплав, который сравнительно легко мигрирует сквозь межзерновые границы. Дальнейшее повышение температуры вызывает обогащение расплава силикатным компонентом. На этом этапе вклад минералов метасоматической ассоциации уменьшается, а вклад перидотитов резко возрастает. В результате расплавы становятся кимберлитовыми [Agashev et al., 2008].

Особая роль карбонатитовых расплавов в процессах мантийного метасоматоза и генерации кимберлитовых магм требует понимания процесса их эволюции. Согласно последним экспериментальным данным [Litasov et al., 2013b] щелочные карбонаты могут субдуцироваться на большие глубины вплоть до

переходной зоны, по крайней мере, в холодных зонах субдукции. При этом, магнезит может оставаться стабильным до глубин нижней мантии. Плавление субдуцированных карбонатов в переходном слое на глубинах порядка 550 км будет формировать карбонатитовые расплавы, которые станут подниматься вверх (Рис. 1.30). Так, одним из возможных механизмов рассматривают сегрегацию карбонатитовых расплавов путем инфильтрации из пород субдуцирующего слэба, и последующий подъем карбонатитовых расплавов вверх к границам литосферы в виде карбонатитовых диапиров по принципу растворения-осаждения [Litasov et al., 2013a; Shatskiy et al., 2013].

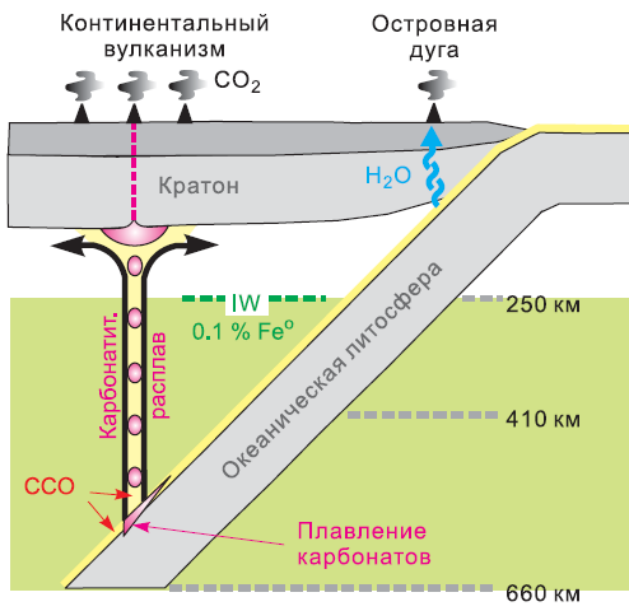


Рис. 1.30. Схема «большого мантийного клина», образования карбонатитового расплава и модель подъема карбонатитового диапира. По данным работы Litasov et al., 2013.

Достигнув границ литосферы, карбонатитовая магма могла просачиваться исключительно по разрывным трещинам, активно взаимодействуя с породами, через которые она прорывалась, при этом захватывая многочисленные обломки этих пород. Движение кимберлитовой магмы вверх по литосфере происходило путем гидравлического разрыва вышележащей породы. Процесс происходил с достаточно высокой скоростью, при этом постепенное понижение давления стимулировало высвобождение газовой фазы из системы. Эта флюидная фаза способствовала поддержке колонны захваченного материала,

двигающегося вверх. Породы и отдельные минералы испытывали дробление и механический износ во время транспортировки, а также процессы растворения, постепенно приобретая округленную форму. Выходя на поверхность Земли, кимберлиты образовали достаточно широкое разнообразие интрузивных форм, среди которых, в первом приближении, наиболее распространена форма узкого конуса, несколько расширяющегося у самой поверхности, о чем говорилось выше (Рис. 1.25).

Собственно извержение кимберлитовой магмы на поверхности Земли представляется следующей моделью (Рис. 1.31). На первом этапе происходило извержение взрывного характера при избыточном давлении, создававшее самые высокие скорости перемещения вещества (более 200 м/с). Далее следовала стадия эрозионного формирования конусного тела кимберлитовой трубки, вызванная образованием многочисленных трещин, расколом и брекчированием пород, слагающих стенки вблизи поверхности – процесс, который завершился формированием пирокластического кимберлита.

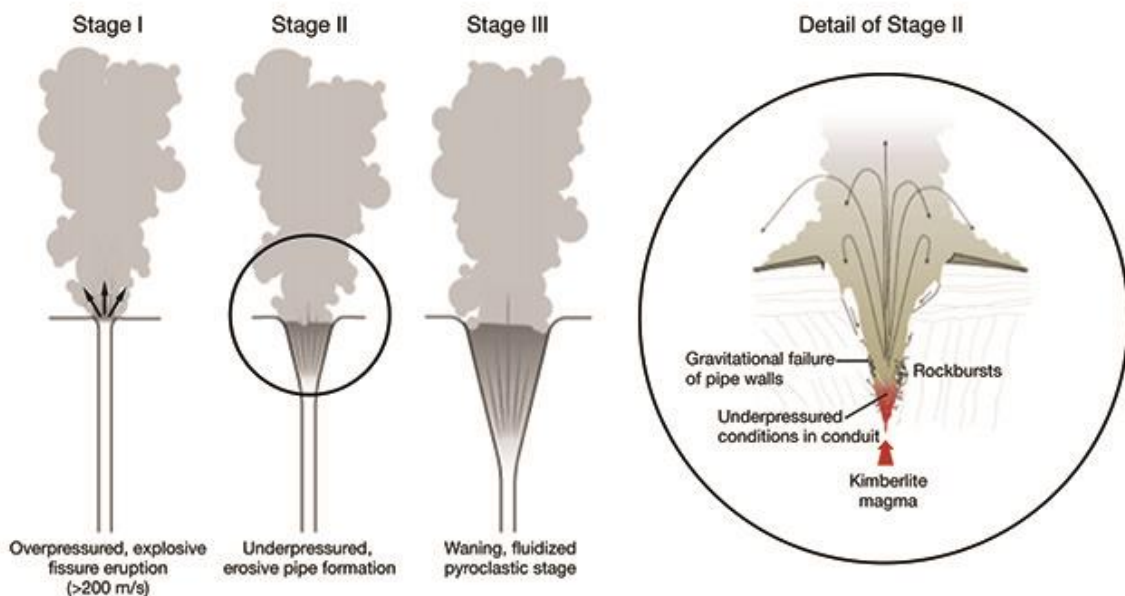


Рис. 1.31. Основные стадии извержения кимберлита и формирования тела кимберлитовой трубки. Рисунок из работы Sparks et al., 2006.

Низкая вязкость кимберлитового расплава, порядка 1 пуаза, приводила к эффективному отделению летучих, при этом стекловатое состояние не достигается при охлаждении магмы с низким содержанием SiO_2 [Brown et. al., 2008] и кимберлитовая магма быстро раскристаллизовывалась, так как кинетика кристаллизации в низковязких расплавах приводит к быстрому зародышеобразованию и росту.

Для большинства кимберлитов следует предположить, что близповерхностная обстановка является одной из причин, вызывающих в них сложные химические реакции. Реакционные каймы вокруг ильменита и шпинели свидетельствуют о быстрых изменениях активности кислорода, а также Mg, Ti, Fe, Al. Последним стадиям консолидации будет сопутствовать большое число низкотемпературных реакций, таких, как серпентинизация оливина. Помимо этого, межзерновые и внутризерновые вариации химического состава, отмеченные в таких минералах, слагающих основную массу, как слюды и окислы, указывают на неравновесность в микромасштабе. Достижению равновесия, по-видимому, препятствовало быстрое охлаждение остаточных расплавов при формировании диатрем.

Глава 2. МЕТОДИКА РАБОТЫ

2.1. Многопуансонный аппарат высокого давления “БАРС”

Для проведения экспериментальных исследований по изучению минералообразующих процессов с участием алмаза и пирропа, а также для моделирования свойств кимберлитовых расплавов в условиях верхней мантии требуются высокая температура и высокое давление. Немаловажно отметить, что для большинства таких экспериментов требуемые параметры должны быть стабильны в течение довольно продолжительного периода времени. С 50-х годов 20 века, и за более чем шестидесятилетний период, в мире было разработано множество вариантов аппаратов высокого давления. Основные вехи в развитии этой техники были связаны с разработкой технологии синтеза алмаза в лабораторных условиях. Более поздние исследования были сфокусированы на создании аппаратов, способных генерировать сверхвысокие давления и адаптации аппаратуры высокого давления к источникам синхротронного излучения. Результатом этих работ стала возможность исследования фазовых превращений веществ в очень широком спектре давлений и температур, соответствующих глубинам как верхней, так и нижней мантии Земли. Конструкции аппаратов высокого давления разных типов, а также их особенности отражены в многочисленных публикациях [Hall, 1958, 1962, 1967; Lloyd et al., 1959; Vereshchagin, 1961; Von Platen, 1962; Osugi et al., 1964; Kawai, Endo, 1970; Inoue, Asada, 1973; Ohtani et al., 1979; Wakatsuki, Ichinose, 1982; Graham, 1987; Yagi, 2001; Lieberman, 2011 и др.].

Для решения поставленных в диссертационной работе задач автором был использован многопуансонный аппарат высокого давления (АВД) типа “разрезная сфера”, известный в современной литературе как “БАРС”. Этот тип аппаратуры высокого давления является вариантом многопуансонной системы впервые разработанной Н. Каваи [Kawai N., 1966]. Аппарат “БАРС” активно разрабатывался в Сибирском Отделении РАН под руководством Годовикова А.А.

и Малиновского И.Ю. в 70^х годах 20 века и к 90-м годам прошлого столетия уже функционировали такие установки [Malinovsky et al., 1989]. Разработанный сибирскими учеными аппарат отличался от существовавших отечественных установок типа наковальня с лункой и зарубежных установок типа “Белт” в первую очередь отсутствием громоздкого прессового оборудования. В своем современном виде аппараты БАРС начали серийно производиться примерно с 1990 года и в настоящее время представляют собой малогабаритные установки для получения высоких статических давлений в сравнительно большом объеме образца при незначительной деформации рабочей ячейки в ходе эксперимента.

Основу аппарата БАРС составляет силовой блок, изготовленный из специальной легированной стали, который расположен на прочной стальной раме. Общий вид аппарата в открытом положении показан на Рис. 2.1.

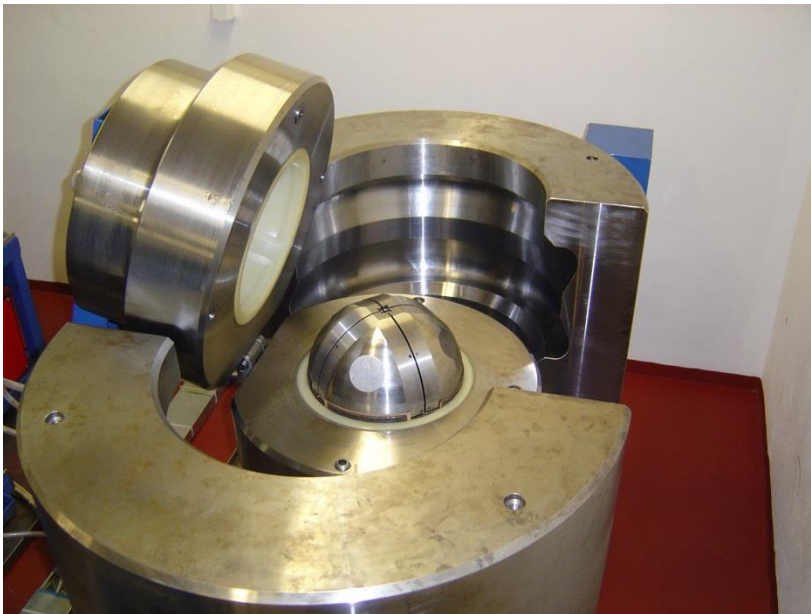


Рис. 2.1. Многопуансонный аппарат высокого давления “БАРС” последнего поколения в открытом состоянии. Сферический блок пуансонов внешней ступени в сборе (в центре).

Силовой блок аппарата состоит из двух полукорпусов (верхнего и нижнего) и двух полумуфт. Полукорпуса соединены между собой шарниром, что позволяет открывать и закрывать аппарат. Обе полумуфты имеют специальный профиль на внутренней стороне, что позволяет задвигать полумуфты поверх закрытых

полукорпусов, таким образом, надежно удерживая полукорпуса в рабочем состоянии при высоком давлении.

Конструкцией аппарата предусмотрены сферические полости в полукорпусах для помещения в них двухступенчатого блока пуансонов. Для отделения блока пуансонов от резервуара с маслом (которое используется для генерирования давления в аппарате) в полукорпусах установлены мембраны, изготовленные из полиуретана. Внешняя ступень блока состоит из восьми стальных пуансонов. В собранном виде блок имеет вид шара. Внутри себя он образует октаэдрическую полость, в которую помещаются шесть пуансонов внутреннего блока, изготовленных из карбида вольфрама (Рис. 2.2.).

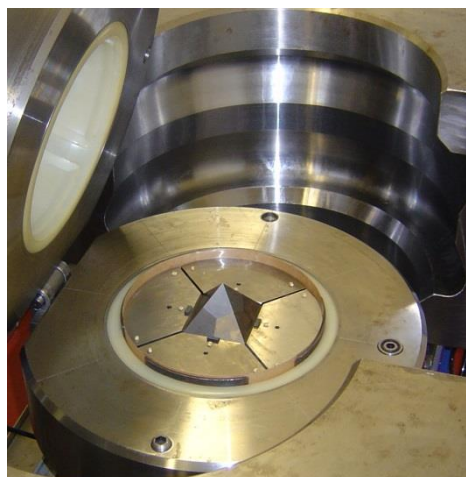


Рис. 2.2. Внутренний блок аппарата “БАРС” при подготовке эксперимента с собранным октаэдрическим блоком внутренней ступени (левое фото) и шесть пуансонов внутреннего блока из карбида вольфрама (правое фото).

Использование карбида вольфрама обусловлено высокой устойчивостью данного материала при высоком давлении. В свою очередь, внутренний блок пуансонов имеет внутри себя полость для размещения рабочей ячейки высокого давления. Небольшие зазоры между пуансонами аппарата предусмотрены для установки прокладок, которые выполняют роль центрирующих и токоизолирующих элементов блока. В зазоры между твердосплавными пуансонами внутренней ступени устанавливаются прокладки, необходимые для

надежного запираания рабочей ячейки при рабочих Р-Т параметрах. Для удержания высокого давления в ячейке каждая прокладка выполнена в виде многослойной конструкции, состоящей из нескольких различных материалов. В собранном рабочем состоянии двухступенчатый блок пуансонов аппарата представляет собой симметричную систему с расположенной в самом центре рабочей ячейкой.

Генерирование высокого давления в аппарате БАРС происходит следующим образом. Конструкцией аппарата предусмотрено подключение насоса высокого давления, который расположен отдельно от аппарата в пульте управления. С помощью этого насоса производится нагнетание масла в аппарат. Поступающее в полости под полиуретановые мембраны масло создает давление на внешнюю сферическую поверхность внешней ступени блока. Система прокладок позволяет пуансонам внешней и внутренней ступени двигаться к центру шара, сжимая рабочую ячейку, при этом происходит мультипликация приложенного внешнего усилия. Коэффициент усиления давления пропорционален отношению площадей поверхностей внешней ступени блока и ячейки высокого давления.

Для нагревания рабочей ячейки и измерения Р-Т параметров в ходе экспериментов конструкцией аппарата БАРС предусмотрена силовая и измерительная цепь, состоящая из силового трансформатора, автоматического регулятора температуры, токоподводящих шин и системы контактов, последовательно соединяющих пуансоны внешней ступени и внутреннего блока с тоководами ячейки. Для предотвращения перегрева блока пуансонов и поддержания оптимального температурного режима в ходе опытов, блок пуансонов охлаждается проточной водой. Движение воды происходит по зазорам, которые обеспечиваются системой прокладок. Более детально конструкция аппаратов этого типа описана в работе [Чепуров и др., 1997].

2.2. Ячейка высокого давления и сборка образцов

Ячейка высокого давления аппарата “БАРС” состоит из нескольких основных элементов. Основой ячейки является контейнер, который изготавливают прессованием из смеси тугоплавких оксидов циркония и кальция. Использование оксида циркония в технике высоких давлений за многие годы показало отличную комбинацию свойств этого материала как тугоплавкого, инертного и очень технологичного компонента системы. Изготавливают ячейки прессованием в форме куба или параллелепипеда. Схематическое изображение ячейки высокого давления в варианте с Pt-ампулой, а также пример реальных деталей ячейки представлены на Рис. 2.3. Внутреннее наполнение чаще всего представлено нагревателем, различными изолирующими втулками и шайбами.

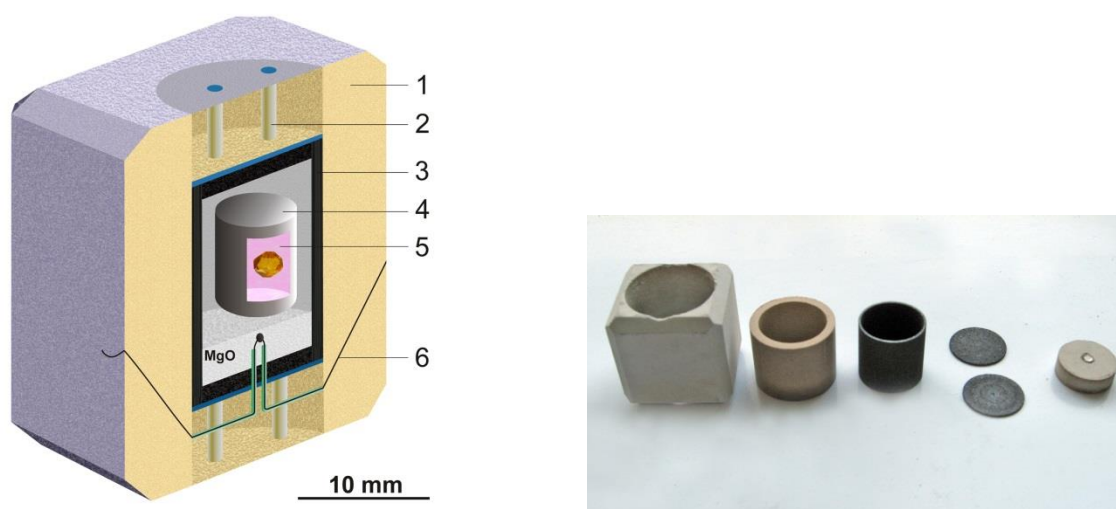


Рис. 2.3. Схема ячейки аппарата высокого давления “БАРС” в разрезе (левый рисунок): 1 – контейнер, 2 – токовод, 3 – нагреватель, 4 – Pt-ампула, 5 – образец, 6 – термопара. Основные детали ячейки (правое фото), слева-направо: контейнер, втулка, нагреватель, графитовые крышки, торцевая шайба с контактом.

Нагревательный элемент в виде графитовой трубки с вставленными по торцам графитовыми крышками закрепляется в отверстие контейнера. Торцевые шайбы, изготовленные, как и тело, контейнера из смеси ZrO_2 и CaO , устанавливаются с обоих торцов в отверстие контейнера, являясь одновременно заглушками, которые обеспечивают теплоизоляцию внутреннего объема, а также электропроводниками: закрепленные в шайбах молибденовые электровводы

обеспечивают электрический контакт силовой цепи между графитовым нагревателем и пуансонами внутреннего блока аппарата “БАРС”.

Для измерения давления в ячейке в ходе опытов использовали данные калибровочной кривой, отражающей зависимость давления в ячейке аппарата от внешнего давления, приложенного к внешнему блоку пуансонов внешней ступени (Рис. 2.4а). Для построения калибровочной кривой использовали вещества PbSe и Vi, которые имеют известные зависимости изменения электросопротивления от давления [Decker et al., 1972].

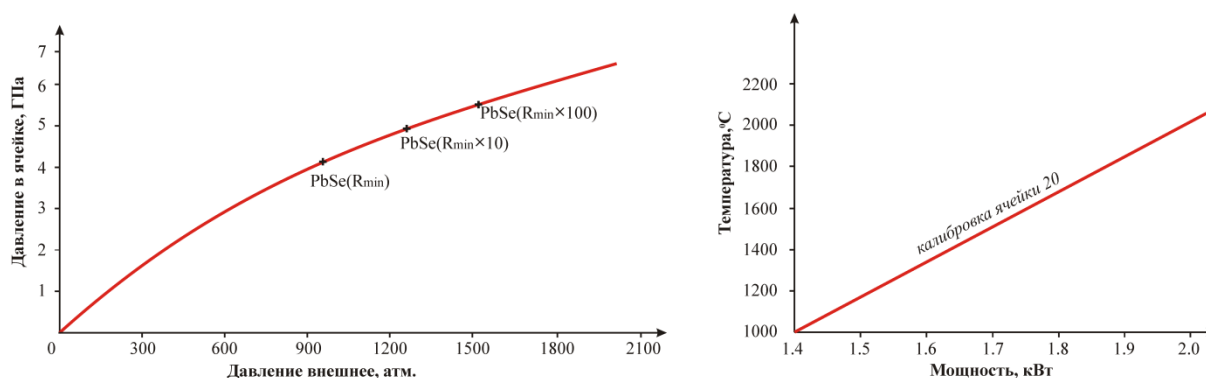


Рис. 2.4. а – график зависимости давления создаваемого в ячейке от внешнего давления масла, измеряемого по показаниям манометра; б – график зависимости температуры в ячейке от мощности электротока, потребляемой нагревателем.

Температуру в ячейке измеряли с помощью PtRh₆/PtRh₃₀ термопары и провели калибровку температуры в ячейке в зависимости от мощности электротока, потребляемой нагревателем, используя калибровочные данные по плавлению химически чистых металлов (Ag, Au) с поправкой на давление (Рис. 2.4б). Коррекцию показаний термопары на возрастание давления в ячейке в ходе эксперимента, происходящее в результате термического расширения ячейки, осуществляли в соответствии с линией равновесия графит-алмаз [Kennedy and Kennedy, 1976]. Технически процедура фиксации термопары в ячейке выглядит следующим образом. Электроды термопары PtRh₆/PtRh₃₀ помещали в двухканальную муллит-кремнеземистую керамическую соломку и заводили в ячейку высокого давления через просверленные отверстия в торцевой шайбе и графитовой крышке нагревателя. Положение спая термопары в ячейке относительно исследуемого образца – важный момент, который контролировали

под микроскопом. Два электроввода термопары через небольшие отверстия в контейнере выводили на две соседние грани контейнера, контактирующие с боковыми пуансонами внутреннего блока, замыкающие измерительную цепь. Ранее с помощью двух термопар установлено, что при 1500 °С градиент температуры в центральной зоне внутри нагревателя не превышает 15 °С/мм. Точность определения давления и температуры в экспериментах оценивали ± 0.25 ГПа и ± 25 °С, соответственно.

Пространство внутри графитового нагревателя служит реакционным объемом для помещения исследуемых образцов. Применяли разные варианты заполнения реакционного объема в зависимости от конкретной научной задачи.

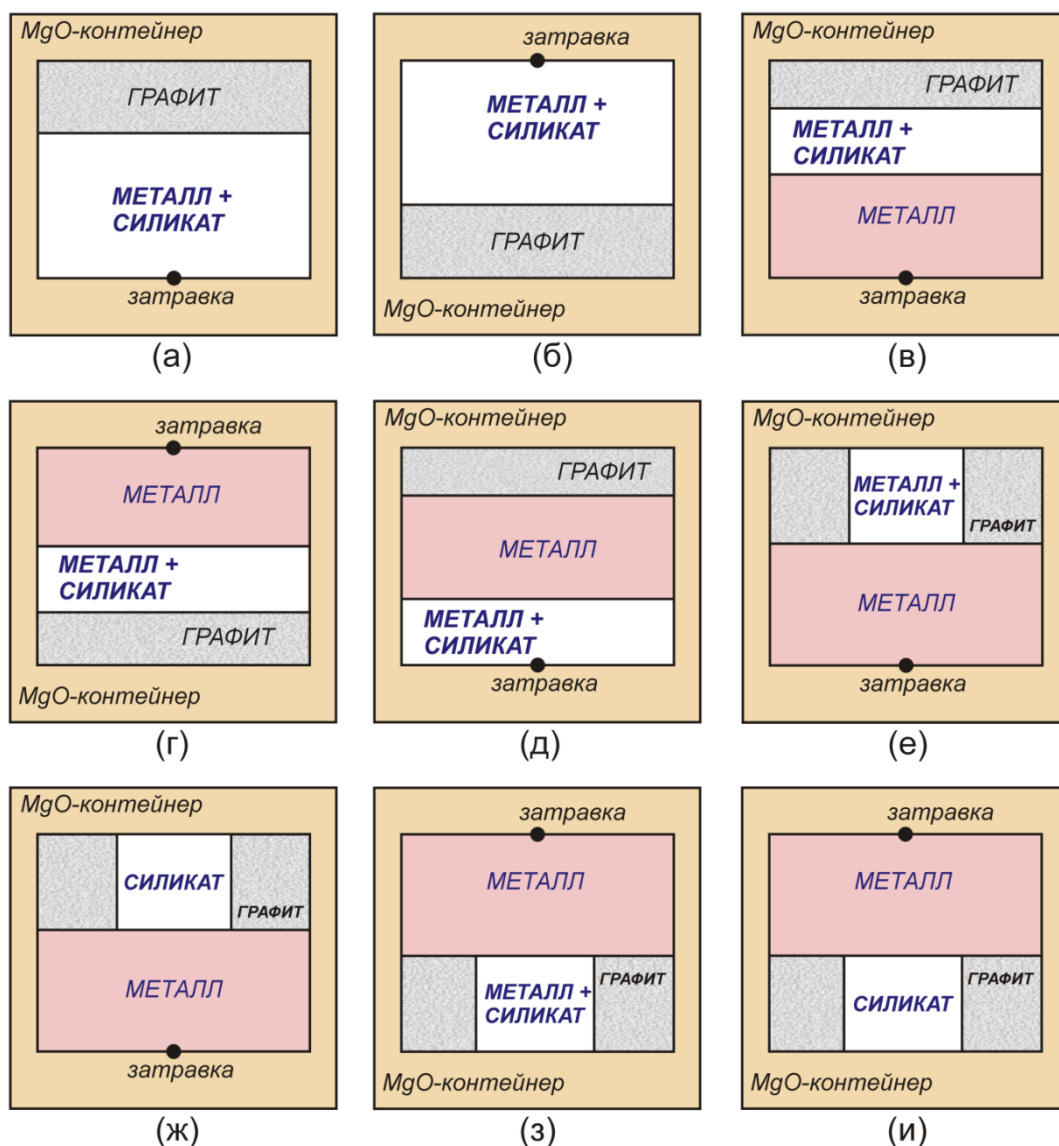


Рис. 2.5. Схемы сборки ячейки высокого давления для проведения экспериментов по росту алмаза совместно с силикатными и оксидными минералами.

Для проведения экспериментов по росту алмаза в модельной системе металл-силикат-углерод использовали варианты заполнения реакционного объема согласно схемам, показанным на Рис. 2.5. Выбор схем был обусловлен необходимостью изучить процесс кристаллизации алмаза на затравку, расположенную в различных участках реакционного объема, а также оценить влияние исходного расположения силикатных добавок на степень их захвата растущим кристаллом алмаза. Некоторые схемы отличались особой сложностью при их подготовке и сборке. Так, в сборках источником углерода служило графитовое кольцо (Рис. 2.5е-и). Внутри этого кольца помещали дополнительный образец. Источник-кольцо располагали как снизу, так и сверху по отношению к алмазным затравкам. Детали внутренней сборки изготавливали прессованием. Изолирующие шайбы и втулки прессовали из смеси оксидов циркония и кальция. В качестве источника углерода использовали детали, изготовленные из графита. Исходную шихту металла-растворителя изготавливали смешением порошков Fe и Ni в пропорции 30/70 вес.%. К этому составу добавляли 1-5 вес.% графита. Полученную шихту тщательно перемешивали в твердосплавной ступке, после этого прессовали шайбы. Шайбы металла растворителя с добавками силикатных фаз также изготавливали прессованием. Предварительно в металлическую шихту состава ($\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{70}+3\%\text{C}$) добавляли необходимое весовое количество силикатов в виде порошка и тщательно перетирали в твердосплавной ступке. Затравочные кристаллы синтетического алмаза запрессовывали в подложку таким образом, что в каждом случае ростовая грань октаэдра или куба была обращена вверх – это обеспечило рост кристалла алмаза соответствующей морфологии, пирамидальной (в случае грани куба) или уплощенной (в случае грани октаэдра). Затравки алмаза экранировали от металла с помощью Pt-фольги.

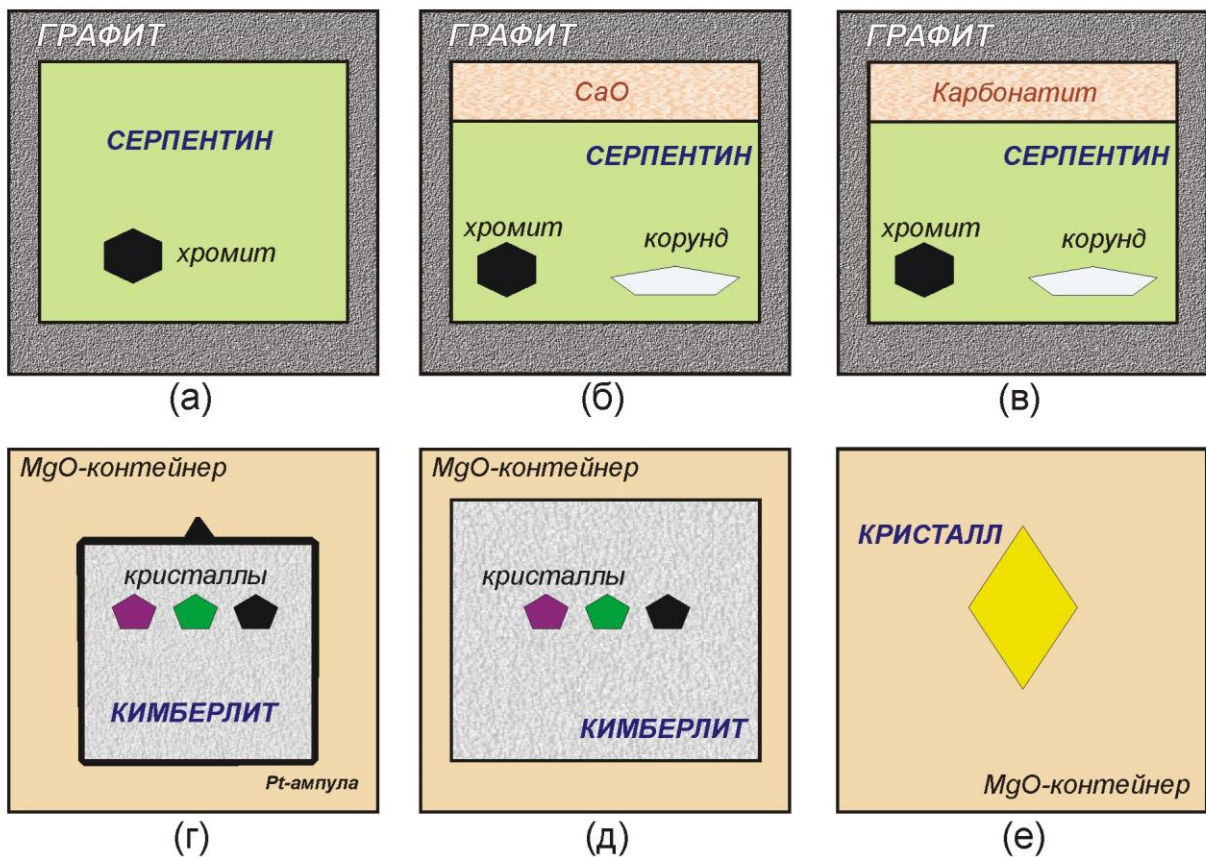


Рис. 2.6. Схемы сборки ячейки высокого давления для проведения модельных петрологических экспериментов: а, б, в – опыты по кристаллизации хромистых гранатов; г, д – опыты по изучению взаимодействия силикатных минералов с кимберлитовым расплавом в Pt-ампуле и без нее; е – опыты по НРНТ отжигу алмаза.

Изучение процессов кристаллизации субкальциевого хромистого граната в системе серпентин-хромит и серпентин-хромит-CaO осуществляли, используя схемы сборки образцов, показанные на Рис. 2.6а-б. Образец серпентина и хромшпинелида помещали в графитовый нагреватель. Открытая схема сборки (без изолирующей Pt-ампулы) позволяет водному флюиду свободно перемещаться по объему образца во время всего эксперимента. Детальное описание использованного подхода к методике проведения этих опытов изложено в соответствующей главе. Необходимо отметить, что особенностью использованной схемы сборки содержащей CaO является модель стороннего источника кальция, который, должен был обеспечить его привнос в систему

посредством транспортировки флюидом в ходе эксперимента при высоких P-T параметрах.

Эксперименты по изучению изменения состава пироба при взаимодействии граната с кимберлитовым расплавом осуществляли, используя схемы в-г (Рис. 2.6). Природный кимберлит дробили и перетирали на шаровой мельнице в порошок до размера зерен менее 5 мкм. В качестве образца использовали полученный порошок кимберлита, спрессованный в форме цилиндра. Половину порошка кимберлита по весу засыпали в специальную разрезную цилиндрическую прессформу и прессовали цилиндр, в центр верхнего торца которого помещали зерна минералов, засыпали оставшуюся половину порошка и опрессовывали. В итоге получался цилиндр спрессованного исходного вещества, в центре которого располагались зерна исследуемого минерала. Изолирующие образец втулки и шайбы изготавливали прессованием порошка MgO.

Работу по оценке устойчивости силикатных минералов в кимберлитовом расплаве, равно как и исследование гравитационного фракционирования кристаллов силикатных минералов в кимберлитовом расплаве проводили, используя схему сборки, показанную на Рис. 2.6в. При сборке образца порошок кимберлита спрессовывали в цилиндр с зёрнами минералов в центральной части по методике, аналогичной изложенной выше. Цилиндр в герметичной Pt-ампуле, либо без неё, изолировали от стенок нагревателя спрессованной оболочкой из оксида магния. Pt-ампулу герметизировали с помощью электросварки.

Для изучения поведения включений минералов и трансформацию дефектных центров в алмазах при отжиге при высоких температурах и высоком давлении была использована схема заполнения реакционного объема ячейки, показанная на Рис. 2.6е. Монокристалл алмаза или изготовленную из кристалла пластинку (обычно размером около 3x3x1 мм) запрессовывали в MgO таким образом, чтобы образец находился в центре реакционного объема.

2.3. Методика проведения экспериментов

Эксперименты при высоком давлении и температуре в многопуансонном аппарате «БАРС» проводили следующим образом. До начала эксперимента собранную ячейку в течение 10 часов сушили при температуре $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ в сушильном шкафу. Затем ячейку устанавливали в аппарат, аппарат закрывали, герметизировали, включали водяное охлаждение внутренних силовых блоков. После этого путем нагнетания масла с помощью насоса НГР-2000 в гидросистему аппарата «БАРС» создавали давление. Подъем давления осуществляли со скоростью 0.2 ГПа/мин. Далее образец нагревали путем пропускания электрического тока от силового трансформатора через графитовый нагреватель. До заданного значения температуру увеличивали со скоростью 50-700 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. После выхода на заданные давление и температуру эксперимента делали выдержку. После необходимой выдержки образец закаливали непосредственно при высоком давлении путем отключения электрического тока. Время закалки составляло 2-3 сек, что обусловлено эффективным водным охлаждением внутренней ступени пуансонов аппарата. Сброс давления осуществляли со скоростью 0.3-0.5 ГПа/мин.

Образцы после экспериментов по выращиванию кристаллов алмаза извлекали из ячейки и растворяли в кислотах (1 часть HNO_3 на 3 части HCl) металлическую составляющую образца. Поверхность кристаллов алмаза дополнительно очищали в окислительной смеси (1 часть 10% водного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ на 3 части концентрированной H_2SO_4). Образцы после экспериментов по кристаллизации хромистых гранатов и образцы, полученные при использовании кимберлита, распиливали алмазной пилой вдоль вертикальной оси.

2.4. Исходные компоненты и расходные материалы

Контейнеры для ячеек высокого давления, а также изолирующие втулки и запирающие шайбы изготавливали из тугоплавких оксидов циркония и кальция, также использовали хлорид цезия. Все указанные реактивы имели марку “ХЧ”.

В качестве основных компонентов шихты модельной системы для выращивания кристаллов алмаза в системе металл-силикат-углерод использовали железо карбонильное и никель марки “ХЧ”, графит марки “МГ ОСЧ”. Добавками в металлическую шихту были порошок оливина (мас.%): SiO_2 – 40.47; TiO_2 – 0.01; Cr_2O_3 – 0.04; FeO – 9.00; MgO – 49.62; MnO – 0.14; CaO –0.04; NiO –0.41; сумма – 99.96 и щелочного базальтового стекла (мас.%): SiO_2 –46.60; TiO_2 –2.24; Al_2O_3 –15.27; Fe_2O_3 –4.82; FeO –6.38; MnO –0.15; CaO –6.68; MgO –4.25; NaO –6.14; K_2O –4.70; P_2O_5 –2.34; п.п.п.–0.1; сумма–99.67. Затравочные кристаллы алмаза были отобраны из порошка синтетических алмазов марки ISD-1750 группы 40/50.

Для исследований кристаллизации хромистых гранатов в качестве основного компонента системы были природные образцы серпентина-антигорита. Серпентин представлял собой тонкозернистый порошок с размером зерен около 5 мкм и имел следующий состав (мас.%): SiO_2 — 41.53; TiO_2 — 0.02; Al_2O_3 — 0.95; FeO — 2.74; MnO — 0.14; MgO — 42.15; CaO — 0.05; Na_2O — 0.30; K_2O — 0.02; п.п.п. — 12.42; сумма — 100.32. Зерна природного хромита размером 1-2 мм были взяты из ксенолитов перидотитов кимберлитовой трубки Удачная. Состав исходного хромита (мас.%): SiO_2 — 0; TiO_2 — 0.67; Al_2O_3 — 6.10; Cr_2O_3 — 54.04; FeO — 26.97; MnO — 0; MgO — 11.51; сумма — 99.29. Использованный в работе корунд представлен практически чистым Al_2O_3 (99.6 мас.%).

Для изучения процессов взаимодействия кимберлитового расплава с силикатными минералами были взяты образцы кимберлита из трубок Удачная и Нюрбинская, а также природные силикатные минералы (Табл. 2.1.).

В экспериментах по оценке скорости осаждения минералов в кимберлитовом расплаве использовали кристаллы искусственного алмаза куб-октаэдрического габитуса размером 0.5 мм, выращенные в системе Fe-Ni-C.

Алмазы желтого цвета характеризовались отсутствием трещин и минимальным количеством включений металла-катализатора.

Таблица 2.1.

Состав исходных компонентов в опытах с кимберлитовыми расплавами (мас.%)

| Компонент | Кимберли т Н-1 | Кимберлит УД | Пироп | Коровый гранат | Оливин | Клинопироксен | Ортопироксен |
|---|----------------------|-----------------|-------|-------------------|--------|---------------|--------------|
| SiO ₂ | 32.08 | 25.26 | 42.69 | 38.54 | 40.47 | 54.42 | 56.28 |
| TiO ₂ | 0.47 | 1.82 | 0.35 | 0.17 | 0.01 | 0.09 | н.о. |
| Al ₂ O ₃ | 3.71 | 2.97 | 21.48 | 21.67 | н.о. | 3.38 | 2.32 |
| Cr ₂ O ₃ | н.о. | н.о. | 2.10 | н.о. | 0.04 | 1.08 | 0.57 |
| (FeO + Fe ₂ O ₃) | 6.91 | 11.47 | 6.85 | 20.78 | 9.00 | 2.80 | 5.59 |
| MnO | 0.14 | 0.17 | 0.30 | 0.41 | 0.14 | 0.09 | 0.13 |
| MgO | 31.05 | 28.75 | 21.55 | 8.91 | 49.62 | 16.76 | 34.17 |
| CaO | 7.63 | 13.95 | 4.25 | 8.78 | 0.04 | 18.90 | 0.72 |
| Na ₂ O | 0.47 | 2.43 | 0.06 | н.о. | н.о. | 1.95 | 0.05 |
| NiO | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | 0.41 | 0.06 | н.о. |
| K ₂ O | 1.74 | 1.21 | н.о. | н.о. | н.о. | 0.02 | 0.01 |
| P ₂ O ₅ | 0.31 | 0.54 | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. |
| п.п.п. | 16.18 | 11.77 | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. |
| Сумма | 100.68 | 100.34 | 99.62 | 99.26 | 99.96 | 99.55 | 99.84 |

Примечание: Кимберлит Н-1 (трубка Нюрбинская, Якутия); Кимберлит УД (трубка Удачная, Якутия); н.о. – не обнаружен.

2.5. Методы анализа и исследования образцов

Непосредственно после экспериментов образцы изучали методом оптической микроскопии (МБС-10, МБИ-15 и МС2-Zoom). Фотографирование образцов сделано с фотонасадкой МФУ и фотокамерой Canon EOS 1000. Более детальное исследование продуктов экспериментов производили, используя оборудование и методики в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН и ЦКП «Наноструктуры» СО РАН, а также в Лёвенском университете (Бельгия) и Карловом университете (Чехия).

Морфология поверхности образцов исследовалась методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (1540 ХВ Crossbeam, Carl Zeiss) и атомно-

силовой микроскопии (АСМ) (SOLVER P-47H и NTEGRA AURA, НТ-МДТ). Для проведения СЭМ-анализа на поверхность образцов проводилось осаждение тонкого слоя (10 Å) алюминия методом термического испарения в вакууме с целью уменьшения зарядки поверхности под пучком ускоренных электронов. СЭМ-изображения получены на ускоряющем напряжении 20 кВ с использованием детектора вторичных электронов. Для проведения АСМ-исследований использовались стандартные кремниевые кантилеверы с резонансной частотой колебаний 100-350 кГц. В работе применялся метод полуконтактной АСМ в режимах топографии и фазового контраста в атмосферных условиях. Метод АСМ обладает высоким разрешением по высоте до 0.05 нм и до 5-10 нм в латеральных направлениях.

Химический состав минеральных фаз был определен электронным микропробным анализом (ЕМРА) используя микроанализатор JEOL JXA-8100 и JEOL JXA-8530F. В качестве эталонов использовали кварц, корунд, периклаз, магнетит, родонит, кальцит, рутил, оксид хрома, альбит, апатит. Измерения проводили при ускоряющем напряжении 15-20 кВ, токе зонда 20-50 нА, времени счета 10-60 с. Для высокоточной визуализации применяли режим “compositional mapping” и соответствующие аналитические условия: 20 кВ and 120 нА. Для определения состава гомогенных фаз использовали зонд с минимальным диаметром пятна около 3 мкм. Для определения среднего состава смесей фаз применяли расфокусированный зонд диаметром от 20 до 100 μm (в зависимости от размеров зерен в смеси). Контроль материального баланса данных химического анализа выполнялся с точностью 2%. Максимальные стандартные отклонения составляли 0.3 мас. %.

Рентгенографические исследования фаз проводили методом дифрактометрии (ДРОН-3) и фотометрии (УРС-55, камера “Гондольфи”) с использованием $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучения. Для определения фазового состава образцов дифрактограммы снимались со скоростью 1 град/мин. Для расчета параметров элементарной ячейки фаз образцы снимались со скоростью 0,5 град/мин с

использованием в качестве внутреннего стандарта металлического кремния или алмаза.

В экспериментах по высокobarическому отжигу минеральных включений применяли следующую методику. После окончания опытов кристаллы алмаза шлифовали до выведения включения сульфидов на единую поверхность с алмазом-матрицей. Затем кристаллы с пришлифованной поверхностью были вмонтированы в шашку с эпоксидной смолой, после чего отполированы с применением тонких алмазных паст. На сканирующем микроскопе LEO-1430 VP с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром в каждом зерне было зафиксировано распределение основных элементов по площади всего включения. Затем на рентгеновском анализаторе с электронным зондом Camebax-micro был определен состав сульфидных включений.

Для определения трансформации азотных центров в кристаллах алмаза в процессе отжига алмазы были сняты спектры поглощения в УФ-видимой-ближней ИК области спектра. Спектры поглощения в ультрафиолетовой, видимой и ближней ИК области получены на установке, собранной на базе дифракционных монохроматоров МДР2 с набором источников излучения со сплошным спектром: дейтериевых ламп ДДС25 или ДДС400 и ламп накаливания (до 400 Вт). Регистрация излучения производилась с использованием фотоумножителей ФЭУ-100, ФЭУ62 или охлаждаемого ФЭУ-83. Часть измерений проведена с использованием спектрометров UV2501PC фирмы Shimadzu и Varian Cary 2300. Низкотемпературные измерения проводились с использованием оптических азотных металлических криостатов с возможностью вариации температуры в пределах 80-800 К. Криостаты имели кварцевые окна и при необходимости окна из Be фольги для рентгеновского облучения. Кристалл монтировался на медном хладопроводе, температура измерялась термопарой. Излучение фокусировалось на кристалл, при необходимости использовалась специально изготовленная микроприставка на базе микроскопа МБС 2. Нужная область выделялась диафрагмой. Часть измерений проводилась в поляризованном свете с использованием набора пленочных поляроидов. Измерения проводились в

режиме постоянного тока в однолучевом режиме. Управление экспериментом и обработка результатов производились с помощью персонального компьютера.

При работе с мелкими кристаллами ($\leq 1-2$ мм) со сложной формой, относительно невысоким оптическим качеством (при высокой концентрации точечных и протяженных дефектов: дислокаций, двойников, включений) вполне естественно стремление экспериментатора обеспечить оптимальные условия съемки спектров, добиться максимального отношения сигнал/шум. Чтобы избежать влияния люминесценции, образец устанавливался обычно перед монохроматором.

Для получения спектров поглощения в средней ИК области спектра применялись ИК Фурье спектрометры Infracum 801, а также в случае локальных измерений ИК Фурье спектрофотометр Bruker Vertex-70 с микроскопом Hyperion 2000. Все измерения проводились при разрешении 1 см^{-1} , спектрометры с микроскопами допускали измерение в зоне диаметром до 30 мкм. Спектры пропускания алмаза пересчитывались в спектры поглощения с использованием метода внутреннего стандарта: при этом полагалось, что поглощение решетки алмаза на $\nu=2000 \text{ см}^{-1}$ составляет $12,3 \text{ см}^{-1}$ (Zaitsev, 2001).

Полученные спектры ИК поглощения с использованием специально созданной итерационной программы подвергались разложению на индивидуальные компоненты (Рис. 2.7), каждая из которых связана с определенным азотным центром. В случае синтетического алмаза производилось разложение полученного спектра на компоненты, относящиеся к азотным центрам C, A, C⁺. В случае природных алмазов сначала производилось вычитание полосы B2, которая достаточно хорошо аппроксимируется функцией Лорентца, и далее аналогичным образом производилось разложение на компоненты C, A и B1. В качестве индивидуальных эталонных спектров брались спектры, измеренные для специально подобранных образцов со средним содержанием азота на уровне 200-300 ppm с доминирующей формой дефектов: синтетических низкотемпературных алмазов в случае формы C, хорошо отождествленных синтетических алмазов в случае A и отобранных природных кристаллов типа IaB

в случае центров В1. Спектр для центров С⁺ был получен как разность спектров СА типа Ib после и до облучения, стимулирующего перезарядку донорного азота в соответствии с идеологией в [Lawson et al., 1998]. Полученные таким образом индивидуальные спектры для центров С, А, С⁺ и В1 хорошо согласуются с литературными данными [Nazare et al., 1995; Lawson, Kanda, 1993].

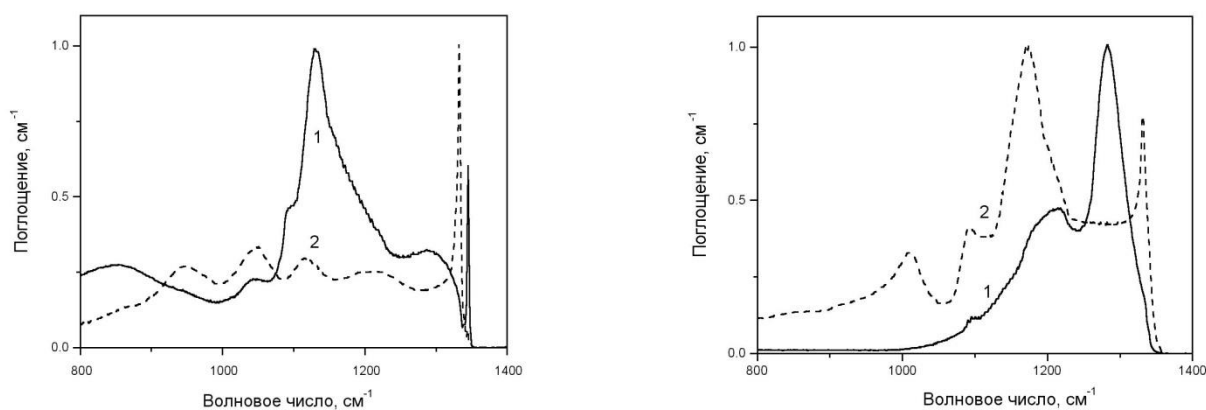


Рис. 2.7. Индивидуальные спектры поглощения, относящиеся к азотным центрам С и N⁺ (слева, кривые 1 и 2, соответственно); А и В1 (справа: кривые 1 и 2, соответственно).

В процессе работы для определения концентрации азота использовались следующие общепринятые коэффициенты, связывающие интенсивность оптического поглощения в см⁻¹ основных полосах (линиях) с концентрацией азота (ppm):

$$\text{Центр С : } N_C [\text{ppm}] = 36.8 \mu_{1344} [\text{cm}^{-1}], \quad [\text{Woods et al., 1990}]$$

$$N_C [\text{ppm}] = 25 \mu_{1135} [\text{cm}^{-1}] \quad [\text{Соболев, Лисойвант, 1972}]$$

$$\text{Центр С}^+ : N_{C^+} [\text{ppm}] = 5.5 \mu_{1332} [\text{cm}^{-1}] \quad [\text{Woods et al., 1990}]$$

$$\text{Центр А : } N_A [\text{ppm}] = 16,5 \mu_{1282} [\text{cm}^{-1}] \quad [\text{Chrenko et al., 1977; Kanda et al., 1990}]$$

$$\text{Центр В1: } N_{B1} [\text{cm}^{-3}] = 79.4 \mu_{1282} [\text{cm}^{-1}] \quad [\text{Davies, 1976}]$$

Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОВМЕСТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗА И СИЛИКАТНЫХ МИНЕРАЛОВ

В литосферных алмазах, генезис которых связывают с участками мантии, ограниченными глубинами примерно до 250 км, очень распространены включения силикатных минералов, среди которых оливин, гранат и пироксен занимают лидирующее место [Соболев, 1974]. В большинстве природных литосферных алмазов преобладающими являются включения минералов, относимых к перидотитовому парагенезису, хотя последние обобщения мировых данных свидетельствуют о высокой роли включений эклогитового парагенезиса, при этом соотношение перидотитовые/эклогитовые включения достигает соотношения 65/35 [Stachel, Harris, 2008]. Однако необходимо отметить, что очень высокое содержание эклогитовых включений характерно лишь для отдельных месторождений мира [Gurney et al., 1984]. При этом, кроме количественного преобладания, перидотитовые алмазы являются и наиболее древними [Gurney et al., 2010]. Для сверхглубинных, так называемых сублитосферных алмазов, информации гораздо меньше, хотя в последнее время именно эти алмазы вызывают особый интерес ученых. Такие алмазы образовались при сверхвысоких давлениях в горизонтах верхняя мантия – переходная зона и, что возможно, еще глубже – в нижней мантии Земли.

Одной из важных характеристик состава глубинных пород является железистость их минералов. В природных алмазах прослеживается четкая тенденция по степени железистости минеральных включений, относимых к определённому типу парагенезиса. Так, наиболее распространенные силикатные включения перидотитового парагенезиса имеют очень низкую железистость. Для граната содержание железа не превышает 7 мас.%, а в ортопироксене, соответственно, 2-4 мас.%; железистость шпинелей также очень низкая [Lenaz et al., 2013]. Что касается оливина, то он, как правило, представлен практически

чистым форстеритом, железистость которого редко превышает 6 мас.% [Соболев, 1974]. Ранние исследования объясняли наблюдаемые низкие значения железистости силикатных минералов процессом кристаллизационной дифференциации магмы, при которой первые, наиболее высокотемпературные силикатные минералы кристаллизовались с наименьшим содержанием железа [Meyer, Boyd, 1972]. Дальнейшие исследования продемонстрировали более сложные отношения железистости минеральных включений в алмазах и состава вмещающих их ксенолитов глубинных пород, что зачастую противоречит теории кристаллизационной дифференциации.

Особым типом включений в природных алмазах являются металлические включения. Находки таких включений в алмазах встречаются достаточно часто [Соболев и др., 1981; Горшков и др., 1997; Винокуров и др., 1989; Чепуров и др., 1997; Garanin, Kudryavtseva, 1990; Bulanova, 1995; Bulanova et al., 1998; Stachel et al., 1998], хотя в связи со сложным процессом диагностики, их принимали за включения графита или других минералов. Интерес к изучению металлических включений в алмазах в последнее время значительно возрос главным образом после того, как были обнаружены и детально изучены металлические включения в особо крупных кристаллах глубинных сублитосферных алмазов [Smith et al., 2016]. Данный факт позволил расширить представления о среде кристаллизации алмазов в природе.

После того, как была достоверно установлена ассоциация металл-сульфидных включений в природных алмазах, гипотеза образования алмазов в глубинных горизонтах мантии стала выглядеть как кристаллизация алмазов в объемах металла, которые представляют из себя своеобразные “капли” – карманы во вмещающих породах, заполненные металлическим расплавом. А возникновение и эволюция таких карманов, согласно формирующимся представлениям, происходит постепенно в процессе субдукции. В результате формируются достаточно крупные по размеру капли металлического расплава, в которых способны кристаллизоваться весьма крупные алмазы, размер которых превышает несколько тысяч карат. При этом, возникают вопросы о роли

силикатных и оксидных минералов в процессе кристаллизации этих природных алмазов. Очевидно, что формирующиеся металлические расплавы в “карманах” определенным образом взаимодействуют с вмещающими их силикатно-оксидными породами. Также силикатные и оксидные минералы присутствовали в объеме металлического расплава в ходе динамических процессов эволюции металлических “карманов” и непосредственно при кристаллизации алмаза.

Таким образом, многое еще выглядит неясным, когда речь идет о среде кристаллизации, представляющей из себя сложную систему из металлического расплава, в котором присутствуют твердые силикатные фазы или силикатный расплав. В данном разделе работы были исследованы кристаллы искусственного алмаза и силикатные минералы, которые совместно кристаллизовались в системе металлический расплав – силикатный расплав (или твердый силикат) – углерод, а также была рассчитана железистость силикатных минералов в зависимости от фугитивности кислорода в системе.

3.1. Рост кристаллов алмаза в металлическом расплаве, содержащем силикатные компоненты

Условия проведения экспериментов

Экспериментальное изучение кристаллизации алмаза в модельных системах проводили с использованием нескольких типов сборки ячейки высокого давления (см. Глава 2 - Рис. 2.5). В центральной, наиболее горячей зоне находился источник углерода (графитовая шайба), а металл-силикатная шихта и затравочный кристалл алмаза располагались выше или ниже него. Источником углерода в данной серии служил графит марки МГ ОСЧ, а затравками – кристаллы синтетического алмаза желтого цвета размером 0.3 мм. Металлическая составляющая шихты представляла собой смесь карбонильного железа и никеля марки МГ ОСЧ в массовом соотношении 30:70. Силикатными добавками в систему были

тонкозернистые порошки оливина или стекла щелочного базальта. При P-T параметрах опытов оливин не плавился, а из базальтового стекла образовывался расплав, по химическому составу близкий к эклогитовому.

Условия экспериментов приведены в таблице 3.1. Давление в опытах составляло 5.5-6 ГПа. Температура в опытах была в интервале 1450-1550 °С. Продолжительность опытов составляла до 90 часов. Оливин добавляли в количестве 1-15 вес.% (за исключением опыта, где было 100% оливина), а базальт от 2 до 20 вес.%.

Таблица 3.1.

Параметры экспериментов по кристаллизации алмаза в системе металл (Fe₃₀Ni₇₀)-силикат-углерод

| № опыта | Содержание силиката, вес.% | P, ГПа (± 0.2) | T, °C (± 25) | τ, час |
|-----------|-------------------------------|-------------------|-----------------|-----------|
| <i>1</i> | Оливин = 1 | 5.5 | 1450 | 40 |
| <i>2</i> | Оливин = 2 | 5.5 | 1500 | 40 |
| <i>3</i> | Оливин = 5 | 5.5 | 1500 | 60 |
| <i>4</i> | Оливин = 15 | 6 | 1450 | 70 |
| <i>5</i> | Оливин = 100 | 5.5 | 1500 | 70 |
| <i>6</i> | Базальт = 2 | 5.5 | 1500 | 60 |
| <i>7</i> | Базальт = 4 | 5.5 | 1500 | 70 |
| <i>8</i> | Базальт = 4 | 5.5 | 1550 | 90 |
| <i>9</i> | Базальт = 10 | 5.5 | 1500 | 70 |
| <i>10</i> | Базальт = 17 | 5.5 | 1550 | 90 |
| <i>11</i> | Базальт = 20 | 5.5 | 1500 | 65 |

Описание полученных образцов и продуктов после экспериментов

В результате проведенных экспериментов были получены образцы, содержащие закаленный металлический сплав, синтезированный алмаз и новообразованные силикатные фазы. После растворения металлического сплава обнаружено, что графит в источнике полностью превращался в алмаз и представлял собой мелкокристаллический алмазный агрегат (Рис. 3.1).

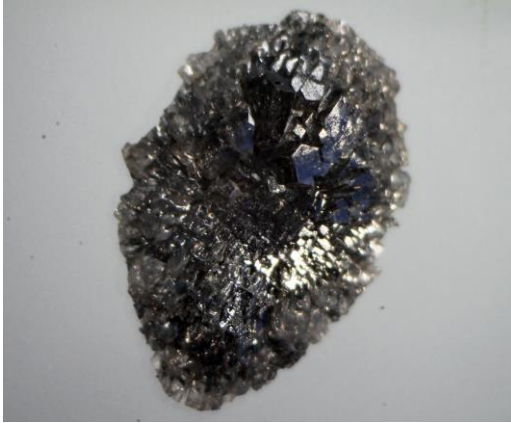


Рис. 3.1. Общий вид источника углерода после эксперимента.

Размер индивидов в агрегате 0.1-0.3 мм. В центральной части источника наблюдаются перекристаллизованные алмазы более крупного размера. Алмазы очень дефектные: много металлических включений и трещин, часто незакономерно дробящихся кристаллы. Цвет алмазов серый. Вес алмазного агрегата не превышал 0.5 карата.

Силикатные фазы находились преимущественно в верхней части кристаллизационной камеры. Они представляли собой обособленные мелкозернистые агрегаты светло-серого цвета, которые в виде корочек покрывали участки источника углерода или подложку с алмазной затравкой. В экспериментах с высоким содержанием силикатов (более 20 вес.%) верхняя поверхность реакционной камеры была покрыта практически сплошным слоем упомянутого выше светло-серого вещества. Во всех экспериментах, когда затравка была расположена внизу сборки (см. Глава 2 - Рис. 2.5), с добавкой оливина до 15 вес.%, и базальта до 20 вес.%, наблюдали рост алмаза на затравку. В экспериментах с расположением затравки сверху сборки, уже при добавке в систему 20 вес.% базальтового стекла нароста на затравочный кристалл алмаза не происходило. Не было обнаружено синтеза алмаза и нароста на затравочный кристалл и в опыте без металла (100% оливин).

Синтезированные алмазы

Кристаллы алмаза из экспериментов этой серии имели ряд характерных особенностей макроморфологии. Так, алмазы, полученные в опытах с содержанием силикатной добавки 1-5 вес.% представлены алмазами, типично выращиваемыми в системе Fe-Ni-C (Рис. 3.2.). Габитусная форма $\{111\}$, в качестве второстепенных присутствуют грани $\{110\}$, $\{311\}$, $\{100\}$. На гранях либо отсутствуют совсем, либо имеют место поверхностные скульптуры (дендритоподобные, сетчатые). Цвет алмаза желтый, коричнево-желтый.



Рис. 3.2. Кристаллы алмаза, выращенные в системе Fe-Ni-C с добавкой силикатов в систему менее 5 вес.%.

При большем содержании силикатов в системе, наблюдали образование кристаллов с расщеплением граней. Этот эффект проявлялся в разной степени в алмазах из экспериментов с содержанием силикатов более 5 вес.% (Рис. 3.3).



Рис. 3.3. Расщепленный кристалл алмаза

В алмазах из опытов с добавкой 10-15 вес.% силикатного материала кристаллы алмаза практически повсеместно имели сильно кавернозную поверхность. В большинстве случаев алмазы представляли собой сросток параллельно выросших субиндивидов (Рис. 3.4).

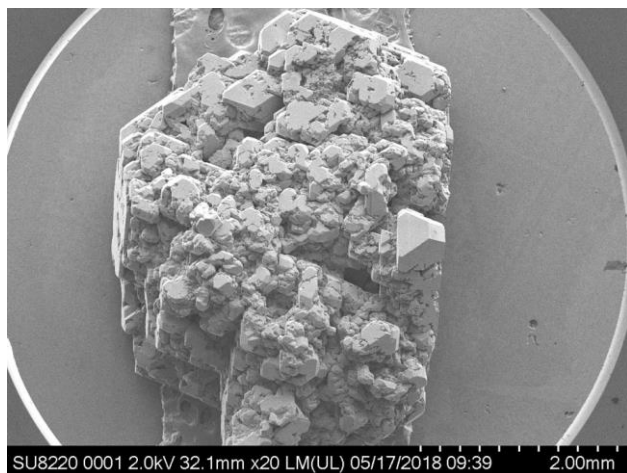


Рис. 3.4. Кристалл алмаза, выросший в виде субпараллельного сростка многочисленных отдельных субиндивидов.

Нередко наблюдали, как силикаты блокировали рост большей части алмазного кристалла, превращая последний в причудливый бесформенный индивид (Рис. 3.5). Если алмазы (отдельные субиндивиды в параллельных сростках) перерастали зону, обогащенную силикатными фазами, то их грани восстанавливали свою плоскогранность.



Рис. 3.5. Силикаты блокировали рост кристалла алмаза. Сформировался индивид с “клювом”.

Детальное изучение микроморфологии выращенных алмазов также выявило ряд специфических особенностей кристаллов. На гранях $\{111\}$ кристаллов алмаза из опытов с малым содержанием силикатов в системе (до 5 вес.%) были обнаружены пологие вицинальные бугорки треугольной формы с контурами, параллельными контурам граней (Рис. 3.6). Бугорки огранены ступенчатыми поверхностями, вероятнее всего, тригон-триоктаэдра. На гранях кристаллов часто наблюдалось множество таких бугорков. Измерение профиля бугорков выявило, что вертикальный размер большинства бугорков находится в интервале 1-3 мкм (Рис. 3.7).

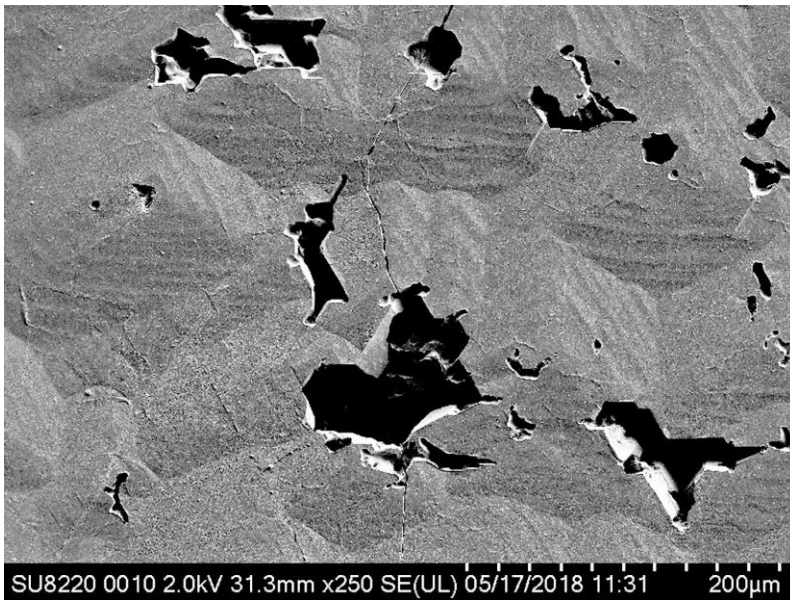


Рис. 3.6. Вицинальные бугорки на грани кристалла алмаза. Каверны располагаются в вершинах бугорков и имеют элементы огранки.

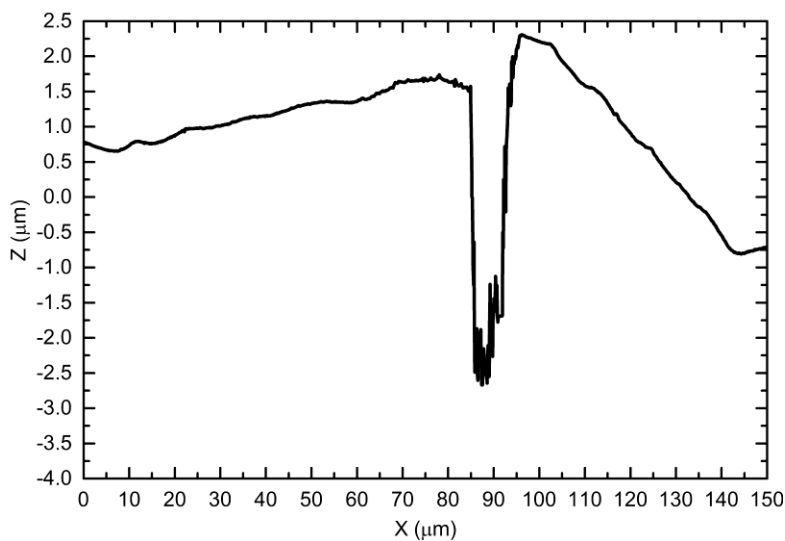


Рис. 3.7. Вертикальный профиль типичного вицинального бугорка на грани кристалла алмаза. В вершине бугорка имеется каверна (Рис. 3.6), что отражено в центральной части профиля.

Выращенные алмазы содержали ограненные включения темно-серого цвета, типичные для алмазов, полученных в системе Fe-Ni-C (Рис. 3.8).



Рис. 3.8. Монокристалл алмаза весом 1.54 карата, содержащий типичные для таких алмазов ограненные включения металлического расплава.

Кроме металлических, в алмазах идентифицированы включения, совершенно не типичные для кристаллов, выращиваемых в металл-углеродных системах: в объеме наблюдаются включения в виде скоплений многочисленных мелкозернистых фаз светлого и темного цвета (Рис. 3.9). Типичный размер отдельных скоплений составляет около ста микрон. Эти скопления чаще всего имеют неправильную форму и обычно вытянуты по одному из направлений роста кристалла: можно наблюдать, как цепочка из таких включений протягивается практически сквозь весь кристалл.



Рис. 3.9. Кристалл алмаза весом 0.3 карата с включениями силикатов (цепочки из мелких зерен светлого вещества в центральной зоне алмаза). Размер алмаза в поперечнике составляет 4 мм.

Часто наблюдали, как эти включения выходят на поверхность алмаза – в этом месте на кристалле наблюдается кавернозный участок, заполненный светло-серым веществом включений. Силикатные минералы также часто образовывали сростки с алмазом (Рис. 3.10, 3.11).



Рис. 3.10. Кристалл алмаза в сростании с силикатными и оксидными минералами: черные зерна – шпинель, светлые корочки - гранат, пироксен. Размер алмаза 3 мм.

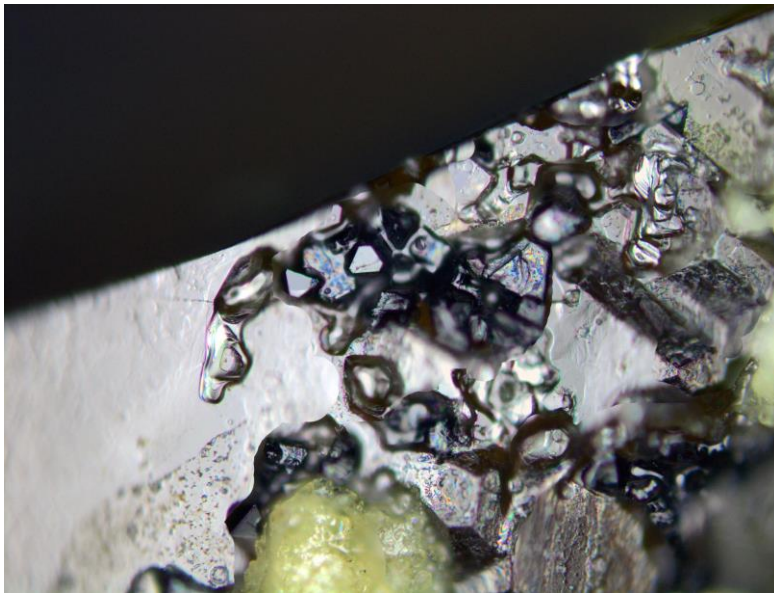


Рис. 3.11. Участок грани кристалла алмаза в сростании с октаэдрическими кристаллами шпинели (черные) и силикатными минералами (светлое вещество внизу снимка). Каверны, из которых удалили кристаллы шпинели, имеют отпечатки ограненных форм. Размер участка кристалла алмаза на снимке равен 0.5 мм.

Новообразованные силикатные фазы

Диагностика силикатных включений в выращенных алмазах представляет определенную сложность в связи с тем, что включения имеют крайне малый размер. Мы использовали подход, состоящий в том, что исследовали силикатный

материал, который в виде мелкозернистых агрегатов выходил на поверхность кристаллов алмаза и, соответственно, присутствовал в виде включений в самом алмазе. Типичный образец, представляющий собой смесь силикатов с металлическим расплавом, при большом увеличении показан на Рисунке 3.12.

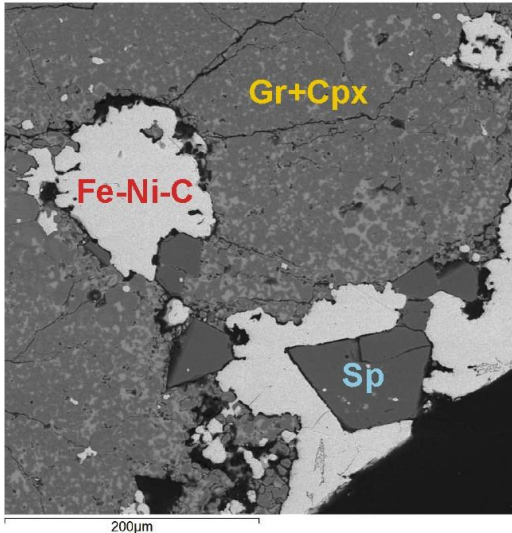


Рис. 3.12. Фрагмент образца после опыта с добавками базальта в ростовую систему. Fe-Ni-C – металлический сплав, Sp – оgranенные зерна шпинели; основная масса – гранат, клинопироксен (Gr+Cpx).

В экспериментах с добавками оливина был диагностирован новообразованный оливин. В экспериментах с базальтом были идентифицированы гранат и пироксен, которые образовывали вышеуказанные корочки, а также была обнаружена шпинель в виде отдельных зерен, достигающих размера 0.5 мм. Шпинель присутствовала в виде хорошо оgranенных кристаллов октаэдрического габитуса (Рис. 3.13).

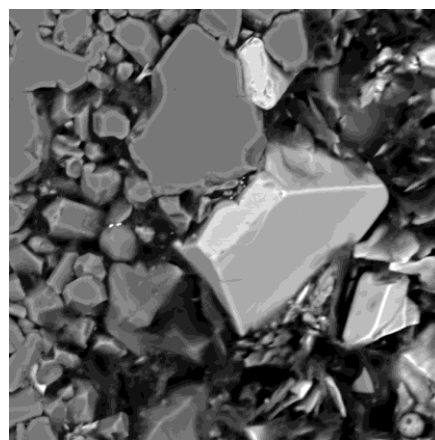


Рис. 3.13. Новообразованные октаэдрические кристаллы шпинели (фото слева) и кристалл шпинели в основной массе после опыта. Размер кристаллов шпинели на фотографиях около 0.5 мм.

В экспериментах с добавкой базальта с ростовую систему образовались наиболее представительные образцы силикатных фаз совместно с алмазом. Их составы были детально проанализированы (Таблицы 3.3-3.6). Клинопироксен из опытов характеризуется высоким содержанием натрия (8.81 – 9.22 мас.% Na₂O) и калия (0.10 – 0.79 мас.% K₂O). В пироксенах характерна примесь титана, содержание TiO₂ 0.92 – 1.29 мас.%. Железистость пироксенов невысокая (5.64 – 7.01 мас.% FeO).

Гранат, кристаллизовавшийся в опытах, характеризуется стабильным содержанием CaO и FeO, 11.24 – 14.36 и 16.51 – 20.82 мас.%, соответственно. Хромистость граната низкая (0.03 – 1.10 мас.% Cr₂O₃). Следует отметить довольно высокую примесь Na₂O в гранате (0.69 – 1.01 мас.%), а также титана, которая достигает 2.86 мас.% TiO₂.

Новообразованная шпинель по составу отвечает практически чистой разновидности: содержание MgO и Al₂O₃ стабильное, 22.15 – 23.36 и 63.31 – 65.97 мас.%, соответственно. Шпинель практически не содержит хрома (0.34 – 0.43 мас.% Cr₂O₃). Следует также отметить низкое содержание титана, 0.46 – 0.60 мас.% TiO₂. Железистость шпинели стабильная (8.32 – 9.92 мас.% FeO), но невысокая.

Состав оливина, синтезированного в системе Fe-Ni-C совместно с алмазом.

| Образец (вес.% силиката) | 7 (4%) | 7 | 9 (10%) | 9 | 10 (17%) | 10 | 10 |
|--------------------------------|--------|-------|---------|--------|----------|-------|--------|
| SiO ₂ | 41.70 | 40.90 | 40.74 | 41.95 | 41.32 | 41.47 | 41.81 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.09 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| FeO | 5.38 | 4.19 | 4.60 | 4.18 | 7.70 | 5.00 | 4.96 |
| MnO | 0.06 | 0.41 | 0.55 | 0.08 | 0.06 | 0.05 | 0.06 |
| MgO | 51.60 | 51.18 | 51.59 | 52.87 | 49.90 | 51.94 | 52.11 |
| CaO | 0.77 | 0.77 | 0.75 | 0.77 | 0.58 | 0.69 | 0.76 |
| NiO | 0.39 | 0.32 | 0.34 | 0.26 | 0.44 | 0.29 | 0.34 |
| сумма | 99.98 | 97.78 | 98.57 | 100.12 | 100.00 | 99.44 | 100.04 |
| Si | 1.009 | 1.009 | 1.000 | 1.008 | 1.009 | 1.006 | 1.009 |
| Cr | 0.002 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Fe | 0.109 | 0.086 | 0.094 | 0.084 | 0.157 | 0.101 | 0.100 |
| Mn | 0.001 | 0.009 | 0.011 | 0.002 | 0.001 | 0.001 | 0.001 |
| Mg | 1.861 | 1.881 | 1.889 | 1.893 | 1.815 | 1.878 | 1.874 |
| Ca | 0.020 | 0.020 | 0.020 | 0.020 | 0.015 | 0.018 | 0.020 |
| Ni | 0.008 | 0.006 | 0.007 | 0.005 | 0.009 | 0.006 | 0.007 |
| сумма | 3.009 | 3.011 | 3.019 | 3.011 | 3.006 | 3.011 | 3.010 |
| X_{Fe} | 0.06 | 0.04 | 0.05 | 0.04 | 0.08 | 0.05 | 0.05 |
| X_{Mg} | 0.93 | 0.95 | 0.94 | 0.95 | 0.91 | 0.94 | 0.94 |
| X_{Ca} | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.008 | 0.009 | 0.01 |
| lnf_{O2 reg} | -7.56 | -7.67 | -7.63 | -7.68 | -7.42 | -7.59 | -7.61 |
| lnf_{O2 id} | -7.73 | -7.83 | -7.80 | -7.84 | -7.57 | -7.76 | -7.77 |

Примечание: $X_{Fe} = Fe/(Fe+Mg+Ca)$; $X_{Mg} = Mg/(Fe+Mg+Ca)$; $X_{Ca} = Ca/(Fe+Mg+Ca)$;

$lnf_{O2 reg}$ – рассчитано по модели регулярного твердого раствора;

$lnf_{O2 id}$ – рассчитано по модели идеального твердого раствора.

Состав клинопироксена, синтезированного в системе Fe-Ni-C совместно с алмазом.

| Образец (вес.% силиката) | 7 (4%) | 9 (10%) | 9 | 10 (17%) | 10 | 10 | 10 | 10 |
|--------------------------------|--------|---------|-------|----------|-------|-------|-------|-------|
| SiO ₂ | 54.1 | 53.3 | 54.3 | 53.6 | 53.3 | 54.2 | 53.9 | 54.3 |
| TiO ₂ | 1.09 | 1.07 | 1.29 | 1.04 | 1.26 | 0.92 | 1.20 | 1.10 |
| Al ₂ O ₃ | 15.6 | 15.3 | 15.7 | 16.1 | 14.3 | 14.3 | 14.7 | 15.2 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.38 | 0.40 | 0.06 | 0.10 | 0.03 | 0.18 | 0.04 | 0.00 |
| FeO | 6.25 | 6.04 | 5.68 | 5.64 | 6.81 | 7.01 | 6.15 | 6.20 |
| MnO | 0.05 | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.06 | 0.07 | 0.04 | 0.00 |
| MgO | 4.20 | 4.14 | 4.43 | 4.31 | 4.65 | 4.33 | 4.46 | 4.40 |
| CaO | 8.25 | 8.24 | 8.59 | 8.52 | 7.99 | 8.28 | 8.72 | 8.80 |
| Na ₂ O | 9.07 | 8.98 | 9.22 | 9.11 | 8.81 | 9.04 | 8.87 | 9.10 |
| K ₂ O | 0.12 | 0.33 | 0.14 | 0.10 | 0.79 | 0.19 | 0.33 | 0.20 |
| сумма | 99.11 | 97.89 | 99.46 | 98.57 | 98.00 | 98.52 | 98.41 | 99.30 |
| Si | 1.935 | 1.932 | 1.929 | 1.922 | 1.935 | 1.955 | 1.944 | 1.937 |
| Ti | 0.029 | 0.029 | 0.034 | 0.028 | 0.034 | 0.025 | 0.032 | 0.030 |
| Al | 0.658 | 0.654 | 0.659 | 0.680 | 0.614 | 0.609 | 0.626 | 0.638 |
| Cr | 0.011 | 0.011 | 0.002 | 0.003 | 0.001 | 0.005 | 0.001 | 0.000 |
| Fe | 0.188 | 0.184 | 0.170 | 0.170 | 0.208 | 0.213 | 0.186 | 0.186 |
| Mn | 0.002 | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.001 | 0.001 |
| Mg | 0.224 | 0.224 | 0.235 | 0.230 | 0.252 | 0.233 | 0.239 | 0.233 |
| Ca | 0.316 | 0.320 | 0.327 | 0.327 | 0.311 | 0.320 | 0.337 | 0.336 |
| Na | 0.629 | 0.631 | 0.635 | 0.633 | 0.621 | 0.632 | 0.619 | 0.630 |
| K | 0.006 | 0.015 | 0.006 | 0.005 | 0.037 | 0.009 | 0.015 | 0.009 |
| сумма | 3.996 | 4.002 | 3.996 | 3.998 | 4.014 | 4.002 | 4.000 | 4.001 |
| Fe/(Fe+Mg+Ca) | 0.26 | 0.25 | 0.23 | 0.24 | 0.27 | 0.28 | 0.24 | 0.25 |

Состав граната, синтезированного в системе Fe-Ni-C совместно с алмазом.

| Образец (вес.% силиката) | 7 (4%) | 9 (10%) | 9 | 10 (17%) | 10 | 10 |
|--------------------------------|--------|---------|-------|----------|-------|-------|
| SiO ₂ | 38.2 | 38.2 | 38.1 | 37.9 | 37.8 | 38.0 |
| TiO ₂ | 1.76 | 2.86 | 1.60 | 1.63 | 2.27 | 2.48 |
| Al ₂ O ₃ | 20.0 | 19.0 | 20.0 | 19.1 | 19.6 | 19.1 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.13 | 0.09 | 0.32 | 1.10 | 0.37 | 0.03 |
| FeO | 16.78 | 18.49 | 18.30 | 20.82 | 16.51 | 19.05 |
| MnO | 0.40 | 0.38 | 0.31 | 0.37 | 0.33 | 0.35 |
| MgO | 5.11 | 5.20 | 5.30 | 4.71 | 4.95 | 4.95 |
| CaO | 14.00 | 12.62 | 12.80 | 11.24 | 14.36 | 12.69 |
| Na ₂ O | 0.94 | 1.01 | 0.81 | 0.69 | 0.87 | 0.90 |
| K ₂ O | 0.01 | 0.45 | 0.41 | 0.07 | 0.14 | 0.00 |
| сумма | 97.33 | 98.30 | 97.01 | 97.63 | 97.20 | 97.55 |
| Si | 3.004 | 2.992 | 2.994 | 3.012 | 2.983 | 2.999 |
| Ti | 0.104 | 0.169 | 0.096 | 0.097 | 0.135 | 0.147 |
| Al | 1.852 | 1.758 | 1.849 | 1.785 | 1.852 | 1.778 |
| Cr | 0.008 | 0.006 | 0.021 | 0.069 | 0.023 | 0.020 |
| Fe | 1.105 | 1.215 | 1.203 | 1.385 | 1.092 | 1.260 |
| Mn | 0.026 | 0.025 | 0.022 | 0.025 | 0.022 | 0.023 |
| Mg | 0.599 | 0.607 | 0.621 | 0.557 | 0.583 | 0.582 |
| Ca | 1.176 | 1.059 | 1.076 | 0.956 | 1.216 | 1.073 |
| Na | 0.143 | 0.153 | 0.114 | 0.106 | 0.133 | 0.137 |
| K | 0.000 | 0.022 | 0.020 | 0.004 | 0.007 | 0.001 |
| сумма | 8.017 | 8.006 | 8.016 | 7.996 | 8.019 | 8.020 |
| X_{Fe} | 0.38 | 0.42 | 0.42 | 0.48 | 0.38 | 0.43 |
| X_{Mg} | 0.21 | 0.21 | 0.21 | 0.19 | 0.20 | 0.20 |
| X_{Ca} | 0.41 | 0.37 | 0.37 | 0.33 | 0.42 | 0.37 |
| lnf_{O2 reg} | -8.46 | -8.41 | -8.41 | -8.35 | -8.47 | -8.40 |
| lnf_{O2 id} | -8.43 | -8.39 | -8.39 | -8.33 | -8.44 | -8.38 |

Примечание: Пояснения см. Таблицу 3.3

Состав шпинели, синтезированной в системе Fe-Ni-C совместно с алмазом.

| Образец (вес.% силиката) | 7 (4%) | 7 | 9 (10%) | 9 | 9 | 10 (17%) | 10 | 10 | 10 |
|--------------------------------|--------|-------|---------|-------|-------|----------|-------|--------|-------|
| SiO ₂ | 1.11 | 1.35 | 1.04 | 1.24 | 1.03 | 1.17 | 1.21 | 1.32 | 1.29 |
| TiO ₂ | 0.46 | 0.55 | 0.50 | 0.56 | 0.47 | 0.54 | 0.55 | 0.60 | 0.59 |
| Al ₂ O ₃ | 65.97 | 63.73 | 64.24 | 63.31 | 64.67 | 64.70 | 64.78 | 65.12 | 64.20 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.42 | 0.36 | 0.37 | 0.43 | 0.35 | 0.36 | 0.34 | 0.38 | 0.36 |
| FeO | 9.06 | 9.70 | 9.92 | 9.34 | 8.32 | 8.48 | 8.52 | 8.83 | 9.66 |
| MnO | 0.09 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.06 | 0.06 | 0.07 | 0.05 | 0.06 |
| MgO | 22.66 | 23.08 | 22.15 | 23.21 | 22.99 | 23.36 | 22.92 | 22.84 | 22.42 |
| CaO | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| NiO | 1.07 | 1.06 | 1.05 | 1.07 | 1.00 | 0.94 | 0.90 | 0.92 | 0.98 |
| сумма | 100.84 | 99.91 | 99.35 | 99.24 | 98.89 | 99.61 | 99.28 | 100.06 | 99.56 |
| Si | 0.027 | 0.034 | 0.026 | 0.031 | 0.026 | 0.029 | 0.030 | 0.033 | 0.032 |
| Ti | 0.008 | 0.010 | 0.009 | 0.010 | 0.009 | 0.010 | 0.010 | 0.011 | 0.011 |
| Al | 1.914 | 1.868 | 1.898 | 1.866 | 1.906 | 1.893 | 1.902 | 1.904 | 1.891 |
| Cr | 0.008 | 0.007 | 0.007 | 0.009 | 0.007 | 0.007 | 0.007 | 0.007 | 0.007 |
| Fe | 0.187 | 0.202 | 0.208 | 0.195 | 0.174 | 0.176 | 0.178 | 0.183 | 0.202 |
| Mn | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 |
| Mg | 0.831 | 0.856 | 0.828 | 0.865 | 0.857 | 0.864 | 0.852 | 0.844 | 0.835 |
| Ca | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Ni | 0.021 | 0.021 | 0.021 | 0.022 | 0.020 | 0.019 | 0.018 | 0.018 | 0.020 |
| сумма | 2.998 | 3.000 | 2.999 | 3.000 | 3.000 | 2.999 | 2.998 | 3.001 | 2.999 |
| Fe/(Fe+Mg) | 0.18 | 0.19 | 0.20 | 0.18 | 0.17 | 0.17 | 0.17 | 0.18 | 0.19 |
| lnf_{O2} reg | -7.00 | -6.97 | -6.95 | -7.00 | -7.02 | -7.02 | -7.02 | -7.02 | -6.97 |
| lnf_{O2} id | -7.01 | -6.98 | -6.96 | -7.01 | -7.03 | -7.03 | -7.03 | -7.01 | -6.98 |

Примечание: Пояснения см. Таблицу 3.3.

Особенности морфологии алмазов, кристаллизующихся в металлическом расплаве совместно с силикатными минералами

Проведенные эксперименты продемонстрировали кристаллизацию алмаза в металл-углеродной системе совместно с силикатными и оксидными минералами. В большинстве случаев алмазы представлены типичными для металл-углеродных систем кристаллами октаэдрического габитуса с дополнительными гранями куба. Этот факт представляется чрезвычайно важным с точки зрения того, что в металлических расплавах, в которых присутствуют различные силикатные компоненты или силикатный расплав, морфологически могут образовываться типичные для алмаза кристаллы октаэдрического габитуса.

Между тем, наше исследование показало целый ряд специфических макро- и микро-морфологических особенностей, характерных для алмазов, выращенных в присутствии в системе силикатных фаз. Только в экспериментах с небольшими добавками силикатных компонентов в систему, кристаллы алмаза сохраняли плоскогранность и остросеберный облик. На гранях часто отсутствовали поверхностные скульптуры (дендритоподобные, сетчатые) хорошо известные для алмазов, синтезируемых в металл-углеродных системах [Tolansky, 1962; Безруков и др., 1976; Kanda et al., 1980]. По сути, такие формы на гранях алмаза являются скульптурами отпечатывания структур срастания металлических фаз, кристаллизующихся при охлаждении металлического расплава.

Влияние силикатных компонентов на морфологию кристаллов алмаза начинало сказываться при их количестве 5-10 вес.% в среде кристаллизации. На первом этапе наблюдалось появление на октаэдрических гранях алмаза пологих вицинальных бугорков треугольной формы с контурами, параллельными контурам граней кристалла. Поскольку на гранях кристаллов формировались несколько таких бугорков, через определенное время роста грань кристалла алмаза “распадалась” на несколько участков, соответствующих отдельным бугоркам. Таким образом, образование на гранях кристаллов отдельных бугорков мы связываем с возникновением самостоятельных центров новых слоев роста.

Дальнейший рост монокристаллов становился невозможным и на исходном алмазе формировались несколько субиндивидов, которые при дальнейшем развитии образовывали параллельный сросток. Именно такие алмазы мы чаще всего наблюдали в наших экспериментах. Необходимо отметить, что в случаях, когда алмазы (отдельные субиндивиды в параллельных сростках) перерастали зону, обогащенную силикатными фазами, их грани восстанавливали свою плоскогранность. На таких субиндивидах уже не были замечены вицинальные бугорки.

На результаты экспериментов сказывалось в значительной степени то, какой тип сборки мы использовали. При расположении затравочного алмаза в верхней части реакционного объема (см. Глава 2 - Рис. 2.5) кристаллы алмаза со значительным количеством дефектов начинали образовываться уже при самых малых добавках силикатов в шихту: вследствие различий в плотности и незначительной растворимости в металлическом расплаве, силикаты в экспериментах всплывали, экранируя растущие в верхней части камеры кристаллы алмаза. При локальном блокировании на кристаллах образовывались ограненные каверны, причем на свободных от силикатов участках грани алмаз продолжал расти в виде столбчатых субиндивидов, ограненных теми же кристаллографическими формами. Такие результаты мы наблюдали во всех опытах, при этом, содержание силикатов в системе достигало 15 вес.%. Полностью рост алмаза на затравке, вызванный блокировкой силикатными фазами прекращался при содержании силикатов 20 вес.%.

Сравнивая синтезированные в опытах кристаллы с природными алмазами можно отметить следующее. Известно, что октаэдрические грани природных алмазов часто имеют так называемое полицентрическое строение. Считается, что данная скульптура является результатом появления нескольких центров роста на грани кристалла [Бартошинский, Квасница, 1991]. Подобное явление имело место и в наших экспериментах, однако в отличие от типичной вышеуказанной поверхностной скульптуры, сложенной прямопараллельными треугольными выступами, на гранях выращенных нами алмазах в экспериментах присутствовали

отдельные вицинальные бугорки со ступенчатыми боковыми поверхностями. Возможно, что наблюдаемые отличия природных данных и результатов экспериментов связаны с различными механизмами роста или с тем, что прямопараллельные треугольные выступы на октаэдрических гранях природных алмазов образуются в процессе растворения. Такой вариант был воспроизведен экспериментально при травлении алмазов в силикатном расплаве в условиях высокого давления [Чепуров и др., 1985].

Вицинальные ступенчатые бугорки, морфологически подобные тем, что мы наблюдали на алмазах из наших опытов, были диагностированы при изучении октаэдрических граней природных кристаллов алмаза, не испытавших растворения или испытавших крайне незначительное растворение [Sunagava et al., 1984; Van Enckevort, 1992]. Их образование связывают с группами винтовых дислокаций и считают доказательством спирально-слоевого механизма их роста. Вероятно, что захват кристаллом механических примесей вызывает появление ступенчатых бугорков. На гранях $\{111\}$ искусственных алмазов также отмечают подобные аксессуары [Shigley et al., 1987]. Так, было экспериментально продемонстрировано, что наиболее интенсивно, если судить по экспериментальным данным [Kanda, Ohsawa, 1996], ростовые бугорки образуются при росте алмазов из металлических расплавов, в которых присутствует кремний. Мы наблюдали подобное явление при добавке в систему силикатных компонентов.

Вероятнее всего, что под влиянием напряжений, возникающих при захвате примесей, плоские грани алмаза “разделяются” на несколько частей. Эти блоки продолжают расти самостоятельно и в дальнейшем преобразуются в отдельные субиндивиды. Причем субиндивиды характеризуются параллельной ориентировкой. Считается [Пунин, 1981], что именно захват примесей при росте кристалла является одной из причин разделения кристалла, хотя это может быть результатом разориентировки участков грани [Булах, 1989].

Силикатные фазы, кристаллизующиеся совместно с алмазом в металл-углеродном расплаве

В проведенных экспериментах новообразованные силикатные фазы были обнаружены в реакционном объеме, на поверхности кристаллов алмаза, а также в виде включений в самом алмазе. Этот важный экспериментальный факт свидетельствует в первую очередь о том, что процессы кристаллизации алмаза и силикатных минералов в наших экспериментах происходили одновременно, демонстрируя совместный рост алмаза и силикатных минералов.

Процесс образования силикатных фаз в наших экспериментах представляется следующим образом. При Р-Т параметрах опытов исходные компоненты, которые изначально присутствовали в виде равномерно распределенной массы мелкозернистого силикатного вещества в объеме металл-углеродной шихты, превращались в мельчайшие капли силикатного расплава (в случае опытов с добавками базальта), либо оставались отдельными микроскопическими зернами оливина, который не мог плавиться при температурах наших опытов. Из-за большой разницы в плотности между силикатами и металлическим расплавом, силикатные компоненты находились в движении, постепенно всплывая вверх кристаллизационной камеры. При этом происходило неизбежное объединение отдельных микрочастиц исходного силикатного вещества в более крупные образования, в которых происходили химические реакции и формирование новых фаз. В результате описанных выше процессов силикатные минералы формировали мелкокристаллические агрегаты, которые в виде корочек заполняли верхние участки реакционного объема и часто присутствовали на поверхности алмаза. Нередко эти агрегаты захватывались кристаллом при росте и в результате формировались включения в алмазе. Такие включения силикатов можно легко даже визуально отделить от ограненных в виде отрицательных кристаллов алмаза включений металла-катализатора, которые очень типичны для алмазов, выращенных в металл-углеродном расплаве [Shigley et al., 1992, 1993].

Размер новообразованных силикатных минералов в наших экспериментах обычно не превышал первые сотни микрон, что вероятнее всего связано с относительно небольшой длительностью опытов. Так, светло-серые корочки силикатного вещества состояли из мелкокристаллического агрегата граната и пироксена; оливин и шпинель чаще присутствовали в виде отдельных зерен, достигавших размера 0.5 мм. Очевидно, что в ростовой ячейке, в которой технически заложены оптимальные температурные условия и градиенты для эффективного выращивания монокристаллов алмаза, следует в первую очередь ожидать рост непосредственно кристаллов алмаза. Силикатные и оксидные минералы, вероятнее всего, в таких условиях находились в менее выгодных условиях: изначально они были в виде отдельных тонкозернистых фаз равномерно распределенных по объему, а в ряде опытов к тому же представлены лишь в небольшом весовом количестве. Поэтому, добавленные в исходную шихту силикаты сперва должны были пройти путь консолидации и сформироваться в определенный объем вещества, в котором уже мог происходить эффективный обмен компонентами. На этот процесс необходимо время. Тем не менее, транспортировка компонентов, необходимых для кристаллизации силикатных минералов и шпинели успешно происходила в нашей модельной гетерогенной среде, состоящей из металлического расплава и силикатного вещества в течение экспериментов.

При небольшом содержании силикатов в исходной шихте, силикаты присутствовали скорее как механическая примесь, влияющая на изменение морфологии растущего алмаза. При этом сами силикатные фазы не образовывали представительных образцов. При высоком содержании силикатов в системе, новообразованные агрегаты силикатных фаз обычно формировали достаточно крупные агрегаты и часто блокировали рост отдельных участков кристаллов алмаза. Также мы часто наблюдали срастания новообразованных фаз с алмазом: особенно эффектно в наших опытах выглядели алмазы в срастании с октаэдрическими кристаллами шпинели (Рис. 3.10, 3.11). Это еще одно свидетельство одновременных процессов кристаллизации алмаза, силикатных

минералов и шпинели. Становится очевидным, что при высоком содержании силикатных и оксидных фаз в системе, последние образовывали обособленные объемы силикатного вещества, несмешиваемые с металлическим расплавом, в которых и происходила самостоятельная кристаллизация силикатных минералов. Алмаз же продолжал расти там, где был доступен металлический расплав, и где осуществлялась транспортировка углерода.

Таким образом, описанные выше особенности микро- и макроморфологии синтезированных нами алмазов в присутствии в ростовой среде силикатных фаз во многом отражают модельную ситуацию, созданную в условиях эксперимента в очень ограниченном объеме металлического расплава. В природных условиях возникает большое количество разнообразных вариантов. Так, рост алмаза в металл-силикатной системе может происходить в больших объемах металлического расплава и силикатные минералы не могут оказывать заметного влияния на изменение морфологии алмаза. В наших экспериментах рост алмаза происходил на затравку, которая зафиксирована в материале ячейки – иными словами, алмаз в опытах был “жестко привязан” к одной из стенок камеры идвигающиеся в металлическом расплаве силикатные фазы могли легко блокировать его рост. В реальных природных условиях более вероятным представляется ситуация, когда центры кристаллизации алмаза возникают в объеме металлического расплава – это позволит алмазу расти и двигаться в металлическом расплаве вместе с силикатами, которые имеют близкую с ним плотность. Судя по особенностям строения большинства природных алмазов, скорость их роста была значительно медленнее, чем рост алмазов в экспериментах – это в значительной степени должно уменьшить эффект влияния силикатов на блокировку роста граней алмаза.

Транслируя результаты, наблюдаемые в экспериментах на природные объекты, следует обратиться к последним данным по находкам металлических включений в крупных кристаллах природных алмазов (Smith et al., 2016). В основе процесса кристаллизации алмаза, согласно гипотезе, лежит формирование

и эволюция в процессе субдукции металлических “карманов”, которые представляют собой не что иное, как крупные капли металлического расплава. В первом приближении наши модельные ячейки высокого давления также представляют собой небольшие капли металлического расплава, в которых присутствует углерод и осуществляется кристаллизация алмаза. В наших опытах мы искусственно добавляли силикатные компоненты в систему, моделируя несмесимость металлического расплава и силикатного расплава/твердых силикатов, причем делали это таким образом, чтобы эти силикатные добавки были мелкого размера и распределены в объеме металлического расплава. Можно ожидать, что в и природных условиях в процессе формирования металлических “капель” силикатное вещество в определенные моменты времени окажется перемешанным с металлическим расплавом. Так, примером могут быть находки полифазных включений с одновременным присутствием силикатной, карбонатной и сульфидной составляющей [Михно, Корсаков, 2015]. При этом, мелкие частицы силикатных минералов могут вести себя схожим образом, как и в эксперименте: процесс консолидации отдельных силикатных зерен или капель силикатного расплава в более крупные образования будет происходить достаточно быстро, при этом они будут всплывать в металлическом расплаве вверх. В результате, через достаточно короткий период времени, а именно, всего лишь нескольких десятков часов, металлический расплав может “очиститься” от силикатного вещества. Это приведет к тому, что кристаллы алмаза, при соблюдении прочих необходимых для кристаллизации условий, будут беспрепятственно расти в металлическом расплаве.

Представляется наиболее реальным такой вариант, когда для роста монокристаллов алмаза необходимо, чтобы размер металлических капель был достаточно большим. И судя по находкам крупных сублитосферных алмазов весом в несколько сотен и тысяч карат, которые при этом часто представляют собой обломки более крупных кристаллов, размер эволюционирующих “капель” металлического расплава в мантии Земли действительно может достигать гигантских размеров. При этом центры кристаллизации, т.е. своеобразные

затравочные кристаллы алмаза должны возникать в объеме металла, таким образом осуществляется возможность для роста кристалла алмаза во всех направлениях. При этом скорости роста природных алмазов могут быть гораздо меньшими по сравнению с модельными экспериментами. Все это, в конечном итоге, приводит к образованию качественных октаэдрических кристаллов алмаза с малым количеством включений других минералов. Неизбежно возникающие в природных обстановках смены химического состава среды кристаллизации, задержки поступления углерода, либо другие факторы, обязательным образом скажутся на динамике роста кристаллов алмаза в металлическом расплаве, вплоть до прекращения роста и возникновения растворения кристаллов – такие процессы находят отражение в сложной зональности, которую можно наблюдать практически в каждом кристалле природного алмаза.

Обсуждаемые выше процессы кристаллизации представляются в первую очередь применимыми к небольшим, менее 1 карата кристаллам алмаза. Такие мелкие алмазы даже при самых медленных скоростях роста способны кристаллизоваться в течение нескольких сотен часов, что для геологического времени является ничтожным. Формирование особо крупных алмазов отличается в первую очередь необходимостью очень длительного сохранения устойчивых условий кристаллизации. Вероятнее всего, что в природных обстановках это достичь непросто. Поэтому, крупные алмазы имеют большую вероятность испытать определенную степень расщепления ввиду присутствия в системе силикатных компонентов или других примесей. В результате крупный кристалл алмаза будет продолжать расти в виде сложного образования, скорее напоминающего поликристаллический агрегат. Возможно, что именно такие процессы чаще всего и происходят с особо крупными сублитосферными алмазами, внутреннее строение которых нередко скорее напоминает сросток нескольких субиндивидов, чем один монокристалл.

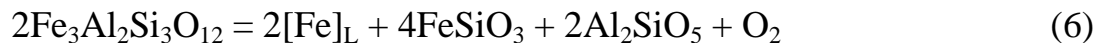
3.2. Железистость силикатных минералов, кристаллизующихся совместно с алмазом в высоковосстановительных условиях

Расчет равновесий силикатных минералов с расплавом Fe-Ni-C

Равновесие оливина (фаялита), пироксена (ферросилита) и шпинели (герцинита) с металл-углеродными расплавами описывается уравнениями [Федоров и др., 2008]:



Для граната (альмандина) возможны несколько реакций:



Железо является компонентом расплава и поэтому показано в квадратных скобках.

В этих равновесиях фугитивность кислорода рассчитывали по уравнению:

$$\lg f_{\text{O}_2} = \frac{\sum_{i=1}^n \nu_i G_i\{P, T\} + \nu_{\text{O}_2} G_{\text{O}_2}\{P_0, T\}}{\nu_{\text{O}_2} RT} \quad (7)$$

где G – мольная свободная энергия при температуре T и давлении P или $P_0 = 1$ бар; ν_i , ν_{O_2} – стехиометрические коэффициенты, положительные для компонентов в правой части уравнений и отрицательные для компонента в левой.

Значения G для твердых фаз (оксидов и силикатов) рассчитывали по данным работы [Saxena et al., 1993], а G_{O_2} – [Saxena, 1989].

Значения $G_{[\text{Fe}]}$ рассчитывали используя выражение:

$$G_{[Fe]} = G_{Fe} + RT \ln(\gamma_{Fe} X_{Fe}),$$

где G_{Fe} – мольная свободная энергия чистого железа, X_{Fe} – мольная доля железа в расплаве, γ_{Fe} – коэффициент активности железа в расплаве. Используя $G_{Fe}\{P_0, T\}$ из справочника [Barin, Knacke, 1973] рассчитывали значения G_{Fe} (т.е. $G_{Fe}\{P, T\}$) без учета сжимаемости и термического расширения. $X_{[Fe]} = 1 - X_{[C]} - X_{[O]} - X_{[Ni]}$, где $X_{[C]}$ и $X_{[O]}$ – растворимость углерода и кислорода в расплаве, соответственно. Растворимость углерода в расплавах Fe-C, Ni-C, Fe-Ni-C в интервале давлений 5-7 ГПа зависит в основном, от температуры и описывается уравнением [Федоров и др., 2005]:

$$X_{[C]} = -0,267 + 2,937 \times 10^{-4} \times t [^{\circ}C].$$

В расплавах переходных металлов растворимость кислорода крайне низка, и поэтому не учитывалась при определении значений $X_{[Fe]}$.

Коэффициент активности железа в расплаве рассчитан по уравнению:

$$RT \ln \gamma_{[Fe]} = (H^{mix} + PV^{mix}) X_{[C]}^2,$$

где H^{mix} – энтальпия смешения, V^{mix} – объем смешения. $H^{mix} = -26730 + 8.8T$ (расплав Fe-C) или $-19142.4 + 7.0T$ (расплав Ni-C). $V^{mix} = -5 \text{ см}^3/\text{моль}$ (Fe-C) или $-4 \text{ см}^3/\text{моль}$ (Ni-C).

Расчет равновесий (Fe, Mg)- и (Fe, Mg, Ca)-твердых растворов с расплавом Fe-Ni-C

Для равновесий (1) – (6) с использованием значений f_{O_2} , рассчитанных по уравнению (7), были рассчитаны фугитивности кислорода для оливина, пироксена, шпинели и граната с расплавом Fe-Ni-C. В равновесиях с участием крайних Fe-содержащих фаз (фаялит, ферросилит, герцинит, алмадин) и в соответствующих равновесиях с участием твердых растворов (оливин, пироксен, шпинель, гранат) фугитивность кислорода связана соотношением:

$$v_i \ln(X_{Fe} \gamma_{Fe-com}) = v_{O_2} \ln(f_{O_2}^{sol} / f_{O_2}) \quad (8)$$

где v_i , v_{O_2} – положительные стехиометрические коэффициенты в левой части уравнений (1) – (6) и у кислорода; $X_{Fe} = Fe^{+2} / \Sigma M^{+2}$ – мольная доля оливина,

пироксена, шпинели или граната; $\gamma_{\text{Fe-com}}$ – коэффициент активности каждого компонента в твердом растворе; $f_{\text{O}_2}^{\text{sol}}$ и f_{O_2} – фугитивность кислорода в равновесиях с участием твердых растворов и Fe-содержащих фаз, соответственно.

Учитывая то, что оливины, пироксены, шпинели и гранаты рассматривают как идеальные или регулярные растворы, а соответственно коэффициенты активности компонентов идеальных растворов равны единице, для нахождения $\gamma_{\text{Fe-com}}$ в регулярных растворах использовали выражение:

$$G_{\text{Fe-com}}^{\text{ex}} = RT \ln \gamma_{\text{Fe-com}} \quad (9)$$

где $G_{\text{Fe-com}}^{\text{ex}}$ – избыточная мольная энергия смешения Fe-компонента твердого раствора. Для расчета $G_{\text{Fe-com}}^{\text{ex}}$ в уравнении (9) мы использовали приведенное в работе [Аранович, 1991] уравнение для с-компонентного раствора:

$$G^{\text{ex}} = G_1^{\text{ex}} + \sum_{i=2}^c \left(\frac{\partial G^{\text{ex}}}{X_i} \right)_{j \neq 1, i} \quad (10)$$

где G^{ex} – избыточная энергия смешения. Далее, уравнение (10) для двойных (Fe, Mg) и тройных (Fe, Mg, Ca) растворов преобразуется, соответственно в:

$$G_{\text{Fe-com}}^{\text{ex}} = G^{\text{ex}} - \left(\frac{\partial G^{\text{ex}}}{X_{\text{Mg}}} \right) X_{\text{Mg}} \quad (11)$$

$$G_{\text{Fe-com}}^{\text{ex}} = G^{\text{ex}} - \left(\frac{\partial G^{\text{ex}}}{X_{\text{Mg}}} \right)_{X_{\text{Ca}}} X_{\text{Mg}} - \left(\frac{\partial G^{\text{ex}}}{X_{\text{Ca}}} \right)_{X_{\text{Mg}}} X_{\text{Ca}} \quad (12)$$

Для расчета значения G^{ex} использовали выражения:

$$G^{\text{ex}} = X_{\text{Fe}} X_{\text{Mg}} W_{\text{Fe,Mg}} \quad (\text{Fe,Mg})\text{-раствор}$$

$$G^{\text{ex}} = X_{\text{Fe}} X_{\text{Mg}} W_{\text{Fe,Mg}} + X_{\text{Fe}} X_{\text{Ca}} W_{\text{Fe,Ca}} + X_{\text{Mg}} X_{\text{Ca}} W_{\text{Mg,Ca}} \quad (\text{Fe,Mg,Ca})\text{-раствор.}$$

Для оливина и граната проводили расчеты для (Fe,Mg)- и (Fe,Mg,Ca)-растворов, а для пироксена и шпинели только для (Fe,Mg)-растворов. Параметр смешения W брали из работы [Менакер, 1993] для оливина, граната и пироксена, а для шпинели из [Chattejee, 1987]. Оливин: $W_{\text{Fe,Mg}} = 6665$; $W_{\text{Fe,Ca}} = 22214$; $W_{\text{Mg,Ca}} = X_{\text{Mg}}(6476 - 17.02T) + X_{\text{Ca}}(35465 - 1.6T)$. Гранат: $W_{\text{Fe,Mg}} = 16108 - 0.00125P$; $W_{\text{Fe,Ca}} = 10170X_{\text{Ca}} - 6180X_{\text{Fe}}$; $W_{\text{Mg,Ca}} = X_{\text{Mg}}(15000 - 39T + 0.261P) + X_{\text{Ca}}(56520 - 2.1T - 0.015$

P). Пироксен: $W_{\text{Fe,Mg}} = 4184$. Шпинель: $W_{\text{Fe,Mg}} = 9124P$ (T [K], P [бар], W [Дж/моль]).

Расчеты железистости новообразованных минеральных фаз

Все новообразованные силикатные минералы из проведенных экспериментов характеризуются стабильными составами, несмотря на то, что они кристаллизовались в опытах с различными количествами добавок силиката в ростовую систему. В первую очередь следует отметить, что новообразованные силикатные минералы и шпинель характеризуются достаточно низкой железистостью, несмотря на то, что в ростовой системе было значительное преобладание железа по сравнению с магнием и кальцием, что хорошо согласуется с полученными нами ранее данными [Фёдоров др., 1999; Fedorov et al., 1997, 2002]. Железистость новообразованных фаз не зависела от относительного количества $\text{Fe}/(\text{Mg}+\text{Ca})$ в системе: при увеличении содержания базальта в исходной шихте от 4 до 17 вес.%, масса силикатов в продуктах экспериментов заметно возрастала, однако их железистость не изменялась (Табл. 3.3-3.6). Также в таблицах приведены рассчитанные значения f_{O_2} для оливина, граната и шпинели, отвечающие равновесиям фаз такого состава с расплавом $\text{Fe}_{36}\text{Ni}_{64}\text{-C}$ и алмазом; необходимо отметить, что равновесие с алмазом означает насыщенность металлического расплава углеродом. Для пироксена таких расчетов не проводили, так как он содержит значительное количество натрия, а для таких составов мы не нашли корректных термодинамических данных.

На Рис. 3.14 приведены рассчитанные кривые равновесия буферных реакций для оливина (фаялита), пироксена (ферросилита), шпинели (герцинита) и граната (альмандин). Проведенные расчеты показывают, что по мере повышения восстановленности среды разложение Fe-минералов с выделением металлического железа происходит в последовательности герцинит-фаялит-ферросилит-альмандин (расчётные данные приведены в статье Федоров и др., 2008).

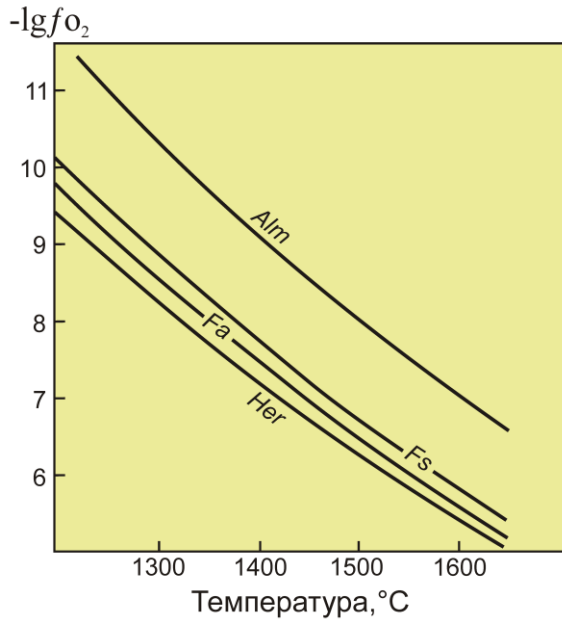
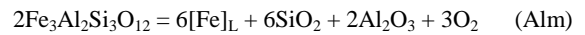
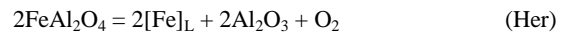
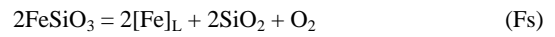
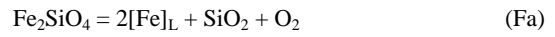


Рис. 3.14. Значения $\lg f_{\text{O}_2}$ буферных реакций при 55 кбар.



На Рис. 3.15 показаны рассчитанные кривые железистости оливина, пироксена, граната и шпинели в равновесии с расплавом $\text{Fe}_{36}\text{Ni}_{64}\text{-C}$ в зависимости от фугитивности кислорода при давлении 5.5 ГПа и 1500 °С. Также на рисунке приведены значения железистости и рассчитанные по химическому составу значения $\lg f_{\text{O}_2}$ для синтезированных в опытах образцов оливина, граната и шпинели.

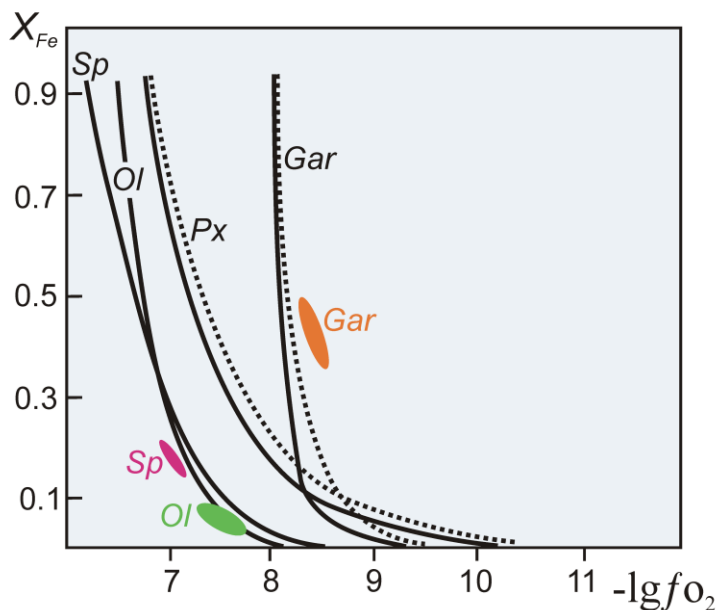


Рис. 3.15. Железистость оливина (*Ol*), шпинели (*Sp*), пироксена (*Px*) и граната (*Gar*) при 55 кбар, 1500 °С в равновесии с расплавом $\text{Fe}_{36}\text{Ni}_{64}\text{-C}$ в зависимости от фугитивности кислорода. Расчеты проводили по моделям регулярных (сплошные) и идеальных (пунктирные) растворов. Выделенные цветом области – значения X_{Fe} для фаз из опытов. Рисунок из работы Федоров и др., 2008.

Можно обратить внимание, что расчеты, проведенные по моделям идеальных и регулярных твердых растворов дали практически одинаковые

результаты; особенно это касается оливина и шпинели. Они демонстрируют, что при понижении фугитивности кислорода резко падает железистость минералов. Рассчитанные кривые хорошо соответствуют проанализированным составам фаз. При этом, рассчитанные значения f_{O_2} для граната существенно отличаются от рассчитанных значений f_{O_2} для оливина и шпинели. Возможно, это связано с тем, что в расчетах не учитывали присутствие Ti в гранате или с неравновесностью химического состава синтезированных фаз. Тем не менее, необходимо учитывать, что все фазы в каждом из опытов кристаллизовались в одних и тех же окислительно-восстановительных условиях.

Железистость силикатных минералов, кристаллизующихся совместно с алмазом в металл-углеродном расплаве

Одним из наиболее важных результатов экспериментов стала демонстрация того, что синтезированные силикатные минералы и шпинель характеризовались достаточно низкой железистостью, при этом все новообразованные фазы кристаллизовались в системе с резким преобладанием железа по сравнению с магнием и кальцием, а их железистость не зависела от общего количества железа в системе.

На Рис. 3.16 показаны составы синтезированных фаз, а также составы наиболее характерных включений перидотитового и эклогитового парагенезисов в природных алмазах [Meyer, 1987; Bulanova, 1995; Harris, Gurney, 1979; Sobolev et al., 1997].

Можно видеть, что синтезированные нами образцы по составу ближе всего к пироксенам и гранатам из включений эклогитового парагенезиса. Характерно, что как в природных, так и в синтезированных образцах, железистость гранатов выше, чем у пироксенов, а наиболее низкая железистость наблюдается у оливинов. Так, атомарное отношение в гранатах перидотитов составляет $Fe/(Fe+Mg) = 0.1-0.2$, а в оливине и ортопироксене $0.05-0.09$ и ниже. У

силикатных минералов эклогитового парагенезиса железистость выше: 0.4-0.7 у граната и 0.2-0.3 у клинопироксена.

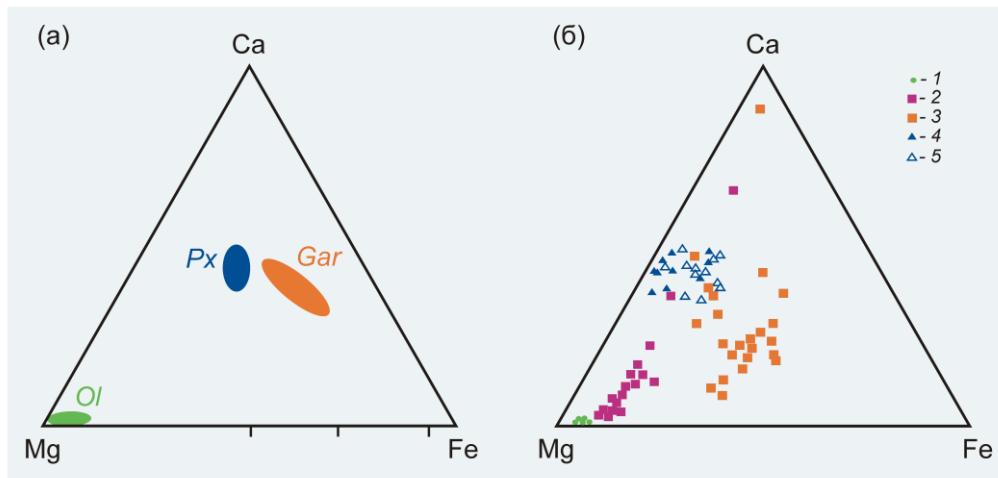


Рис. 3.16. Составы синтезированных в опытах силикатов (а) и включений в природных алмазах (б) (данные взяты из работ Meyer, 1987; Bulanova, 1995; Harris, Gurney, 1979; Sobolev et al., 1997; Daniels, Gurney, 1999). 1, 2, 4 – оливины, гранаты, пироксены в алмазах перидотитового парагенезиса; 3, 5 – гранаты и пироксены в алмазах эклогитового парагенезиса.

Рассматривая железистость силикатных включений в алмазах с позиции кристаллизационной дифференциации, приходится допускать кристаллизацию алмазов ультраосновного парагенезиса только лишь на раннем, более высокотемпературном этапе кристаллизации. Низкую железистость силикатных включений в алмазах перидотитового парагенезиса также едва ли можно объяснить низким содержанием железа в системе, так как в алмазах широко распространены включения сульфидов Fe и Fe-Ni, количество которых может превышать суммарное количество всех остальных включений в алмазах [Harris, Gurney, 1979; Буланова и др., 1990]. Более логично предположить, что алмазы с включениями низкожелезистых силикатных минералов образовывались в высоковосстановительных условиях, при которых железо переходило в металлическую фазу.

Обсуждаемый механизм кристаллизации алмаза может иметь место в участках мантии, где формируются описанные выше “капли – карманы” металлического расплава. Эволюция таких капель металлического расплава

вероятнее всего происходила постепенно, в довольно широком диапазоне глубин, соответствующих разному уровню окислительно-восстановительных условий. Предполагая кристаллизацию природных алмазов в системах с самородным железом, можно оценить фугитивность кислорода по железистости присутствующих в них включений. Так, приведенные выше значения железистости оливина, пироксена и граната из включений в природных алмазов соответствуют величине $-lgf_{O_2} = 8-10$ для 1500 °С, 5.5 ГПа (Рис. 3.15). Более высокая железистость силикатных включений эклогитового парагенезиса, по сравнению с перидотитовыми, свидетельствует, скорее всего, именно о том, что алмазоносные перидотиты кристаллизовались в более восстановительных условиях, чем эклогиты.

Рассматривая модели кристаллизации алмаза и захвата им при росте включений силикатов, оксидов, сульфидов и металлов, следует учитывать возможность изменения и трансформации этих фаз после захвата алмазом. Так, после завершения кристаллизации, алмазы сотни миллионов и даже миллиарды лет находились в мантии Земли. При этом, включения силикатов, оксидов и сульфидов оставались совершенно инертными “узниками” алмаза, что подтверждают и экспериментальные данные [Fedorov et al., 2006; Чепуров и др., 2008а,б]. Включения металлов при мантийных P-T параметрах способны перемещаться в объеме кристалла алмаза путем перекристаллизации алмазного вещества, выходить на поверхность кристалла и покидать кристалл алмаза [Cherupov et al., 2000; Федоров и др., 2005]. Таким образом, процесс “самоочищения” алмаза от включений металлических расплавов может служить одним из объяснений сравнительно редкого числа находок включений самородного железа в природных алмазах. Между тем, именно присутствие металлических включений в алмазе характеризует высоковосстановительные условия кристаллизации, которые в значительной степени влияют на железистость силикатных минералов, образовавшихся совместно с алмазом.

Обсуждаемые выше механизмы кристаллизации алмаза и силикатов логичнее всего рассматривать с привязкой к эволюции Земли. Известно, что

перидотитовые включения в литосферных алмазах являются наиболее древними, их возраст достигает более 3 млрд. лет [Richardson et al., 1984]. Образование низкожелезистых силикатов и оксидов в этот период можно представить следующим образом. Континентальная мантия была очень восстановленной, отвечающей равновесию силикатов и оксидов с Fe-Ni фазой [Кадик, 1999; Kadik et al., 2004]. При этом следует учитывать, что металл-углеродные расплавы могут быть устойчивы и при более окисленных условиях, чем отвечающая им по составу твердая металлическая фаза, и алмазы могут кристаллизоваться совместно с вюститом [Fedorov et al., 2002]. Таким образом, если рассматривать условия кристаллизации алмаза в древней мантии Земли можно предположить, что их образование, также как и кристаллизация сосуществующих силикатных минералов, могли происходить в высоковосстановительных условиях, когда железо концентрировалось в металлических и металл-сульфидных расплавах. На высоковосстановленные условия кристаллизации могут указывать и недавно обнаруженные, очень низкие содержания H_2O в NAM (номинально-безводные минералы) во включениях в природных алмазах [Taylor et al., 2016]. При этом железо лишь в небольших количествах входило в структуру силикатов, а железистость самих силикатов определялась величиной фугитивности кислорода в системе.

В более поздние эпохи, по мере эволюции планеты, высоковосстановительные условия стали преобладать только на более глубоких горизонтах Земли. Предпочтительное вхождение Fe^{+3} в субкальциевый пироксен, мейджорит с возрастанием давления увеличивает количество свободного железа в системе согласно реакции:



В конечном счете, свободное железо концентрируется в металлический расплав, который по мере своей эволюции дополняется другими элементами и приобретает довольно сложный состав, основу которого составляет Fe-Ni-C-S расплав. Таким образом, предполагается, что выделение свободной металлической фазы начинается на глубинах порядка 250 км в ходе реакций преобразования

мантийных минералов [Frost, McCammon, 2008]. На этих глубинах становятся устойчивыми другие минеральные фазы более высокого давления. Высоковосстановительные условия в сверхглубинах мантии будут стимулировать кристаллизацию алмаза в металлических расплавах, которые устойчивы в этих условиях и являются средой для роста кристаллов алмаза. При этом алмаз в качестве механической примеси будет также захватывать силикатные и оксидные минералы, характерные для этих глубин.

Выводы

Было экспериментально продемонстрировано, что в сложной гетерогенной среде, состоящей из металлического расплава и твердого или жидкого силиката, образование и кристаллизация алмаза происходит при давлениях и температурах, типичных для чистых металл-углеродных систем, а кристаллизующиеся алмазы имеют преимущественно октаэдрический габитус. Силикаты, присутствующие в объеме металлического расплава в количестве более 5 вес.% приводят к осложнению микроморфологии кристаллизующихся алмазов, а именно возникают вицинальные бугорки на октаэдрических гранях алмаза, отражающие процесс расщепления грани под воздействием микропримесей. Дальнейший рост монокристалла становится невозможным, и кристалл алмаза развивается в виде сростка многочисленных субиндивидов. Увеличение содержания силикатных и оксидных минералов в среде кристаллизации, либо локальная консолидация силикатных минералов в виде агрегатов способны полностью экранировать рост грани кристалла, что приводит к прекращению роста алмаза на этом участке. Изученный процесс соответствует широкому полю устойчивости алмаза в мантии Земли. Показанное в работе резкое уменьшение железистости силикатных минералов с понижением фугитивности кислорода позволяет сделать предположение о существовании высоковосстановительных условий при совместной кристаллизации алмаза и низкожелезистых минералов в природных обстановках в мантии Земли при участии металл-углеродных расплавов.

3.3. Исследование микроморфологии кривогранных поверхностей природных алмазов из кимберлитов методом атомно-силовой микроскопии

Морфология кристаллов широко используется с целью определения генетических особенностей природных алмазов. Для изучения морфологии алмазов используется, главным образом, оптическая и сканирующая электронная микроскопия. В последнее время с целью исследования поверхности различных материалов все более широкое применение находит атомно-силовая микроскопия (АСМ) [Binnig et al., 1986]. Данный метод позволяет исследовать рельеф поверхности с чрезвычайно высоким разрешением, визуализируя рельеф на наноуровне. Применительно к исследованию поверхности алмаза, используя АСМ, наиболее известна работа [Fedortchouk et al., 2011], в которой проведено определение кристаллографической ориентации боковых стенок треугольных ямок (тригонов) на гранях $\{111\}$ протравленных кристаллов алмаза в сравнении с природными аналогами. Нами метод атомно-силовой микроскопии был также использован для исследования алмаза: было проведено изучение поверхности синтетических алмазов после взаимодействия с наночастицами железа в среде водорода [Чепуров и др., 2012].

На природных кристаллах алмаза из плоских граней имеются только грани октаэдра [Квасница, 1985; Траутман и др., 1997], при этом в кимберлитах наиболее распространены округлые и полуокруглые кристаллы. В течение долгого времени в научной литературе происхождение таких алмазов (рост или растворение) являлось предметом широкой дискуссии. Многие исследователи предполагали образование таких кристаллов в результате растворения плоскогранных алмазов [Ферсман, 1955; Кухаренко, 1955; Орлов, 1984; Robinson, 1978; Sunagawa et al., 1984; Robinson et al., 1989], которые после их дезинтеграции из ксенолитов и попадания в кимберлитовый расплав, подвергались растворению. Предположение об образовании округлых кристаллов алмаза в результате растворения относится, в первую очередь, к морфологическому тренду октаэдр–додекаэдроид с гранным швом (тетрагексаэдроид) [Орлов, 1984]. Формирование

таких кристаллов происходит посредством растворения октаэдрических кристаллов алмаза тангенциально слоями, распространяющимися одновременно от ребер и вершин. В результате на месте ребер и вершин возникают округлые поверхности, а сами слои растворения имеют дитригональную конфигурацию на гранях $\{111\}$, в отличие от тригональных слоев, полностью повторяющих форму граней $\{111\}$ (Рис. 3.17).

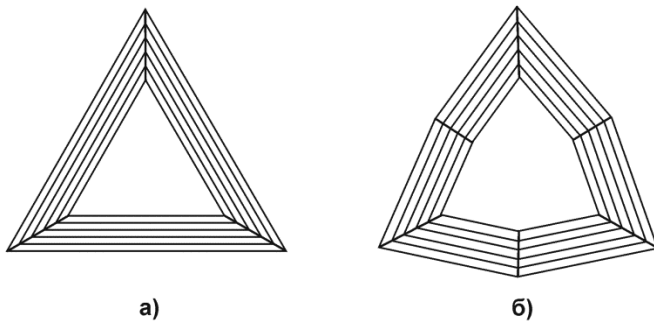


Рис. 3.17. Схематическое изображение тригональных (а) и дитригональных (б) слоев в приреберных участках октаэдрической грани.

Многочисленные экспериментальные работы продемонстрировали возможность растворения октаэдрических кристаллов алмаза посредством дитригональных слоев [Kanda et al., 1977; Чепуров и др., 1985; Arima, 1996; Сонин и др., 2002б, 2004; Kozai, Arima, 2005; Fedortchouk et al., 2007; Khokhryakov, Pal'yanov, 2007; Arima, Kozai, 2008] и были воспроизведены кристаллы, являющиеся аналогами природных полуокруглых и округлых алмазов из кимберлитов. С другой стороны, среди природных алмазов из кимберлитов представлены так называемые ламинарные октаэдры с тригональной штриховкой на гранях (Рис. 3.17а), которые, как считают многие [Robinson, 1978; Sunagawa et al., 1984; Kaminsky et al., 2000] могут быть результатом роста слоями треугольной формы. Тем не менее, многие морфологические особенности также воспроизведены искусственно при травлении алмазов при высоком давлении [Чепуров и др., 1985; Korsakov et al., 2015]. Вопрос заключается в определении их генезиса на природных алмазах, что позволит лучше понять постростовую историю кристаллов алмаза во время выноса их кимберлитовыми магмами к поверхности Земли. В настоящей работе были исследованы кристаллы природного алмаза из кимберлитов с целью идентификации микро- и

наноморфологических особенностей кривогранных поверхностей этих кристаллов, а также сравнительного исследования тригональных и дитригональных слоев методами атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии.

5.3.1. Результаты исследования

Условия проведения исследования

Для проведения исследования были выбраны кристаллы алмаза I разновидности по классификации Ю.Л. Орлова [Орлов, 1984] класса крупности - 1+2 (размер порядка 1.5 мм) из кимберлитовой трубки Удачная-Восточная (Якутия). Выбор исходного материала был обусловлен тем, что именно эта трубка является международно-признанным эталоном уникально неизмененного блока кимберлита с низким содержанием H_2O и высоким содержанием мантийных хлоридов [Kamenetsky et al., 2004]. Выбранные кристаллы алмаза имели октаэдрический габитус, осложненный кривогранными поверхностями с дитригональными (Рис. 3.18) и тригональными слоями на приреберных участках. Алмазы бесцветные, не содержали видимых трещин, включений и имели высокую прозрачность. Были сняты спектры в видимой и ИК-области спектра, что позволило относить выбранные алмазы к типу Ia по набору азотсодержащих дефектов.

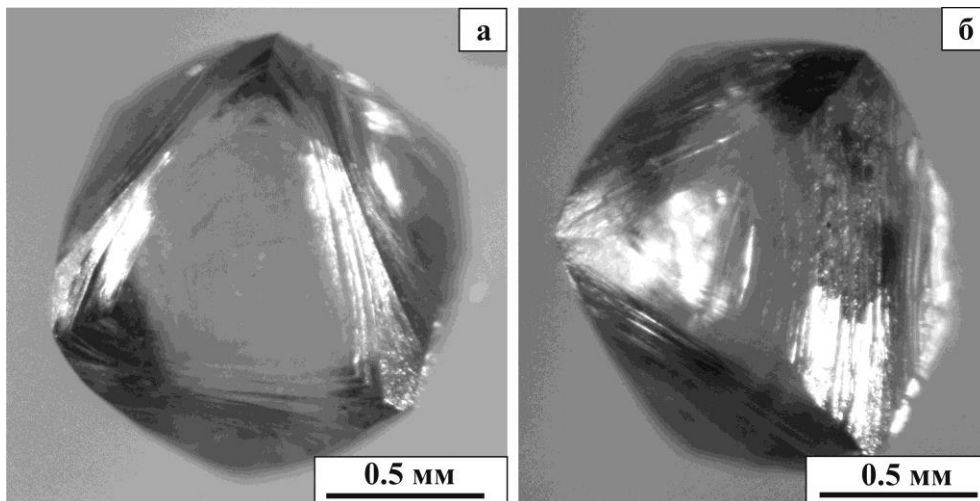


Рис. 3.18. Кристаллы природного алмаза: а) Удв-10-1; б) Удв-10-2.

Интерес к подобным кристаллам природного алмаза обусловлен тем, что они с большой долей вероятности являются продуктом процессов взаимодействия алмаза с кимберлитовой магмой. При проведении изучения алмазов на атомно-силовых микроскопах особое внимание уделяли переходным зонам от плоскогранных участков октаэдрических граней к кривогранным поверхностям, усложненным штриховкой.

Результаты исследования

Проведенное исследование позволило детально визуализировать микроморфологические особенности кристаллов алмаза. В первую очередь, были изучены плоскодонные и пирамидальные тригональные ямки травления (тригоны) в обратной ориентации относительно контуров граней $\{111\}$. Этот тип микроморфологических аксессуаров является очень распространенным на природных алмазах из кимберлитов (Рис. 3.19).

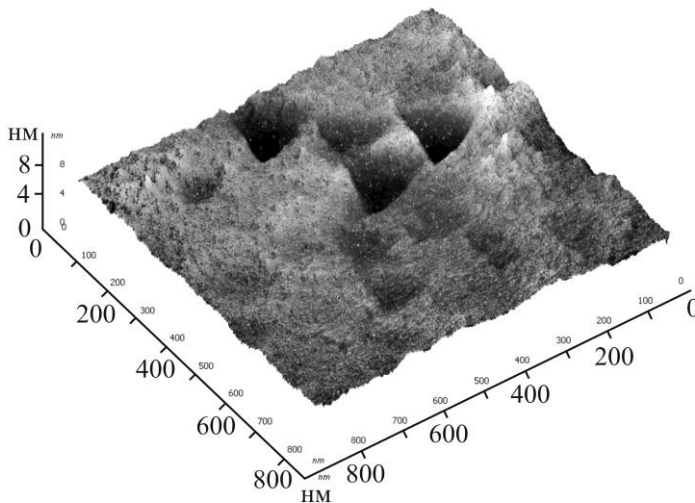


Рис. 3.19. Трехмерное топографическое АСМ-изображение участка площадью $800 \times 800 \text{ нм}^2$ октаэдрической грани кристалла Удв-10-1.

Линейные размеры тригонов находятся в интервале от 40 до 120 нм. Глубина пирамидальных тригонов достигает 20 нм. Примечательно, что собственно «плоскогранные» участки октаэдрической грани таковыми не являются. На рисунке 3.19 видно, что они покрыты многочисленными нанохолмиками и

наноямками. Эти поверхностные объекты имеют размеры всего в несколько нанометров по вертикали и несколько десятков нанометров по латерали.

Исследованные кристаллы первого типа представляли собой плоскогранные октаэдры, осложненные в приреберных участках округлыми поверхностями вследствие развития дитригональных слоев (Рис. 3.20). Сами кривогранные поверхности осложнены тонкой штриховкой, чередующейся с шестоватой скульптурой. Основные мотивы данных скульптур вытянуты субпараллельно исходным ребрам октаэдрического кристалла алмаза.

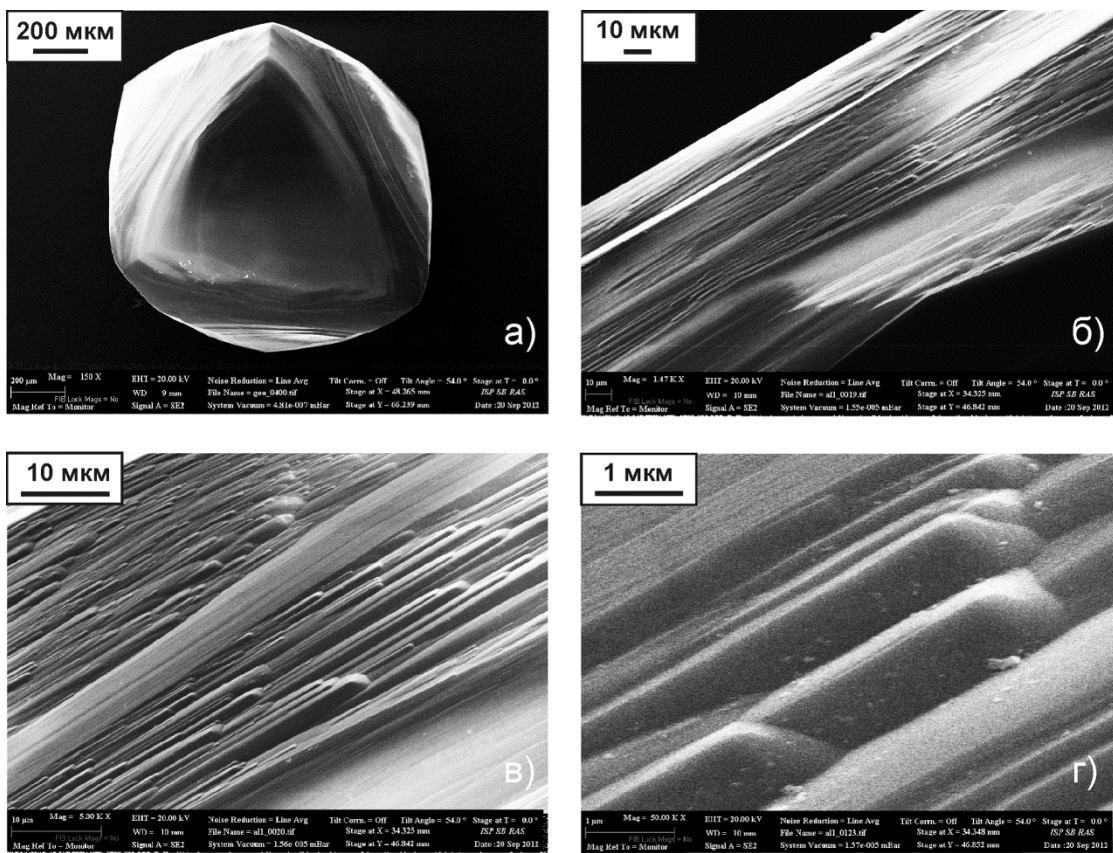


Рис. 3.20. Кристалл природного алмаза Удв-10-1 с дитригональными слоями и присутствующие на его кривогранных поверхностях микроморфологические скульптуры при различном увеличении.

Кристаллы второго типа отличаются строго параллельной штриховкой, полностью повторяющей контуры граней $\{111\}$ (Рис. 3.21). Данный кристалл (Удв-10-3) также как и кристалл Удв-10-1 представляет плоскогранный октаэдр с округлыми поверхностями вблизи ребер. Но в отличие от кристалла Удв-10-1 он не имеет гранного шва на округлых поверхностях. Профиль ступеней, из которых

состоит тригональная штриховка, волнообразный с определенным периодом, который может меняться на разных участках поверхности.

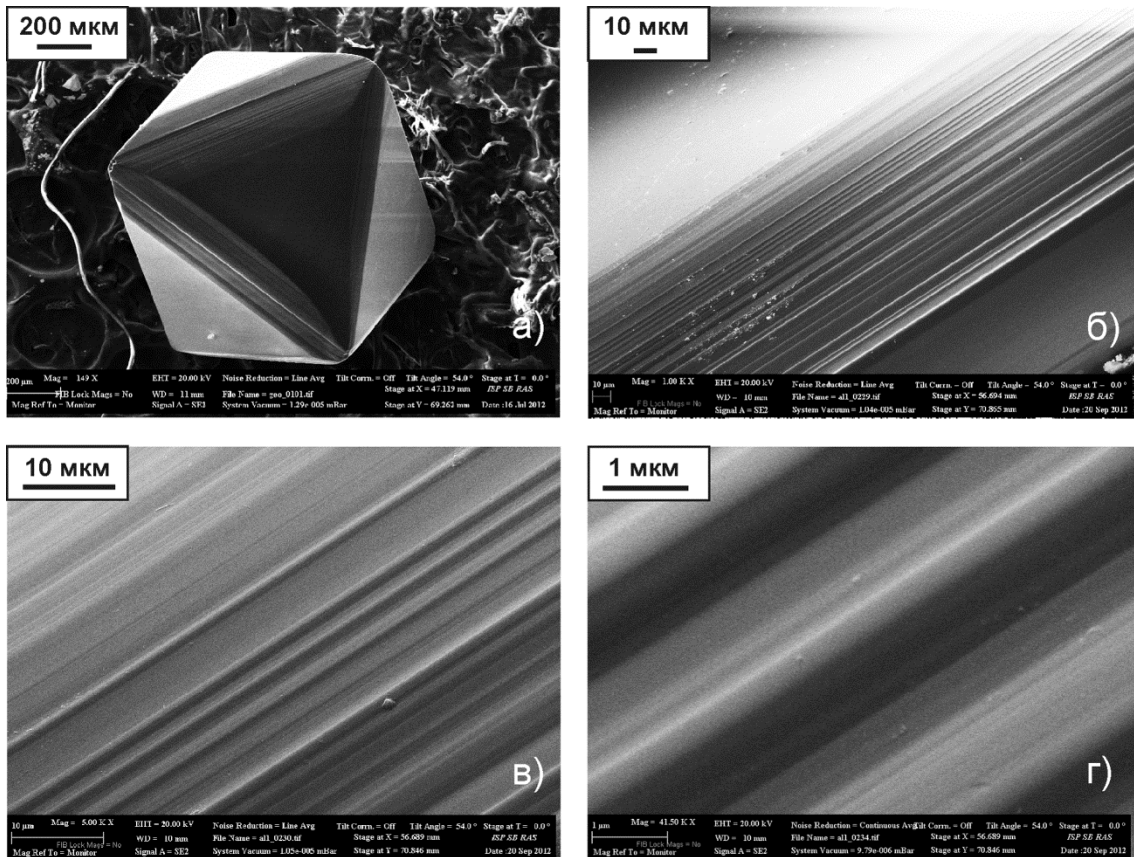


Рис. 3.21. Кристалл природного алмаза Удв-10-3 с тригональными слоями и присутствующие на его кривогранных поверхностях микроморфологические скульптуры при различном увеличении.

Исследованные методом атомно-силовой микроскопии кривогранные поверхности кристаллов алмаза подтверждают сложный рельеф округлых поверхностей кристаллов алмаза. Так, было установлено, что кривогранные поверхности с дитригональными слоями сформированы ступенями, которые имеют округлые торцы. Измеренный профиль таких ступеней демонстрирует волнообразный характер с определенным периодом, который может меняться на разных участках поверхности $\{hkl\}$ от нескольких десятков до первых сотен нанометров (Рис. 3.22). При этом, четко фиксируется шестоватая скульптура (Рис. 3.23). Кроме описанных выше скульптур, на поверхности кристаллов алмаза присутствуют отдельные так называемые каплевидные холмики (Рис. 3.22а).

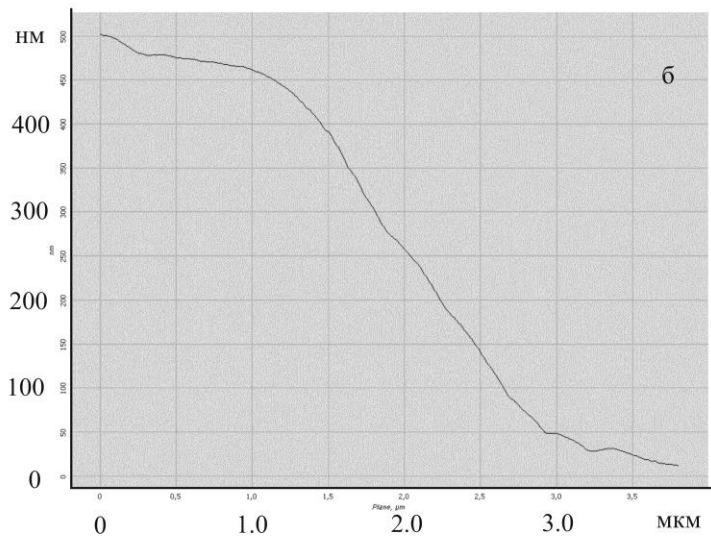
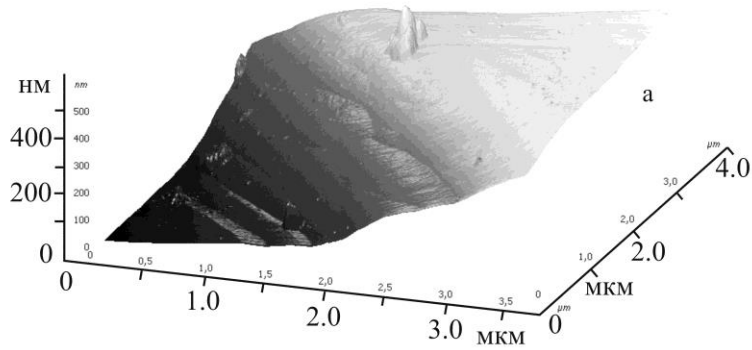


Рис. 3.22. Трехмерное топографическое АСМ-изображение участка площадью 3.5×3.5 мкм² кривогранной поверхности кристалла Удв-10-2 (а) и профиллограмма поперек «слоистости» на кривогранной поверхности (б).

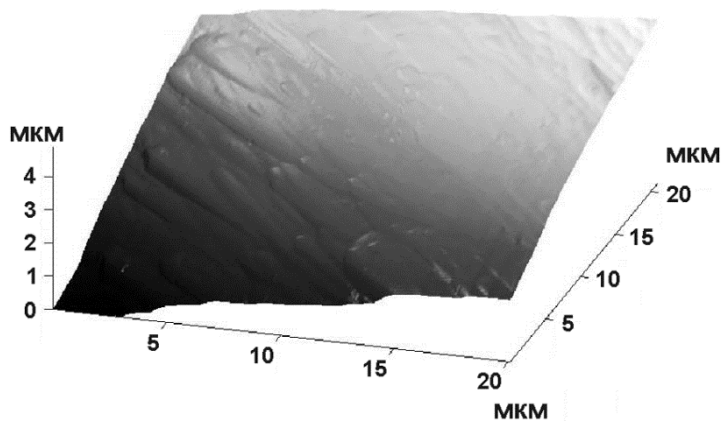


Рис. 3.23. 3D топографическое 20×20 мкм² АСМ-изображение прибрежного участка грани кристалла алмаза Удв-10-1 с шестоватой скульптурой.

Основной скульптурный мотив на поверхности кристалла алмаза выражается в виде слоистости, субпараллельной направлению $\langle 110 \rangle$ (Рис. 3.24).

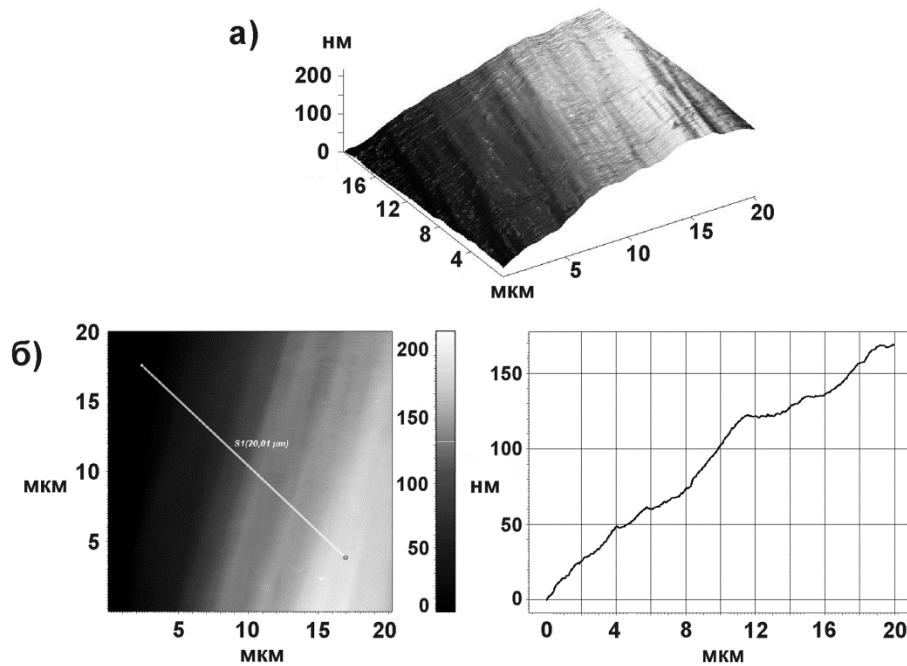


Рис. 3.24. 3D топографическое 20×20 мкм² АСМ-изображение прибережного участка грани кристалла алмаза Удв-10-1 (а); 2D АСМ-изображение прибережного участка грани кристалла алмаза Удв-10-1 (б); профиль рельефа вдоль линии на Рис. (б).

Исследование округлой поверхности кристалла Удв-10-3 с тригональными слоями, как и в предыдущем случае, продемонстрировало присутствие выраженной слоистости, параллельной направлению $\langle 110 \rangle$ (Рис. 3.25).

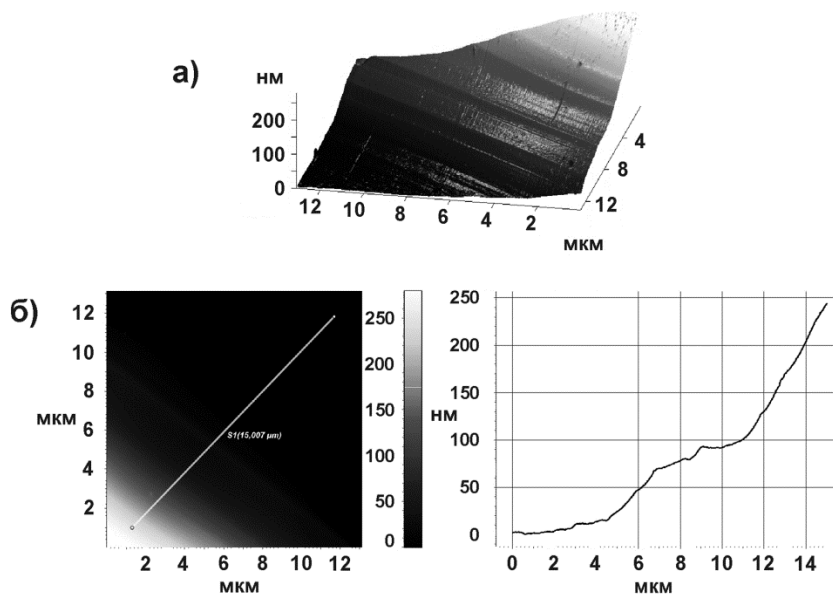


Рис. 3.25. 3D топографическое 13×13 мкм² АСМ-изображение прибережного участка грани кристалла алмаза Удв-10-3 (а); 2D АСМ-изображение прибережного участка грани кристалла алмаза Удв-10-3 (б); профиль рельефа вдоль линии на рис. (б).

Судя по измеренным профилям рельефа поперек слоистости, на округлых поверхностях обоих типов кристаллов алмаза отсутствуют плоские участки даже на микроуровне. Грани $\{111\}$ при большом увеличении также не являются плоскогранными и на них присутствуют многочисленные ямки с треугольными контурами, о чем говорилось выше.

5.3.2 Обсуждение результатов исследования

В настоящее время считается, что морфологическое преобразование плоскогранных октаэдров в тетрагексаэдрод обусловлено процессами растворения в кимберлите [Kaminsky et al., 2000; Win et al., 2001; Gurney et al., 2004; Vanas et al., 2007] посредством дитригональных слоев. Однако по результатам проведенного исследования обнаружено, что округлые поверхности, сформированные дитригональными и тригональными слоями, имеют много общих морфологических свойств. Так, скульптуры, развитые на этих поверхностях, характеризуются ярко выраженным удлинением параллельно направлению $\langle 110 \rangle$. При этом, профили рельефа поперек удлинения скульптур имеют выраженный волнообразный тип, а на поверхностях отсутствуют какие-либо плоские участки. Поэтому, отсутствие плоских участков на округлых поверхностях алмазов может быть объяснено тем, что они образовались в процессе растворения. В пользу этого предположения свидетельствует также присутствие отрицательных тригонов на октаэдрических кристаллах алмаза как с дитригональными [Сонин и др., 2012], так и тригональными слоями (Рис. 3.26).

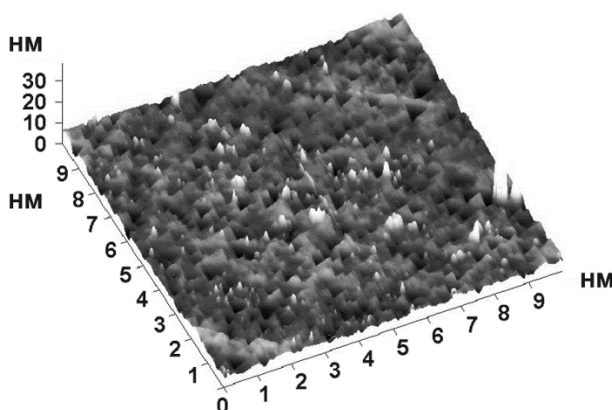


Рис. 3.26. 3D топографическое 10×10 $\mu\text{м}^2$ АСМ-изображение участка грани $\{111\}$ кристалла алмаза Удв-10-3 с тригональными слоями на прибрежных к грани октаэдра участках. Видны многочисленные треугольные ямки травления.

Вероятнее всего, что округлые поверхности как с дитригональными, так и с тригональными слоями, образовались в процессе частичного растворения октаэдрических кристаллов алмаза и, соответственно, тригональные слои на алмазах из кимберлитов могут быть результатом частичного растворения исходно плоскогранных октаэдрических кристаллов в кимберлитовой, или лампроитовой магме. Ранее было экспериментально показано, что появление тригональных или дитригональных слоев травления на гранях $\{111\}$ зависит от соотношения H_2O/CO_2 в системе силикатный расплав – флюид [Сонин и др., 1997; 2001]. В обоих случаях растворение граней происходит тангенциально-последовательно, но формы растворения разные: додекаэдроид без гранного шва (тригон-триоктаэдроид) и додекаэдроид с гранным швом (тетрагексаэдроид) (Рис. 3.27). Следовательно, по внешней морфологии алмазов можно оценивать параметры процессов растворения, а также степень насыщенности водной компонентой системы, в которой алмазы находились при подъеме к поверхности.

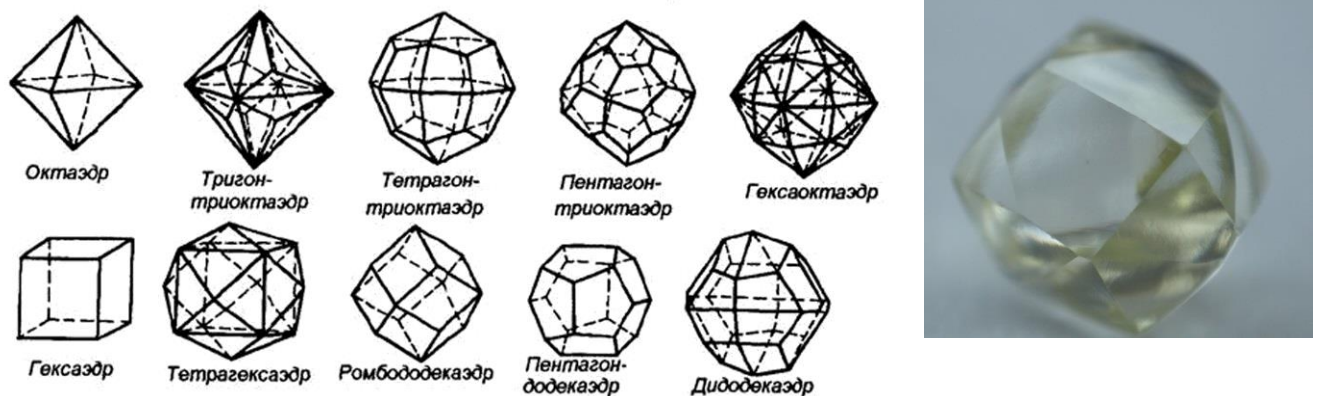


Рис. 3.27. Простые формы кубической сингонии. Наиболее распространенной конечной формой при растворении природных алмазов является тетрагексаэдроид [Khokhryakov, Pal'yanov, 2007, 2010]. Типичный тетрагексаэдроид алмаза показан на фото справа.

Происхождение нетрадиционных [Граханов, 2006] или экзотических [Афанасьев и др., 2009, 2011б] групп алмазов, широко распространенных в россыпях северо-востока Сибирской платформы, обсуждается в литературе. Их коренные источники неизвестны, а речь идет в первую очередь о так называемых алмазах «уральского типа» и алмазах V(VII) разновидности по классификации

Ю.Л. Орлова. Кристаллографически они представляют собой тетрагексаэдрониды, поскольку на округлых поверхностях присутствует гранный шов или псевдорребро по короткой диагонали ромбододекаэдрических псевдограней. При этом, округлые индивиды с гранным швом также являются основным типом кристаллов алмаза в кимберлитах [Бартошинский, Квасница, 1991; Сонин и др., 2002a]. Таким образом, можно предположить, что алмазы «уральского типа» при подъеме к поверхности Земли испытывали наиболее интенсивное растворение в субстрате, обогащенном водной компонентой. Следует отметить, что самой обогащенной H_2O считается лампроитовая магма, и именно в лампроитовых трубках наблюдается самое высокое содержание округлых алмазов. В качестве примера можно привести лампроитовые месторождения Австралии, где в трубках Аргайл и Эллендейл [Джейкс и др., 1989] добывают до 70% таких кристаллов. Следует отметить, что возможность связи алмазов «уральского типа» именно с лампроитами уже высказывалась [Афанасьев и др., 2011a]. Образование округлых алмазов представляется наиболее реальным сценарием, при котором на определенном этапе в кимберлитовой магме H_2O будет заметно превалировать над CO_2 , в противном случае, при относительном равенстве данных компонентов при растворении октаэдрических алмазов образуются индивиды типа октаэдроида [Сонин и др., 2004]. Кроме того, было экспериментально показано, что октаэдрические алмазы при высоком давлении растворяются посредством дитригональных слоев и в водонасыщенных карбонатных расплавах [Khokhryakov, Pal'yanov, 2010].

Присутствие в кимберлитовых трубках октаэдрических алмазов с тригональными слоями, вероятнее всего связано с мантийными ксенолитами, в которых подавляющее количество кристаллов алмаза составляют октаэдры и очень редко индивиды переходной формы с параллельной тригональной штриховкой и отрицательными тригонами. Алмазы с дитригональными слоями в мантийных ксенолитах крайне редки [Бартошинский и др., 1973; Похиленко и др., 1976; Степанов и др., 2007]. Таким образом, при дезинтеграции ксенолитов и попадании алмазов в обогащенный летучими компонентами кимберлитовый или

лампроитовый расплав, происходит смена морфогенеза алмазов вследствие их интенсивного растворения.

Выводы

Кривогранные поверхности на исследованных кристаллах алмаза вероятнее всего появились при естественном растворении в кимберлитовой магме под воздействием водосодержащих флюидов. Изученные алмазы были растворены в незначительной степени, и растворение проявилось, главным образом, в округлении вершин и ребер с сохранением центральных участков граней октаэдра. Тем не менее, на гранях $\{111\}$ также наблюдается эффект растворения в виде групп пирамидальных тригонов. Тем не менее, для понимания генезиса кристаллов алмаза структурные морфологические данные, полученные в настоящем исследовании, требуют в дальнейшем детального анализа и сравнения с АСМ-морфологией природных ламинарных октаэдров с тригональными слоями и синтетических алмазов с несомненно ростовой морфологией, выращенных при высоких Р-Т параметрах.

3.4. Устойчивость сульфидных включений в алмазе в постростовых условиях

Большинство алмазов после образования длительное время находились в мантии Земли в условиях высоких температур [Richardson et al., 1984; Haggerty, 1986; Shirey et al., 2003]. В течение этого периода происходила трансформация примесных центров в структуре алмаза, о чем свидетельствуют многочисленные исследования. Изменение минеральных включений под действием высоких температур в алмазах изучено гораздо меньше, что в большей степени связано с фактом присутствия в алмазах силикатных минералов. Силикаты являются инертными по отношению к алмазу фазами и не испытывают каких-либо фазовых превращений при условиях верхней мантии, что позволяет предполагать неизменность силикатных включений в алмазах в посткристаллизационный период их генезиса [Федоров и др., 2006]. Тем не менее, присутствие в алмазах включений сульфидов и самородного железа [Соболев, 1974; Meyer, 1987; Буланова и др., 1990, 1991; Гаранин и др., 1991; Горшков и др., 1997; Daniels, Gurney, 1998; Shirey et al., 2016 и др.] предполагает возможность их изменения в постростовых условиях. Поэтому, такие трансформации необходимо учитывать при реконструкции условий генезиса природных алмазов.

Ранее нами было экспериментально установлено, что при воздействии высоких P-T параметров металлические включения в алмазах изменяют свою форму, переограняются и перемещаются в объеме кристалла алмаза [Cherugov et al., 2000; Федоров и др., 2005]. Движение включений происходит в направлении температурного градиента путём перекристаллизации алмазного вещества, что может приводить к очищению алмазов от металлических включений. Еще одним типом включений в алмазах, имеющим большое генетическое значение, являются сульфидные включения. При этом важно отметить, что сульфидные выделения могут находиться в алмазах не только в виде отдельных включений, но и совместно с карбонатно-силикатным материалом в так называемых флюидных включениях [Klein-BenDavid et al., 2003]. В данной работе проведено

экспериментальное изучение влияния отжига при высоком давлении и температуре (НРНТ) на сульфидные включения в природных алмазах.

5.4.1. Результаты экспериментов

Условия и результаты проведения опытов

Для экспериментов по высокобарическому отжигу использовали природные кристаллы алмаза из кимберлитовых трубок Якутии, содержащие включения сульфидов (табл. 3.7), которые надежно фиксируются визуально под оптическим микроскопом по наличию вокруг включений характерных «розеток» трещинок, заполненных темным материалом [Соболев и др., 2001].

Таблица 3.7

Кристаллы природного алмаза с включениями сульфидов до экспериментов

| Образец | Масса мг | Описания кристаллов |
|---------|-------------|--|
| Интер | 4.14 | Бесцветный прозрачный октаэдр. На месте ребер округлые поверхности с гранным швом. На гранях присутствуют тригоны. В центре кристалла имеется крупная (0.5 мм по удлинению) «розетка» пластинчатых черных включений. |
| Kms-138 | 11.98 | Бесцветный прозрачный октаэдр с рельефными гранями, осложненными дитригональными слоями и тригонами. Внутри кристалла три пластинчатых включения черного цвета типа «розеток». |
| Kms-260 | 8.88 | Несовершенный уплощенный по тройной оси симметрии бесцветный прозрачный октаэдр с тригональными слоями и тригонами. Внутри кристалла три включения. Два включения – «черные розетки», в центре которых, в свою очередь, различимые включения серого цвета с металлическим блеском. Третье включение имеет металлический блеск и серый цвет, без «розетки». |
| Im-29 | 3.20 | Бесцветный, прозрачный октаэдр с плоскими гранями, осложненными тригональной штриховкой и тригонами. В кристалле имеется крупная черная «розетка», в центре которой просматривается серое включение с металлическим блеском. Серое включение округлое, но частично огранено октаэдрическими плоскостями. |
| Kms-94 | 2.94 | Бесцветный прозрачный выколоч по спайности из грубо скульптурированного октаэдра с толстыми тригональными пластинами. Внутри кристалла две «розетки» темно-серого цвета размером примерно 16 и 28 мкм. |

Эксперименты по НРНТ отжигу кристаллов алмаза проводили на аппарате «БАРС» при давлении 5 ГПа и температурах 1000-1600 °С. Условия опытов и результаты оптического изучения включений приведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8

Условия и результаты экспериментов по НРНТ отжигу алмазов с включениями сульфидов

| Образец | T, °С | t, час | Описание под микроскопом изменений кристалла в опыте |
|---------|-------|--------|--|
| Интер | 1350 | 1 | На месте «розетки» появились несколько октаэдрических включений серого цвета с металлическим блеском, вокруг которых присутствует система трещин, не выходящих на грани кристалла. Черное вещество, заполнявшее трещины в процессе опыта частично исчезло и трещины обесцветились. |
| Kms-138 | 1000 | 3 | Включения не изменились. |
| Kms-260 | 1000 | 3 | Включения не изменились. |
| Kms-138 | 1450 | 1 | Произошло незначительное осветление включений. |
| Kms-260 | 1450 | 1 | Произошло осветление «розеток» вокруг двух серых включений с металлическим блеском. Включение без исходной «розетки» потемнело и вокруг него образовалась система мелких трещин. |
| Im-29 | 1450 | 1 | Произошло осветление «розетки» вокруг серого включения с металлическим блеском, которая стала более прозрачной, но неравномерной по цвету. Хорошо просматривается октаэдрическая огранка включения. |
| Im-29 | 1450 | 1 | На поверхности алмаза образовался графит, после удаления которого обнаружена матированная поверхность, что ухудшило просмотр объема кристалла. Заметных дополнительных изменений включений после повторной НРНТ обработки не произошло. |
| Интер | 1450 | 1 | На поверхности кристалла образовалось небольшое количество графита, после удаления которого поверхность кристалла стала несколько матирована. Заметных дополнительных изменений включений после повторной НРНТ обработки не произошло. |
| Kms-94 | 1600 | 1 | Кристалл полностью покрылся «корочкой» графита, после растворения которого он оказался сильно матирован и значительно потерял прозрачность. Размер «розеток» увеличился. |
| Im-29 | 1600 | 1 | Кристалл полностью покрылся «корочкой» графита, после растворения которого он оказался сильно матирован и значительно потерял прозрачность. Исчезла осветленная область вокруг включения с металлическим блеском, которая появилась после предыдущих опытов (1350-1450 °С, 50 кбар). |
| Интер | 1600 | 1 | Кристалл полностью покрылся «корочкой» графита, после растворения которого он оказался сильно матирован и значительно потерял прозрачность. Заметных дополнительных изменений включений после повторных опытов по НРНТ обработке не произошло. |

Методика работы описана в Главе 2 диссертации, здесь необходимо отметить, что кристаллы алмаза подвергали однократному или многократному последовательному НРНТ воздействию с изучением кристаллов под оптическим микроскопом после каждого опыта.

При температуре 1000 °С и давлении 5 ГПа изменений включений не наблюдалось. При более высоких температурах (1350-1450 °С) микротрещинки в «розетках» осветлялись, а огранка расположенных в центре «розеток» включений с металлическим блеском становилась иногда более отчетливой. При повторном НРНТ отжиге этих кристаллов при температуре 1450 °С заметных дополнительных изменений во включениях не происходило (Рис. 3.28).

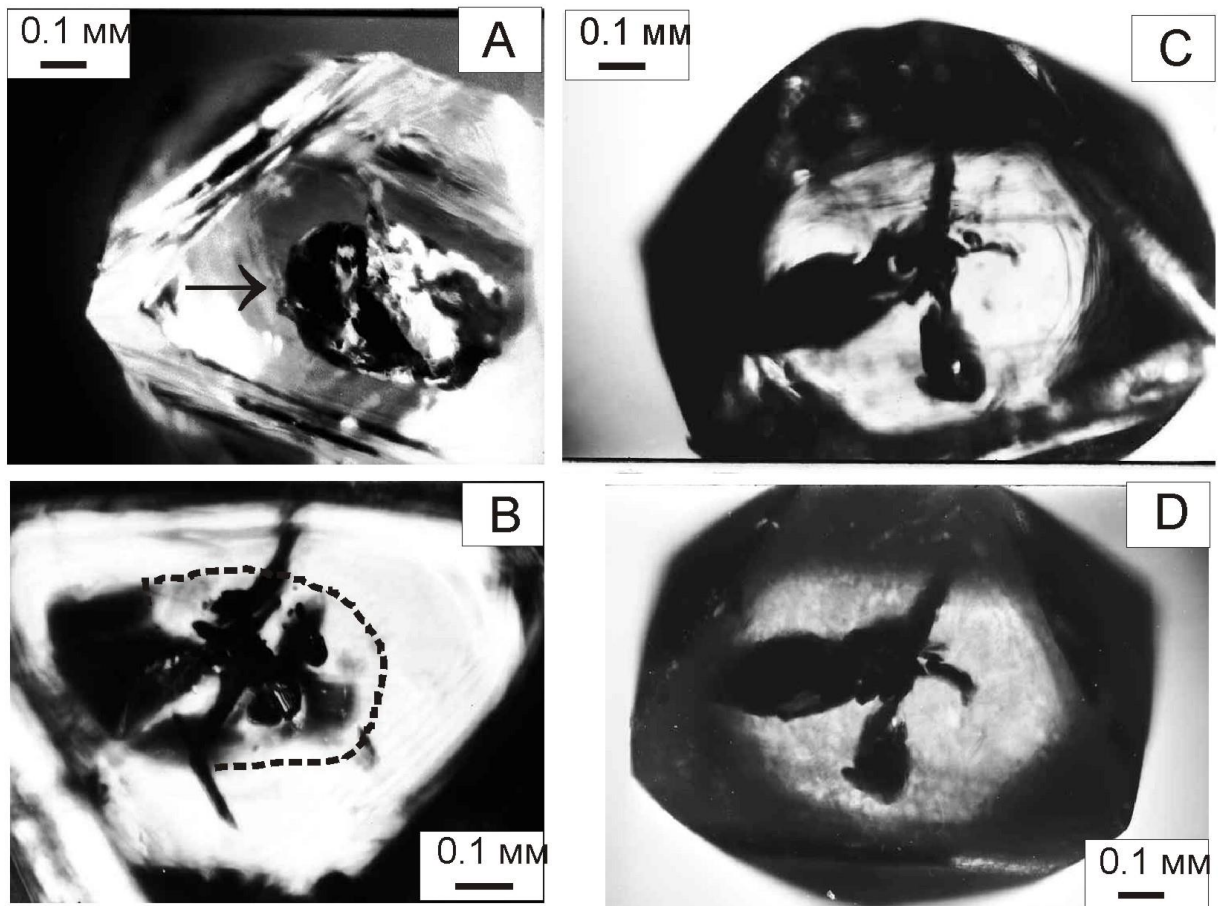


Рис. 3.28. Включение сульфида в кристалле Интер: А - до опытов (включение показано стрелкой); В, С, D - после НРНТ отжига при 5 ГПа: В – 1300 °С, 1 час; С – 1300 °С, 1 час + 1450 °С, 1 час; D – 1300 °С, 1 час + 1450 °С, 1 час + 1600 °С, 1 час.

После опытов при температуре 1600 °С кристаллы алмаза покрывались корочкой графита. После удаления графита, видно, что грани кристаллов матированы, что затрудняло микроскопическое изучение находящихся в них включений. Было обнаружено, что в кристалле Im-29 исчезла осветленная область вокруг центрального включения, которая появлялась после НРНТ отжига при 1450 °С. В кристалле Kms-94 «розетки» увеличились, а в кристалле Интер не произошло существенного дополнительного изменения включения после повторной НРНТ обработке при более высокой температуре (Рис. 3.29 и 3.30).

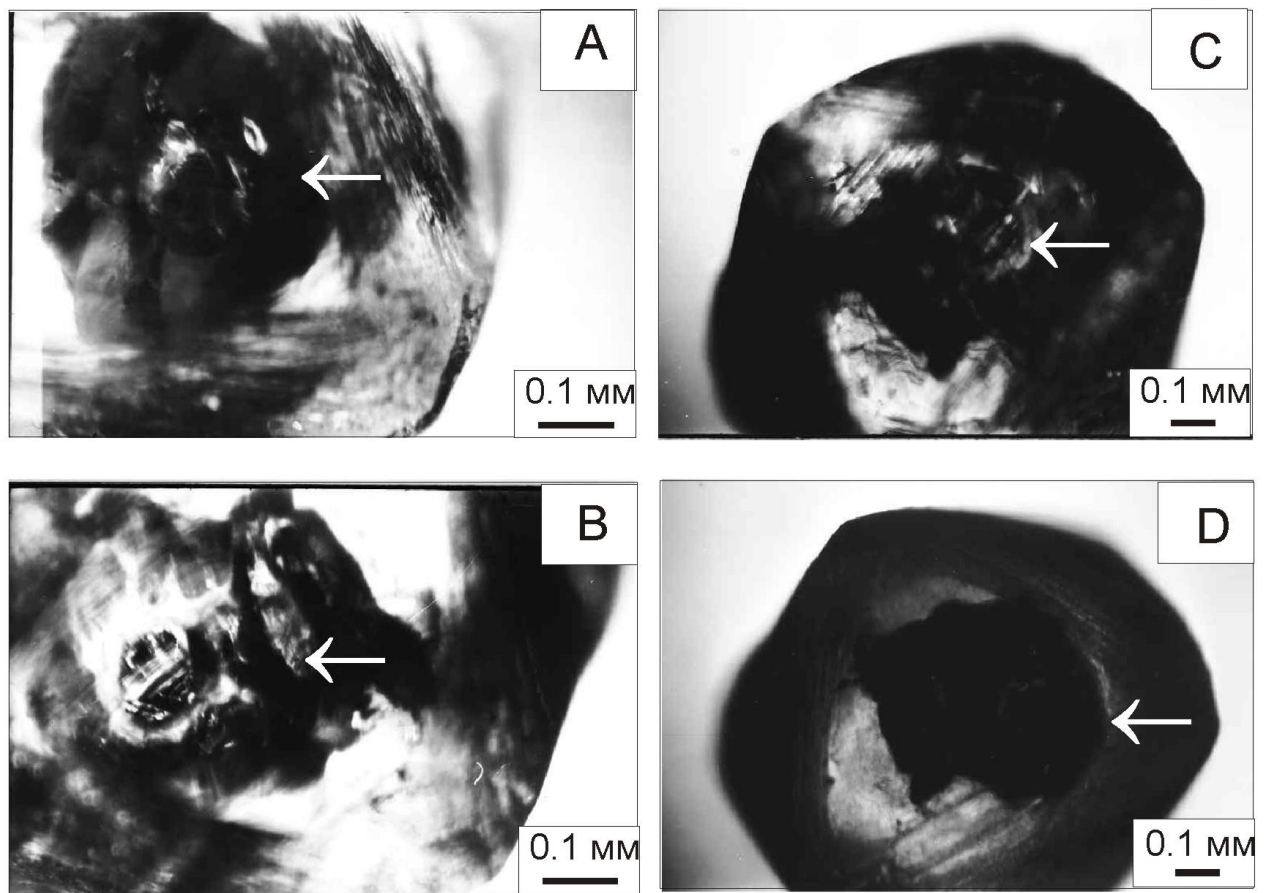


Рис. 3.29. Включение сульфида (показано стрелкой) в кристалле Im-29. А - до опытов; В, С, D - после НРНТ отжига: В – 1450 °С, 1 час; С – 1450 °С, 1 час + 1450 °С, 1 час; D – 1450 °С, 1 час + 1450 °С, 1 час + 1600 °С, 1 час.

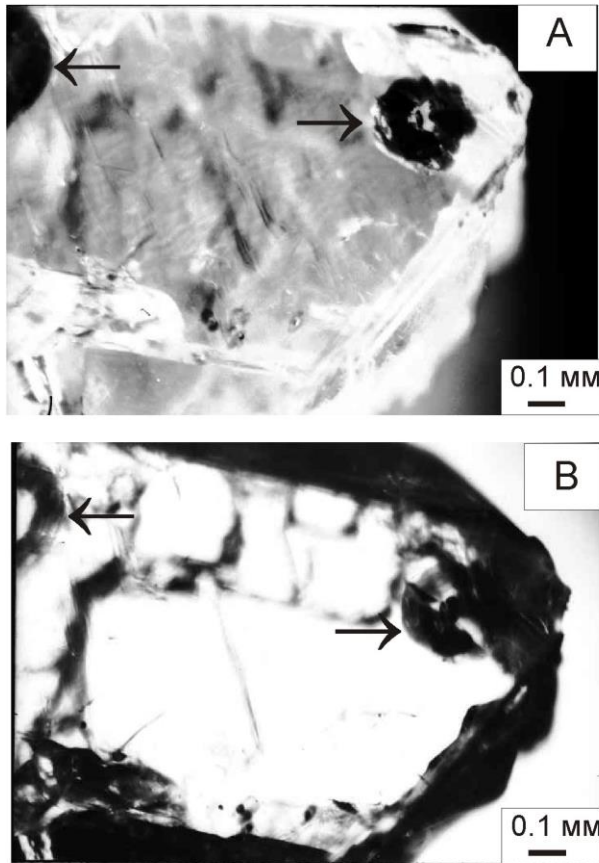


Рис. 3.30. Включения сульфида (показаны стрелками) в кристалле Kms-260. А - до опытов; В - после НРНТ отжига 1000 °С, 3 часа + 1450 °С, 1 час.

Был изучен химический состав сульфидных включений в алмазах после экспериментов. Данные свидетельствуют (табл. 3.9), что присутствие NiO (около 22 мас.%) в составе сульфида-включения в кристалле Im-29 свидетельствует о наличие пентландитового компонента, что позволяет отнести этот образец к ультраосновному типу. В алмазах Kms-138 и Kms-260 сульфиды представлены только пирротинном, что относит их к эклогитовому типу.

Таблица 3.9

Химический состав сульфидных включений в алмазах после опытов

| Образец | Содержание (вес. %) | | | | | | |
|---------|---------------------|------|------|------|------|-------|---|
| | Ni | Co | Cu | Fe | S | Сумма | |
| Im-29 | 22.1 | 0.48 | 0.82 | 37.6 | 35.4 | 96.4 | $\text{Fe}_{0.61}\text{Ni}_{0.34}\text{Cu}_{0.01}\text{Co}_{0.01}\text{S}$ |
| Kms-138 | 2.64 | 0.26 | 1.54 | 55.4 | 37.7 | 97.54 | $\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.04}\text{Cu}_{0.02}\text{Co}_{0.004}\text{S}$ |
| Kms-260 | 1.02 | 0.25 | 1.75 | 56.3 | 39.7 | 99.02 | $\text{Fe}_{0.82}\text{Ni}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Co}_{0.003}\text{S}$ |

5.4.2 Обсуждение результатов экспериментов

Изученные включения являются одними из наиболее распространенных в природных алмазах включений Fe-Ni сульфидов. Такие включения типично окружены «розеткой» дисковидных трещин, заполненных мелкозернистым сульфидом [Буланова и др., 1990; Aulbach et al., 2009]. Нагревание кристаллов алмаза под давлением до 1000 °C не приводило к видимым изменениям таких включений. НРНТ отжиг при более высоких температурах (1350-1450 °C) приводил к осветлению «розеток» трещин. Было установлено, что темный материал, заполняющий трещины вокруг включений сульфидов в алмазах имеет такой же состав, что и сами включения [Harris, 1972; Ефимова и др., 1983]. Вероятнее всего, что эффект осветления «розеток» обусловлен плавлением и консолидацией рассеянного сульфида, что в итоге приводило к очистке трещин и, соответственно, к их осветлению. Важно отметить, что охлаждение под давлением кристаллов в конце опытов не приводило к повторному заполнению трещин сульфидом, хотя в одном случае у включения, вокруг которого первоначально не было темной «розетки», она была обнаружена после опыта.

При нормальном давлении моносульфид $Fe_{0.96}S$ плавится в интервале 1180-1184 °C, а $Ni_{0.96}S$ – в интервале 960-990 °C [Синякова и др., 1998]. Плавление твердых растворов в данной системе происходит соответственно при промежуточных значениях температуры. Существуют близкие оценки значений температуры плавления сульфидов при высоком давлении. Для 5 ГПа температура плавления пирротина была оценена в 1500 °C [Sharp, 1969], при 7 ГПа 1530 °C [Литвин и др., 2005], в работе [Palyanov et al., 2006] авторы отмечают существование расплава пирротина при 6.3 ГПа и 1500 °C.

По системе Fe-Ni-C при высоком давлении в работе [Чепуров, 1988] указывается, что при 5.5 кбар и 1350 °C состав сульфида, соответствующий пентландиту находился в расплавленном состоянии. Осуществление синтеза алмаза и, следовательно, достижение плавления сульфидов описано в работе

Ю. Литвина с соавторами [Литвин и др., 2002]. Если диаграмма FeS-NiS при высоком давлении сохраняет свой тип аналогичным нормальному давлению [Синякова и др., 1998], следовательно, температура плавления пентландита должна быть ниже температуры плавления пирротина по крайней мере на 150 °С, то есть составлять около 1250 °С. Таким образом, при параметрах наших экспериментов, сульфиды во включениях в алмазах находились в расплавленном состоянии, что и явилось причиной осветления «розеток» трещин вокруг включений. Однако изменения формы или расположения самих включений в алмазе зафиксировано не было, вероятнее всего в связи с очень незначительным взаимодействием сульфидного расплава с углеродом по сравнению с металл-углеродными системами.

О причинах образования дисковидных трещин или «розеток» вокруг сульфидных включений в алмазах существуют разные представления. Предполагают, например [Буланова и др., 1990], что «розетки» образовались вследствие существенного подъема температуры относительно той, при которой сульфиды были захвачены, вследствие чего сульфиды частично возгонялись, и резко возрастало внутреннее давление. Как результат возникали «розетки» темных дисковидных трещин. Есть мнение [Harris, 1972; Ефимова и др., 1983], что образование «розеток» происходило на посткристаллизационном этапе выноса алмазов к поверхности. При падении внешнего давления, происходило растрескивание алмаза по плоскостям спайности вокруг включений, заполненных расплавленным сульфидным расплавом. Последний внедрялся в образовавшиеся трещины, формируя «розетки» темного цвета. Данные проведенных в работе экспериментов подтверждают представления [Harris, 1972; Ефимова и др., 1983] об образовании «розеток» трещин на этапе выноса, которое сопровождается падением внешнего давления при достаточно высокой температуре. Присутствие сульфидных «розеток» в кристаллах алмаза свидетельствует также о том, что данные кристаллы впоследствии не подвергались нагреву до температур плавления сульфидов. Следует особо отметить, что почернение

включений, наблюдавшееся в опытах, проведенных при наиболее высокой температуре, вероятнее всего было обусловлено графитизацией самого алмаза. Этот процесс имел место в первую очередь по поверхности кристаллов алмаза и в дефектных зонах вблизи включений. Кроме того, включения сульфидов в алмазах, в отличие от Fe-Ni-включений [Cherupov et al., 2000], могут сохраняться ввиду низкой растворимости углерода в расплаве сульфида [Cherupov et al., 2018].

Выводы

Проведенное экспериментальное исследование при давлении 5 ГПа и температурах 1000-1600 °С продемонстрировало, что в интервале температур 1350-1450 °С происходит осветление «розеток» трещин вокруг включений сульфидов в кристаллах природного алмаза. Этот эффект, вероятнее всего, связан с плавлением и консолидацией рассеянного в алмазе сульфида, приводящих к очищению от него трещин. Образование «розеток» трещин вокруг включений сульфидов является характерным явлением, наблюдаемым в природных алмазах и, вероятнее всего, отражает процесс быстрого падения внешнего давления на этапе выноса алмазов кимберлитовыми магмами.

Глава 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ХРОМИСТЫХ ГРАНАТОВ

4.1. Кристаллизация низкокальциевых хромистых гранатов в системе серпентин-хромит.

Уникальные по своему составу, субкальциевые хромистые гранаты с содержанием CaO порядка 3 мас.% или менее, и высоким содержанием Cr₂O₃ от 5 до 10 мас.% и выше, являются характерными минералами-спутниками алмаза [Meyer, 1968; Соболев, 1969; Соболев, 1974; Meyer, Boyd, 1972; Gurney, Switzer, 1973, Sobolev, 1977; Nixon, 1987; Sobolev, 2009a]. Они присутствуют в виде включений перидотитовой серии в алмазах, в качестве редких зерен в ксенолитах дунитов и гарцбургитов. Несмотря на продолжающуюся многолетнюю дискуссию и целый ряд экспериментальных работ, условия образования таких гранатов, в особенности *состав протолита*, до сих пор остаются вопросом для обсуждения.

Существующие на сегодняшний день представления об образовании субкальциевых хромистых гранатов указывают на генетическую связь гранатов с деплетированными перидотитовыми породами верхней мантии Земли, достаточно богатыми хромом [Stachel, Harris, 2008]. В процессе образования, и вероятно, неоднократно после кристаллизации, субкальциевые хромистые гранаты подвергались воздействию сложных по составу флюидов, которые, в понимании современных геологов, в основном состоят из CH₄, H₂O и CO₂, а также содержат S, Cl и редкоземельные элементы [Stachel et.al. 1998]. Образование и эволюция сложных флюидов, вероятнее всего связана с субдукцией, хотя особенности этого процесса остаются недостаточно изученными. Можно лишь с уверенностью говорить о том, что древняя субдукция, также как и современная, играла значительную роль в эволюции пород, находящихся в пределах древних кратонов.

Настоящая часть работы посвящена экспериментальному моделированию условий кристаллизации субкальциевых хромистых гранатов и предпринята с целью выяснения влияния состава среды кристаллизации на их образование и

особенность химического состава новообразованных гранатов. За основу принята гипотеза [Schulze, 1986] о том, что океанические серпентиниты, богатые MgO и истощенные по CaO, метаморфизованные при высоких P-T параметрах, могли быть протолитами субкальциевых пиропов при субдуцировании серпентинитов на большие глубины. Таким образом, исходные материнские породы для образования субкальциевых гранатов должны быть обеднены CaO и образовываться при высоком давлении порядка 4-6 ГПа. Исходя из вышеизложенного, в качестве модельной системы для изучения особенностей кристаллизации субкальциевых хромистых гранатов был выбран природный серпентин с добавками Cr-шпинели, а температуры и давления опытов соответствовали области устойчивости граната и алмаза.

4.1.1. Результаты экспериментов

Условия проведения экспериментов

Экспериментальное изучение кристаллизации субкальциевых хромистых гранатов проводили при высоких P-T параметрах. Исходными материалами для этой серии опытов были образцы природного антигорита из офиолитов Восточного Саяна, к которым добавляли зерна хромита. Хромиты размером до 1 мм были добыты из ксенолитов шпинелевых перидотитов из кимберлитовой трубки Удачная (Якутия). Добавление таких сравнительно крупных зерен, позволило, в отличие от равномерно распределенного в образце перетертого в мелкую фракцию хромитового порошка, исследовать распределение новообразованных фаз и их состава на различном удалении от зерен хромита и получить ярко выраженные зональные гранаты. В этой серии опытов методически было принято решение добавлять хромиты с различным значением ($Cr\# = 89.8$ и 46.4), для того чтобы изучить этот момент, что в последствии действительно отразилось на полученных результатах.

Условия экспериментов приведены в таблице 4.1. Давление в опытах составляло 4-5.5 ГПа. Температура экспериментов была в интервале 1100-1200 °С. Продолжительность опытов составляла от 2 до 24 часов.

Таблица 4.1.

Параметры экспериментов по кристаллизации
субкальциевых хромистых гранатов

| № опыта | P, ГПа (± 0.2) | T, °C (± 25) | τ, час |
|----------------|-------------------|-----------------|-----------|
| 4-5-12 | 4.0 | 1100 | 2 |
| 4-6-12 | 4.0 | 1100 | 2 |
| 4-14-12 | 5.5 | 1200 | 5 |
| 4-15-12 | 5.5 | 1200 | 5 |
| 4-46-12 | 5.5 | 1200 | 24 |

Описание полученных образцов и продуктов экспериментов

В результате проведенных экспериментов были получены образцы, содержащие исходные зерна хромита и перекристаллизованную основную массу, изначально представленную тонкозернистым порошком серпентина. Во всех экспериментах исходные зерна хромита хорошо сохранились и были пригодны для изучения. Далее следует описание особенностей исходных образцов перед опытами и полученных продуктов после экспериментов. Изучение образцов было выполнено под оптическим микроскопом МС-2 Zoom. Также приводятся фотографии наиболее представительных образцов, сделанные с помощью микроскопа МБС-10 с фотонасадкой МФУ.

До опыта

Описание исходных компонентов даны в соответствующем разделе, здесь необходимо отметить, что для экспериментов зерна хромита были взяты из ксенолитов шпинелевых перидотитов из кимберлитов трубки Удачная. Зерна хромита представляют собой остроугольные осколки изометричной, реже удлиненной формы (Рис. 4.1). Поперечный размер зерен 0.5-3.0 мм. Поверхность зерен блестящая, ростовых граней не замечено. Цвет хромита черный.



Рис. 4.1. Внешний вид зерен хромита, отобранных для опытов.

Порошок серпентина, приготовленный из образцов, взятых из офиолитов Восточного Саяна, представлял собой однородную тонкозернистую массу светло-серого цвета. Зерна хромита согласно методической схеме сборки были установлены в центральную зону рабочей ячейки. Порошок серпентина был расположен равномерно вокруг каждого из зерен хромита и опрессован в виде шайбы (см. Глава 2 - Рис. 2.6).

После опыта

Образец после опыта представлял собой цилиндр из MgO темного, почти черного цвета высотой около 10 мм и диаметром примерно 8.5 мм. Далее, цилиндр распиливали вдоль вертикальной оси с целью вскрыть образец для дальнейшего исследования. На Рис. 4.2 показан типичный образец после эксперимента. Шайба из серпентина видна в центре цилиндра из MgO и имеет прямоугольное сечение размером около 5.0×3.5 мм. Граница между образцом и

MgO резкая, на контакте видна тонкая переходная зона, представленная крупнозернистой каймой светло-коричневого цвета. Эта переходная зона полностью изолировала образец и препятствовала потере железа. Ширина этой зоны в большинстве опытов не превышала 0.2-0.3 мм. Переходная зона состоит преимущественно из оливина с редкими зернами шпинели. Считая, что все железо в исходном серпентине ушло на образование шпинели в переходной зоне, реакция может упрощенно выглядеть следующим образом:

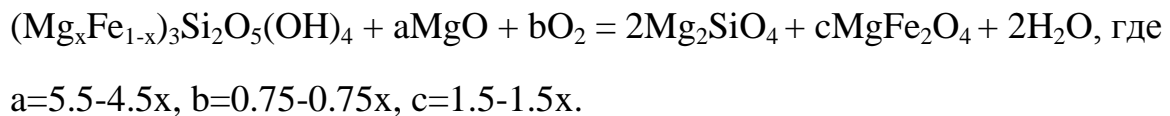


Рис. 4.2. Внешний вид образца после опыта № 4-5-12. Исходные зерна хромитов видны в центре образца. Светлая основная масса – перекристаллизованный серпентин.

Основная часть образца представлена мелкозернистой массой светло-серого или светло-зеленого цвета. Размер зерен в основной массе бывает разный: в некоторых экспериментах он составляет менее 0.1 мм, в других же опытах наблюдалась достаточно высокая степень перекристаллизации при которой новообразованные зерна достигали размера 1 мм. В основной массе в подчиненном количестве наблюдаются прозрачные и полу-прозрачные зерна изометричной формы. Цвет зерен светло-коричневый, размер зерен достигает 0.2 мм. Во всех опытах в небольшом количестве наблюдаются бурые зерна размером около 0.1 мм, которые чаще всего равномерно распределены по объему образца.

Зерна хромита хорошо видны в основной массе образца. После опытов они не изменили своего изначального расположения и находятся в центральной части. Видно, что вся поверхность зерен граната контактирует с вмещающей основной массой. Видимые выходы зерен хромита в образцах имеют размеры 1-1.2 мм. Судя по внешнему виду, зерна хромита хорошо сохранились. Цвет зерен после опыта не изменился и остался черным. Возможно, что в зернах появились трещины, которые уже после подготовки образцов для анализа вскрылись при шлифовке шашек.

Изучение химического состава продуктов опытов

Для детального изучения химического состава новообразованных фаз, образцы были проанализированы с помощью электронного микропробного анализа. Каждый из образцов, приготовленных для данного исследования, представлял собой мелкозернистый агрегат с зернами изометричной или неправильной формы темного цвета в центре образца. На Рис. 4.3 показан типичный образец после эксперимента (опыт № 4-15-12).

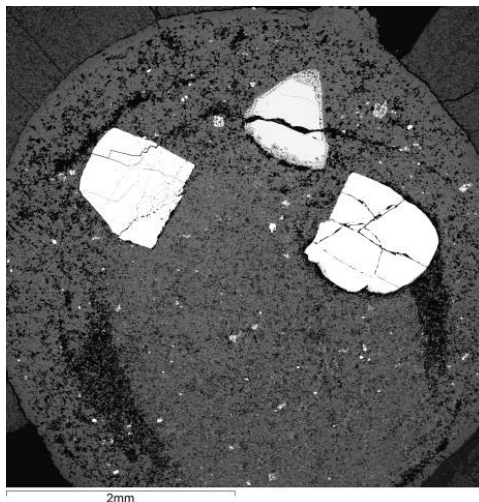


Рис. 4.3. Общий вид пришлифованного образца из опыта 4-15-12.

В продуктах экспериментов были зафиксированы исходный хромит, новообразованные гранат и шпинель, а также оливин и ортопироксен.

Исходный хромит

Зерна исходного хромита, наблюдаемые в центральной части образца имеют довольно резкие границы с основной массой образца. Наблюдаются несколько крупных трещин, разделяющих зерна на несколько крупных частей.

Реакционная кайма

По добавленным в исходную шихту хромитам образовалась реакционная зона – мелкозернистая кайма. Ширина этой зоны различна. Так, вокруг исходного зерна хромита 1, отличающегося высокой хромистостью ($Cr\# = 0.898$) эта кайма едва заметна, в то время, как вокруг более глиноземистого зерна исходного хромита 2 ($Cr\# = 0.464$) реакционная кайма отчетливо выражена (Рис. 4.4).

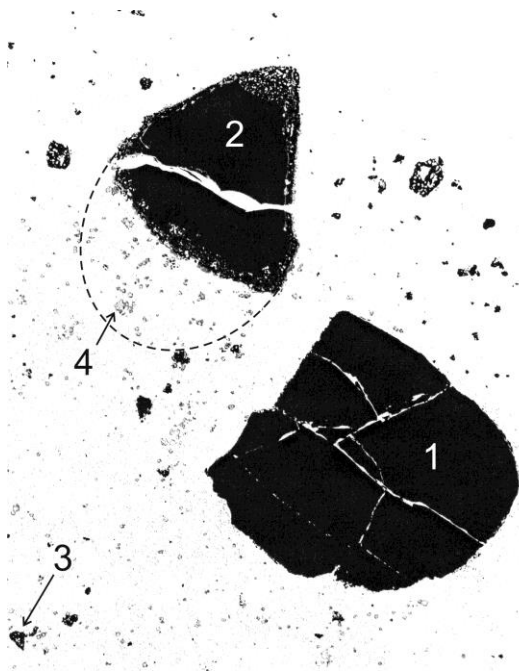


Рис. 4.4. Зерна хромита в инверсии, пунктиром показана граница исходного зерна, также видна реакционная кайма.

Реакционная кайма преимущественно состоит из мелкозернистого агрегата с размером зерен не более 30 мкм (Рис. 4.5). В реакционной кайме идентифицирован новообразованный гранат в качестве преобладающей фазы. При низком содержании кальция, 0.04-1.10 мас.% (среднее около 0.3), количество хрома в различных зернах граната варьирует в широких пределах, Cr# = 0.7 – 31.7 (Табл. 4.2).

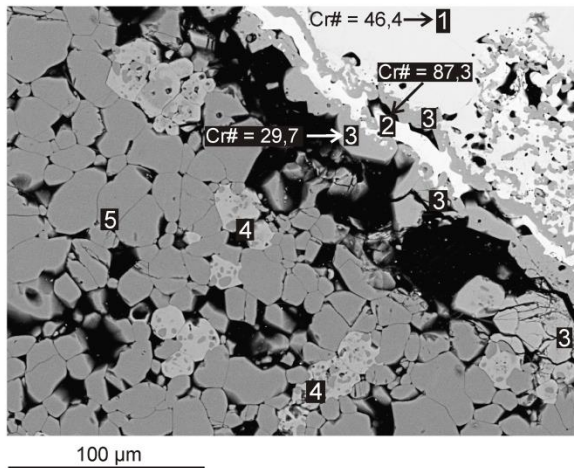


Рис. 4.5. Зерно исходного хромита (1) и реакционная кайма: 2 – новообразованная шпинель в кайме; 3 – новообразованный гранат в кайме. В основной массе присутствует новообразованный гранат (4) и оливин (5).

Таблица 4.2

Состав граната из экспериментов с природным серпентином (мас.%).

| Опыт | Состав граната из экспериментов с природным серпентином (мас.%) | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|---|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 4-5-12 | 4-5-12 | 4-5-12 | 4-5-12 | 4-5-12 | 4-5-12 | 4-15-12 | 4-15-12 | 4-15-12 | 4-15-12 | 4-15-12 | 4-15-12 |
| SiO ₂ | 43,5 | 43,1 | 42,1 | 41,7 | 44,0 | 42,2 | 43,3 | 41,7 | 41,7 | 42,3 | 39,1 | 42,3 |
| TiO ₂ | 0,13 | 0,16 | 0,14 | 0,11 | 0,13 | 0,09 | 0,13 | 0,07 | 0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,05 |
| Al ₂ O ₃ | 23,2 | 22,1 | 21,0 | 20,4 | 17,7 | 18,3 | 22,4 | 20,5 | 16,7 | 14,6 | 18,8 | 16,6 |
| Cr ₂ O ₃ | 0,90 | 1,71 | 3,81 | 4,96 | 5,11 | 5,88 | 1,24 | 4,95 | 8,72 | 9,88 | 10,4 | 10,4 |
| FeO | 3,45 | 4,01 | 5,84 | 5,28 | 3,42 | 4,15 | 3,55 | 3,65 | 4,67 | 3,61 | 6,4 | 3,41 |
| MnO | 0,23 | 0,33 | 0,33 | 0,36 | 0,42 | 0,40 | 0,36 | 0,36 | 0,36 | 0,41 | <0,05 | <0,05 |
| MgO | 27,7 | 27,5 | 26,2 | 26,1 | 28,3 | 29,4 | 28,0 | 27,3 | 26,7 | 28,6 | 25,1 | 27,0 |
| CaO | 0,42 | 0,19 | 0,23 | 0,17 | 0,14 | 0,18 | 0,15 | 0,12 | 0,04 | 0,06 | <0,05 | <0,05 |
| сумма | 99,53 | 99,10 | 99,65 | 99,08 | 99,22 | 100,60 | 99,13 | 98,65 | 98,94 | 99,46 | 99,78 | 99,71 |
| Mg# | 93,5 | 92,4 | 88,9 | 89,8 | 93,6 | 92,7 | 93,4 | 93 | 91,1 | 93,4 | 87,5 | 93,4 |
| Cr# | 2,5 | 4,9 | 10,9 | 14,0 | 16,2 | 17,7 | 3,6 | 13,9 | 25,9 | 31,2 | 27,1 | 29,7 |

Состав граната из экспериментов с природным серпентином (мас.%)

| Опыт | 4-15-12 | 4-15-12 | 4-15-12 | 4-15-12 | 4-15-12 | 4-15-12 | 4-15-12 | 4-46-12 | 4-46-12 | 4-46-12 | 4-46-12 | МП* |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-------|
| SiO ₂ | 42,5 | 43,2 | 42,5 | 44,1 | 44,2 | 42,6 | 42,5 | 43,5 | 42,6 | 43,6 | 42,8 | 41,9 |
| TiO ₂ | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,05 | 0,08 | 0,10 | <0,05 | <0,05 | 0,05 |
| Al ₂ O ₃ | 17,3 | 16,6 | 15,6 | 23,5 | 23,5 | 16,6 | 16,4 | 23,3 | 20,1 | 18,3 | 19,2 | 18,4 |
| Cr ₂ O ₃ | 9,59 | 7,98 | 10,5 | 0,25 | 0,27 | 10,1 | 10,1 | 0,89 | 4,81 | 5,73 | 6,45 | 6,75 |
| FeO | 3,83 | 4,36 | 3,44 | 3,32 | 2,80 | 3,26 | 3,57 | 3,99 | 3,66 | 2,87 | 2,85 | 6,87 |
| MnO | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,05 | 0,31 | 0,47 | 0,39 | 0,44 | 0,43 |
| MgO | 26,5 | 27,5 | 27,6 | 28,7 | 29,2 | 27,0 | 27,0 | 27,5 | 27,1 | 27,3 | 26,5 | 22,7 |
| CaO | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,05 | 0,14 | 0,25 | 0,63 | 0,94 | 2,17 |
| сумма | 99,9 | 99,54 | 99,64 | 99,87 | 99,97 | 99,56 | 99,57 | 99,71 | 99,09 | 98,82 | 99,18 | 99,27 |
| Mg# | 92,5 | 91,8 | 93,5 | 93,9 | 94,9 | 93,6 | 93,1 | 92,5 | 92,9 | 94,4 | 94,3 | 85,5 |
| Cr# | 27,1 | 24,5 | 31,1 | 0,7 | 0,8 | 28,9 | 29,1 | 2,5 | 13,8 | 17,4 | 18,4 | 19,7 |

*МП: точки среднего состава гранатов из 9-ти образцов мегакристаллических пироповых перидотитов трубки Удачная (Похиленко и др., 1993).

При более детальном рассмотрении реакционной зоны, развитой по относительно низкохромистому исходному зерну хромита, можно заметить узкую каемку переотложенной шпинелевой фазы, расположенную субпараллельно поверхности исходного зерна (Рис. 4.5, точка 2). Примечательно, что эта зона существенно обогащена хромом (Cr# = 87.3) относительно «родительского» зерна (Cr# = 46.4). Она непосредственно контактирует с зерном граната, имеющего значение Cr# = 29.7. Состав шпинели приведен в Таблице 4.3.

Состав шпинели из экспериментов с природным серпентином (мас.%).

| Опыт | 4-5-12 | 4-15-12 | 4-15-12 | 4-15-12 | 4-15-12 | 4-15-12 | 4-46-12 |
|--------------------------------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| TiO ₂ | 0,09 | 0,05 | 3,12 | 0,38 | <0,05 | <0,05 | 0,71 |
| Al ₂ O ₃ | 39,8 | 27,0 | 6,42 | 4,28 | 6,59 | 6,62 | 16,1 |
| Cr ₂ O ₃ | 16,8 | 36,0 | 50,3 | 65,9 | 50,2 | 67,7 | 51,9 |
| FeO | 31,1 | 20,9 | 28,8 | 14,7 | 28,7 | 8,40 | 17,9 |
| MnO | 0,20 | 0,19 | 0,32 | 0,55 | <0,05 | <0,05 | 0,22 |
| MgO | 10,4 | 14,7 | 10,7 | 12,8 | 11,3 | 16,9 | 12,1 |
| NiO | 0,51 | 0,20 | 0,23 | 0,14 | <0,05 | <0,05 | 0,10 |
| сумма | 98,90 | 99,04 | 99,89 | 98,75 | 96,79 | 99,62 | 99,03 |
| Mg# | 37,3 | 55,7 | 39,7 | 60,8 | 56,6 | 41,3 | 54,7 |
| Cr# | 22,1 | 47,3 | 84,0 | 91,2 | 46,4 | 83,6 | 68,3 |

$$Mg\# = 100Mg/(Mg+Fe)$$

Основная масса образца

Новообразованный хромистый гранат, который кристаллизовался при взаимодействии серпентина и хромита в большинстве опытов был представлен очень мелкими зернами (менее 100 мкм); однако, отдельные зерна кристаллизовались в размере до 0.5 мм. Они имели насыщенный малиново-фиолетовый цвет (Рис. 4.6).



Рис. 4.6. Зерна новообразованного хромистого граната в основной массе, которая состоит преимущественно из оливина.

Было определено, что зерна граната в основной массе имеют неоднородный состав. Наблюдаемая тенденция заключается в различном содержании хрома в

центральных и периферийных частях зерен, а именно, в увеличении содержание хромкомпонента от центра зерен к их краям (Рис. 4.7).

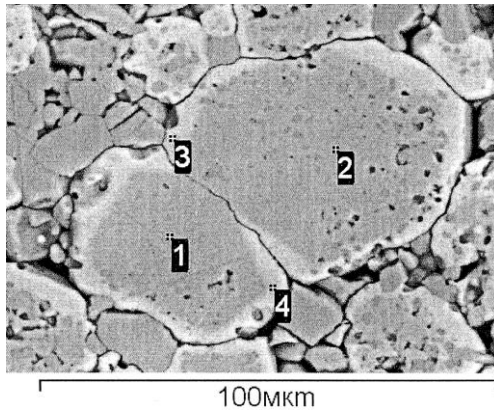


Рис. 4.7. Зерна зонального по составу граната в основной массе образца: 1,2 – центральные области зерен; 3,4 – внешние зоны. Основная масса – оливин.

Необходимо отметить, что химические составы новообразованных зерен граната в основной массе образца близки к таковым у зерен, расположенных в реакционной кайме, но все же отличаются меньшим содержанием хромкомпонента, то есть самые богатые хромом гранаты идентифицированы непосредственно около исходного зерна хромита 2. При этом, наиболее сходный состав, в первую очередь по содержанию хрома и кальция, имеют самые внешние зоны зерен граната из основной массы и гранаты в реакционной кайме вокруг исходного хромита 2.

Оливин и ортопироксен, идентифицированные в основной массе образца после опытов имеют высокомагнезиальный состав, 94-97 мол.% форстеритового компонента и 93-95 мол.% энстатитового, соответственно. Составы фаз приведены в Таблицах 4.4-4.5.

Таблица 4.4

Состав оливина из экспериментов с природным серпентином (мас.%).

| Опыт | 4-5-12 | 4-15-12 | 4-15-12 | 4-15-12 | 4-46-12 |
|--------------------------------|--------|---------|---------|---------|---------|
| SiO ₂ | 41,8 | 41,7 | 43,9 | 42,3 | 42,1 |
| Cr ₂ O ₃ | 0,09 | 0,12 | 0,16 | н.о. | 0,08 |
| FeO | 3,82 | 3,14 | 3,01 | 2,96 | 2,84 |
| MnO | 0,12 | 0,09 | н.о. | н.о. | 0,12 |
| MgO | 53,4 | 53,2 | 52,6 | 54,2 | 54,0 |
| CaO | н.о. | <0,05 | н.о. | н.о. | н.о. |
| NiO | 0,40 | 0,44 | н.о. | н.о. | 0,28 |
| сумма | 99,63 | 98,69 | 99,67 | 99,46 | 99,42 |
| Mg# | 96,1 | 96,8 | 96,9 | 97,0 | 97,1 |

$$Mg\# = 100Mg/(Mg+Fe)$$

Таблица 4.5

Состав ортопироксена из экспериментов с природным серпентином (мас.%).

| Опыт | 4-5-12 | 4-15-12 | 4-15-12 | 4-46-12 |
|--------------------------------|--------|---------|---------|---------|
| SiO ₂ | 56,8 | 57,7 | 58,4 | 61,0 |
| TiO ₂ | 0,02 | н.о. | н.о. | н.о. |
| Al ₂ O ₃ | 1,65 | 0,62 | 0,59 | 1,02 |
| Cr ₂ O ₃ | 0,71 | 0,69 | 0,74 | 0,84 |
| FeO | 1,90 | 2,02 | 2,02 | 2,01 |
| MnO | 0,11 | 0,11 | н.о. | 0,14 |
| MgO | 38,6 | 38,9 | 38,4 | 35,2 |
| CaO | <0,05 | <0,05 | н.о. | н.о. |
| NiO | <0,05 | <0,05 | н.о. | н.о. |
| сумма | 99,79 | 100,04 | 100,15 | 100,31 |
| Mg# | 93,8 | 97,2 | 97,1 | 96,9 |
| Cr# | 22,4 | 42,7 | 45,7 | 35,6 |

$$Mg\# = 100Mg/(Mg+Fe)$$

4.1.2 Обсуждение результатов экспериментов

Особенности состава граната, образующегося в системе серпентин – хромит

Полученные в ходе проведения опытов данной серии гранаты характеризуются, в первую очередь, низким содержанием кальция <0.05-1.10 вес.% (среднее около 0.3), а также повышенным содержанием хрома, которое, в различных зернах граната может варьировать в широких пределах, $Cr\# = 0.7-33.5$. Тем не менее, составы гранатов объединены в достаточно компактное поле, которое демонстрируют треугольные диаграммы $MgO-CaO-FeO$ и $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3$, показанные на Рис. 4.8.

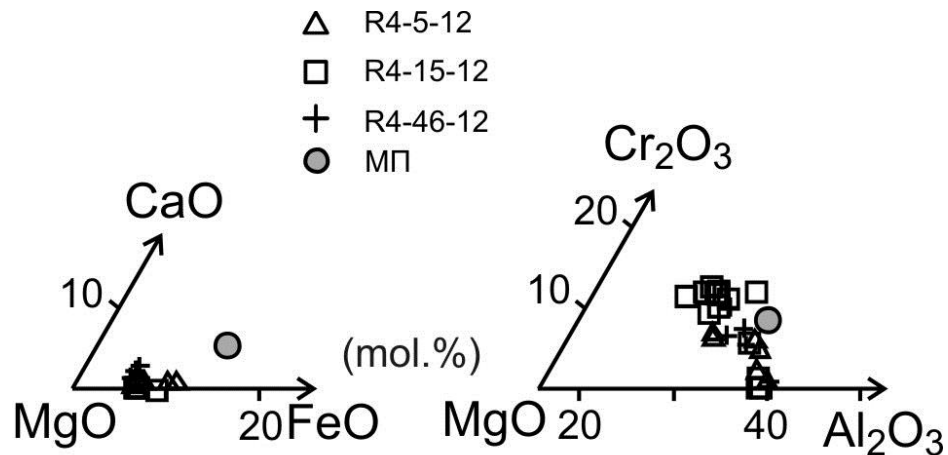


Рис. 4.8. Диаграммы состава новообразованных гранатов. МП - средний состав гранатов из мегакристаллических пироповых перидотитов трубки Удачная [Похиленко и др., 1993].

Содержание алмандинового компонента в новообразованных гранатах в среднем около 10 мол.% (Рис. 4.9).

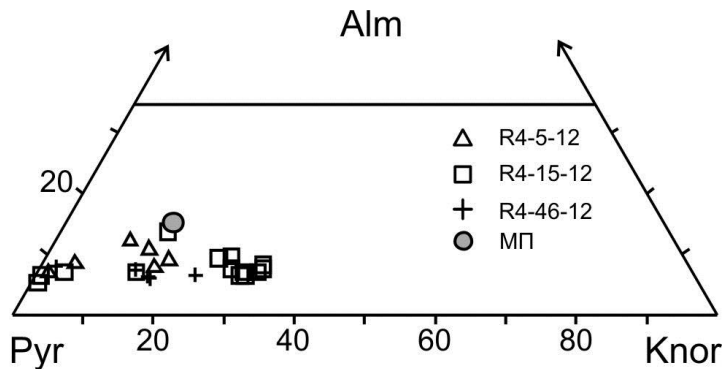


Рис. 4.9. Соотношение основных миналов в новообразованных гранатах.

Для сравнения полученных экспериментальных данных с природными образцами, на диаграммах (Рис. 4.9, точки МП) отмечены точки среднего состава гранатов из 9-ти образцов мегакристаллических пироповых перидотитов трубки Удачная [Похиленко и др., 1993]. На диаграмме видно, что составы полученных нами гранатов достаточно близки к области природных образцов.

В координатах Al-Cr (формульные количества) линия гранатов проходит практически параллельно и немного ниже диагональной линии диаграммы (Рис. 4.10). Это свидетельствует о присутствии в гранатах около 0.1 ф.е. дополнительных трехвалентных катионов, вероятно Fe^{3+} .

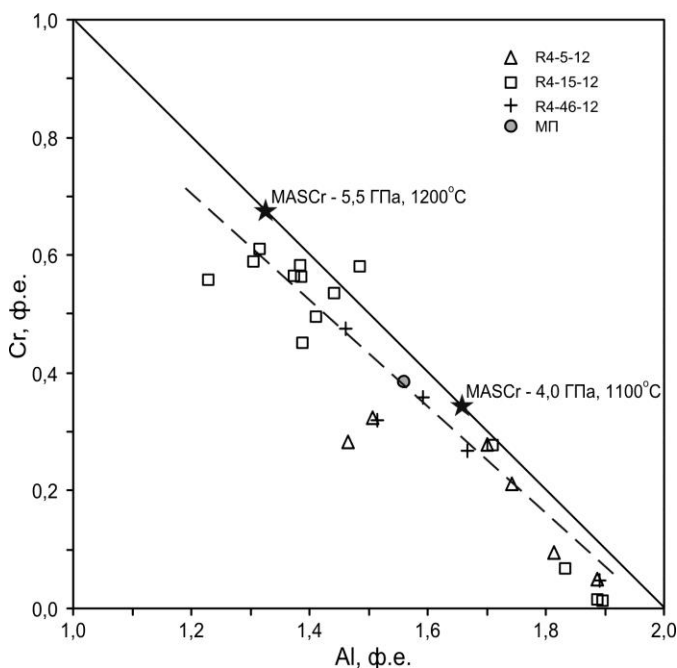


Рис. 4.10. Соотношение Al – Cr в новообразованных гранатах. Пунктиром показана линейная аппроксимация всех анализов. Звездочками указаны равновесные значения для системы MASCr [Дорошев и др., 1997; Туркин, Соболев, 2009].

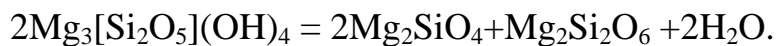
Гранаты, полученные нами в экспериментах, зачастую имеют неоднородный состав, при этом содержание хрома увеличивается от центра к краю. Происхождение такого рода зональности заслуживает отдельного внимания и связано, вероятнее всего, со скоростью диффузии отдельных компонентов. Так, например, известно, что коэффициент самодиффузии алюминия в хромшпинели превышает более чем на порядок таковой для хрома [Suzuki et al., 2008]. В силу характерного различия свойств катионов Al и Cr можно полагать, что качественное соотношение этих коэффициентов сохраняется и в окружающем шпинель субстрате, поэтому в начале экспериментов кристаллизуются более глиноземистые гранаты. Далее, в ходе опыта по мере поступления хрома происходит обогащение этим компонентом краевых зон зерен. Сходная картина описана для экспериментов по взаимодействию хромита и карбоната при высоком давлении. В ближайшей к зерну хромита области образца кристаллизуется гранат с повышенным количеством хрома, тогда как на периферии – практически чистый пироп. Из шпинелевой фазы уходят все компоненты, кроме Cr_2O_3 , и она трансформируется в эсколаит [Баталева и др., 2012].

Неравновесные условия, приводящие к образованию зональных гранатов в наших экспериментах, наблюдаются во всех опытах данной серии, тем не менее, условия близкие к равновесным, можно отметить для конечных стадий наших опытов, в процессе которых формируются внешние зоны новообразованных гранатов. Так, в связи с зональностью гранатов, следует упомянуть эксперименты с гарцбургитовой ассоциацией (Fo+Gar+Opx+Sp) в системе MASCr, проведенные с оценкой равновесия методом подготовки исходной шихты идентичного валового состава из фаз различающегося состава [Girnis et al., 2003]. В работе показано, что в опыте при 5.0 ГПа и 1300°C с шихтой, содержащей чистый пироп, отмечены зональные зерна граната с остаточным пиропом в центре и с каймой граната с количеством хрома $\text{Cr}\# \approx 30$. В другом же опыте при идентичных P-T параметрах, с исходной шихтой, содержащей гранат состава пироп₂₀-кноррингит₈₀, присутствовали зональные зерна с остаточным исходным гранатом в центре, окруженные гранатом также с $\text{Cr}\# \approx 30$. Таким образом, поступление

хромкомпонента к новообразованным зернам граната происходит не сразу, а постепенно, однако, полученные данные свидетельствует в пользу предположения о том, что максимально близкий к равновесному состав отражен именно во внешней части зерен граната.

Образование граната с высоким содержанием хрома в системе серпентин-хромит

В ходе проведенных экспериментов, химические реакции образования новых фаз начинаются с разложения серпентина на оливин, ортопироксен и воду, что было подтверждено в ранее проведенных исследованиях [Чепуров и др., 2010, 2012]:



Далее, по всей видимости, хромит реагирует с ортопироксеном, при этом увеличивается количество оливина и появляется хромистый субкальциевый гранат.

Ранее было экспериментально показано, что в системе MgSiCr четырехминеральная ассоциация гранат + оливин + ортопироксен + шпинель существует в широком диапазоне валового содержания хрома $\text{Cr}\# \approx 20-85$ при 4-5.5 ГПа [Туркин, Соболев, 2009]. При большем количестве хрома – возникает ассоциация ортопироксен + шпинель. Отсюда становится понятной приуроченность новообразованного граната к добавленному зерну хромита с $\text{Cr}\# = 46.4$. Как уже было отмечено выше, реакционная кайма, развитая по добавленным в исходную шихту хромитам, отчетливее выражена на более глиноземистом зерне. К этому же зерну всегда приурочена область образца с максимальным модальным содержанием граната. Таким образом, локальное равновесие, возникающее вблизи зерна со значением хромистости $\text{Cr}\# = 89.8$, не благоприятствует появлению граната и мы его, в реальности, там не наблюдали.

Интересно сопоставить полученные нами результаты с уже имеющимися в литературе экспериментальными данными. Так, шпинелевая фаза,

образовавшаяся в реакционной зоне, развитой по относительно низкохромистому исходному зерну хромита (например, опыт 4-15-12 при 5.5 ГПа и 1200°C) имеет повышенную хромистость относительно «родительского» зерна. При этом, шпинель непосредственно контактирует с зерном граната, имеющего значение $Cr\# = 29.7$. Согласно экспериментально установленной зависимости состава граната и шпинели гарцбургитовой ассоциации от температуры и давления в системе MASCr [Туркин, Соболев, 2009], такая пара значений $Cr\#$ отвечает P-T параметрам 5.3 ГПа, 1100 °C. Заниженная оценка температуры относительно условий наших экспериментов вполне объясняется влиянием дополнительных компонентов, прежде всего железа, которое, при прочих равных условиях, способствует вхождению кноррингитового компонента в гранат. Отметим, что оцененное по экспериментальным данным минимальное давление, необходимое для образования гранатов с зафиксированным содержанием хромкомпонента при температуре проведения экспериментов, не превышает заданного давления, а в опыте 4-15-12 достаточно близко к нему приближается (табл. 4.2).

Анализируя результаты, полученные в данной серии опытов можно утверждать, что относительно невысокие температура и длительность экспериментов, крупные размеры зерен внесенного хромита не позволили достичь равновесного состояния во всем объеме образцов. Об этом, свидетельствует широкий разброс состава, особенно для новообразованного граната и шпинели, но, при всей отчетливости такого разброса, в некоторых точках образца все же намечается локальное равновесие.

Аналогии с хромистыми гранатами из природных ультраосновных алмазсодержащих парагенезисов

В наших экспериментах мы постарались создать условия, моделирующие P-T параметры на глубинах 120-150 км, соответствующие литосферной мантии. При этом, главный акцент был сделан на создание среды, сильно обедненной по содержанию CaO. Выбор такой системы обуславливался целью экспериментального создания условий среды кристаллизации, которая характерна

для сильно истощенных мантийных гарцбургитов. В такой модельной системе, по мнению автора, могут кристаллизоваться гранаты, по своему химическому составу наиболее приближенные к субкальциевым гранатам из включений в природных алмазах (Рис. 4.11). Стоит отметить, что в данной работе была экспериментально продемонстрирована давно обсуждаемая в литературе гипотеза образования субкальциевых высокохромистых гранатов при субдуцировании серпентинитов [Schulze, 1986], что является важным аргументом в пользу того, что субдукция и тектоника плит активно существовали уже в ранней истории Земли [Van Hunen, Moyn, 2012], то есть по крайней мере во времена образования наиболее древних перидотитовых алмазов около 3.3 млрд. лет [Richardson et al., 1984].

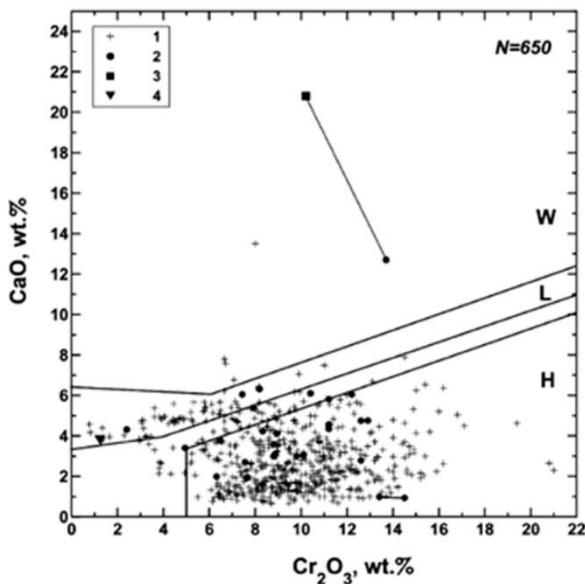


Рис. 4.11. Состав хромистых пиропов из включений в алмазах, обнаруженных в главных месторождениях Якутии (1) (из работы Sobolev et. al., 2004). Парагенезисы: Н - гарцбургитовый, L - лерцолитовый, W – верлитовый.

Полученные в наших экспериментах субкальциевые гранаты имеют достаточно широкий разброс по содержанию Cr_2O_3 , что связано, в первую очередь, со сравнительно короткими временами экспериментов и невозможностью достичь равновесных условий во всем реакционном объеме. Тем не менее, внешние зоны зерен граната, сформированные в условиях, наиболее близких к равновесным, демонстрируют составы, хорошо согласующиеся с данными по природным образцам хромистых гранатов. Здесь необходимо отметить, что составы внешних зон зерен гранатов из основной массы образца и гранатов, наблюдаемых в реакционной кайме вокруг исходного зерна хромита

близки. Большинство гранатов из включений в алмазах имеют содержание Cr_2O_3 в интервале 6-12 мас.% (Рис. 4.11). Полученные нами хромистые гранаты во внешних зонах зачастую демонстрируют содержание Cr_2O_3 около 10 мас.% (Табл. 4.2). Эти результаты в первую очередь свидетельствуют в пользу того, что наиболее корректно следует анализировать и сравнивать с природными объектами именно участки внешних зон новообразованных зерен граната, которые кристаллизовались в наиболее равновесных условиях.

По содержанию CaO природные образцы хромистых гранатов гарцбургитовой ассоциации из включений в алмазах в основной своей массе характеризуются значениями от 1 до 3 мас.% (Рис. 4.11). Наши хромистые гранаты, полученные в опытах, попадают в поле гарцбургитовых пиропов и, в целом, характеризуются еще более низкими содержаниями CaO (Табл. 4.2). Это вполне ожидаемый результат, учитывая то обстоятельство, что мы создавали модельную систему, чрезвычайно обедненную по CaO . Между тем, все-таки в некоторых проведенных опытах были обнаружены хромистые гранаты с содержанием CaO до 1 мас.%. Этот следует рассматривать с точки зрения неравновесности системы, а также того факта, что гранат может избирательно захватывать различные компоненты.

Выводы

Проведено экспериментальное исследование по изучению взаимодействия хромита с серпентином при 4 ГПа, 1100 °С и 5.5 ГПа, 1200 °С. В продуктах экспериментов зафиксированы новообразованные гранат, шпинель, оливин и ортопироксен. Для оливина и ортопироксена характерны высокая магниальность. Гранат при низком содержании кальция, 0.04-1.10 мас.% (среднее около 0.3), имеет повышенное содержание хрома, которое варьирует в широких пределах, $\text{Cr}\# = 0.7\text{--}33.5$. По содержанию основных компонентов гранаты, полученные при взаимодействии серпентина и хромита, соответствуют субкальциевым хромистым гранатам гарцбургитовой ассоциации, наблюдаемым во включениях в природных алмазах из различных месторождений мира.

4.2. Кристаллизация хромистых гранатов с широкими вариациями CaO в ультраосновной системе при взаимодействии с Ca-содержащим водным флюидом

Химический состав гранатов из включений в природных алмазах и ксенолитах ультраосновных пород в отношении CaO и Cr₂O₃ весьма разнообразен, и по соотношению этих компонентов гранаты относят к нескольким типам парагенезисов: гарцбургитовому, лерцолитовому или верлитовому [Grutter et al., 2004]. Самые низкокальциевые разновидности гранатов гарцбургитового парагенезиса (G10) характеризуются значениями CaO менее 3 мас.% и Cr₂O₃ на уровне 8-10 мас.%. При неизменном содержании Cr₂O₃, постепенное увеличение содержания CaO до 6-7 мас.% наблюдается в хромистых гранатах, относимых к лерцолитам. Наиболее высокое содержание кальция (CaO = 10 мас.% и более) обнаружено в гранатах верлитовой ассоциации. Силикатные минералы (оливин, пироксены), с которыми ассоциируют высокохромистые гранаты, отличаются повышенной магнезиальностью.

Генезис высокохромистых гранатов долгое время является предметом широкой дискуссии [Sobolev et al., 1969; Kesson, Ringwood, 1989; Klein-Ben David, Pearson, 2009]. Существующие гипотезы образования низкокальциевых хромистых гранатов гарцбургитовой ассоциации предполагают кристаллизацию их в условиях крайне истощенных перидотитов верхней мантии в области устойчивости граната. При этом, образование лерцолитовых хромистых пиропов и уваровитовых гранатов из верлитов связывают с развитием метасоматических преобразований мантийных перидотитов [Harte et al., 1987; Pearson et al., 1995a,b; Simon et al., 2003, 2007; Agashev et al., 2013; Shirey et al., 2013].

Образование и перекристаллизация хромистых гранатов в результате метасоматических реакций предполагает активное участие флюидов. Известно, что наряду с температурой и давлением, летучие компоненты играют важную роль в процессах минералообразования и генерации различных магм в условиях верхней мантии [Kushiro et al., 1968; Brey et al., 1983; Litasov et al., 2013].

Считается, что метасоматические флюиды, отделяясь от различных по составу расплавов и взаимодействуя с породами верхней мантии, могут достаточно сильно эволюционировать и изменять свой состав. На сегодняшний день большинством исследователей принимается концепция, что эти флюиды имеют сложный состав и в основном состоят из CH_4 , H_2O и CO_2 , а также содержат S, Cl и более редкие компоненты [Shirey et al., 2013]. При этом, возможности различных по составу флюидов транспортировать петрогенные компоненты, пока не нашли однозначной трактовки. Так, существует мнение, что возможности флюидов преимущественно водного состава должны иметь ограниченный эффект ввиду низкой растворимости в них основных элементов [Eggler, 1987], и соответственно, водные флюиды лишь незначительно могут влиять на процессы образования природных гранатов, а также на степень обогащения гранатов редкими элементами [Stachel et al., 1998]. Тем не менее, водосодержащие флюиды являются одними из наиболее распространенных агентов в природе, особенно при рассмотрении геологических процессов в зонах субдукции [Hermann et al., 2006], при этом роль водных флюидов в процессах образования и перекристаллизации хромистых гранатов пока что не ясна.

Экспериментальных данных, демонстрирующих кристаллизацию высокохромистых гранатов, по составу близких к природным аналогам из включений в алмазах, в литературе немного. Тем не менее, к настоящему времени была проделана огромная экспериментальная работа по исследованию гранат-содержащих ассоциаций [Малиновский, Дорошев, 1974, 1975; Klemme, 2004; Grutter et al., 2006; Туркин, Соболев, 2009; Zou, Irifune, 2012; Sirotkina et al., 2015; Sokol et al., 2016]. Современные экспериментальные исследования по данной теме актуальны для моделирования процессов мантийного метасоматоза: ведь именно гранат демонстрирует специфическую зональность по ряду компонентов, в том числе по редкоземельным элементам. В данной работе представлены результаты экспериментального исследования кристаллизации хромистых гранатов с разными вариациями содержаний CaO и Cr_2O_3 в системе ультраосновного состава

при взаимодействии природного серпентина, хромита и корунда с Са-содержащим водным флюидом.

4.2.1. Результаты экспериментов

Условия проведения экспериментов

Эксперименты проводили при давлении 5 ГПа и температуре 1300 °С. Параметры экспериментов соответствовали области стабильности граната с предельным содержанием кноррингитового компонента более 30 мол.% в системе MASCr [Туркин, Соболев, 2009]. Продолжительность опытов – 25 часов. Такая длительность экспериментов была выбрана для получения относительно равновесных составов гранатов в образцах: естественно, что полного равновесия достичь в экспериментальных образцах практически нереально, поэтому было выбрано такое время опытов, когда на последних стадиях роста зерен минералов условия кристаллизации становятся приближенными к равновесным. Для сравнения и калибровки предварительно была поставлена серия опытов разной длительностью: 3, 8 и 25 часов. Поскольку нашей задачей было проследить направленность происходящих в ходе экспериментов процессов (а не получение количественных оценок), такая длительность вполне отвечала поставленной задаче.

Исходными материалами для исследования были природные образцы серпентина (антигорита), хромита и корунда. Природный серпентин из офиолитов Восточного Саяна (Россия) имел следующий состав (мас.%): SiO₂ — 41.53; TiO₂ — 0.02; Al₂O₃ — 0.95; FeO — 2.74; MnO — 0.14; MgO — 42.15; CaO — 0.05; Na₂O — 0.30; K₂O — 0.02; P₂O₅ — 0.00; п.п.п. — 12.42; сумма — 100.32. Серпентин для экспериментов был подготовлен в виде тонкозернистого порошка с размером зерен около 5 мкм. Серпентин в качестве модельной среды был выбран из следующих соображений. Как известно, крайней стадией регрессивного метаморфизма перидотитов является серпентинизация. Серпентинит – типичный

продукт гидротермального преобразования ультраосновных пород. Вследствие выщелачивания он обеднен кальцием и имеет достаточно высокое отношение $Mg/(Mg+Fe)$, для того, чтобы в ходе субдукционного погружения раскристаллизоваться при соответствующих P-T условиях в гарцбургит – дунитовый парагенезис. При этом процессы преобразования стимулируются за счет выделяемой при разложении серпентина воды [Ulmer, Trommsdorff, 1995]. Таким образом, в начальной стадии каждого эксперимента образец представлял собой модельный гарцбургит, т.е. достаточно примитивную по химическому составу систему, а также флюид преимущественно водного состава, который присутствовал в межзерновом пространстве.

В качестве источника хрома использовали зерна хромита размером 1-2 мм из ксенолитов перидотитов трубки Удачная (Якутия). Использование достаточно крупных зерен хромита позволило изучить распределение новообразованных фаз в кайме вокруг хромита после экспериментов. В опыты добавляли 2.5 вес.% хромита от общего веса образца серпентина. Состав хромита (мас.%): SiO_2 — 0; TiO_2 — 0.67; Al_2O_3 — 6.10; Cr_2O_3 — 54.04; FeO — 26.97; MnO — 0; MgO — 11.51; сумма — 99.29. Зерна корунда (Al_2O_3) размером 0.1-0.2 мм были добавлены в исходную систему (2.5 вес.%) для увеличения валового количества глинозема, ввиду низкого содержания Al_2O_3 в хромите. Это обеспечивало кристаллизацию пироповых гранатов в ходе эксперимента. Как было показано ранее, образование пиропов в подобной системе при заметном дефиците Al_2O_3 практически не происходит (Cherugov et al., 2016).

Образец серпентина и других исходных фаз помещали в графитовый нагреватель. Открытая схема сборки (без изолирующей Pt-ампулы) позволяет водному флюиду свободно перемещаться по объему образца во время эксперимента. Частичная потеря воды в ходе опытов могла происходить, однако это не влияет на конечный результат: как было показано ранее, появление водосодержащих фаз в подобных опытах не наблюдается, а водный флюид участвует в химических реакциях лишь как транспортер компонентов [Чепуров и др., 2012]. Применяли два принципиально разных варианта сборки ячейки: “–

CaO” – система без CaO в зоне образца – контрольная схема для кристаллизации “эталонных” низкокальциевых высокохромистых пиропов и “+CaO ” – система с CaO в зоне образца. В качестве источника кальция использовали химически чистый реактив оксида кальция, который смешивали с ZrO_2 (XЧ) в весовой пропорции 1:19. Смесь равномерно перемешивали и прессовали в виде шайбы. Такая схема подготовки образца моделировала сторонний источник CaO, который, по нашему предположению, должен был обеспечить привнос кальция в систему посредством транспортировки флюидом в ходе эксперимента при высоких P-T параметрах. Диоксид циркония использовали в качестве матрицы ввиду его тугоплавкости и химической инертности по отношению к имеющимся и новообразованным фазам в образце. Исходные зерна хромита и корунда располагали в нижней части цилиндрического образца серпентина и совместно опрессовывали. Для предотвращения прямого контакта серпентина с шайбами из ZrO_2 , их дополнительно изолировали от образца графитовыми дисками. Таким образом, образец перед экспериментами был в графитовом контейнере (см. Глава.2 - Рис. 2.5).

Были проведены три серии экспериментов с разными комбинациями исходных материалов: **серия А)** сборка “–CaO” с добавлением Al_2O_3 ; **серия В)** сборка “+CaO” с добавлением Al_2O_3 ; **серия С)** сборка “+CaO” без Al_2O_3 . Такой подход использовали для достижения кристаллизации хромистых гранатов с различными соотношениями $CaO/Cr_2O_3/Al_2O_3$. Весовое соотношение исходных компонентов в экспериментах было следующим: серия А) серпентин : хромит : корунд = 96 : 2 : 2; серия В) серпентин : хромит : корунд : CaO = 94 : 2 : 2 : 2; серия С) серпентин : хромит : CaO = 96 : 2 : 2.

Описание полученных образцов и продуктов экспериментов

Фазовый состав образцов после опытов представлен в таблице 4.6. Во всех образцах оливин занимал большую часть объема независимо от сборки системы.

Оливин представлен в виде хорошо раскристаллизованных удлиненных зерен размером до 1.5 мм, а также мелкозернистым агрегатом.

Таблица 4.6

Фазовый состав образцов после экспериментов в разных сериях при 5 ГПа and 1300 °С

| | До опыта | После опыта |
|----|--|------------------|
| 1. | Серия А Серпентин+хромит+корунд | Ol+Orx+Sp+Gar-1 |
| 2. | Серия В Серпентин+хромит+корунд +CaO | Ol+Sp+Gar-2 |
| 3. | Серия С Серпентин+хромит +CaO | Ol+Crpx+Sp+Gar-3 |

Гранат кристаллизовался в основной массе по всему объему образцов. В образцах из экспериментов серий А) и В) гранат выделялся на фоне основной массы ярким малиновым цветом, а гранат, кристаллизовавшийся в серии С) имел насыщенный зеленый цвет (Рис. 4.12а,с). Зерна граната практически повсеместно имеют хорошую огранку (Рис. 4.12b,d), а размер зерен нередко достигает 1 мм.

Исходные зерна хромита были обнаружены в образцах из всех опытов. Часто новообразованный гранат кристаллизовался непосредственно вокруг зерен исходного хромита, при этом нередко происходило частичное замещение хромита новообразованным гранатом (Рис. 4.13). Также в экспериментах был обнаружен ортопироксен и клинопироксен. Последний хорошо идентифицируется при наблюдении в оптический микроскоп: диопсид представлен зернами бледно-зеленой окраски и заметно отличается от ярко-зеленого новообразованного граната (Рис. 4.12с). Новообразованная хромистая шпинель представлена небольшими ограненными зернами размером не более 0.1 мм, которые в образцах всех трех серий присутствовали как акцессорный минерал.

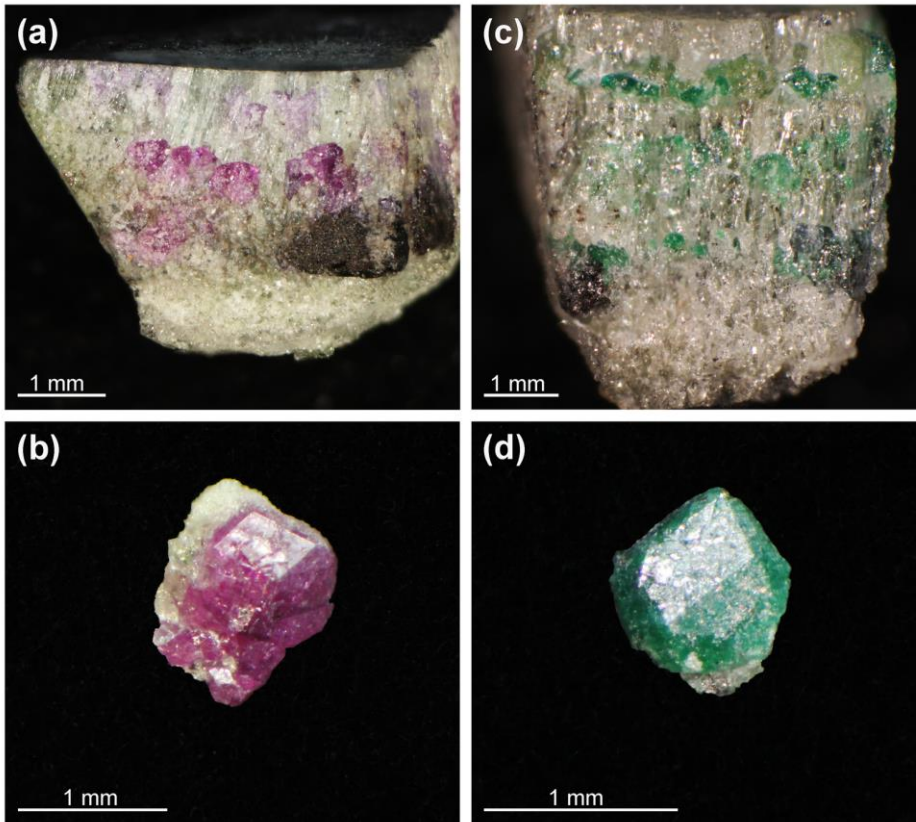


Рис. 4.12. Общий вид образцов после экспериментов: зерна новообразованного граната малинового цвета (а - серия А) и ярко зеленого (с - серия С)) хорошо выделяются на фоне светлой основной массы; оливин в основной массе представлен хорошо раскристаллизованными зернами; черные зерна – хромит (а, с), бледно-зеленые зерна - клинопироксен (с). Крупные зерна ромбододекаэдрического габитуса пиропового (b - серия А)) и уваровитового (d - серия С)) гранатов.

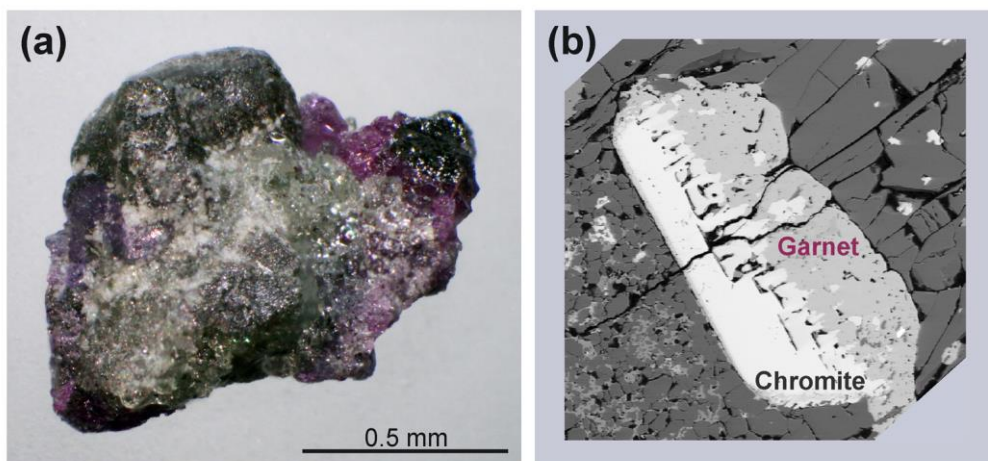


Рис. 4.13. а – микрофотография зерна хромита, частично замещенного новообразованным гранатом после эксперимента из серии В); b – аналогичное зерно в основной массе образца, фото SEM. Шкала 0.5 mm для обоих рисунков.

Оливины из всех экспериментов характеризуются высокой магнезиальностью и содержат 2.72 - 4.10 мас.% FeO. Можно отметить довольно высокое содержание Cr_2O_3 в большинстве оливинов из наших опытов (до 0.22 мас.% Cr_2O_3), хотя повышенное содержание хрома отмечают в оливинах из включений в алмазах [Мальковец и др., 2011]. Небольшое количество ортопироксенов, обнаруженных в опытах, также высокомагнезиальные и содержат 1.70 - 1.94 мас.% FeO. Клинопироксены из опытов серии С) являются диопсидом с содержанием CaO 19.61 - 23.97 мас.%. Состав шпинели из экспериментов всех трех серий варьирует в интервале Cr# 79.6–92.6 and Fe# 18.9–57.8. Составы фаз приведены в таблицах 4.7-4.10.

Составы новообразованных гранатов приведены в таблице 4.11. В синтезированных гранатах серий А) и Б) содержание TiO_2 не превышает 0.06 вес.%, а в гранатах серии С) – 0.18 мас.%. Содержание MnO в гранатах всех трех серий колеблется в интервале от 0.17 до 0.38 мас.%. Наиболее интересным является содержание Cr_2O_3 и CaO в гранатах из разных серий экспериментов. Гранаты из серии А) характеризуются очень низким содержанием CaO (0.16 - 0.40 мас.%), при этом их хромистость достаточно высокая (5.35 - 11.46 мас.% Cr_2O_3). Гранаты из серии В) также имеют высокую хромистость (6.54 - 12.22 мас.% Cr_2O_3), но их отличает повышенное содержание CaO (2.97 - 6.09 мас.%). Гранаты из серии С) характеризуются очень высоким содержанием CaO (13.32 - 24.03 мас.%), а содержание хрома колеблется в интервале 16.07 - 21.62 мас.% Cr_2O_3 .

Крупные зерна новообразованных гранатов, обнаруженные в образцах из опытов серии В) имеют ярко выраженную зональность химического состава (Рис. 4.13). Центральная часть зерен представлена хромистым пиропом с содержанием Cr_2O_3 и CaO на уровне 7.0 и 0.3 мас.%, соответственно (табл. 4.11). Анализ промежуточных зон демонстрирует постепенное повышение содержания Cr_2O_3 и CaO, а самые внешние зоны этих зерен характеризуются максимальным содержанием Cr_2O_3 (до 11.28 мас.%) и CaO (до 4.46 мас.%). По содержанию других компонентов, таких как FeO, MnO, TiO_2 не наблюдается существенных вариаций в различных зонах зерен гранатов.

Химический состав оливина после экспериментов (мас.%)

| образец | Серия А | | | | | | Серия В | | | | |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | A16/O-2 | A16/O-3 | A16/O-5 | A16/O-8 | A16/O-9 | A16/O-10 | B16/O-2 | B16/O-4 | B16/O-5 | B16/O-6 | B16/O-8 |
| SiO ₂ | 41.40 | 41.53 | 41.61 | 41.81 | 41.54 | 42.16 | 42.24 | 42.38 | 42.25 | 41.79 | 41.31 |
| TiO ₂ | 0.01 | 0.03 | 0 | 0.02 | 0 | 0.02 | 0 | 0 | 0.02 | 0 | 0.01 |
| Al ₂ O ₃ | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.05 | 0.01 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.03 |
| Cr ₂ O ₃ | 0 | 0.01 | 0.16 | 0.12 | 0.02 | 0.01 | 0 | 0.20 | 0.10 | 0.14 | 0.22 |
| FeO | 3.89 | 4.01 | 3.03 | 2.93 | 2.72 | 3.08 | 3.31 | 3.33 | 3.25 | 3.53 | 2.77 |
| MnO | 0.10 | 0.09 | 0.10 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0 | 0 | 0 | 0.07 | 0.07 |
| MgO | 54.28 | 54.19 | 54.62 | 54.24 | 54.90 | 54.47 | 54.21 | 53.68 | 54.24 | 54.28 | 54.81 |
| CaO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.03 | 0.01 |
| total | 99.70 | 99.89 | 99.54 | 99.25 | 99.27 | 99.85 | 99.80 | 99.62 | 99.88 | 99.86 | 99.23 |
| Si | 0.991 | 0.993 | 0.994 | 1.000 | 0.993 | 1.002 | 0.991 | 1.004 | 0.998 | 1.002 | 1.000 |
| Ti | 0.000 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Al | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.000 | 0.001 | 0.001 | 0.000 | 0.001 | 0.001 | 0.001 |
| Cr | 0.000 | 0.000 | 0.003 | 0.002 | 0.000 | 0.000 | 0.003 | 0.002 | 0.002 | 0.004 | 0.003 |
| Fe ⁺⁺ | 0.078 | 0.080 | 0.061 | 0.059 | 0.054 | 0.061 | 0.083 | 0.066 | 0.069 | 0.077 | 0.075 |
| Mn | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.001 | 0.000 | 0.002 | 0.002 | 0.002 |
| Mg | 1.937 | 1.931 | 1.945 | 1.934 | 1.957 | 1.930 | 1.928 | 1.919 | 1.925 | 1.907 | 1.916 |
| Ca | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.002 | 0.002 | 0.001 | 0.001 |
| S_Cat | 3.009 | 3.007 | 3.004 | 2.998 | 3.007 | 2.997 | 3.007 | 2.994 | 3.000 | 2.995 | 2.998 |
| Fe# | 0.039 | 0.040 | 0.030 | 0.029 | 0.027 | 0.031 | 0.033 | 0.034 | 0.033 | 0.035 | 0.028 |

| образец | Серия В | | Серия С | | | | | |
|--------------------------------|---------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | B16/O-9 | B16/O-10 | C16/O-1 | C16/O-2 | C16/O-4 | C16/O-5 | C16/O-6 | C16/O-8 |
| SiO ₂ | 41.47 | 41.87 | 41.10 | 41.97 | 41.78 | 41.85 | 41.75 | 41.76 |
| TiO ₂ | 0 | 0.01 | 0 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0 | 0.02 |
| Al ₂ O ₃ | 0.04 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.02 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.17 | 0.21 | 0.17 | 0.12 | 0.13 | 0.22 | 0.17 | 0.16 |
| FeO | 3.34 | 2.95 | 4.10 | 3.31 | 3.47 | 3.85 | 3.72 | 3.68 |
| MnO | 0.08 | 0.06 | 0.06 | 0 | 0.08 | 0.09 | 0.10 | 0.08 |
| MgO | 54.65 | 54.38 | 53.63 | 53.80 | 54.03 | 53.42 | 53.67 | 54.07 |
| CaO | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.07 | 0.08 | 0.05 | 0.03 | 0.06 |
| total | 99.76 | 99.52 | 99.11 | 99.40 | 99.61 | 99.53 | 99.47 | 99.85 |
| Si | 0.990 | 0.999 | 0.991 | 1.004 | 0.998 | 1.002 | 1.000 | 0.997 |
| Ti | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Al | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.000 | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.001 |
| Cr | 0.003 | 0.004 | 0.003 | 0.002 | 0.002 | 0.004 | 0.003 | 0.003 |
| Fe ⁺⁺ | 0.067 | 0.059 | 0.083 | 0.066 | 0.069 | 0.077 | 0.075 | 0.073 |
| Mn | 0.002 | 0.001 | 0.001 | 0.000 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.002 |
| Mg | 1.945 | 1.934 | 1.928 | 1.919 | 1.925 | 1.907 | 1.916 | 1.924 |
| Ca | 0.000 | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.002 | 0.001 | 0.001 | 0.002 |
| S_Cat | 3.008 | 2.999 | 3.007 | 2.994 | 3.000 | 2.995 | 2.998 | 3.001 |
| Fe# | 0.033 | 0.030 | 0.041 | 0.033 | 0.035 | 0.039 | 0.037 | 0.037 |

Химический состав ортопироксена после экспериментов (мас.%)

| Серия А | | | | | |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| образец | A16/O-2 | A16/O-3 | A16/O-5 | A16/O-8 | A16/O-9 |
| SiO ₂ | 58.86 | 59.03 | 58.65 | 59.01 | 59.27 |
| TiO ₂ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Al ₂ O ₃ | 0.51 | 0.62 | 0.55 | 0.91 | 0.61 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.69 | 0.88 | 0.76 | 0.72 | 0.63 |
| FeO | 1.87 | 1.70 | 1.79 | 1.94 | 1.78 |
| MnO | 0 | 0 | 0 | 0.15 | 0 |
| MgO | 37.54 | 37.67 | 38.06 | 37.24 | 37.14 |
| CaO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| total | 99.47 | 99.90 | 99.81 | 99.97 | 99.43 |
| Si | 1.996 | 1.992 | 1.984 | 1.992 | 2.007 |
| Ti | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Al | 0.020 | 0.025 | 0.022 | 0.036 | 0.024 |
| Cr | 0.018 | 0.023 | 0.020 | 0.019 | 0.017 |
| Fe | 0.053 | 0.048 | 0.051 | 0.055 | 0.050 |
| Mn | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.004 | 0.000 |
| Mg | 1.897 | 1.895 | 1.919 | 1.874 | 1.875 |
| Ca | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| total | 3.985 | 3.984 | 3.995 | 3.980 | 3.973 |
| Fe# | 0.027 | 0.025 | 0.026 | 0.028 | 0.026 |
| Cr# | 0.476 | 0.488 | 0.481 | 0.347 | 0.409 |

Таблица 4.9

Химический состав клинопироксена после экспериментов (мас.%)

| Серия С | | | | | |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| образец | C16/O-2 | C16/O-4 | C16/O-5 | C16/O-6 | C16/O-8 |
| SiO ₂ | 54.82 | 55.65 | 55.09 | 55.15 | 54.79 |
| TiO ₂ | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.02 |
| Al ₂ O ₃ | 0.58 | 0.61 | 0.47 | 0.40 | 0.47 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.68 | 0.96 | 0.70 | 0.92 | 0.95 |
| FeO | 0.94 | 1.15 | 0.75 | 1.02 | 1.52 |
| MnO | 0.07 | 0.08 | 0.08 | 0.09 | 0.10 |
| MgO | 18.57 | 21.21 | 18.31 | 20.07 | 19.75 |
| CaO | 23.63 | 19.61 | 23.97 | 21.48 | 21.65 |
| total | 99.31 | 99.29 | 99.39 | 99.14 | 99.25 |
| Si | 1.989 | 1.997 | 1.997 | 1.994 | 1.986 |
| Ti | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.000 | 0.001 |
| Al | 0.025 | 0.026 | 0.020 | 0.017 | 0.020 |
| Cr | 0.020 | 0.027 | 0.020 | 0.026 | 0.027 |
| Fe | 0.029 | 0.035 | 0.023 | 0.031 | 0.046 |
| Mn | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.003 | 0.003 |
| Mg | 1.005 | 1.135 | 0.989 | 1.082 | 1.067 |
| Ca | 0.919 | 0.754 | 0.931 | 0.832 | 0.841 |
| total | 3.988 | 3.976 | 3.983 | 3.984 | 3.990 |
| Fe# | 0.028 | 0.030 | 0.022 | 0.028 | 0.041 |
| Cr# | 0.440 | 0.514 | 0.500 | 0.607 | 0.576 |

Химический состав шпинели после экспериментов (мас.%)

| образец | Серия А | | | | | Серия В | | | | |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | A16/O-2 | A16/O-3 | A16/O-5 | A16/O-8 | A16/O-9 | B16/O-2 | B16/O-4 | B16/O-5 | B16/O-6 | B16/O-8 |
| TiO ₂ | 0.68 | 0.11 | 0 | 0.35 | 0.07 | 0.06 | 0.54 | 0.16 | 0.12 | 0 |
| Al ₂ O ₃ | 6.43 | 9.18 | 10.47 | 3.76 | 10.89 | 10.57 | 6.18 | 8.12 | 6.86 | 7.50 |
| Cr ₂ O ₃ | 54.57 | 65.96 | 60.77 | 70.14 | 63.22 | 62.04 | 54.42 | 67.06 | 67.17 | 66.64 |
| FeO | 26.54 | 7.63 | 14.50 | 8.96 | 8.52 | 11.59 | 27.27 | 7.27 | 7.97 | 9.63 |
| MnO | 0.29 | 0 | 0 | 0.14 | 0.23 | 0.29 | 0.28 | 0.31 | 0 | 0.12 |
| MgO | 11.29 | 17.10 | 14.01 | 15.67 | 16.44 | 14.93 | 11.19 | 16.80 | 17.02 | 16.04 |
| total | 99.80 | 99.98 | 99.75 | 99.02 | 99.37 | 99.48 | 99.88 | 99.72 | 99.14 | 99.93 |
| Ti | 0.018 | 0.003 | 0.000 | 0.009 | 0.002 | 0.001 | 0.014 | 0.004 | 0.003 | 0.000 |
| Al | 0.260 | 0.342 | 0.399 | 0.146 | 0.407 | 0.400 | 0.251 | 0.305 | 0.261 | 0.284 |
| Cr | 1.483 | 1.649 | 1.555 | 1.828 | 1.585 | 1.575 | 1.484 | 1.690 | 1.713 | 1.695 |
| Fe | 0.763 | 0.202 | 0.392 | 0.247 | 0.226 | 0.311 | 0.786 | 0.194 | 0.215 | 0.259 |
| Mn | 0.008 | 0.000 | 0.000 | 0.004 | 0.006 | 0.008 | 0.008 | 0.008 | 0.000 | 0.003 |
| Mg | 0.578 | 0.806 | 0.676 | 0.770 | 0.777 | 0.715 | 0.575 | 0.798 | 0.818 | 0.769 |
| total | 3.111 | 3.002 | 3.023 | 3.004 | 3.002 | 3.011 | 3.119 | 2.999 | 3.010 | 3.010 |
| Fe# | 0.569 | 0.200 | 0.367 | 0.243 | 0.225 | 0.303 | 0.578 | 0.195 | 0.208 | 0.252 |
| Cr# | 0.851 | 0.828 | 0.796 | 0.926 | 0.796 | 0.797 | 0.855 | 0.847 | 0.868 | 0.856 |

| Серия С | | | | | |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| образец | C16/O-2 | C16/O-4 | C16/O-5 | C16/O-6 | C16/O-8 |
| TiO ₂ | 0.35 | 0 | 0.33 | 0.17 | 0.12 |
| Al ₂ O ₃ | 6.77 | 6.60 | 6.84 | 6.65 | 6.06 |
| Cr ₂ O ₃ | 59.83 | 60.19 | 61.52 | 67.42 | 69.14 |
| FeO | 20.30 | 20.27 | 18.79 | 7.60 | 7.01 |
| MnO | 0.15 | 0.14 | 0.16 | 0.24 | 0.25 |
| MgO | 12.41 | 12.32 | 11.96 | 17.01 | 16.84 |
| total | 99.81 | 99.52 | 99.60 | 99.09 | 99.42 |
| Ti | 0.009 | 0.000 | 0.008 | 0.004 | 0.003 |
| Al | 0.268 | 0.263 | 0.270 | 0.253 | 0.230 |
| Cr | 1.589 | 1.607 | 1.632 | 1.721 | 1.762 |
| Fe | 0.570 | 0.572 | 0.527 | 0.205 | 0.189 |
| Mn | 0.004 | 0.004 | 0.005 | 0.007 | 0.007 |
| Mg | 0.622 | 0.620 | 0.598 | 0.819 | 0.809 |
| total | 3.062 | 3.065 | 3.041 | 3.009 | 3.001 |
| Fe# | 0.479 | 0.480 | 0.468 | 0.200 | 0.189 |
| Cr# | 0.856 | 0.860 | 0.858 | 0.872 | 0.884 |

Химический состав граната после экспериментов (мас.%)

| Серия А | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|-------|
| образец | A16/O-2 | A16/O-3 | A16/O-5 | A16/O-5 | A16/O-8 | A16/O-9 | A16/O-9 | A16/O-10 | A16/O-10 | |
| SiO ₂ | 43.21 | 43.02 | 42.96 | 42.93 | 43.09 | 42.86 | 42.73 | 42.41 | 42.68 | 43.08 |
| TiO ₂ | 0.05 | 0.03 | 0.04 | 0.06 | 0.04 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.06 | 0.04 |
| Al ₂ O ₃ | 19.69 | 19.86 | 17.88 | 17.34 | 15.63 | 18.03 | 16.69 | 15.36 | 17.17 | 15.57 |
| Cr ₂ O ₃ | 5.54 | 5.35 | 7.74 | 8.15 | 11.08 | 7.68 | 9.41 | 10.88 | 8.46 | 11.46 |
| FeO | 3.44 | 3.56 | 3.57 | 3.32 | 3.42 | 2.75 | 2.82 | 2.86 | 3.68 | 3.38 |
| MnO | 0.34 | 0.34 | 0.35 | 0.33 | 0.31 | 0.25 | 0.30 | 0.29 | 0.38 | 0.27 |
| MgO | 27.46 | 27.14 | 27.08 | 26.84 | 25.12 | 27.57 | 27.33 | 27.28 | 26.98 | 25.62 |
| CaO | 0.16 | 0.31 | 0.20 | 0.32 | 0.39 | 0.40 | 0.31 | 0.35 | 0.24 | 0.25 |
| total | 99.89 | 99.61 | 99.82 | 99.29 | 99.08 | 99.57 | 99.61 | 99.46 | 99.65 | 99.67 |
| Si | 3.012 | 3.008 | 3.021 | 3.036 | 3.078 | 3.011 | 3.019 | 3.018 | 3.018 | 3.062 |
| Ti | 0.003 | 0.002 | 0.002 | 0.003 | 0.002 | 0.002 | 0.001 | 0.002 | 0.003 | 0.002 |
| Al | 1.618 | 1.637 | 1.482 | 1.445 | 1.316 | 1.493 | 1.390 | 1.288 | 1.431 | 1.304 |
| Cr | 0.305 | 0.296 | 0.430 | 0.456 | 0.626 | 0.427 | 0.526 | 0.612 | 0.473 | 0.644 |
| Fe | 0.201 | 0.208 | 0.210 | 0.196 | 0.204 | 0.162 | 0.167 | 0.170 | 0.218 | 0.201 |
| Mn | 0.020 | 0.020 | 0.021 | 0.020 | 0.019 | 0.015 | 0.018 | 0.017 | 0.023 | 0.016 |
| Mg | 2.854 | 2.829 | 2.839 | 2.830 | 2.675 | 2.888 | 2.879 | 2.894 | 2.844 | 2.714 |
| Ca | 0.012 | 0.023 | 0.015 | 0.024 | 0.030 | 0.030 | 0.023 | 0.027 | 0.018 | 0.019 |
| total | 8.024 | 8.024 | 8.021 | 8.010 | 7.949 | 8.027 | 8.022 | 8.030 | 8.027 | 7.962 |
| Fe# | 0.066 | 0.069 | 0.069 | 0.065 | 0.071 | 0.053 | 0.055 | 0.056 | 0.071 | 0.069 |
| Cr# | 0.159 | 0.153 | 0.225 | 0.240 | 0.322 | 0.222 | 0.274 | 0.322 | 0.248 | 0.331 |

| Серия В | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|-------|
| образец | B16/O-2 | B16/O-4 | B16/O-5 | B16/O-6 | B16/O-8 | B16/O-9 | B16/O-9 | B16/O-10 | B16/O-10 | |
| SiO ₂ | 42.48 | 41.74 | 42.08 | 42.45 | 41.85 | 42.40 | 42.52 | 42.40 | 42.08 | 41.92 |
| TiO ₂ | 0.04 | 0.06 | 0.04 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.06 | 0.02 | 0.06 |
| Al ₂ O ₃ | 17.16 | 16.93 | 17.59 | 18.42 | 14.39 | 18.74 | 17.02 | 17.24 | 16.87 | 15.83 |
| Cr ₂ O ₃ | 9.15 | 8.85 | 8.30 | 6.54 | 12.22 | 6.80 | 9.77 | 8.50 | 9.30 | 10.85 |
| FeO | 2.96 | 2.83 | 2.92 | 3.34 | 2.62 | 2.75 | 2.50 | 2.96 | 3.01 | 2.60 |
| MnO | 0.22 | 0.32 | 0.30 | 0.22 | 0.22 | 0.20 | 0.14 | 0.30 | 0.25 | 0.26 |
| MgO | 24.24 | 23.95 | 24.03 | 23.82 | 23.88 | 22.60 | 24.19 | 23.62 | 24.96 | 24.33 |
| CaO | 3.20 | 4.76 | 3.86 | 4.92 | 4.36 | 6.09 | 3.54 | 4.52 | 2.97 | 3.56 |
| total | 98.45 | 99.44 | 99.12 | 99.74 | 99.56 | 99.61 | 99.71 | 99.60 | 99.46 | 99.41 |
| Si | 3.026 | 2.991 | 3.009 | 3.014 | 3.020 | 3.016 | 3.022 | 3.024 | 3.003 | 3.007 |
| Ti | 0.002 | 0.003 | 0.002 | 0.002 | 0.001 | 0.002 | 0.002 | 0.003 | 0.001 | 0.003 |
| Al | 1.441 | 1.430 | 1.482 | 1.541 | 1.224 | 1.571 | 1.426 | 1.449 | 1.419 | 1.339 |
| Cr | 0.515 | 0.501 | 0.469 | 0.367 | 0.697 | 0.382 | 0.549 | 0.479 | 0.525 | 0.615 |
| Fe | 0.176 | 0.170 | 0.175 | 0.198 | 0.158 | 0.164 | 0.149 | 0.177 | 0.180 | 0.156 |
| Mn | 0.013 | 0.019 | 0.018 | 0.013 | 0.013 | 0.012 | 0.008 | 0.018 | 0.015 | 0.016 |
| Mg | 2.575 | 2.559 | 2.562 | 2.521 | 2.569 | 2.396 | 2.563 | 2.512 | 2.655 | 2.602 |
| Ca | 0.244 | 0.366 | 0.296 | 0.374 | 0.337 | 0.464 | 0.270 | 0.345 | 0.227 | 0.274 |
| total | 7.993 | 8.040 | 8.013 | 8.030 | 8.019 | 8.006 | 7.989 | 8.008 | 8.024 | 8.012 |
| Fe# | 0.064 | 0.062 | 0.064 | 0.073 | 0.058 | 0.064 | 0.055 | 0.066 | 0.063 | 0.057 |
| Cr# | 0.263 | 0.260 | 0.240 | 0.192 | 0.363 | 0.196 | 0.278 | 0.249 | 0.270 | 0.315 |

Химический состав граната после экспериментов (мас.%)

| образец | Серия С | | | | | | | | | |
|--------------------------------|---------|---------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|
| | C16/O-1 | C16/O-2 | C16/O-4 | | C16/O-5 | | C16/O-6 | | C16/O-8 | |
| SiO ₂ | 38.97 | 39.18 | 40.36 | 39.58 | 38.96 | 40.23 | 39.67 | 38.97 | 39.51 | 38.63 |
| TiO ₂ | 0.16 | 0.14 | 0.15 | 0.18 | 0.14 | 0.16 | 0.16 | 0.14 | 0.18 | 0.14 |
| Al ₂ O ₃ | 8.01 | 8.10 | 11.05 | 8.59 | 6.56 | 9.98 | 6.90 | 5.81 | 8.60 | 4.66 |
| Cr ₂ O ₃ | 17.75 | 17.63 | 14.07 | 17.15 | 19.80 | 16.07 | 19.66 | 20.56 | 17.07 | 21.62 |
| FeO | 2.02 | 1.85 | 2.70 | 1.72 | 1.96 | 2.90 | 1.66 | 1.73 | 2.15 | 1.74 |
| MnO | 0.17 | 0.14 | 0.18 | 0.15 | 0.14 | 0.14 | 0.18 | 0.17 | 0.14 | 0.14 |
| MgO | 11.86 | 9.32 | 13.85 | 11.26 | 9.26 | 16.51 | 12.37 | 8.90 | 10.64 | 8.40 |
| CaO | 20.31 | 23.01 | 17.15 | 20.50 | 22.73 | 13.32 | 18.52 | 23.40 | 21.21 | 24.03 |
| total | 99.25 | 99.37 | 99.51 | 99.13 | 99.55 | 99.31 | 99.12 | 99.68 | 99.50 | 99.36 |
| Si | 3.024 | 3.053 | 3.054 | 3.059 | 3.053 | 3.039 | 3.073 | 3.062 | 3.054 | 3.066 |
| Ti | 0.009 | 0.008 | 0.009 | 0.010 | 0.008 | 0.009 | 0.009 | 0.008 | 0.010 | 0.008 |
| Al | 0.732 | 0.744 | 0.985 | 0.782 | 0.606 | 0.889 | 0.630 | 0.538 | 0.783 | 0.436 |
| Cr | 1.089 | 1.086 | 0.842 | 1.048 | 1.227 | 0.960 | 1.204 | 1.277 | 1.043 | 1.357 |
| Fe | 0.131 | 0.121 | 0.171 | 0.111 | 0.128 | 0.183 | 0.108 | 0.114 | 0.139 | 0.115 |
| Mn | 0.011 | 0.009 | 0.012 | 0.010 | 0.009 | 0.009 | 0.012 | 0.011 | 0.009 | 0.009 |
| Mg | 1.372 | 1.083 | 1.562 | 1.297 | 1.082 | 1.860 | 1.428 | 1.042 | 1.226 | 0.994 |
| Ca | 1.688 | 1.921 | 1.390 | 1.697 | 1.909 | 1.078 | 1.537 | 1.970 | 1.757 | 2.043 |
| total | 8.056 | 8.024 | 8.024 | 8.015 | 8.022 | 8.027 | 8.001 | 8.022 | 8.022 | 8.029 |
| Fe# | 0.087 | 0.100 | 0.099 | 0.079 | 0.106 | 0.090 | 0.070 | 0.098 | 0.102 | 0.104 |
| Cr# | 0.598 | 0.594 | 0.461 | 0.573 | 0.669 | 0.519 | 0.657 | 0.704 | 0.571 | 0.757 |

4.2.2 Обсуждение результатов экспериментов

Кристаллизация хромистых гранатов в экспериментах

Проведенные эксперименты наглядно продемонстрировали роль водного флюида как транспортера петрогенных компонентов, в частности кальция, алюминия и хрома при метасоматическом преобразовании образцов модельных перидотитов. На начальной стадии экспериментов, при температуре 700 °С происходила дегидратация серпентина по реакции [Cherupov et al., 2010]:



В результате, исходный образец серпентина превращался в смесь высокомагнезиального оливина и ортопироксена, а также водного флюида. По химическому составу оливин и ортопироксен очень близки к минералам природного гарцбургита [Boyd et al., 1993]. Таким образом, в начальной стадии

каждого эксперимента в реакционной зоне образца находился сильно истощенный модельный перидотит. Образовавшийся флюид в ходе опытов находился в интерстициях между одновременно растущими зернами минералов, преимущественно оливина, т.к. последний количественно преобладал в основной массе образцов (Рис. 4.14).

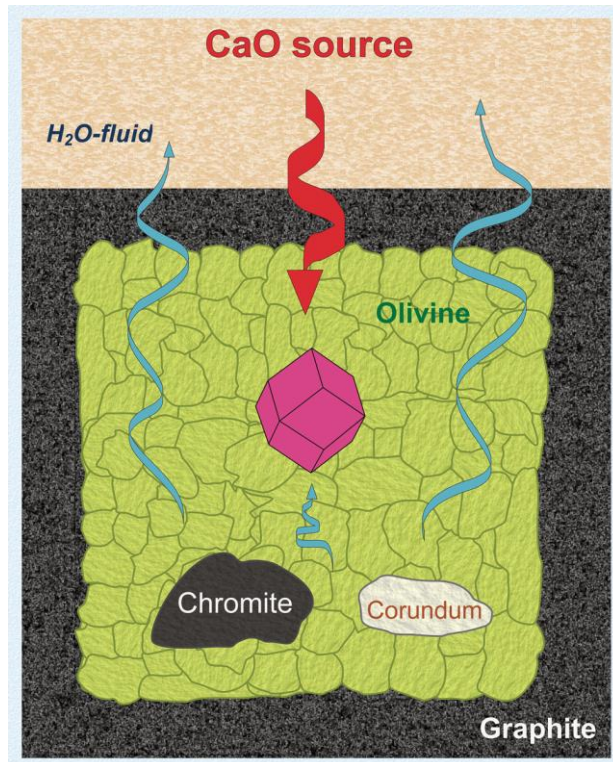


Рис. 4.14. Расположение основных компонентов в сборке ячейки высокого давления и схема процесса в ходе эксперимента: водный флюид (голубые потоки) достигает источника CaO. Далее происходит насыщение зоны кристаллизации граната (ограниченный кристалл в центре) компонентами CaO (красный поток), Cr₂O₃ и Al₂O₃. Основная масса образца представлена как оливин (Olivine). Образец со всех сторон отделен графитом, в том числе от источника CaO.

Оцененная нами усредненная скорость миграции флюида, обусловленная просачиванием в интерстициях между минеральными зернами, составляет ~1.5 мм/час [Чепуров и др., 2015]. Таким образом, за время проведения опытов (25 часов) флюид, по всей видимости, полностью проникает в торцевые ZrO₂ – таблетки, содержащие CaO, и служит агентом переноса захваченных им из хромита, корунда и торцевых таблеток компонентов, прежде всего алюминия, хрома и кальция. Процесс транспортировки и привноса компонентов происходил постепенно в течение всего эксперимента, что отражено в результатах анализа крупных зерен новообразованных гранатов, и о чем будет детально сказано ниже. На самых последних стадиях опытов, кристаллизующиеся фазы, в первую очередь гранат, приобретали наиболее равновесный химический состав, который мы

использовали для проведения петрологических аналогий с природными объектами.

Результаты опытов в серии А) продемонстрировали, что в присутствии в системе хромита с низким содержанием алюминия (Al_2O_3 около 6 мас.%) и корунда будет кристаллизоваться хромистый пироп, т.е. водный флюид успешно транспортирует в данной системе алюминий от источника (корунда) к зернам кристаллизующихся гранатов. В опытах серии А), гранаты по химическому составу близки к ранее полученным нами гранатам в системе серпентин-хромит [Cherupov et al., 2016]. Новообразованные гранаты также попадают в самую низкокальциевую часть области гарцбургитовых гранатов из включений в природных алмазах (Рис. 4.15).

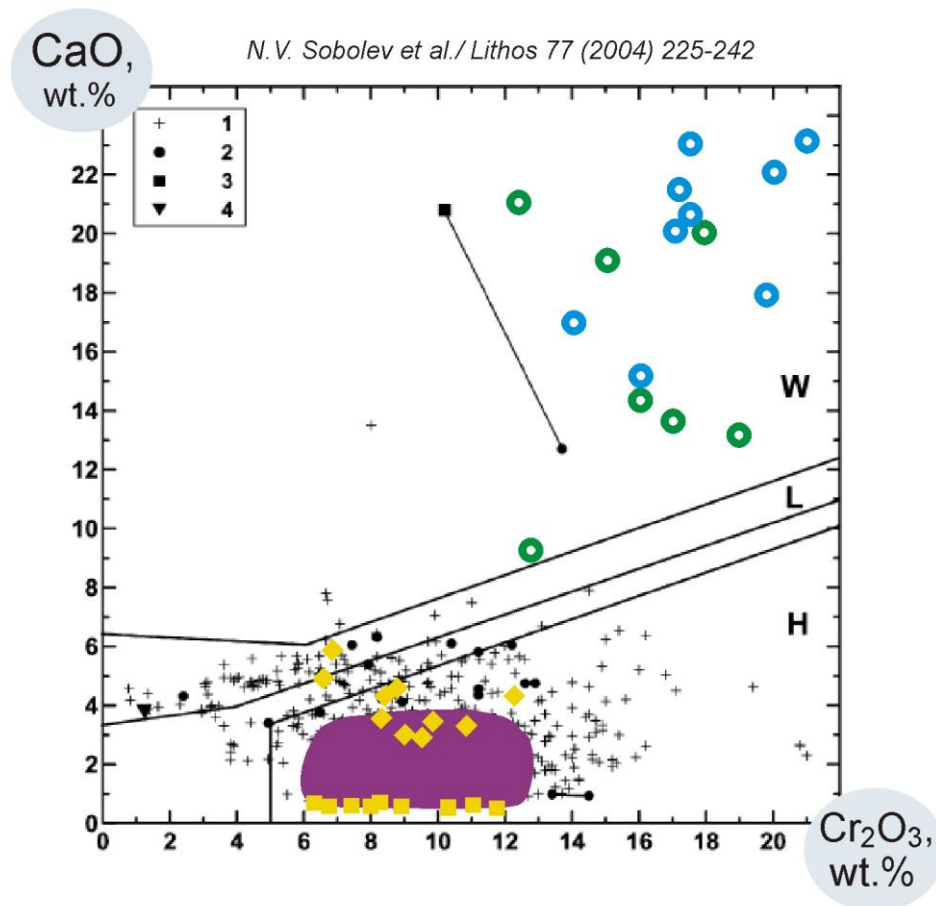
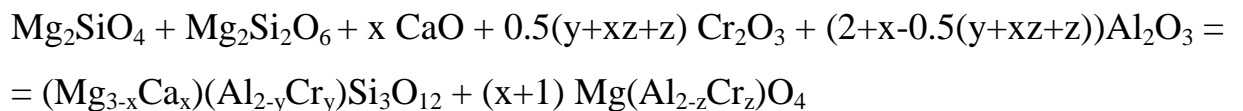


Рис. 4.15. Соотношение содержания CaO и Cr₂O₃ в гранатах из наших экспериментов. Желтые квадраты – гранаты серии А (без добавления кальция), желтые ромбы – серии В (с добавлением кальция) и сине-белые кружки – серии С. Выделение полей парагенезисов по Sobolev et al., 2004; пурпурным цветом обозначено поле наиболее характерных составов гранатов из включений в природных алмазах [Туркин, Соболев, 2009]; гранаты из верлитов – зелено-белые кружки [Sobolev et al., 1973].

В нашей предыдущей работе [Cherupov et al., 2016] гранат кристаллизовался только вокруг хромита с содержанием Al_2O_3 около 28 мас.%, при этом, количество новообразованного граната было сравнительно небольшим. В опытах настоящей серии А) наблюдается увеличение количества новообразованного граната в объеме образцов, а также кристаллизуются более крупные зерна граната. Все вышесказанное свидетельствует о том, что в крайне истощенной системе, моделирующей природный гарцбургит, водный флюид взаимодействует с хромитом и корундом. Флюид активно транспортирует хром и алюминий, при этом происходит кристаллизация пиропового граната, по составу отвечающего самым низкокальциевым разновидностям из включений в природных алмазах.

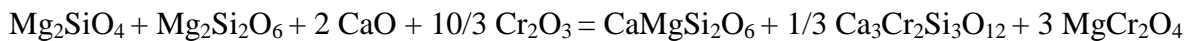
В опытах серии В) система содержала CaO. Водный флюид транспортировал, в дополнение к хрому и алюминию, еще и кальций. Это, в конечном счете, отразилось на составе новообразованного граната: при достаточно высокой хромистости (Cr_2O_3 около 10 мас.%) пироповый гранат содержал повышенное количество кальция. Процесс кристаллизации граната и шпинели происходил при достижении штатных P-T параметров эксперимента в динамическом режиме переноса флюидом компонентов по схеме:



На диаграмме CaO/ Cr_2O_3 составы этих гранатов отвечают полю наиболее распространенных включений гранатов гарцбургитового парагенезиса в алмазах с содержанием CaO около 3 мас.% [Viljoen et al., 2004], а часть анализов близка к включениям гранатов лерцолитового парагенезиса (Рис. 4.15). Таким образом, в составах гранатов из опытов серии В) мы наблюдаем переход в высококальциевую часть области гарцбургитовых гранатов на диаграмме CaO/ Cr_2O_3 . Следует еще раз упомянуть, что сборки ячеек для проведения опытов в сериях А) и В) различаются только наличием CaO в последней. Соответственно, и в этой системе водный флюид проявил себя агентом, способным активно

транспортировать хром, алюминий, а также кальций, обеспечивая кристаллизацию высокохромистых гранатов, типичных для природных образцов.

Эксперименты серии С) выявили ассоциацию минералов, по химическому составу близкую к редким образцам природных гранат-содержащих верлитов: высокомагнезиальный оливин вместе с диопсидом и зеленым уваровитовым гранатом. В данной серии опытов в систему не добавляли корунд и транспортирующий компоненты водный флюид переносил, главным образом, хром и кальций, а Al_2O_3 лишь в небольшом количестве. Флюид взаимодействовал с продуктами дегидратации серпентина ($Ol+Opx$) с образованием клинопироксена, высококальциевого хромистого граната и хромшпинели, т.е. верлитовой ассоциации, по схеме:



Химический состав диопсида близок типичным клинопироксенам, характерным для включений в природных алмазах [Wang, Gasparik, 2001; Donnelly et al., 2007]. Новообразованный гранат по составу попадает в самую высококальциевую область диаграммы CaO/Cr_2O_3 (Рис. 4.15), при этом точки составов близки к известным анализам включений высококальциевых хромистых гранатов из включений в алмазах [Sobolev et al., 1973].

На Рис. 4.16 показан фрагмент треугольной диаграммы $Al_2O_3-Cr_2O_3-CaO$ для гранатов всех трех серий и зональных зерен граната из опыта серии В).

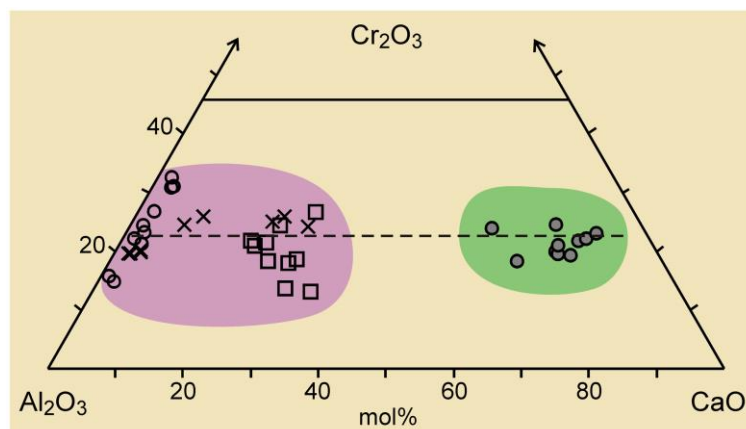


Рис. 4.16. Соотношение Al_2O_3 , Cr_2O_3 и CaO в синтезированных гранатах. Пустые кружки – серия А, квадраты – серия В, темные кружки – серия С. Косые кресты – анализы зональных зерен граната из серии В (Рис. 4.13).

Видно, что линия, отражающая пропорцию $\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO})$ с некоторым приближением проходит параллельно стороне $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}$. Это показывает примерно постоянное содержания хрома при изменяющемся соотношении $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ от одной серии гранатов к другой.

В зональных зернах граната прослеживается следующая зависимость насыщения хромом и кальцием (Рис. 4.17).

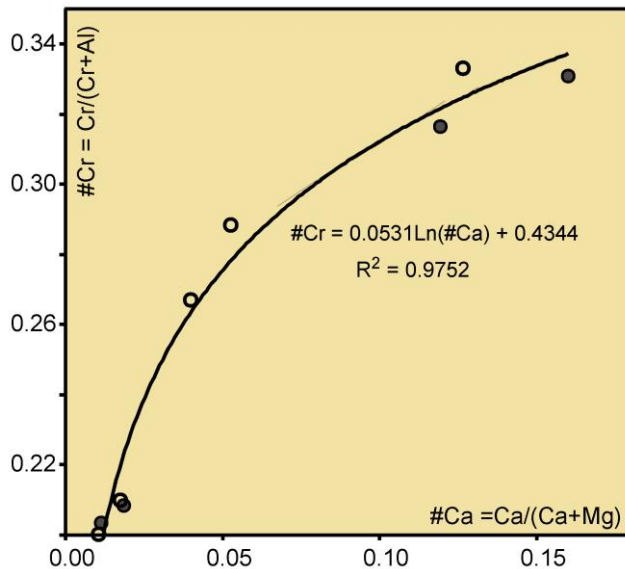


Рис. 4.17. #Ca vs. #Cr для зональных зерен граната серии В. Темные кружки отвечают верхнему зерну на рис. 4.13, пустые кружки – нижнему зерну. Показана линия, аппроксимирующая все точки анализов зональных гранатов. По изгибу линии видно, что в начальную стадию эксперимента содержание хрома в гранате растет быстрее, чем кальция. Затем по мере привноса флюидом CaO в зону реакции его вхождение в гранат ускоряется.

Привнос кальция в опытах серии С) также происходил постепенно. По мере того, как все более насыщенный кальцием флюид достигал реакционной зоны, происходила кристаллизация граната с увеличивающимся содержанием кальция: содержание CaO в зернах новообразованного граната увеличивается от центра к краю и достигает 24 мас.% (табл. 4.11). Именно внешние зоны новообразованных зерен граната следует рассматривать в качестве наиболее равновесных образцов, а их состав более всего соответствует природным аналогам – гранатам уваровитового состава из ультраосновных ассоциаций. Таким образом, в экспериментах серии С) при участии флюида преимущественно водного состава, также как и в опытах предыдущих серий, кристаллизовались высокохромистые гранаты – аналоги природных образцов из включений в алмазах.

Кристаллизация хромистых гранатов с переменным соотношением CaO/Cr₂O₃ в природных обстановках

Выбранные нами P-T параметры экспериментов соответствуют мантийным глубинам порядка 150 км, а исходные модельные системы по химическому составу близки к природным истощенным ультраосновным породам. Переноса полученные экспериментальные результаты на природные объекты, следует выделить особую роль сверхкритических водных флюидов. Эксперименты демонстрируют, что такие флюиды достаточно мобильны: в природных условиях они могут двигаться сквозь межзерновое пространство в породе, даже при отсутствии трещин. Поэтому не исключено, что именно водный флюид может оказаться на переднем крае метасоматического фронта и первым вступает в химические реакции. Водный флюид, проникающий в истощенные ультраосновные породы способен переносить целый комплекс минералообразующих компонентов, обеспечивающих кристаллизацию типичных для природных условий высокохромистых гранатов, при этом изменяя фазовый состав вмещающей породы.

Процесс метасоматических преобразований контролируется привносом кальция в систему и, судя по результатам наших опытов, достаточно совсем небольшого привноса CaO в систему. Так, H₂O-флюид в экспериментах транспортировал сравнительно небольшое количество кальция, учитывая, что исходное содержание CaO в системе не превышало 2 вес.%. Вероятнее всего, что и в природе метасоматическое преобразование ультраосновных пород могло начинаться уже в условиях незначительного привноса кальция в систему, что отвечает ранним этапам мантийного метасоматоза, либо условиям, когда источник кальция находится довольно далеко от зоны реакции.

Образование самых низкокальциевых хромистых гранатов гарцбургитовой ассоциации в природных условиях может происходить лишь в сильно обедненной по кальцию системе, что соответствует наиболее истощенным ультраосновным породам. При этом, будут кристаллизоваться хромистые гранаты с содержанием

CaO менее 1 мас.%. Далее, на ранних этапах метасоматоза происходило небольшое поступление кальция в породу и Ca-содержащий водный флюид, мог являться одним из таких метасоматических агентов. В этих условиях уже могла происходить кристаллизация хромистых гранатов в довольно широком диапазоне, который на диаграмме CaO/Cr₂O₃ соответствует практически всей области гарцбургитов, с трендом от субкальциевых гранатов с содержанием CaO около 1 мас.% до умеренно-кальциевых разновидностей (CaO до 5 мас.%). Фактически, даже сравнительно небольшое поступление CaO в породу, которое может обеспечить водный флюид, оказывается вполне достаточным для кристаллизации гранатов, по составу близких к таковым из лерцолитов.

Образование уваровитовых гранатов ультраосновной ассоциации, судя по результатам экспериментов, также можно связывать с мантийным метасоматозом при участии водного флюида. В результате взаимодействия хромитсодержащих гарцбургитов с водным флюидом и привнесом даже сравнительно небольшого количества кальция, возникают породы, состоящие из высокомагнезиального оливина, диопсидового клинопироксена, высококальциевого хромистого граната и хром-шпинели. Для кристаллизации гранатов такого состава, судя по результатам экспериментов, необходимо сравнительно небольшое количество кальция в системе. При этом, образование уваровитовых гранатов имеет и свои специфические требования к среде кристаллизации: обсуждаемые реакции должны происходить в системе, обогащенной по Cr₂O₃ и значительно обедненной по Al₂O₃. Только в этом случае хромит сможет преобразоваться в уваровит, а не в пироп. Если в породе присутствует даже незначительное количество алюминия, в виде шпинели или алюмосиликатов, в этом случае будет образовываться гранат пиропового состава, а не уваровит [Туркин, Соболев, 2009]. Ввиду того, что в природных условиях метасоматический флюид, в большинстве случаев, содержит Al₂O₃, возможно, что образование уваровитовых гранатов в мантийных ультраосновных породах является достаточно ограниченным явлением, а находки таких образцов редки.

Выводы

Проведенное экспериментальное исследование в системе серпентин-хромит-СаО при 5 ГПа и 1300 °С продемонстрировало кристаллизацию хромистых гранатов с широкими вариациями СаО и Cr₂O₃ в данной системе. Массоперенос геохимических компонентов происходил при участии флюида преимущественно водного состава, что является важным петрологическим выводом. Водный флюид, как один из главных компонентов системы, может играть существенную роль при кристаллизации хромистых гранатов. В результате реакций хромитсодержащих гарцбургитов с водным флюидом и привнесом кальция возникают породы, состоящие преимущественно из высокомагнезиального оливина, орто- или клинопироксена, хромистой шпинели и граната, состав которого изменяется в широком диапазоне, демонстрируя тренд от низкокальциевых пироповых разновидностей гарцбургитовой ассоциации до высококальциевых уваровитовых гранатов из верлитов. Таким образом, полученные экспериментальные результаты подтверждают современные представления о метасоматическом генезисе хромистых гранатов ультраосновных ассоциаций.

4.3. Изучение особенностей зональности высокохромистых гранатов, кристаллизующихся в ультраосновной системе

Многочисленные исследования, проведенные в последние десятилетия [Sobolev et al., 1969; Kesson, Ringwood, 1989; Klein-Ben David, Pearson, 2009] позволяют считать, что образование высокохромистых гранатов происходит в условиях истощенных перидотитов верхней мантии, при этом метасоматическим преобразованиям отводят значительную роль. Современные взгляды на метасоматические процессы, происходившие в литосферной мантии, изложены в работах [Harte et. al., 1987; Pearson et. al., 1995a,b; Simon et. al., 2003, 2007; Agashev et. al., 2013; Shirey et. al., 2013]. В природных образцах перидотитов, свидетельствами метасоматоза чаще всего являются амебоподобные выделения минералов (клинопироксена, граната, ортопироксена, оксидов) в интерстициях. Что касается исходных хромистых гранатов из истощенных дунитов и гарцбургитов, то данные по геохимическим модификациям находят отражение как в изменении содержания главных петрогенных компонентов, в первую очередь СаО, так и в распределении редкоземельных элементов [Stachel et al., 1997, 1998]. Последовательные изменения химического состава граната отражают комплекс сложных геологических процессов, которые могли быть значительно разделены во времени. На это, не в последнюю очередь, указывают данные по определению возраста природных алмазов, установленные на основе изучения составов минералов гарцбургитового (3.5-3.2 млрд. лет) и лерцолитового (2.0-1.9 млрд. лет) парагенезисов [Gurney et al., 2010].

В качестве источника метасоматических флюидов часто рассматривают расплавы карбонатитов [Shu, Brey, 2015]. Их роль велика с точки зрения транспортировки как основных петрогенных компонентов, в первую очередь СаО, так и всего набора редкоземельных элементов. Метасоматические процессы в мантийных условиях значительно изменяют геохимический состав пород, при этом, гранат является очень чувствительным минералом к изменению химического состава среды. В данной работе нами представлены результаты

экспериментального исследования кристаллизации крупных зональных зерен высокохромистых гранатов в модельной ультраосновной системе при взаимодействии природного серпентина, хромита и корунда с природным карбонатитом.

Условия проведения экспериментов

Эксперименты проводили при давлении 5 ГПа и температуре 1300 °С. Исходными материалами для исследования были природные образцы серпентина (антигорита), хромита и корунда. Принцип отбора и описание исходных составов для опытов приведен в предыдущем разделе Главы 4 (4.1.). Следует напомнить, что основу образца составлял природный серпентин, который при P-T параметрах опытов превращался в модельный гарцбургит (оливин+ортопироксен) и 13 мас.% водного флюида [Ulmer, Trommsdorff, 1995]. В качестве источника CaO в систему был добавлен природный мантийный карбонатит из алмазоносного кимберлита дайки Snap Lake [Agashev et al., 2008]. Состав карбонатита (мас.%): SiO₂ — 3.74; TiO₂ — 0.12; Al₂O₃ — 0.95; FeO — 2.86; MnO — 0.19; MgO — 18.86; CaO — 31.88; Na₂O — 0; K₂O — 0.24; P₂O₅ — 4.51; п.п.п. — 36.82; сумма — 100.17. Продолжительность опытов составляла 25 часов, что было достаточным для получения относительно крупных зерен граната размером до 1 мм в поперечнике.

Исходные зерна хромита и корунда располагали в центральной части цилиндрического образца серпентина и совместно опрессовывали (Рис. 4.18). Это, по задумке эксперимента, должно было обеспечить постоянное поступление хрома и алюминия во все зоны образца в ходе опыта. Далее, образец серпентина и других исходных фаз помещали в графитовый нагреватель. Сборку располагали в ячейке таким образом, чтобы обеспечить направленную кристаллизацию крупных зерен новообразованных гранатов в нижней части образца. Порошок карбонатита с размером зерен около 10-20 мкм располагали в верхней части сборки. Такая схема сборки образца моделировала карбонатитовый метасоматический источник, который проникал в истощенную гарцбургитовую породу. По нашему

предположению, в течение эксперимента продукты разложения карбонатита должны посредством флюида насытить нижнюю зону образца, обеспечивая кристаллизацию граната. Количественно во флюиде в ходе экспериментов преобладала водная компонента, потому что весовое содержание выделяемой при разложении серпентина воды составляет около 13 мас.% [Ulmer, Trommsdorff, 1995], а карбонатит был добавлен в систему в количестве 0.5 или 1.5 вес.% от общего веса серпентина. По нашему мнению, расположение исходного карбонатита сверху образца обеспечило привнос компонентов не сразу, а постепенно, таким образом, моделируя различные концентрации элементов в составе кристаллизующихся гранатов.

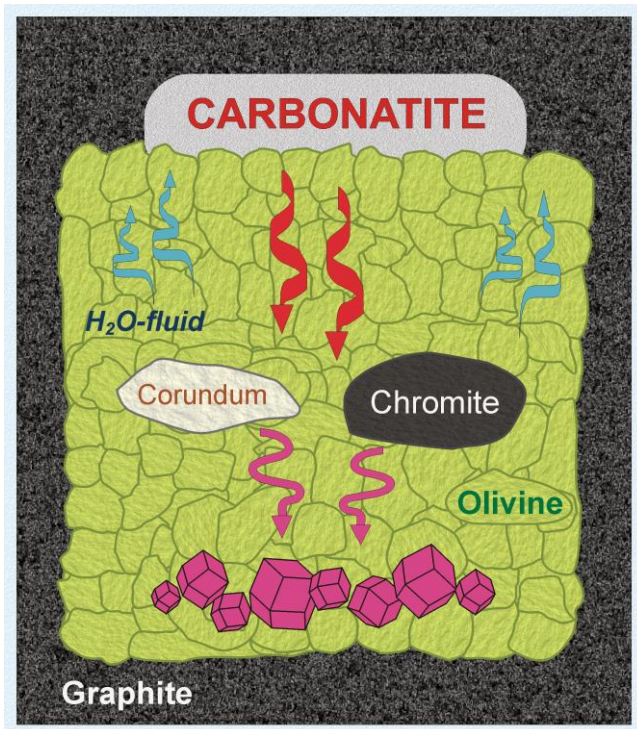


Рис. 4.18. Схема сборки образца и процесса кристаллизации зональных гранатов в опытах при высоких P-T параметрах. Флюид преимущественно водного состава (голубые потоки) насыщается в верхней части сборки продуктами разложения карбонатита. Далее происходит привнос этих компонентов (красные потоки) в центральную зону, где осуществляется взаимодействие флюида с хромитом и корундом (пурпурные потоки). Гранат кристаллизуется в самой нижней зоне образца.

Описание полученных образцов и продуктов экспериментов

После экспериментов в образцах были обнаружены оливин, ортопироксен, новообразованный гранат и шпинель. Во всех образцах оливин занимал большую часть объема. Оливин представлен в виде хорошо раскристаллизованных удлиненных зерен размером до 1 мм в нижней зоне образца, а также

мелкозернистым агрегатом в центральной части (Рис. 4.19). Исходные хромит и корунд сохранились после опытов, но были частично замещены новообразованным гранатом. Шпинель наблюдалась в образце в качестве акцессорного минерала с размером зерен не более 0.1 мм (Рис. 4.20).

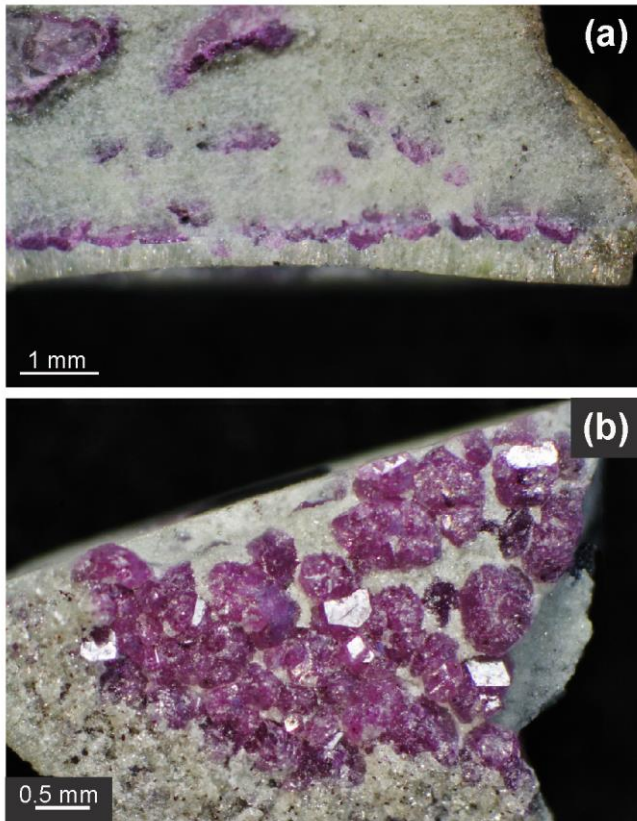


Рис. 4.19. Образец после эксперимента: а) вертикальный срез – оливин (светлая фаза) представлен мелкозернистой основной массой, а также крупными кристаллами в нижней части образца; новообразованный гранат выделяется ярким пурпурным цветом и кристаллизовался преимущественно в нижней части образца; крупные исходные зерна хромита и корунда (верхняя часть снимка) частично замещены гранатом. б) горизонтальный срез нижней части образца – слой крупных хорошо ограненных зерен новообразованного граната.

Новообразованный гранат был обнаружен практически только в нижней части образца – здесь наблюдался слой крупных, размером до 1 мм, зерен с ярким пурпурным цветом (Рис. 4.19). Зерна граната повсеместно имеют хорошую огранку.

Плавление образца наблюдалось лишь в незначительной степени и выражалось в виде узкой каймы по периферии образца в его центральной, самой горячей зоне, прилегающей к графитовому нагревателю (Рис. 4.20). Таким образом, процесс кристаллизации граната в эксперименте происходил в субсолидусных условиях при участии флюида преимущественно водного состава и продуктов разложения карбонатита. Различий в фазовом составе образцов из опытов при содержании карбонатита 0.5 и 1.5 вес.% обнаружено не было.

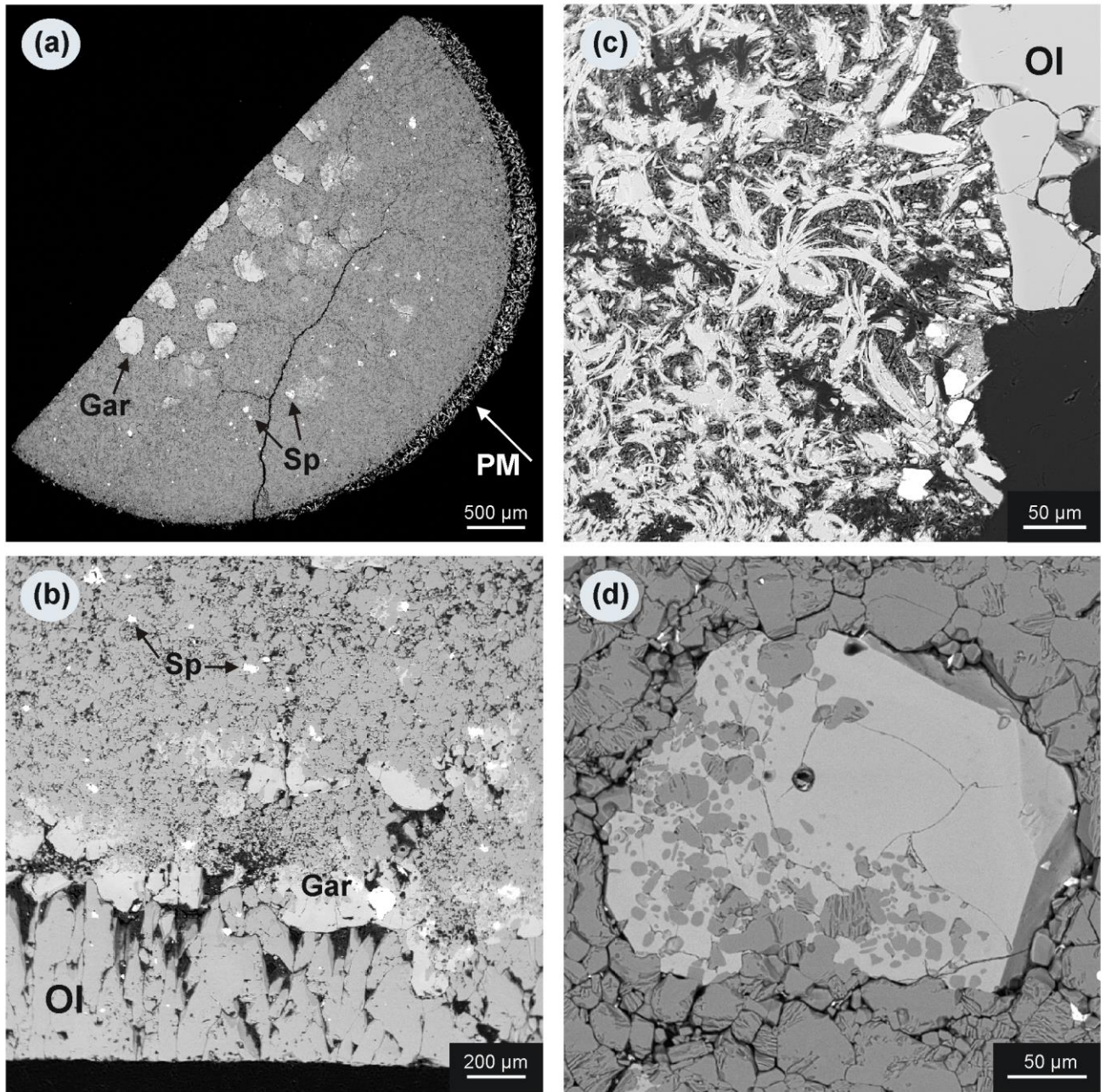


Рис. 4.20. SEM фотографии образцов после опытов: а) горизонтальный срез нижней части образца – проявились крупные зерна новообразованного граната (Gar) в основной массе оливина; Sp – отдельные зерна шпинели, акцессорный минерал в образце; PM – периферийная зона образца, где наблюдалось частичное плавление. б) вертикальный срез в нижней части образца – оливин (Ol) представлен мелкозернистой основной массой (верхняя часть образца), а также крупными кристаллами в нижней части образца, представлены также крупные зерна граната (Gar) в нижней зоне образца. в) участок зоны плавления – видны характерные закалочные кристаллы оливина в виде лучистых агрегатов; Ol – оливин из мелкозернистой основной массы образца на границе с зоной плавления. г) крупное ограниченное зерно новообразованного граната в мелкозернистой основной массе оливина; оливин также образует сростки и многочисленные включения в гранате.

Распределение ортопироксена в образце равномерное (Рис. 4. 21a). Однако, увеличенное количество ортопироксена наблюдалось в периферийной зоне образца. Это, вероятнее всего, происходило по причине обогащения кремнием этих участков в результате частичного плавления образца.

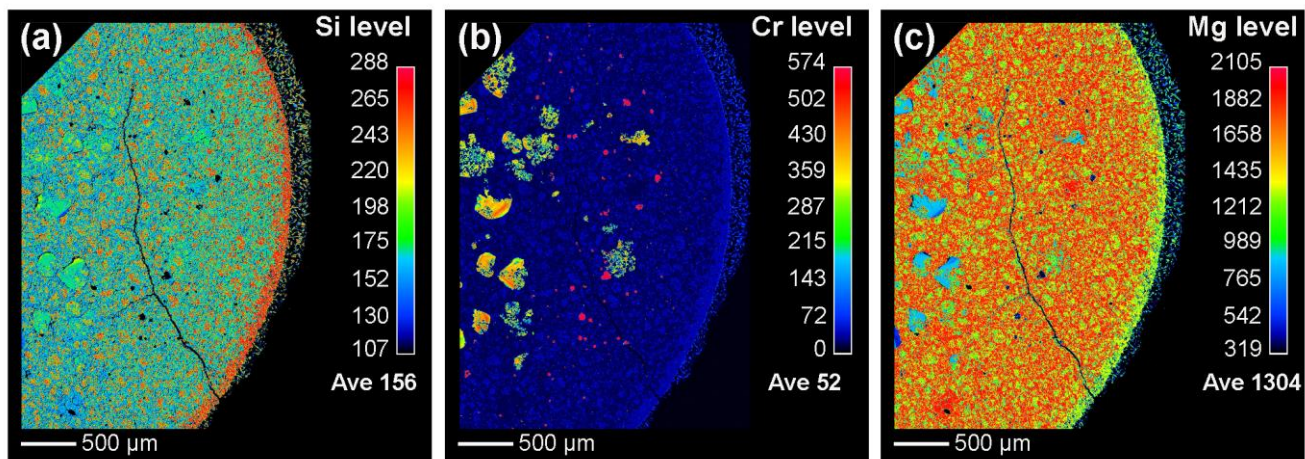


Рис. 4.21. Распределение компонентов в образце, приведенном на Рис. 4.20a: а) Si; б) Cr; в) Mg. Высокое содержание Si в периферийной части образца (а) связано с кристаллизацией ортопироксена (см. текст). Высокое содержание Cr (б) означает зерна шпинели в образце; ярко-желтые участки – зерна граната. в) окраски участков с низшим цветом показывают зерна граната в центре образца.

Оливины из всех экспериментов характеризуются высокой магниальностью и содержат 2.66 - 3.16 мас.% FeO (Табл. 4.12). Можно отметить сравнительно высокое содержание Cr_2O_3 в большинстве оливинов из наших опытов (до 0.20 мас.% Cr_2O_3). Ортопироксены, обнаруженные в образцах после опытов высокомагнезиальные и содержат 1.69 - 1.92 мас.% FeO (Табл. 4.13). Состав шпинели характеризуется значениями $\text{Cr}\# = 84.64 - 86.59$ и $\text{Fe}\# = 19.44 - 36.06$ (Табл. 4.14). Мы не обнаружили различий в составе минеральных фаз из опытов при разном содержании карбоната (0.5 и 1.5 вес.%).

Химический состав оливина после экспериментов (мас.%)

| образец | 4-16/O-2 | 4-16/O-3 | 4-16/O-4 | 4-18/O-6 | 4-26/O-8 | 4-27/O-10 | 4-27/O-11 |
|--------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|
| SiO ₂ | 44.13 | 42.79 | 42.15 | 42.42 | 42.49 | 42.40 | 42.72 |
| TiO ₂ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Al ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Cr ₂ O ₃ | 0 | 0 | 0.12 | 0.20 | 0 | 0.15 | 0.13 |
| FeO | 2.66 | 2.81 | 2.98 | 3.13 | 3.16 | 2.98 | 3.05 |
| MnO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| MgO | 53.40 | 54.56 | 54.36 | 54.06 | 54.09 | 54.11 | 54.19 |
| CaO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| total | 100.19 | 100.16 | 99.61 | 99.81 | 99.74 | 99.64 | 100.09 |
| Si | 1.038 | 1.011 | 1.004 | 1.008 | 1.010 | 1.009 | 1.012 |
| Ti | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Al | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Cr | 0.000 | 0.000 | 0.002 | 0.004 | 0.000 | 0.003 | 0.002 |
| Fe ⁺⁺ | 0.052 | 0.056 | 0.059 | 0.062 | 0.063 | 0.059 | 0.060 |
| Mn | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Mg | 1.872 | 1.922 | 1.930 | 1.916 | 1.917 | 1.919 | 1.913 |
| Ca | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| S_Cat | 2.962 | 2.989 | 2.995 | 2.990 | 2.990 | 2.990 | 2.987 |
| #Fe ⁺⁺ | 2.72 | 2.81 | 2.98 | 3.15 | 3.17 | 3.00 | 3.06 |

Таблица 4.13

Химический состав ортопироксена после экспериментов (мас.%)

| образец | 4-16/P-2 | 4-16/P-4 | 4-18/P-5 | 4-26/P-8 | 4-27/P-10 |
|--------------------------------|----------|----------|----------|----------|-----------|
| SiO ₂ | 58.85 | 58.83 | 58.75 | 59.00 | 58.85 |
| TiO ₂ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Al ₂ O ₃ | 0.76 | 0.58 | 0.77 | 0.53 | 0.64 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.92 | 0.69 | 0.94 | 0.72 | 0.94 |
| FeO | 1.92 | 1.92 | 1.81 | 1.69 | 1.90 |
| MnO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| MgO | 37.86 | 37.96 | 37.63 | 37.78 | 37.84 |
| CaO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| total | 100.31 | 99.98 | 99.90 | 99.72 | 100.17 |
| Si | 1.982 | 1.986 | 1.985 | 1.994 | 1.984 |
| Ti | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Al | 0.030 | 0.023 | 0.031 | 0.021 | 0.025 |
| Cr | 0.024 | 0.018 | 0.025 | 0.019 | 0.025 |
| Fe | 0.054 | 0.054 | 0.051 | 0.048 | 0.054 |
| Mn | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Mg | 1.901 | 1.911 | 1.895 | 1.904 | 1.902 |
| Ca | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| S_Cat | 3.991 | 3.993 | 3.987 | 3.986 | 3.990 |
| Fe# | 2.77 | 2.76 | 2.63 | 2.45 | 2.74 |
| Cr# | 44.81 | 44.38 | 45.02 | 47.68 | 49.63 |

Химический состав шпинели после экспериментов (мас.%)

| образец | 4-16/S-7 | 4-16/S-8 | 4-18/S-10 | 4-26/S-15 | 4-27/S-16 |
|--------------------------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| TiO ₂ | 0.12 | 0 | 0.05 | 0.09 | 0.12 |
| Al ₂ O ₃ | 6.99 | 7.70 | 7.90 | 7.52 | 8.07 |
| Cr ₂ O ₃ | 67.29 | 66.70 | 64.91 | 66.81 | 67.09 |
| FeO | 7.98 | 9.68 | 13.71 | 8.18 | 7.27 |
| MnO | 0.21 | 0 | 0 | 0.22 | 0.15 |
| MgO | 17.09 | 16.04 | 13.64 | 16.77 | 16.90 |
| total | 99.68 | 100.12 | 100.21 | 99.59 | 99.60 |
| Ti | 0.003 | 0.000 | 0.001 | 0.002 | 0.003 |
| Al | 0.264 | 0.291 | 0.303 | 0.284 | 0.303 |
| Cr | 1.707 | 1.691 | 1.671 | 1.695 | 1.692 |
| Fe | 0.214 | 0.260 | 0.373 | 0.219 | 0.194 |
| Mn | 0.006 | 0.000 | 0.000 | 0.006 | 0.004 |
| Mg | 0.817 | 0.767 | 0.662 | 0.802 | 0.804 |
| S_Cat | 3.011 | 3.009 | 3.011 | 3.008 | 3.000 |
| Fe# | 20.76 | 25.29 | 36.06 | 21.48 | 19.44 |
| Cr# | 86.59 | 85.32 | 84.64 | 85.63 | 84.80 |

Наиболее представительные составы новообразованных гранатов приведены в Таблице 4.15. Содержание TiO₂ не превышает 0.10 мас.%, а MnO 0.47 мас.%. Гранаты характеризуются переменным содержанием CaO (до 3.55 мас.%), при этом их хромистость очень высокая и достигает 14.25 мас.% Cr₂O₃.

Таблица 4.15

Представительные анализы граната после экспериментов (мас.%)

| образец | 4-16/G-2 | 4-16/G-3 | 4-16/G-4 | 4-18/G-5 | 4-18/G-6 | 4-18/G-7 | 4-18/G-8 | 4-18/G-9 | 4-18/G-10 |
|--------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|
| SiO ₂ | 42.64 | 42.75 | 42.27 | 42.06 | 42.16 | 42.07 | 42.36 | 42.29 | 42.56 |
| TiO ₂ | 0.04 | 0.03 | 0.05 | 0.08 | 0.04 | 0.07 | 0.05 | 0.02 | 0.10 |
| Al ₂ O ₃ | 16.21 | 16.90 | 12.79 | 15.15 | 14.46 | 14.51 | 14.55 | 14.93 | 18.44 |
| Cr ₂ O ₃ | 10.03 | 9.68 | 14.25 | 11.66 | 12.42 | 12.76 | 12.28 | 11.96 | 6.89 |
| FeO | 2.80 | 2.82 | 2.86 | 3.20 | 2.97 | 3.04 | 3.13 | 3.15 | 4.08 |
| MnO | 0.37 | 0.28 | 0.25 | 0.36 | 0.37 | 0.32 | 0.31 | 0.33 | 0.47 |
| MgO | 25.34 | 25.26 | 24.41 | 23.53 | 24.31 | 24.45 | 24.50 | 25.02 | 24.53 |
| CaO | 2.24 | 2.15 | 3.12 | 3.55 | 2.69 | 2.33 | 2.15 | 1.82 | 2.35 |
| Na ₂ O | 0 | 0 | 0.02 | 0.03 | 0.01 | 0 | 0.03 | 0 | 0 |
| total | 99.67 | 99.87 | 100.02 | 99.62 | 99.43 | 99.55 | 99.36 | 99.52 | 99.42 |
| Si | 3.033 | 3.027 | 3.047 | 3.027 | 3.037 | 3.027 | 3.047 | 3.032 | 3.023 |
| Ti | 0.002 | 0.002 | 0.003 | 0.004 | 0.002 | 0.004 | 0.003 | 0.001 | 0.005 |
| Al | 1.359 | 1.410 | 1.087 | 1.285 | 1.228 | 1.230 | 1.234 | 1.262 | 1.544 |
| Cr | 0.564 | 0.542 | 0.812 | 0.663 | 0.707 | 0.726 | 0.698 | 0.678 | 0.387 |
| Fe ⁺⁺ | 0.167 | 0.167 | 0.172 | 0.193 | 0.179 | 0.183 | 0.188 | 0.189 | 0.242 |
| Mn | 0.022 | 0.017 | 0.015 | 0.022 | 0.023 | 0.020 | 0.019 | 0.020 | 0.028 |
| Mg | 2.687 | 2.667 | 2.623 | 2.524 | 2.610 | 2.622 | 2.627 | 2.675 | 2.598 |
| Ca | 0.171 | 0.163 | 0.241 | 0.274 | 0.208 | 0.180 | 0.166 | 0.140 | 0.179 |
| Na | 0.000 | 0.000 | 0.003 | 0.004 | 0.001 | 0.000 | 0.004 | 0.000 | 0.000 |
| S_Cat | 8.004 | 7.995 | 8.003 | 7.997 | 7.994 | 7.991 | 7.986 | 7.997 | 8.006 |
| Fe# | 5.84 | 5.89 | 6.17 | 7.09 | 6.41 | 6.52 | 6.69 | 6.60 | 8.53 |
| Cr# | 29.33 | 27.76 | 42.77 | 34.05 | 36.56 | 37.10 | 36.15 | 34.95 | 20.04 |

Крупные зерна новообразованных гранатов демонстрируют ярко выраженную зональность химического состава. На Рис. 4.22 представлены фото зерна граната с указанием точек анализов из разных зон кристалла (Рис. 4.22а) и цветовым распределением основных компонентов по зонам (Рис. 4.22б-е). Наиболее заметно изменение содержания кальция в кристалле: так, наблюдается увеличение содержания CaO от 0.68 мас.% в точке 8, соответствующей центральной зоне кристалла, до 2.01 мас.% на периферии кристалла (точка 1). Содержание хрома также плавно увеличивается от центра, хотя на последних стадиях роста наблюдается зона небольшого понижения содержания хрома; при этом, Cr_2O_3 и Al_2O_3 хорошо коррелируются между собой, и наблюдается обратное увеличение содержания Al_2O_3 в этой зоне. По содержанию FeO в кристалле можно наблюдать небольшое обогащение центральной зоны по сравнению с периферией. Распределение MgO в гранате практически однородное. Распределение катионов в зональном гранате, приведенном на Рис. 4.22 также представлено на Рис. 4.23.

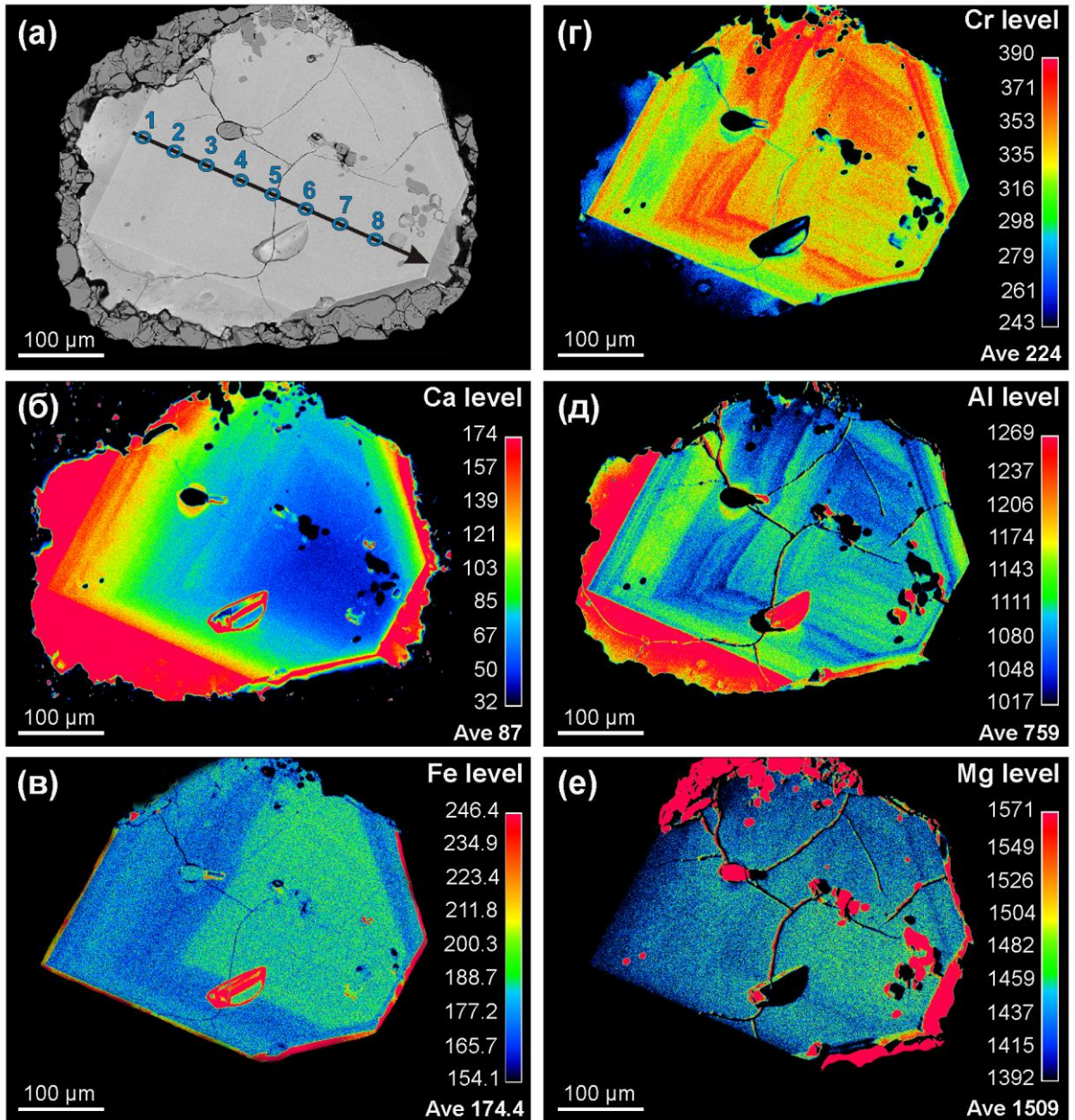


Рис. 4.22. Зерно зонального граната из эксперимента с добавкой 0.5 вес.% карбоната в систему (а); точками показаны примерные положения зон в кристалле – точка 8, центральная зона зерна, а точка 1 его периферия (зерно находится под углом в исследуемом образце, поэтому центр зерна несколько смещен вправо). Распределение компонентов в кристалле зонального граната, изображенного на (а) приведено в виде цветowych рисунков для: б) Са; в) Fe; г) Cr; д) Al; е) Mg.

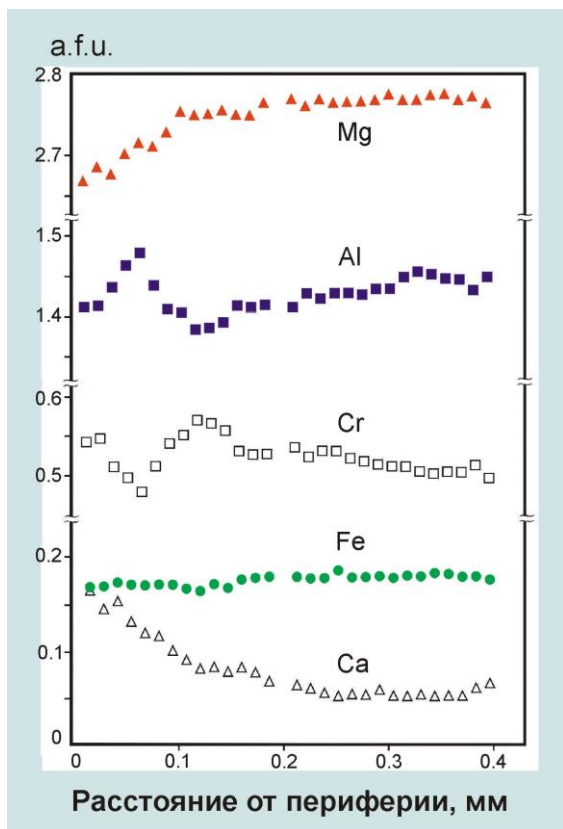


Рис. 4.23. Распределение катионов в зерне зонального граната, изображенного на Рис. 4.22 из эксперимента с добавкой 0,5 вес.% карбоната в систему.

4.3.2 Обсуждение результатов экспериментов

Результаты проведенного исследования продемонстрировали кристаллизацию высокохромистого субкальциевого пироба в ассоциации с минералами ультраосновного парагенезиса. Состав фаз в образцах был близок к природным дунит-гарцбургитам: высокомагнезиальный оливин, преобладающий в основной массе образцов, ассоциировал с ортопироксеном и хром-шпинелью. Гранат, кристаллизующийся в экспериментах, по составу очень близок к природным образцам: на диаграмме $\text{CaO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ их составы отвечают полю наиболее распространенных включений гранатов гарцбургитового парагенезиса в алмазах с содержанием CaO около 3 мас.% (Рис. 4.24). Очень высокая хромистость новообразованных гранатов (до 14,25 мас.% Cr_2O_3) позволяет сравнивать полученные гранаты с мантийными пиробами из алмазоносных перидотитов.

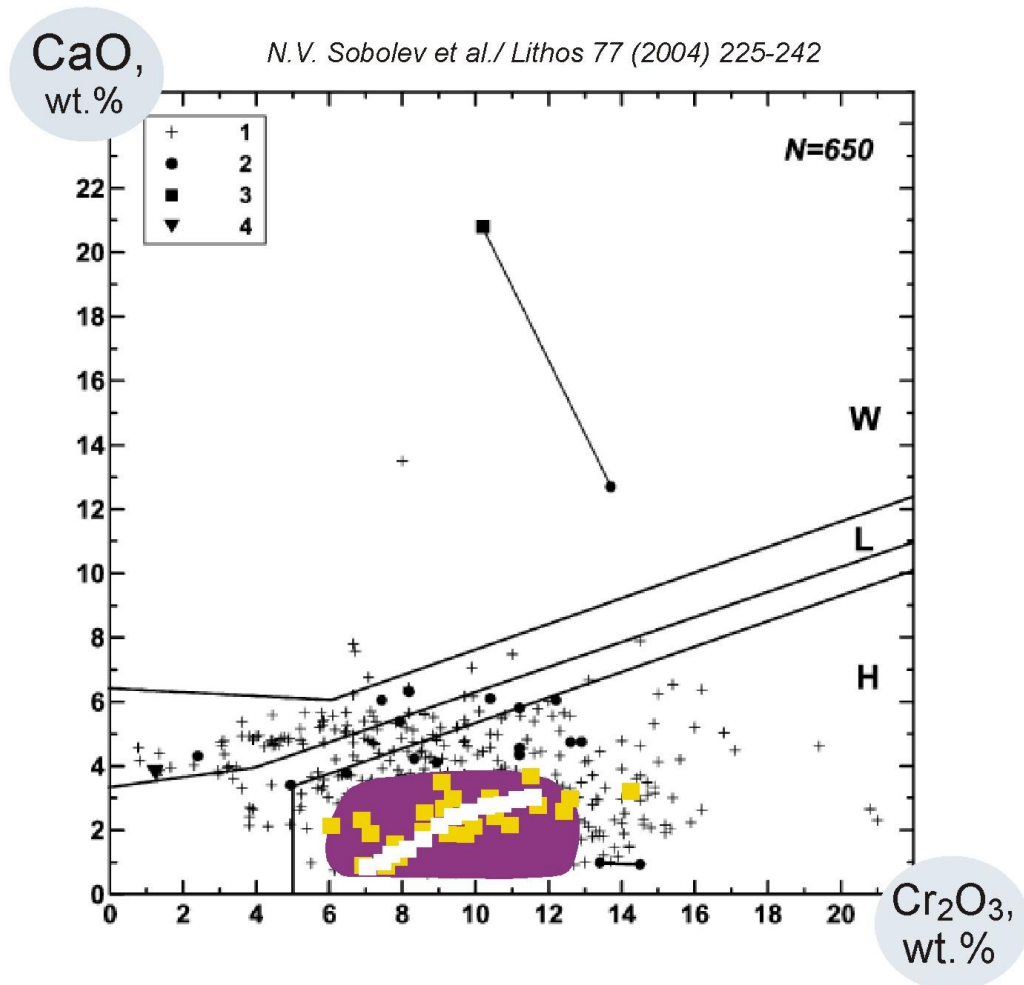


Рис. 4.24. Соотношение содержания CaO и Cr₂O₃ в гранатах из наших экспериментов (желтые квадраты). Белые квадраты – зональные гранаты: самое низкое содержание кальция наблюдается в центре зерен (менее 1 мас.%), самое большое на периферии. Выделение полей парагенезисов по Sobolev et al., 2004; пурпурным цветом обозначено поле наиболее характерных составов гранатов из включений в природных алмазах [Туркин, Соболев, 2009].

Использование природного карбоната в наших опытах моделировало его роль в качестве источника, приносящего в систему кальций. Низкая вязкость и уникальный химический состав карбонатных расплавов делают их идеальным метасоматическим агентом, что неоднократно подтверждается природными образцами и экспериментальными данными [Ryabchikov et al., 1989; Pyle, Haggerty, 1994; O'Reilly, Griffin, 2000; Hammouda, Laporte, 2000]. Отделяющиеся от карбонатного расплава флюиды обладают высокой проникающей способностью и способны транспортировать CaO.

Плавления образца в наших экспериментах практически не наблюдали, а кристаллизация минералов происходила в субсолидусных условиях при участии флюидной фазы. Образовавшийся при разложении серпентина водный флюид в ходе наших опытов [Cherugov et al., 2010] смешивался с продуктами разложения карбонатита. В результате формировался преимущественно водный флюид, обогащенный основными петрогенными компонентами (Cr_2O_3 , Al_2O_3 и др.), который также являлся источником привноса кальция в зону кристаллизации граната. Геохимические компоненты во флюиде мигрировали сквозь межзерновое пространство в образце.

Распределение FeO в зональном гранате практически однородное, что ожидаемо в сильно магниальной системе с дефицитом железа (Рис. 4.22, 4.23 и Таблица 4.15). Несколько повышенное содержание FeO уменьшается уже в середине кристалла, вероятнее всего в результате постепенного истощения в среде по мере кристаллизации минералов. Концентрации хрома и алюминия очень хорошо обратно коррелируются, а их распределение близко к однородному – это было достигнуто методическим приемом, когда хромит и корунд были установлены в ячейке рядом друг с другом в одном горизонтальном слое. Следует отметить, что хромит и корунд, добавленные в исходный образец, не были израсходованы полностью в течение экспериментов. Тем не менее, вариации по хрому также наблюдаются: Рис. 4.22г демонстрирует, что возрастающая от центра зерна хромистость в какой-то момент на последних стадиях опыта понизилась. Это наглядный пример задержки транспорта хрома, место которого в структуре сразу же занимает алюминий (Рис. 4.22д); при этом содержание магния и железа в этой зоне практически равномерное (Рис. 4.22в,е).

Ярче всего зональность проявлена по CaO: его практическое отсутствие в центре зерна компенсируется плавным увеличением к периферии – это демонстрирует привнос кальция в зону кристаллизации граната в ходе всего эксперимента (Рис. 4.22б и 4.23). Сравнение данных из опытов с содержанием карбонатита 0.5 или 1.5 вес.% не выявило заметных различий в составе новообразованных гранатов, а наблюдаемые вариации по содержанию CaO и

Cr_2O_3 сильно зависят от того, какую зону зерен граната относительно его центра использовали для анализа.

Ядро зерен состоит из субкальциевого хромистого пирропа. Содержание CaO минимальное и не превышает 0.68 мас.%, при этом содержание хрома уже достигает 7 мас.% Cr_2O_3 . Эти центральные зоны кристалла соответствуют начальной стадии экспериментов, когда продукты разложения карбонатита (в первую очередь CaO) еще не достигли зоны кристаллизации граната. При этом, флюид уже обеспечивал транспортировку хрома и алюминия, которые располагались рядом с зоной кристаллизации граната (Рис. 4.18). Это еще одно подтверждение того, что согласно выбранной методике эксперимента привнос CaO в водном флюиде происходил не сразу, и на начальных стадиях опытов кристаллизовались практически безкальциевые гранаты. Гранат, очевидно, очень чутко реагирует на изменение состава среды кристаллизации, и даже незначительное увеличение содержания CaO во флюиде приводило к изменению состава кристаллизующегося граната: в нашем случае добавки карбонатита составляли всего 0.5 или 1.5 вес.% от веса образца серпентина. Так, последующие этапы кристаллизации зональных зерен граната демонстрируют постепенное увеличение содержания CaO в гранате, при этом хромистость также немного увеличивается. Таким образом, изученная зональность крупных зерен новообразованного граната свидетельствует о том, что водный флюид реагировал с исходным карбонатитом и продукты разложения карбонатита постепенно в течение всего эксперимента привносились в нижнюю часть сборки, где кристаллизовался гранат.

Перенося полученные экспериментальные результаты на природные объекты, следует учитывать специфику состава метасоматического флюида. Наши эксперименты демонстрируют, что в ультраосновной истощенной системе флюид преимущественно водного состава активно участвует в процессе кристаллизации субкальциевого хромистого граната. Следует отметить важную роль карбонатита как источника кальция. Нами продемонстрировано, что

сравнительно небольшое присутствие карбонатита в истощенной ультраосновной модельной системе (до 1.5 вес.%) вызывает кристаллизацию хромистого граната с содержанием СаО до 3.5 мас.%; такие гранаты наиболее близки к пиропам из включений гарцбургитового парагенезиса в природных алмазах [Соболев, 1974]. Выбранный нами природный карбонатит по составу является типичным мантийным карбонатитом [Agashev et al., 2008], который вполне может рассматриваться в качестве природного метасоматического источника кальция и других компонентов. Мы добавляли карбонатит в нашу систему в количестве не более 1.5 вес.%, и именно такой порядок значений приводится в литературе для возможных метасоматических преобразований мантийных перидотитов под воздействием карбонатитов [Shu, Brey, 2015]. Зональность по СаО, наблюдаемая в гранатах из экспериментов демонстрирует, что гранат чутко реагирует на изменение состава среды кристаллизации, и даже в пределах одного зерна новообразованного граната можно видеть вариации составов, характерных для всего поля гарцбургитовых природных пиропов (Рис. 4.24). Известны зональные природные пироповые гранаты, которые также демонстрируют изменение содержания кальция в зерне: содержание СаО увеличивается от центра к периферии зерна. Проведенные в данной работе эксперименты хорошо подтверждают, что формирование зональных гранатов в природе может происходить в условиях постепенного привноса кальция.

Выводы

Полученные экспериментальные результаты показали важную роль карбонатита как источника СаО при кристаллизации пироповых гранатов в ультраосновной системе, моделирующей природные деплетированные перидотиты. Полученные гранаты по химическому составу соответствуют типичным гранатам из включений гарцбургитового парагенезиса в природных алмазах. Реакции кристаллизации граната происходили при участии флюида сложного состава с преобладанием водной компоненты. Природный карбонатит

был использован в качестве модельного метасоматического источника, приносящего в исследуемую систему ряд петрогенных компонентов, в первую очередь кальций. Содержание Cr_2O_3 в гранате достигает высоких значений (до 14.25 мас.%). Изучена зональность распределения компонентов в новообразованных крупных зернах граната, которая отражает постепенный привнос компонентов в зону кристаллизации граната. Наиболее интересной оказалась зональность по СаО: содержание кальция минимально в центре зерен и постепенно увеличивается к периферии (до 3.5 мас.%), при этом наблюдаемая зональность по СаО формируется в системе, содержание карбоната в которой не превышает 1.5 вес.%. Проведенное исследование продемонстрировало возможный механизм кристаллизации субкальциевых хромистых гранатов в ультраосновной системе при участии карбоната и формирование зональности в гранате, отражающей процесс постепенного изменения среды кристаллизации.

**Глава 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИЛИКАТНЫХ МИНЕРАЛОВ
С КИМБЕРЛИТОВЫМ РАСПЛАВОМ**

5.1. Взаимодействие пиропового граната с кимберлитовым расплавом и кристаллизация высококальциевого граната.

Пироповый гранат является мантийным минералом, который несет в себе информацию о составе глубинных зон Земли и процессах взаимодействия с транспортирующим его к поверхности материалом. Так, будучи вынесенным на поверхность Земли из недр верхней мантии, пироп прошел очень длинный путь порядка 150 км и более. Очевидно, что этап выноса мантийного материала является важной и неотъемлемой частью постороновой истории этого минерала, и не может не отразиться на сохранности исходных пиропов. Таким образом, сохранение пироповых гранатов при их транспортировке из мантии Земли к поверхности позволяет поднимать вопрос устойчивости пиропов в кимберлитовом расплаве. Представленная в данном разделе диссертации работа посвящена экспериментальному изучению изменения мегакристов пиропового граната в кимберлитовом расплаве при фиксированных P-T параметрах, соответствующих глубинному этапу выноса минерального вещества. Также, было проведено исследование кристаллизации гранатов в основной массе кимберлита при мантийных P-T параметрах. При этом, основное внимание было уделено изучению влияния условий кристаллизации на изменение содержания кальция в гранате – как в исходном пиропе, так и в новообразованном гранате из основной массы кимберлита.

5.1.1. Результаты экспериментов

Условия проведения экспериментов

Экспериментальное изучение устойчивости пиропового граната в кимберлитовом расплаве, а также условий роста и перекристаллизации граната в кимберлитовом расплаве проводили при высоких P-T параметрах. В качестве исходных образцов для этой серии опытов наряду с пироповыми гранатами были также использованы коровые гранаты пироп-альмандинового состава. Выбор коровых гранатов для проведения экспериментов в этой серии был обусловлен следующей причиной: такие гранаты присутствуют в кимберлитах, поэтому, представляется важным сравнить, насколько различными будут изменения, происходящие при взаимодействии кимберлитового расплава с гранатами как пиропового, так и пироп-альмандинового состава в одинаковых условиях экспериментов.

Условия экспериментов приведены в таблице 5.1. Давление во всех опытах составляло 4 ГПа. Температура была 1200 °С, 1300 °С, 1400 °С. Время опытов составляло от 1 часа до 22 часов, а в одном опыте (4-40-11) – 6 минут.

Таблица 5.1

Условия экспериментов по взаимодействию гранатов с кимберлитовым расплавом

| № п/п | Номер опыта | Давление ГПа, ± 0.2 | Температура °С, ± 25 | Время, час | Состав среды |
|-------|-------------|---------------------|----------------------|------------|---------------|
| 1 | 4-75-11 | 4.0 | 1400 | 2.5 | кимберлит УД |
| 2 | 4-74-11 | 4.0 | 1400 | 2 | кимберлит УД |
| 3 | 4-73-11 | 4.0 | 1200 | 10 | кимберлит УД |
| 4 | 4-71-11 | 4.0 | 1200 | 10 | кимберлит Н-1 |
| 5 | 4-70-11 | 4.0 | 1200 | 2 | кимберлит УД |
| 6 | 4-68-11 | 4.0 | 1200 | 2 | кимберлит Н-1 |
| 7 | 4-55-11 | 4.0 | 1200 | 12 | кимберлит Н-1 |
| 8 | 4-43-11 | 4.0 | 1400 | 1 | кимберлит Н-1 |
| 9 | 4-40-11 | 4.0 | 1400 | 0.1 | кимберлит Н-1 |
| 10 | 4-17-11 | 4.0 | 1300 | 22 | кимберлит Н-1 |

Примечание: Н-1 – кимберлит из трубки Нюрбинская; УД-04-138 – кимберлит из трубки Удачная

Описание полученных образцов и продуктов экспериментов

В результате проведенных экспериментов были получены образцы, содержащие исходные зерна пиропового граната (или пироп-альмандинового граната) и перекристаллизованный кимберлит с новообразованными фазами. Во всех экспериментах исходные зерна граната, добавленные в шихту кимберлита, хорошо сохранились и были пригодны для изучения. Далее следует описание наиболее представительных исходных образцов перед опытами и полученных продуктов после опытов.

До опыта

Для каждого эксперимента были отобраны по одному или по два зерна граната. Зерна граната в большинстве своем имели изометричную округлую форму и поперечный размер около 3 мм. Образцы граната были отобраны без видимых крупных трещин внутри каждого зерна. Поверхность зерен шероховатая, ростовых граней на гранате не обнаружено. На некоторых зернах присутствуют сколы. Цвет граната темно-пурпурно-красный у пироба и насыщенный коричнево-оранжевый у пироп-альмандинового граната (Рис. 5.1).



Рис. 5.1. Внешний вид одного из зерен пироп-альмандинового граната, отобранного для опыта 4-73-11.

Порошок кимберлита, приготовленный из образцов, взятых из трубок Удачная и Нюрбинская, представлял собой однородную тонкозернистую массу серого цвета. Зерна граната были установлены в центральную зону рабочей

ячейки в соответствии со схемой сборки (см. Глава 2 – рис. 2.6). Порошок кимберлита был расположен равномерно вокруг каждого из зерен граната.

После опыта

Образец после опыта представлял собой цилиндр из MgO темно-серого цвета высотой около 9 мм и диаметром примерно 8.5 мм. Далее, цилиндр был распилен или расколот вдоль вертикальной оси посередине с целью вскрыть образец для дальнейшего исследования. На Рис. 5.2 и 5.3 показаны примеры типичных образцов после экспериментов. Шайба из кимберлита видна в центре цилиндра из MgO. Граница между кимберлитом и MgO довольно резкая, однако, при детальном рассмотрении обнаружено, что на контакте присутствует тонкая переходная зона черно-зеленого цвета. Ширина этой зоны около 0.3 мм.

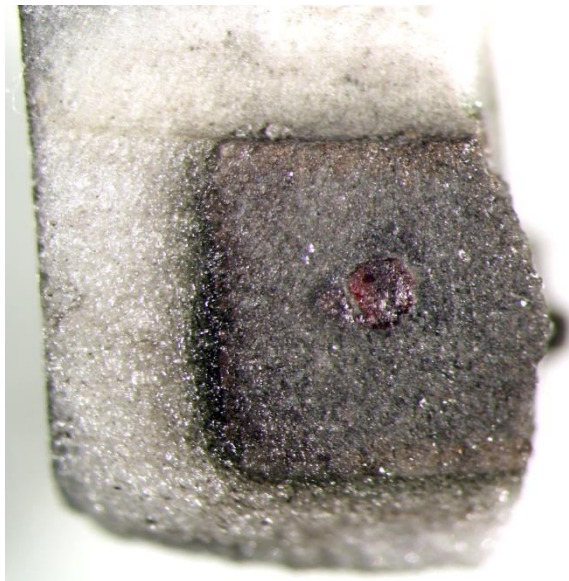


Рис. 5.2. Внешний вид фрагмента образца после опыта 4-75-11. В центре видно зерно пиропового граната, вскрытое на срезе образца. Хорошо видна узкая кайма – переходная зона между образцом и контейнером MgO. Поперечная ширина образца 5мм.



Рис. 5.3. Внешний вид образца после опыта 4-70-11. Зерна пироп-альмандинового граната располагаются в центральной части шайбы из кимберлита. Видимая ширина рисунка 7мм.

Кимберлит представлен мелкозернистой массой темно-серого цвета. Кимберлит по структуре однороден. Размер зерен в массе кимберлита составляет менее 0.1 мм. Основную массу составляют прозрачные и полу-прозрачные зерна изометричной формы. Цвет зерен серый. Также наблюдаются темные и черные зерна в подчиненном количестве. Они достаточно равномерно распределены по всему объему образца. MgO представляет собой мелкозернистую массу светло-серого до почти белого цвета.

Зерна граната хорошо видны в основной массе кимберлита после шлифовки образца. Они располагаются в центральной части образца. Это означает, что расплавления кимберлита не было, иначе бы зерна сместились (опустились) в образце в ходе эксперимента. Видно, что вся поверхность зерен граната контактирует с массой кимберлита. Цвет зерен после опыта не изменился и остался темно-пурпурно-красный у пироба и коричнево-оранжевый у пироп-альмандинового граната.

Химический состав продуктов после экспериментов

На Рис. 5.4а показан участок образца после опыта 4-75-11. Зерно было идентифицировано как гранат (Табл. 5.2, точка анализа а/1) и его состав соответствует составу исходного граната до опыта. Края зерна имеют резкую границу с вмещающей его мелкозернистой массой. Между тем, по внешнему краю зерна граната видна тонкая кайма. Были сделаны анализы в 6 точках на этом зерне (Рис. 5.4б, т. 1-6). Составы представлены в таблице 5.2 (т. б/1-6).

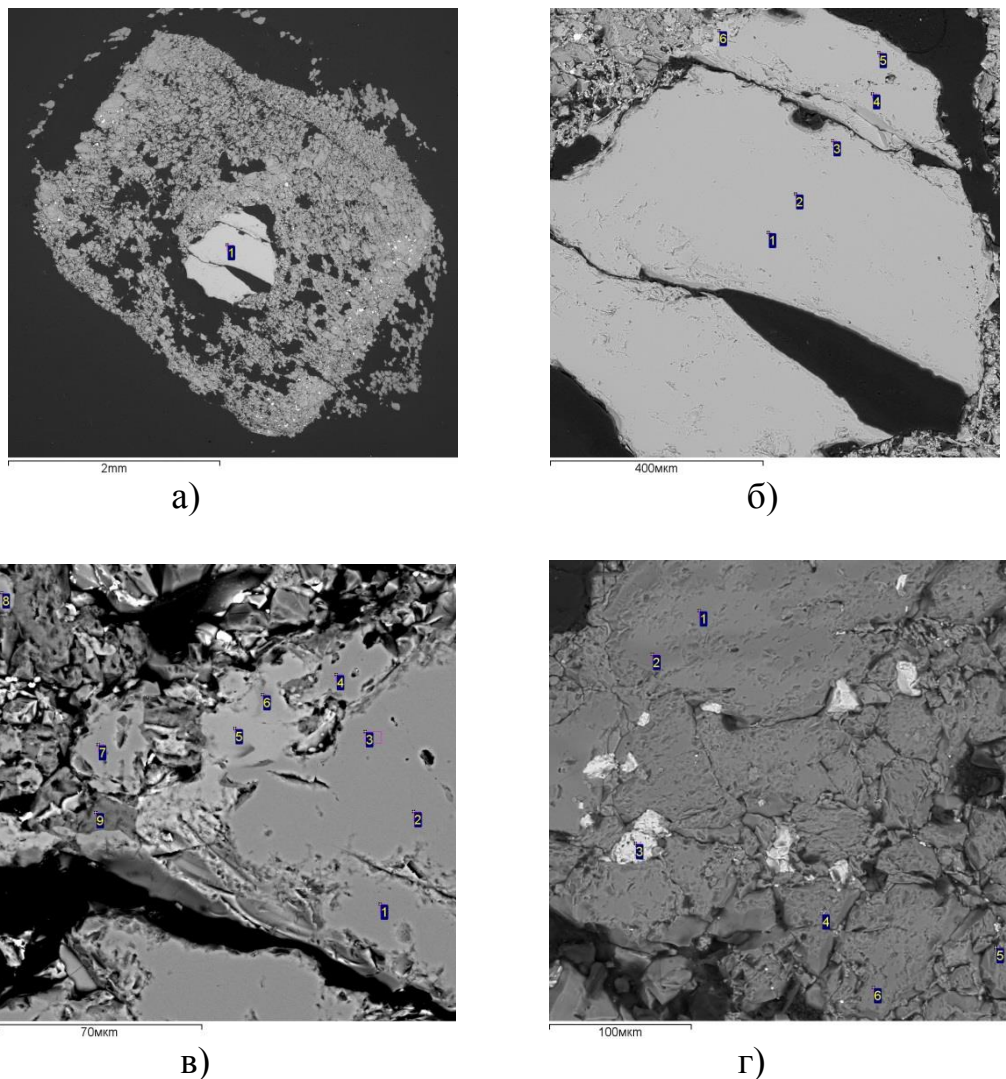


Рис. 5.4 а) Общий вид образца из опыта 4-75-11; б) зерно граната; в) зерно граната и участок каймы; г) основная масса кимберлита – преимущественно оливин с отдельными мелкими зернами шпинели.

Составы фаз в образце после опыта 4-75-11 (мас.%)

| Рис. 5.4 / № т. | Фаза | Сумма | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ | FeO | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | NiO |
|-----------------|-----------|-------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|------|------|------|-------------------|------|
| а/1 | Гранат | 98.4 | 40.8 | 0.5 | 19.8 | 4.0 | 7.3 | 0.3 | 21.1 | 4.6 | н.о. | н.о. |
| б/1 | Гранат | 98.2 | 40.7 | 0.6 | 19.3 | 4.0 | 7.3 | 0.4 | 21.1 | 4.8 | н.о. | н.о. |
| б/2 | Гранат | 99.4 | 41.2 | 0.6 | 20.0 | 4.0 | 7.3 | 0.3 | 21.4 | 4.6 | н.о. | н.о. |
| б/3 | Гранат | 99.3 | 41.0 | 0.8 | 19.6 | 3.8 | 7.5 | 0.4 | 21.5 | 4.7 | н.о. | н.о. |
| б/4 | Гранат | 98.6 | 41.2 | 0.8 | 19.1 | 3.5 | 7.5 | 0.4 | 21.1 | 4.8 | 0.2 | |
| б/5 | Гранат | 98.8 | 41.3 | 1.0 | 19.0 | 3.4 | 7.7 | 0.4 | 21.1 | 4.9 | н.о. | н.о. |
| б/6 | Гранат | 98.7 | 39.4 | 2.2 | 18.1 | 3.1 | 4.1 | 0.2 | 14.0 | 17.6 | н.о. | н.о. |
| в/1 | Гранат | 98.3 | 40.6 | 1.0 | 19.1 | 3.7 | 7.5 | 0.4 | 21.0 | 5.0 | н.о. | н.о. |
| в/2 | Гранат | 99.5 | 41.2 | 0.9 | 19.3 | 3.7 | 7.7 | 0.5 | 21.3 | 4.9 | н.о. | н.о. |
| в/3 | Гранат | 100.2 | 41.4 | 1.0 | 19.4 | 3.7 | 7.9 | 0.4 | 21.4 | 5.0 | н.о. | н.о. |
| в/4 | Гранат | 99.8 | 41.4 | 0.9 | 19.6 | 3.4 | 7.6 | 0.3 | 21.2 | 5.4 | н.о. | н.о. |
| в/5 | Гранат | 98.4 | 39.6 | 2.1 | 18.0 | 3.1 | 4.0 | н.о. | 14.2 | 17.4 | н.о. | н.о. |
| в/6 | Гранат | 100.6 | 41.7 | 1.1 | 19.5 | 3.6 | 7.3 | 0.3 | 21.2 | 5.9 | н.о. | н.о. |
| в/7 | Шпинель | 98.5 | 12.4 | 1.6 | 40.3 | 9.3 | 7.2 | н.о. | 21.1 | 6.6 | н.о. | н.о. |
| в/8 | Шпинель | 96.1 | 0.6 | 1.3 | 49.8 | 11.8 | 9.1 | н.о. | 23.3 | н.о. | н.о. | 0.2 |
| г/1 | Оливин | 100.0 | 41.1 | н.о. | н.о. | н.о. | 7.7 | н.о. | 50.8 | н.о. | н.о. | 0.4 |
| г/2 | Оливин | 98.7 | 41.6 | н.о. | н.о. | н.о. | 1.6 | н.о. | 55.5 | н.о. | н.о. | н.о. |
| г/3 | Перовскит | 96.0 | н.о. | 55.9 | н.о. | н.о. | 1.3 | н.о. | н.о. | 38.3 | 0.5 | н.о. |

Примечание: н.о. – не обнаружен

Обнаружено, что в точках 1-5 гранат имеет близкий состав, который практически идентичен исходному гранату. В точке 6, которая находится в зоне каймы, гранат имеет заметно другой состав: в нем значительно возросло содержание CaO (от 4.6 до 17.6 мас.%) при одновременном уменьшении содержания MgO и FeO. Можно также отметить в новообразованном гранате в кайме небольшое увеличение содержания TiO₂ от 0.6-0.8 до 2.2 мас.%.

Далее, более детально был проанализирован этот участок (Рис. 5.4в, т. 1-8). На рисунке видно, что кайма имеет ширину не более 50 мкм. Подтвердилось, что в кайме гранат имеет заметно другой состав, чем основное зерно граната (табл.

5.2, т. в/5). Также в зоне каймы идентифицированы оливин и шпинель. Составы минералов представлены в таблице 5.2.

В основной массе кимберлит состоит из зерен размером менее 100 мкм (Рис. 5.4г). Основная масса кимберлита представлена оливином, гранатом и небольшим количеством второстепенных фаз (шпинель, перовскит, рутил, карбонат). Количественно преобладающая фаза – оливин, который характеризуется содержанием FeO в интервале 7-13 мас.%. Содержание Cr_2O_3 в шпинели варьирует в пределах 2.2-19.4 мас.%. Количество TiO_2 в перовските и рутиле – 55 и 87.5 мас.%, соответственно.

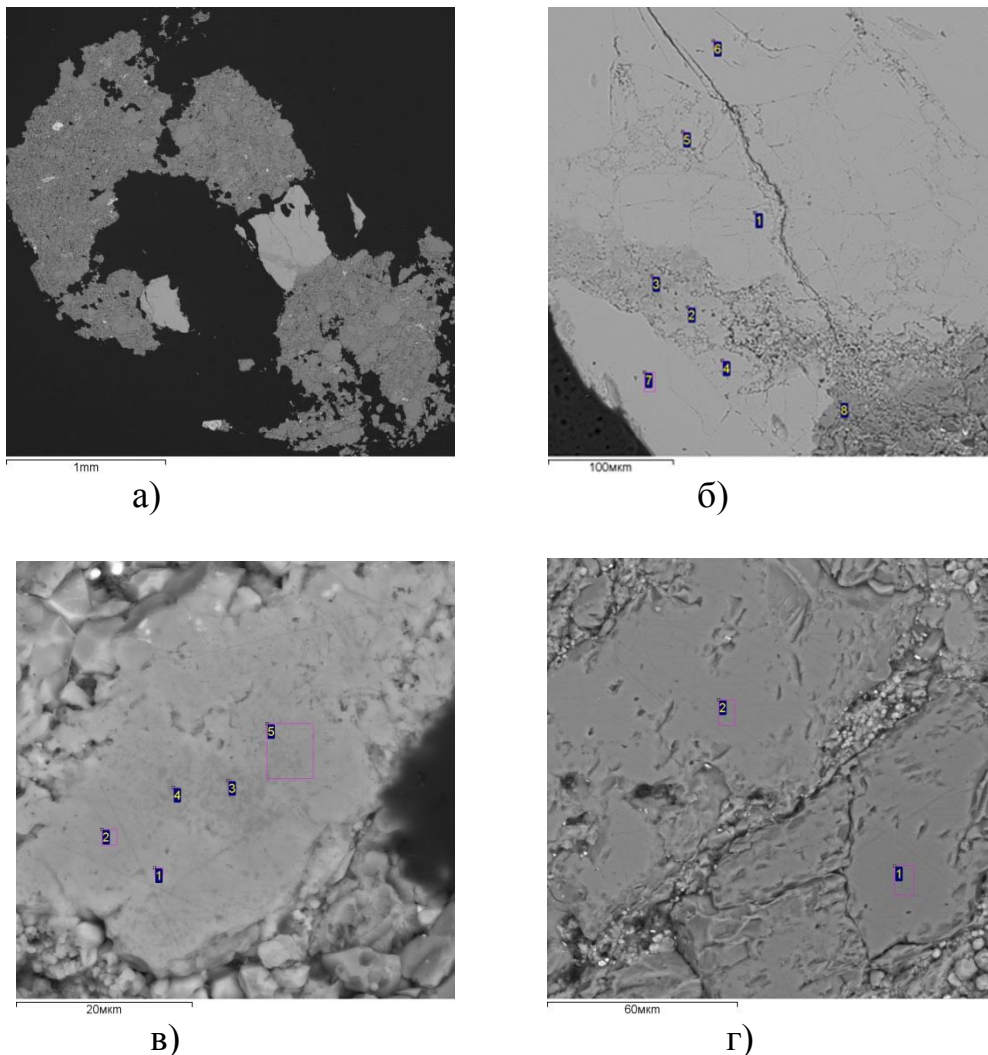


Рис. 5.5 а) Общий вид образца из опыта 4-73-11; б) основное зерно граната; в)-г) участки из основной массы кимберлита.

Составы фаз в образце после опыта 4-73-11 (мас.%)

| Рис. 5.5 / № т. | Фаза | Сумма | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ | FeO | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | NiO |
|-----------------------|--------|-------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|------|-------------------|------|
| б/1 | Гранат | 98.1 | 37.9 | н.о. | 21.3 | н.о. | 21.1 | 0.5 | 8.2 | 9.1 | н.о. | н.о. |
| б/2 | Гранат | 95.9 | 37.9 | 2.3 | 16.4 | н.о. | 9.4 | 0.2 | 8.9 | 20.8 | н.о. | н.о. |
| б/3 | Гранат | 98.2 | 40.4 | 0.4 | 20.8 | н.о. | 10.8 | н.о. | 14.4 | 10.8 | 0.6 | н.о. |
| б/4 | Гранат | 98.5 | 38.6 | н.о. | 21.2 | н.о. | 20.9 | 0.4 | 8.3 | 9.1 | н.о. | н.о. |
| б/5 | Гранат | 100.1 | 39.5 | н.о. | 21.6 | н.о. | 21.1 | 0.4 | 8.4 | 9.1 | н.о. | н.о. |
| б/6 | Гранат | 99.9 | 38.7 | 0.2 | 21.5 | н.о. | 21.4 | 0.4 | 8.4 | 9.3 | н.о. | н.о. |
| б/7 | Гранат | 99.1 | 38.7 | н.о. | 21.5 | н.о. | 20.9 | 0.6 | 8.2 | 9.2 | н.о. | н.о. |
| в/1 | Гранат | 98.2 | 38.7 | 2.2 | 14.9 | н.о. | 8.9 | 0.3 | 8.3 | 24.9 | н.о. | н.о. |
| в/2 | Гранат | 99.3 | 40.1 | 0.2 | 20.0 | н.о. | 5.4 | 0.2 | 8.8 | 24.3 | 0.3 | н.о. |
| в/4 | Гранат | 98.6 | 44.2 | 0.2 | 17.8 | н.о. | 4.3 | 0.3 | 8.9 | 19.9 | 3.0 | н.о. |
| в/5 | Гранат | 98.9 | 42.5 | 0.3 | 18.4 | н.о. | 5.2 | 0.2 | 9.5 | 21.6 | 1.2 | н.о. |
| г/1 | Оливин | 98.4 | 40.7 | н.о. | н.о. | н.о. | 6.9 | н.о. | 50.5 | н.о. | н.о. | 0.3 |
| г/2 | Оливин | 99.2 | 40.1 | н.о. | н.о. | н.о. | 10.9 | н.о. | 47.8 | н.о. | н.о. | 0.4 |

Примечание: н.о. – не обнаружен

В целом, наблюдаемая картина характерна для всех образцов этой серии (Табл. 5.1) и схожа с образцом 4-75-11, описанным выше: основное зерно граната заметно не изменялось после опыта, и его состав практически полностью совпадает с исходным. Можно лишь отметить, что в некоторых зернах граната (например, образец 4-71-11, Рис 5.6а) идентифицированы участки, в которых также гранат имеет отличный от исходного граната состав (табл. 5.4, т. а/1): этот новообразованный гранат отличается понижением содержания MgO (9.3 мас.%), и высоким содержанием FeO (20.3 мас.%), а также увеличением содержания CaO до 8.2 мас.%.

Были исследованы участки основных зерен граната, в которых наблюдались крупные трещины. Так, в образце из опыта 4-68-11 примерно по центру зерна проходит крупная трещина шириной около 50 мкм (Рис. 5.5б). Составы фаз

приведены в таблице 5.3. Примечательно, что гранат, обнаруженный в трещине, также как и в описанном выше случае имеет другой состав, чем основное зерно: в данном случае он содержит гораздо больше FeO (до 21.4 мас.%) и небольшим повышением содержания CaO (до 9 мас.%).

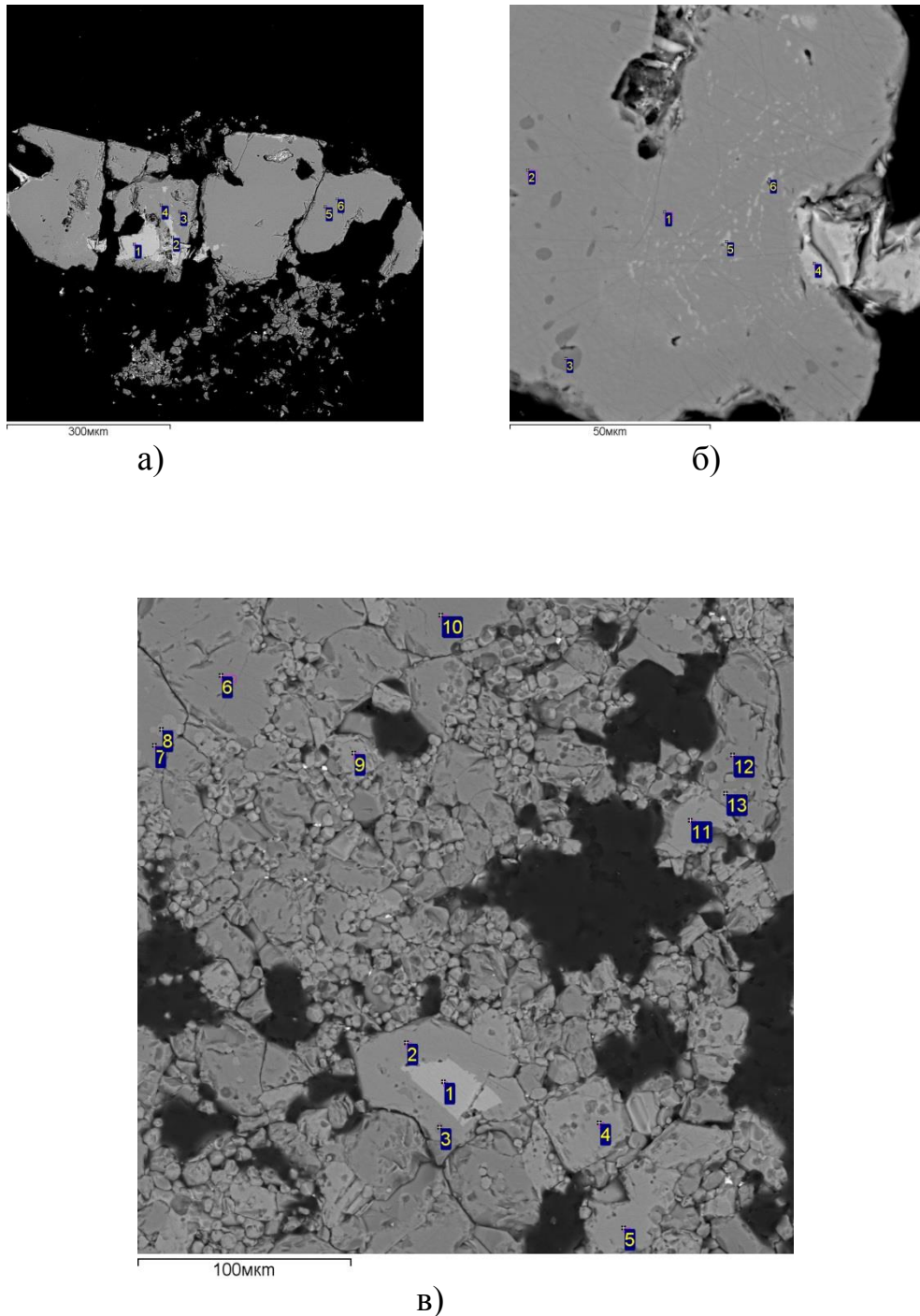


Рис. 5.6 а) Общий вид образца из опыта 4-71-11, хорошо виден светлый участок в зерне исходного граната; б) участок основного зерна граната; в) основная масса кимберлита.

Составы фаз в образце после опыта 4-71-11 (мас.%)

| Рис. 5.6 / № т. | Фаза | Сумма | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ | FeO | MnO | MgO | CaO | NiO |
|-----------------------|----------|-------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|------|------|
| а/1 | Гранат | 98.4 | 38.8 | н.о. | 21.4 | н.о. | 20.3 | 0.4 | 9.3 | 8.2 | н.о. |
| а/3 | Гранат | 97.3 | 40.5 | 0.3 | 21.1 | 0.6 | 7.6 | 0.3 | 20.8 | 6.1 | н.о. |
| а/4 | Гранат | 95.2 | 40.0 | н.о. | 20.8 | н.о. | 9.2 | 0.3 | 18.6 | 6.3 | н.о. |
| а/5 | Гранат | 97.4 | 40.9 | 0.3 | 21.4 | 0.5 | 7.2 | 0.3 | 20.6 | 6.2 | н.о. |
| а/6 | Гранат | 98.0 | 39.1 | н.о. | 21.4 | н.о. | 18.1 | 0.6 | 10.5 | 8.3 | н.о. |
| б/1 | Гранат | 99.8 | 41.8 | н.о. | 22.4 | н.о. | 8.4 | 0.3 | 20.8 | 6.1 | н.о. |
| б/2 | Гранат | 99.6 | 42.0 | н.о. | 21.5 | 0.9 | 6.7 | 0.2 | 22.1 | 6.2 | н.о. |
| б/3 | Оливин | 98.0 | 40.2 | н.о. | н.о. | н.о. | 7.2 | н.о. | 50.1 | н.о. | 0.5 |
| б/5 | Гранат | 99.1 | 39.9 | н.о. | 21.8 | н.о. | 15.8 | 0.5 | 13.6 | 7.5 | н.о. |
| б/6 | Гранат | 98.3 | 38.9 | 0.2 | 21.6 | н.о. | 17.5 | 0.4 | 12.0 | 7.7 | н.о. |
| в/1 | Гранат | 98.6 | 38.4 | н.о. | 20.7 | н.о. | 23.4 | 0.9 | 7.1 | 8.1 | н.о. |
| в/2 | Гранат | 98.7 | 41.5 | 0.3 | 20.8 | 0.9 | 7.0 | н.о. | 21.4 | 6.8 | н.о. |
| в/5 | Пироксен | 97.5 | 53.1 | н.о. | 1.0 | н.о. | 2.7 | н.о. | 18.9 | 21.8 | н.о. |
| в/6 | Оливин | 100.2 | 41.0 | н.о. | н.о. | н.о. | 7.3 | н.о. | 51.5 | н.о. | 0.4 |
| в/7 | Оливин | 97.8 | 40.3 | н.о. | н.о. | н.о. | 7.1 | н.о. | 50.4 | н.о. | н.о. |
| в/9 | Пироксен | 98.7 | 53.9 | н.о. | 0.8 | н.о. | 2.8 | н.о. | 19.7 | 21.5 | н.о. |
| в/10 | Оливин | 99.6 | 40.6 | н.о. | н.о. | н.о. | 7.4 | н.о. | 51.2 | н.о. | 0.4 |
| в/12 | Оливин | 98.0 | 40.4 | н.о. | н.о. | н.о. | 6.7 | н.о. | 50.9 | н.о. | н.о. |

Примечание: н.о. – не обнаружен

На поверхности всех зерен граната после экспериментов обнаружена реакционная кайма шириной не более 100 мкм, в составе которой во всех случаях был идентифицирован гранат другого состава (Рис. 5.4в, 5.5в, 5.7в; Табл. 5.2, 5.3, 5.5). Этот новообразованный гранат характеризуется повышенным содержанием СаО (до 17 мас.%). Самое высокое содержание СаО (более 24 мас.%) было определено в новообразованных гранатах из основной массы кимберлита. Аналогичный высококальциевый гранат наблюдали и в виде включений граната в оливине в основной массе. Так, на рисунке 5.7г показано зерно оливина из

основной массы кимберлита, в котором состав граната характеризуется содержанием CaO до 24 мас.% при содержании FeO около 7 мас.% и MgO около 12 мас.% (табл. 5.5, т. г/2).

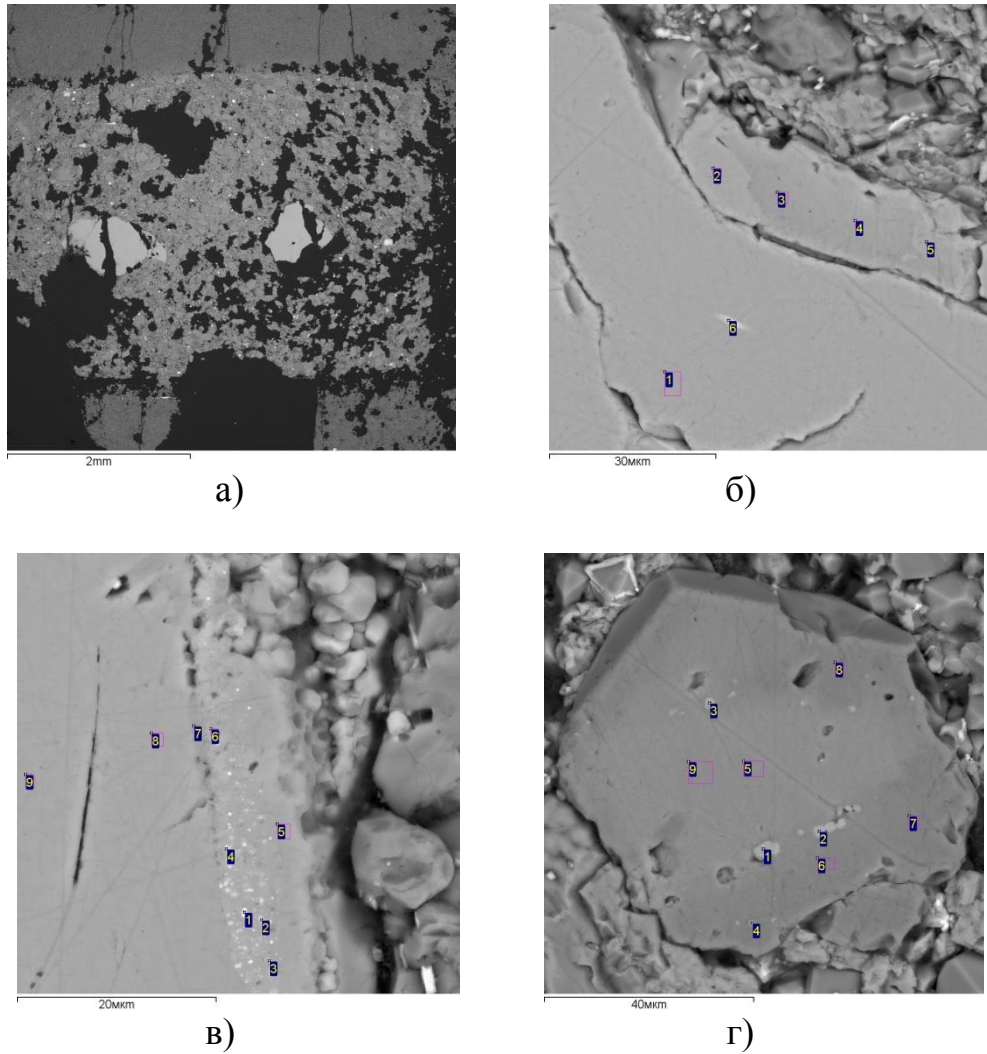


Рис. 5.7 а) Общий вид образца из опыта 4-70-11; б) край зерна граната с вмещающим его кимберлитом; в) кайма на зерне граната; г) зерно новообразованного оливина с включениями новообразованного граната.

Составы фаз в образце после опыта 4-70-11, мас.%

| Рис. 5.7 / № т. | Фаза | Сумма | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ | FeO | MnO | MgO | CaO | NiO |
|-----------------------|--------|-------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|------|------|
| б/1 | Гранат | 99.2 | 38.8 | 0.2 | 21.5 | н.о. | 20.8 | 0.4 | 8.6 | 8.9 | н.о. |
| б/2 | Гранат | 99.3 | 38.5 | 0.2 | 21.5 | н.о. | 20.8 | 0.5 | 8.5 | 9.3 | н.о. |
| б/3 | Гранат | 99.3 | 38.9 | 2.0 | 19.2 | н.о. | 6.4 | 0.2 | 8.4 | 24.2 | н.о. |
| б/4 | Гранат | 97.6 | 38.0 | 2.8 | 17.1 | 0.6 | 6.5 | 0.2 | 7.8 | 24.6 | н.о. |
| б/5 | Гранат | 98.0 | 38.4 | н.о. | 21.2 | н.о. | 20.0 | 0.4 | 8.5 | 9.5 | н.о. |
| в/1 | Оксид | 101.6 | 24.3 | 0.3 | 15.3 | н.о. | 41.3 | 0.2 | 8.1 | 12.1 | н.о. |
| в/6 | Гранат | 98.7 | 37.0 | 0.4 | 18.0 | н.о. | 17.7 | 0.4 | 7.0 | 18.2 | н.о. |
| в/8 | Гранат | 98.4 | 38.1 | н.о. | 21.4 | н.о. | 20.7 | 0.5 | 8.4 | 9.3 | н.о. |
| в/9 | Гранат | 99.0 | 38.7 | 0.2 | 21.4 | н.о. | 20.5 | 0.5 | 8.4 | 9.3 | н.о. |
| г/2 | Гранат | 97.3 | 37.2 | 3.3 | 12.2 | 0.5 | 7.2 | н.о. | 12.7 | 24.2 | н.о. |
| г/3 | Гранат | 98.9 | 38.8 | 2.1 | 9.9 | 0.6 | 7.9 | н.о. | 24.8 | 14.8 | н.о. |
| г/4 | Оксид | 99.2 | 39.5 | 0.8 | 6.4 | н.о. | 6.2 | н.о. | 37.4 | 8.9 | н.о. |
| г/5 | Оливин | 99.2 | 39.4 | н.о. | н.о. | н.о. | 13.5 | 0.2 | 46.1 | н.о. | н.о. |
| г/8 | Оливин | 99.0 | 40.9 | н.о. | н.о. | н.о. | 6.0 | н.о. | 51.7 | 0.4 | н.о. |
| г/9 | Оливин | 99.4 | 39.8 | н.о. | н.о. | н.о. | 12.9 | 0.2 | 45.9 | 0.2 | 0.4 |

Примечание: н.о. – не обнаружен

Для того чтобы лучше понять тенденции изменения состава гранатов в наших экспериментах, представительные составы гранатов были пересчитаны на формульные единицы и компоненты (табл. 5.6). Для сравнения, в этой же таблице приведен состав исходного пироба до опыта. На Рис. 5.8 показано соотношение компонентов в гранате в треугольнике CaO-MgO-FeO. Можно видеть, что состав пиробового граната после опытов несколько отличается от исходного пироба. Также можно видеть, что составы новообразованных гранатов из основной массы кимберлита и каймы имеют различный состав. В первую очередь, можно отметить, что гранат из основной массы кимберлита содержит до 24 мас.% CaO, в то время как новообразованный гранат в кайме содержит до 17 мас.% CaO. Стрелками показаны наблюдаемые тенденции изменения состава гранатов.

Химический состав исходного пироба и гранатов после опытов (мас.%)

| Опыт | Исходный гранат | 4-75-11 | 4-75-11 | 4-17-11 | 4-43-11 Pt | 4-55-11 | 4-74-11 | 4-75-11 | 4-75-11 | 4-17-11 | 4-43-11 Pt | 4-55-11 | 4-74-11 | 4-75-11 | 4-75-11 |
|--------------------------------|-----------------|---------|---------|---------|------------|---------|---------|---------|---------|---------|------------|---------|---------|---------|---------|
| локализация* | | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| SiO ₂ | 42.69 | 40.05 | 42.49 | 41.20 | 42.91 | 41.66 | 41.14 | 41.18 | 41.44 | 39.24 | 40.64 | 40.83 | 39.72 | 39.62 | 39.36 |
| TiO ₂ | 0.35 | 0.23 | 0.30 | 0.78 | 0.04 | 0.50 | 0.93 | 0.60 | 0.93 | 1.38 | 1.61 | 0.99 | 2.05 | 2.05 | 2.19 |
| Al ₂ O ₃ | 21.48 | 19.99 | 18.40 | 20.26 | 21.67 | 20.96 | 20.31 | 19.90 | 19.58 | 19.69 | 18.88 | 20.68 | 17.97 | 17.97 | 18.12 |
| Cr ₂ O ₃ | 2.10 | 0.00 | 0.00 | 3.52 | 2.90 | 2.42 | 2.76 | 3.95 | 3.41 | 1.18 | 1.26 | 2.24 | 3.02 | 3.00 | 3.10 |
| MgO | 21.55 | 8.74 | 9.44 | 21.13 | 23.12 | 21.79 | 21.21 | 21.41 | 21.16 | 14.30 | 14.72 | 14.82 | 14.21 | 14.21 | 13.95 |
| CaO | 4.25 | 24.29 | 22.76 | 4.80 | 3.70 | 4.60 | 4.91 | 4.59 | 5.39 | 17.22 | 17.54 | 17.12 | 17.46 | 17.36 | 17.56 |
| MnO | 0.30 | 0.17 | 0.23 | 0.40 | 0.06 | 0.36 | 0.50 | 0.32 | 0.34 | 0.26 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.18 |
| FeO (общ.) | 6.85 | 5.38 | 5.17 | 7.51 | 5.39 | 7.71 | 7.71 | 7.32 | 7.65 | 6.05 | 3.92 | 3.32 | 3.90 | 3.90 | 4.04 |
| сумма | 99.57 | 98.85 | 98.79 | 99.60 | 99.79 | 100.00 | 99.47 | 99.27 | 99.90 | 99.32 | 98.57 | 100.00 | 98.33 | 98.11 | 98.50 |
| Ti-гроссулярь | 0.98 | 0.73 | 1.04 | 2.20 | 0.11 | 1.41 | 2.68 | 1.70 | 2.71 | 4.30 | 5.21 | 2.85 | 6.54 | 6.55 | 6.92 |
| Спессартин | 0.63 | 0.41 | 0.60 | 0.85 | 0.12 | 0.76 | 1.08 | 0.68 | 0.74 | 0.61 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.43 |
| Уваровит | 6.15 | | | 10.44 | 8.24 | 7.19 | 8.35 | 10.64 | 10.46 | 3.86 | 4.29 | 6.77 | 10.13 | 10.07 | 10.30 |
| Альмандин | 14.16 | 12.73 | 13.29 | 15.70 | 10.80 | 16.15 | 16.46 | 15.36 | 16.55 | 13.97 | 9.40 | 7.08 | 9.23 | 9.23 | 9.46 |
| Гроссулярь | 4.12 | 72.91 | 73.93 | 0.22 | 1.15 | 3.74 | 2.40 | | 1.76 | 42.79 | 44.40 | 37.15 | 36.25 | 36.03 | 35.47 |
| Кноррингит | | | | | | | | 1.11 | | | | | | | |
| Пироп | 73.96 | 13.22 | 11.14 | 70.59 | 79.59 | 70.74 | 69.03 | 70.52 | 67.77 | 34.46 | 36.71 | 46.15 | 37.85 | 38.12 | 37.43 |

Примечание: * 1 – основная масса кимберлита, 2 – остаточные зерна исходного пироба, 3 – реакционная кайма по остаточному пиробу.

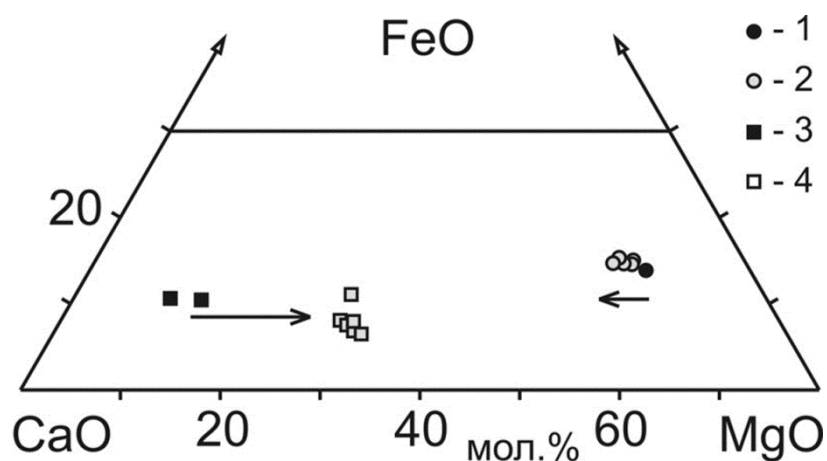


Рис. 5.8. Соотношение компонентов в гранатах: 1 – исходный пироп; 2 – остаточный пироп в продуктах экспериментов; 3 – гранат, кристаллизовавшийся в основной массе кимберлита; 4 – гранаты из реакционной каймы на поверхности зёрен остаточного пироба. Стрелками показано направление изменения величины Ca/Ca+Mg.

5.1.2. Обсуждение результатов экспериментов

Особенности состава граната, образующегося в кимберлитовом расплаве

Проведённые эксперименты показали, что в системе, соответствующей по количественному соотношению основных петрогенных компонентов природным кимберлитам, при давлении 4 ГПа и температуре 1200-1400 °С происходит кристаллизация гранатов с содержанием СаО до 24 мас.% (свыше 70% молекулы $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$). При этом, установлено, что перекристаллизация граната происходит как с образованием на исходном гранате каймы другого состава, так и с появлением новообразованных зерен граната, отличающихся по содержанию ряда компонентов, в первую очередь по СаО.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в условиях проведённых экспериментов неравновесными с кимберлитовым расплавом оказались как мантийные пиропы, так и коровые гранаты (табл. 5.7-5.8).

Таблица 5.7

Изменение состава пиропового граната, опыт 4-75-11 (1400 °С, 2,5 часа), вес.%

| | Исходный | Новообразованный (в кайме) |
|--------------------------------|----------|-------------------------------|
| TiO ₂ | 0.4 | 2.1 ↑ |
| Cr ₂ O ₃ | 2.1 | 3.1 |
| FeO | 6.9 | 4.0 ↓ |
| MnO | 0.3 | 0.2 |
| MgO | 21.6 | 14.2 ↓ |
| CaO | 4.3 | 17.4 ↑ |

Таблица 5.8

Изменение состава корового граната, опыт 4-70-11 (1200 °С, 2 часа), вес.%

| | Исходный | Новообразованный (в кайме) |
|--------------------------------|----------|-------------------------------|
| TiO ₂ | 0 | 2.0 ↑ |
| Cr ₂ O ₃ | 0 | 0.6 |
| FeO | 20.8 | 6.4 ↓ |
| MnO | 0.4 | 0.2 |
| MgO | 8.9 | 8.4 |
| CaO | 8.8 | 24.2 ↑ |

Примечание. Изменение состава граната: ↑ - увеличение компонента;
↓ - уменьшение компонента.

Влияние условий подготовки и проведения экспериментов на состав новообразованного граната

Эксперименты по изучению кристаллизации граната в кимберлитовом расплаве были проведены в сравнительно одинаковых условиях. Тем не менее, полученные данные по составам новообразованных гранатов позволяют проанализировать влияние ряда факторов при подготовке и проведении опытов на состав новообразованных гранатов.

а) Влияние схемы сборки образца.

Большинство опытов этой серии было проведено с образцами, содержащими зерна граната и кимберлита, запрессованными в MgO; кроме того, часть образцов были дополнительно запаяны в герметичные Pt-ампулы. Несмотря на данное методическое различие, результаты демонстрируют, что в наших опытах на состав новообразованного граната в кайме не оказал существенного влияния такой фактор, как тип сборки образца:

| Состав граната, мас.% | CaO | MgO | FeO |
|--------------------------|-------|------|------|
| опыт 4-70-11 (MgO) | 18-24 | 7-12 | 6-11 |
| опыт 4-73-11 (Pt-ампула) | 19-24 | 8-10 | 5-9 |

б) Влияние исходного состава кимберлита.

В данной серии опытов в качестве основной массы в образце был использован природный кимберлит из двух месторождений Якутии (трубки Удачная и Нюрбинская). Несмотря на то, что при одинаковых параметрах экспериментов (давление, температура, время) новообразованные гранаты близки по своему составу, более высокое содержание CaO и более низкое MgO в кимберлите из трубки Удачная отразились на составе граната – он также имеет более высокое содержание CaO и, соответственно, меньше MgO:

| Состав граната, мас.% | CaO | MgO | FeO |
|---------------------------|-------|-------|------|
| опыт 4-70-11 (Удачная) | 18-24 | 7-12 | 6-11 |
| опыт 4-68-11 (Нюрбинская) | 16-19 | 11-13 | 6-8 |

г) Влияние температуры проведения эксперимента.

При прочих равных условиях проведения опытов (давление, время, состав кимберлита в основной массе и пр.), можно отметить, что составы новообразованных гранатов в кайме, полученные при температуре 1400 °С характеризуются более высоким содержанием MgO и более низким CaO по сравнению с новообразованными гранатами, полученными в опытах при 1200 °С:

| Состав граната, мас.% | CaO | MgO | FeO |
|------------------------|-------|-------|-----|
| опыт 4-75-11 (1400 °С) | 17-18 | 13-14 | 3-4 |
| опыт 4-73-11 (1200 °С) | 19-24 | 8-10 | 5-9 |

Полученные данные свидетельствуют о том, что несмотря на некоторые вариации в составе гранатов, наблюдаемые в зависимости от методики подготовки или выбранных параметров проведения опытов, основная тенденция прослеживается во всех экспериментах этой серии. А именно, новообразованные гранаты в кайме на зернах исходного граната и новообразованный гранат в основной массе кимберлита во всех опытах имеют близкий состав, который характеризуется, в первую очередь, повышенным содержанием CaO.

Гранаты с высоким содержанием кальция в природных ультраосновных алмазсодержащих парагенезисах

Полного плавления шихты кимберлита при P-T параметрах наших опытов не достигалось. Как отмечено в работе [Ulmer, Sweeney, 2002] по плавлению и кристаллизации кимберлитов, лерцолитовая ассоциация минералов наблюдается при 3 ГПа и 1250 °С, но эта температура существенно ниже полного ликвидуса кимберлита. В продуктах наших экспериментов, кроме исходных зерен граната и новообразованных гранатов, также были идентифицированы ряд других

минералов. Среди них присутствуют следующие новообразованные фазы: оливин, ортопироксен, клинопироксен, карбонат и второстепенные минералы (рутил, шпинель, пикроильменит, перовскит, сульфиды и др.).

В наших опытах с кимберлитами кристаллизовался высококальциевый гранат ряда пироп-гроссуляр. Преобладающая тенденция образования в экспериментах с кимберлитами гранатов с резко повышенным содержанием кальция (гроссуляровый компонент) отмечалась и другими авторами [Mitchell, 2004]. В проведенных ими опытах с природными кимберлитами из Намибии, в которых валовое содержание кальция было 8-19 мас.%, гранаты с высоким содержанием кальция (16-23 мас.% CaO) были зафиксированы как субликвидусная фаза. Как отмечает автор, экспериментально полученные гранаты в кимберлитовом расплаве при высоких P-T параметрах не имеют природных аналогов. Тем не менее, автор считает, что такие гранаты наиболее близки к эклогитовому типу, но при этом они отличаются от них высоким содержанием титана. Богатые кальцием пиропы ультраосновной ассоциации не являются также и характерными включениями в алмазах. Столь высокое содержание гроссулярового компонента характерно лишь для сравнительно редких гранатов верлитового парагенезиса [Соболев Н.В., 1974]. При этом, согласно имеющимся данным, такие Ca-гранаты верлитового парагенезиса могут характеризоваться одновременно повышенным содержанием Cr_2O_3 [Stachel, Harris, 2008]. Можно отметить известные находки гранатов ряда пироп-гроссуляр с повышенным содержанием CaO в ксенолитах кимберлитовой трубки Загадочная [Соболев и др., 2011], при этом трубка не является алмазоносной.

Проведённые нами эксперименты показали сложный характер изменения состава граната. Выявлено, что в составе новообразованного граната в основной массе кимберлита содержится до 24 мас.% CaO, при этом гранат из реакционных кайм содержит максимум 17 мас.% CaO. Остаточный пироп оказался несколько обогащён кальцием по сравнению с исходным. Такие результаты свидетельствуют о том, что при взаимодействии между пироповым и высококальциевым гранатом намечается тенденция выравнивания их составов,

что отчётливо продемонстрировано на рисунке (Рис. 5.8). Следует отметить, что сопоставление образующейся зональности в экспериментах с природными образцами показывает существенно меньшее изменение состава граната в природных образцах (первые мас.%) или вообще отсутствие зональности в гранате [Sobolev et al., 2006]. Это, скорее всего, связано с тем, что в проведенных нами экспериментах не было достигнуто полностью равновесных условий, что, несомненно, явилось причиной значительной разницы в составах остаточного пироба и новообразованного граната в кайме.

Результаты выполненной экспериментальной работы свидетельствуют о том, что гранат при попадании в кимберлитовый расплав не может оставаться неизменным и определенным образом с ним реагирует. Исключение могут составлять те гранаты, которые были защищены от влияния кимберлитового расплава, находясь внутри ксенолитов. Тем не менее, маловероятно, что большинство гранатов, выносимых кимберлитовыми магмами, были законсервированы в породе. Учитывая, что в кимберлитовом расплаве, транспортёре мантийных гранатов, содержание СаО, по общепринятым представлениям, составляет от 7 до 15 мас.%, возникает противоречие между экспериментальными данными и природными наблюдениями. Если гранат пиропового состава попадает в расплав, содержащий значительное количество СаО, то гранат при перекристаллизации должен (по экспериментальным данным) изменять свой состав с увеличением Са-компонента. Вместе с тем, в кимберлитах находки Са-гранатов, связанных с перидотитовым алмазосодержащим парагенезисом, крайне редки (верлитовый парагенезис).

Поскольку включения и сростки с алмазом гранатов перидотитового парагенезиса характеризуются относительно невысоким содержанием кальция, можно полагать, что основная стадия роста алмаза с захватом включений предшествовала этапу формирования кимберлитовых расплавов. При этом состав ростовой системы, вероятнее всего, характеризовался очень низким содержанием кальция. На этапе формирования кимберлитовых расплавов и их продвижения к поверхности Земли могли иметь место процессы изменения составов гранатов,

аналогичные тем, что мы наблюдали в проведенных экспериментах данной серии, а именно формирование кайм высококальциевого граната. Однако, вполне вероятно, что длительность выноса ксеногенного материала могла быть недостаточной для достижения химического равновесия между гранатами и кимберлитом. Так, по современным оценкам [Sparks et. al., 2009] кимберлитовый расплав с глубин порядка 200 км достигал земной поверхности за очень короткий отрезок времени, составлявший от 1 до 55 часов. То есть времени на изменение состава граната просто не было. Таким образом, в кимберлитовом расплаве не происходило перекристаллизации гранатов по причине чрезвычайно высокой скорости подъема кимберлитовой магмы и короткого времени нахождения гранатов в расплаве (минуты). Необходимо также учитывать, что даже в случае формирования кайм новообразованного граната их сохранность оказывается проблематичной, ведь гранаты попадая в кимберлитовый расплав, неизбежно подвергаются процессу растворения. Оценки авторов работы [Canil D., Fedortchouk Y., 1999] по скорости растворения перидотитовых и эклогитовых гранатов в модельном кимберлитовом расплаве при давлении 1-2.5 ГПа показывают, что полное исчезновение зёрен размером в несколько миллиметров при 1000 °С и выше происходит уже в первые минуты эксперимента. При 4 ГПа пироп сохраняется в кимберлитовом расплаве в часовых опытах [Чепуров и др., 2013]. Следует учитывать и то обстоятельство, что подъем кимберлитовой магмы к поверхности Земли приводил к снижению давления и образованию реакционной каймы на гранате – келифита (тонкозернистой смеси шпинели, пироксенов и др.). Таким образом, можно предполагать, что процессы, обсужденные выше, в совокупности своей могли привести к уничтожению новообразованных зон на гранате.

Выводы

Проведено экспериментальное исследование по взаимодействию граната с кимберлитовыми расплавами из трубок Нюрбинская и Удачная при мантийных P-T параметрах. В условиях проведенных экспериментов неравновесными с

кимберлитовым расплавом оказались как мантийные пиропы, так и коровые пиропы. В ходе экспериментов установлена перекристаллизация граната как с образованием на исходном гранате каймы другого состава, так и появлением новообразованных зерен граната, отличающегося содержанием по ряду компонентов. В опытах с кимберлитами кристаллизовался высококальциевый гранат ряда пироп-гроссуляр с содержанием СаО до 24 мас.% и более. При взаимодействии между пироповым и высококальциевым гранатом намечается тенденция выравнивания их составов. В гранатах, находящихся в реакционной зоне на поверхности пиропового зерна, количество кальция снижается до 17 мас.% СаО, при этом, остаточный пироп оказывается несколько обогащён кальцием по сравнению с исходным.

Выполненное исследование позволяет считать, что кимберлитовый расплав не мог являться основной средой кристаллизации природных пироповых гранатов. Попадая в кимберлитовый расплав, гранаты, скорее всего, подвергались перекристаллизации, однако, этот процесс мог иметь подчиненное значение, ввиду неравновесных условий, связанных с продвижением кимберлитового расплава. При этом, даже если на зернах пироповых гранатов и появлялись каймы новообразованного граната, то вероятнее всего им не удалось сохраниться в очень динамически изменяющихся условиях кимберлитового магматизма, при которых на гранатах часто образуется кайма келифита.

Преобладающая тенденция образования в экспериментах с кимберлитами гранатов с резко повышенным содержанием кальция (гроссуляровый компонент) отмечалась и другими авторами. При этом, данные по природным образцам свидетельствуют о том, что богатые кальцием пиропы ультраосновной ассоциации не являются характерными включениями в алмазах и очень редко встречаются в ультраосновном алмазном парагенезисе в ассоциации с оливином и пироксеном (к тому же, такие гранаты богаты хромом). Вероятнее всего, что такие гранаты могли образоваться в процессах мантийного метасоматоза при участии Са-содержащих расплавов или флюидов, однако, кристаллизация таких гранатов происходила еще до внедрения кимберлитовой магмы.

5.2. Скорость растворения силикатных минералов в кимберлитовом расплаве

Ультраосновные нодулы в базальтах и кимберлитах рассматриваются как ксенолиты вещества верхней мантии. При этом обычно считается, что ни их состав, ни их количественные соотношения не претерпевают значительных изменений во время транспортировки к поверхности. Именно такое предположение лежит в основе общепринятого представления о существенно перидотитовом составе верхней мантии, бесспорным доказательством которого считается резкое преобладание перидотитов среди ультраосновных включений в базальтах и кимберлитах. Тем не менее, в работе [Кутолин и др., 1976] было показано, что ультраосновные нодулы в процессе транспортировки на поверхность базальтовой магмой подвергаются интенсивному физико-химическому воздействию, которое состоит в преимущественной дезинтеграции пироксенитов по сравнению с перидотитами, вследствие чего доля пироксенитов в общей массе транспортируемых включений неуклонно уменьшается.

В последние годы интерес к исследованию устойчивости минералов в кимберлитовых расплавах заметно возрос. Так, в серии высокотемпературных экспериментов был продемонстрирован механизм ассимиляции мантийных минералов, особенно ортопироксена карбонатитовым расплавом, недосыщенным SiO_2 [Russell et al., 2012]. Так, в результате ассимиляции ортопироксена при прохождении через мантийную литосферу происходит смещение состава карбонатитового расплава к составам, более богатым кремнием, и заметному падению растворимости CO_2 в расплаве. Уменьшение растворимости CO_2 , в свою очередь, приводит к сильному выделению флюидной фазы, уменьшению плотности магмы и, как следствие, к ускоряющемуся подъему кимберлитовой магмы с увеличением ее объема. В основе предложенной модели лежит процесс ассимиляции ортопироксена карбонатитовым или близким ему по составу расплавом. Причем растворение ортопироксена по временной шкале совпадает с высокой скоростью подъема кимберлитовой магмы. Авторы данной работы

полагают, что именно быстрое и эффективное растворение ортопироксена относительно других мантийных ксенокристаллов объясняет его отсутствие в кимберлите. В данном разделе работы представлены наши собственные экспериментальные исследования одновременного растворения оливина, граната и пироксенов в кимберлитовой магме при высоких P-T параметрах.

5.2.1. Результаты экспериментов

Условия проведения экспериментов

Для проведения экспериментального изучения устойчивости силикатных минералов в кимберлитовом расплаве в качестве исходных образцов были использованы следующие минералы мантийного происхождения: оливин, ортопироксен и клинопироксен были выделены из нодулей шпинелевого лерцолита из щелочных базальтоидов Монголии; гранат пиропового состава был взят из кимберлита трубки Удачная, Якутия. Размер зерен силикатов был 1-2 мм, что обусловлено оптимальным соотношением – размер зерна/размер реакционной камеры при проведении опытов, т.к. более крупные зерна минералов могли оказаться в позиции, когда их поверхность лишь частично будет в контакте с расплавом кимберлита. Поскольку кимберлиты из различных трубок имеют значительные вариации по химическому составу, следовало выбрать некий оптимальный вариант. Очевидно, что главными составляющими кимберлита являются «оливиновый» и «карбонатный» компоненты в присутствии летучей фазы [Доусон, 1983], при этом наличие в кимберлитах ксенолитов мантийных и коровых пород наряду с флюидной фазой создают неопределенность состава «типového» кимберлитового расплава. В итоге, в качестве исходного вещества был выбран природный кимберлит из трубки Нюрбинская (Якутия), который содержит 31 мас.% MgO, и при этом характеризуется умеренными

концентрациями кальция, железа и алюминия. Составы исходных минералов и кимберлита перед опытом приведены в Таблице 5.9.

Таблица 5.9

Состав исходных продуктов перед опытами (мас.%)

| Компонент | Кимберлит Н-1 | Пироп (Т-4-10) | Оливин | Клинопироксен | Ортопироксен |
|---|------------------|-------------------|--------|---------------|--------------|
| SiO ₂ | 32.08 | 42.69 | 40.47 | 54.42 | 56.28 |
| TiO ₂ | 0.47 | 0.35 | 0.01 | 0.09 | н.о. |
| Al ₂ O ₃ | 3.71 | 21.48 | н.о. | 3.38 | 2.32 |
| Cr ₂ O ₃ | н.о. | 2.10 | 0.04 | 1.08 | 0.57 |
| (FeO + Fe ₂ O ₃) | 6.91 | 6.85 | 9.00 | 2.80 | 5.59 |
| MnO | 0.14 | 0.30 | 0.14 | 0.09 | 0.13 |
| MgO | 31.05 | 21.55 | 49.62 | 16.76 | 34.17 |
| CaO | 7.63 | 4.25 | 0.04 | 18.90 | 0.72 |
| Na ₂ O | 0.47 | 0.06 | н.о. | 1.95 | 0.05 |
| NiO | н.о. | н.о. | 0.41 | 0.06 | н.о. |
| K ₂ O | 1.74 | н.о. | н.о. | 0.02 | 0.01 |
| P ₂ O ₅ | 0.31 | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. |
| ппп | 16.18 | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. |
| Сумма | 100.68 | 99.62 | 99.96 | 99.55 | 99.84 |

Примечание: н.о. – не обнаружено.

Экспериментальное изучение устойчивости силикатных минералов в кимберлитовом расплаве проводили на аппарате “БАРС” при давлении 4 ГПа и различных температурах 1300 – 1500 °С и длительности опытов (выдержка при Р-Т от 1 до 60 минут). Схемы сборки образцов приведены в соответствующей главе (см. Глава 2 – Рис. 2.6). Температуры наших опытов несколько выше, чем температуры, принятые для образования кимберлитовых магм, например по данным изучения расплавных включений в оливине (1200-1300 °С) из трубки Удачная [Sobolev et al., 1989]. Выбранный нами диапазон температур обусловлен необходимостью получения более высокой степени плавления кимберлита в опытах. Временной интервал в экспериментах (1-60 мин) был выбран исходя из разной скорости растворения минералов в кимберлитовом расплаве и необходимости выявления временной зависимости потери их веса. Условия экспериментов приведены в таблице 5.10.

Условия экспериментов (4.0 ± 0.2 ГПа)

| № п/п | № эксперимента | T, °C (± 25 °C) | τ , мин | Материал ампулы |
|-------|----------------|-------------------------|-----------------|-----------------|
| 1 | 4-24-11 | 1400 | 5 | MgO |
| 2 | 4-30-11 | 1400 | 7 | MgO |
| 3 | 4-34-11 | 1300 | 10 | MgO |
| 4 | 4-35-11 | 1400 | 10 | Pt |
| 5 | 4-36-11 | 1500 | 5 | MgO |
| 6 | 4-38-11 | 1500 | 10 | MgO |
| 7 | 4-6-11 | 1400 | 1 | MgO |
| 8 | 4-39-11 | 1400 | 60 | Pt |
| 9 | 4-43-11 | 1400 | 60 | Pt |
| 10 | 4-40-11 | 1400 | 5 | Pt |
| 11 | 4-43-11 | 1400 | 60 | Pt |
| 12 | 4-54-11 | 1300 | 5 | Pt |

Описание полученных образцов и продуктов экспериментов

Экспериментальные оценки потери веса и скорости растворения минералов в кимберлитовом расплаве приведены в Таблице 5.11. Следует отметить, что при закалке низкокремниевых расплавов стекол не образуется, а происходит быстрая раскристаллизация расплава с возникновением тонкозернистой массы кристаллов. В наших опытах закалочная масса кимберлита состояла из смеси оливина, флогопита и карбоната.

Вязкость ультраосновной магмы оценивается величиной <1 Па·сек (Liebske et al., 2005). Следует учесть, что плотность кимберлитового расплава ниже плотности исследуемых нами минералов (оливина, граната, ортопироксена, клинопироксена). Так, плотность ультраосновного расплава с 5 мас.% H_2O при давлении 4 ГПа и температуре 1700 °C составляет 2.8 г/см³ [Sakamaki et al., 2009]. Кроме того, экспериментально показано [Girnis et al., 2011], что до 12 ГПа оливин имеет более высокую плотность, чем кимберлитовый расплав. Это является причиной того, что в опытах происходило быстрое опускание минералов на дно ампулы (по нашим экспериментальным данным в течение 1-2 минуты). На рисунке 5.9а показано положение кристаллов, опустившихся на дно ампулы в ходе эксперимента.

Таблица 5.11

Результаты экспериментов по растворению клинопироксена и ортопироксена в кимберлитовом расплаве

| № опыта, время | Минерал | Исходный вес, мг | Вес после опыта, мг | Потеря веса, мг | Потеря веса, масс. % | Скорость растворения мг/мин |
|--------------------------|---------|---------------------|------------------------------|--------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| Эксперименты при 1300 °С | | | | | | |
| 4-34-11, 10 мин | Срх | 3.34 | 1.19 | 2.15 | 64.4 | 0.22 |
| | Орх | 4.24 | 2.30 | 1.34 | 31.6 | 0.13 |
| 4-54-11, 5 мин | Срх | 2.92 | 1.7 | 1.22 | 41.8 | 0.24 |
| Эксперименты при 1400 °С | | | | | | |
| 4-24-11, 5 мин | Срх | 2.79 | 1.21 | 1.58 | 56.6 | 0.32 |
| | Орх | 1.31 | 0.55 | 0.76 | 58.0 | 0.15 |
| 4-30-11, 7 мин | Срх | 3.61 | 2.00 | 1.61 | 48.7 | 0.23 |
| | Орх | 1.24 | 0.00 | 1.24 | 100.0 | 0.18 |
| 4-35-11, 10 мин | Срх | 4.59 | 0.00 | 4.59 | 100.0 | 0.46 |
| Эксперименты при 1500 °С | | | | | | |
| 4-36-11, 5 мин | Срх | 2.46 | 0.35 | 2.11 | 85.8 | 0.42 |
| | Орх | 5.14 | 2.48 | 2.66 | 51.8 | 0.50 |
| 4-38-11, 10 мин | Срх | 2,79 | 0,15 | 2,64 | 94,6 | 0,26 |
| | Орх | 6.13 | 1.66 | 4.47 | 73.0 | 0.45 |

Примечание: Точность взвешивания ± 0.05 мг.

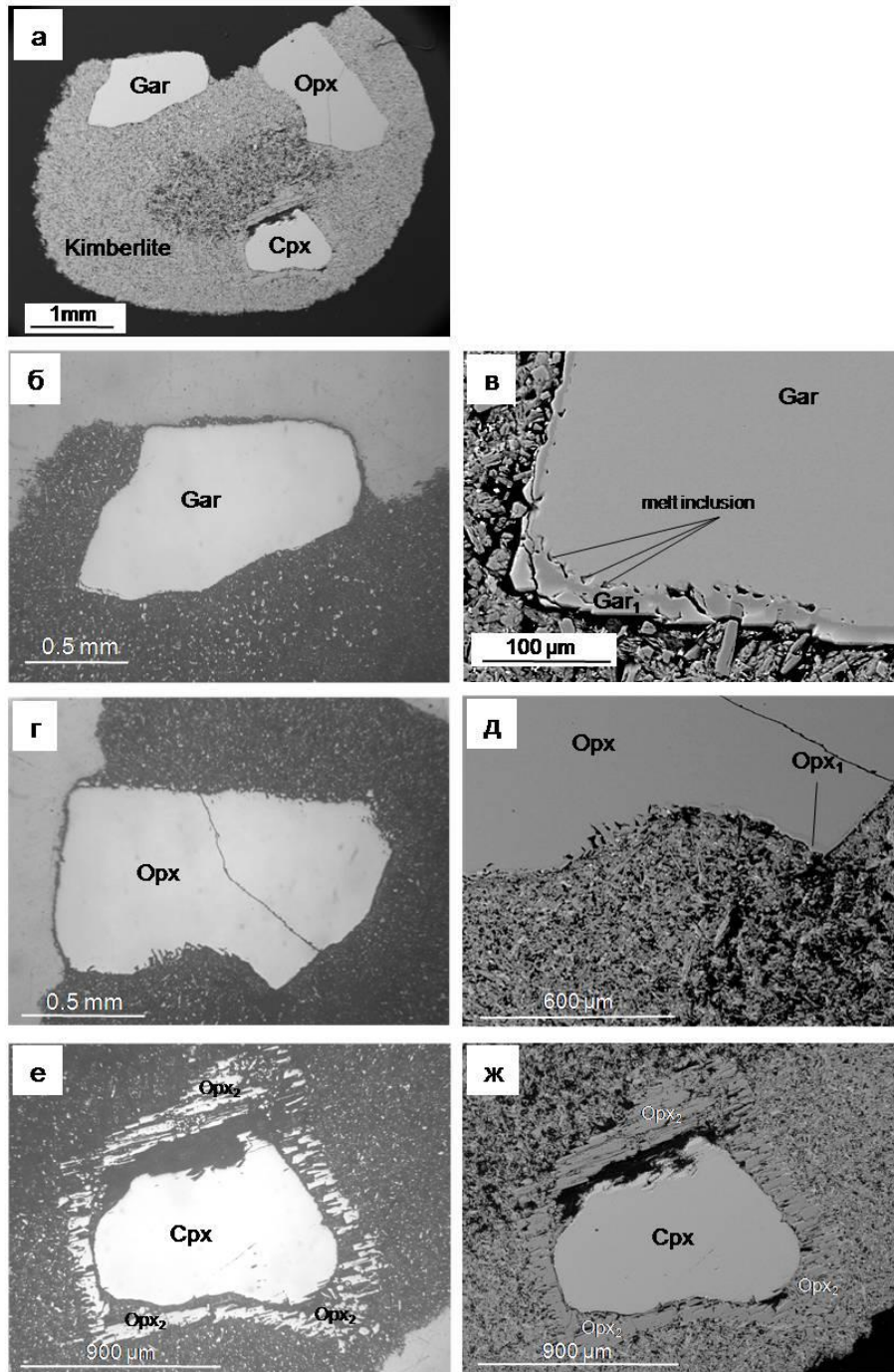


Рис. 5.9. Микрофотографии продукта опыта № 4-40-11.

а – общий вид полированного образца продукта опыта: Gar - исходный гранат; Opx – исходный ортопироксен; Cpx – исходный клинопироксен; Kimberlite – кимберлит; б – увеличенный фрагмент фотографии (а); Gar – исходный гранат; в – увеличенный фрагмент фотографии (б); Gar – исходный гранат; Gar₁ – гранат из зоны регенерации исходного граната (Gar); г – увеличенный фрагмент фотографии (а); Opx – исходный ортопироксен; д – увеличенный фрагмент фотографии (г); Opx – исходный ортопироксен; Opx₁ – ортопироксен из зоны регенерации исходного ортопироксена; е, ж – увеличенный фрагмент фотографии (а); Cpx – исходный клинопироксен; Opx₂ – ортопироксен из реакционной зоны на исходном клинопироксене (Cpx). Фотографии (а, в, г, ж) получены в отраженных электронах.

В результате наших экспериментов было установлено, что потеря веса различных минералов и, соответственно, скорость их растворения в кимберлитовом расплаве существенно различаются. Наиболее быстро происходит растворение пироксенов относительно оливина и граната. Уменьшение веса зерен ортопироксена и клинопироксена отмечено уже в первых минутах опытов и зависело от температуры. Но растворение ортопироксена и клинопироксена происходило по-разному, поскольку вокруг зерен клинопироксена, в отличие от ортопироксена, образовывались каймы, состоящие из продуктов взаимодействия с кимберлитовым расплавом (табл. 5.12). Образование кайм вокруг зерен клинопироксена приводило к уменьшению их скорости растворения. Тем не менее, зерна пироксенов исходным размером 2-3 мм в опытах длительностью более 20 мин при температуре кимберлитового расплава 1400 °С и выше отсутствовали в продуктах опытов, т.е. происходило их полное растворение в расплаве.

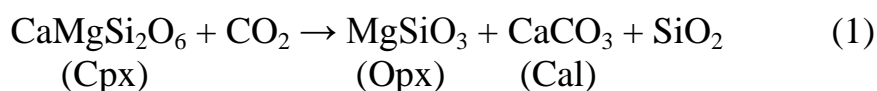
Таблица 5.12

Химический состав минералов из опыта 4-40-11 (мас.%)

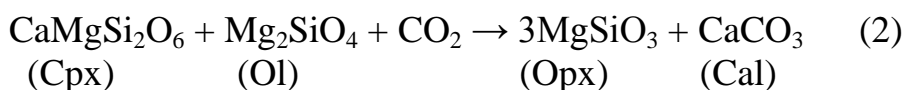
| Минерал* | Gar | | | Орх ₁ | | Срх | | Орх ₂ | | |
|--------------------------------|--------|-------|--------|------------------|-------|-------|-------|------------------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| SiO ₂ | 42.08 | 41.58 | 43.47 | 56.45 | 56.87 | 54.37 | 54.4 | 57.32 | 57.54 | 57.4 |
| TiO ₂ | 0.26 | 0.29 | 0.18 | 0.05 | 0.06 | 0.03 | 0.03 | 0.07 | 0.06 | 0.05 |
| Al ₂ O ₃ | 20.37 | 20.27 | 21.59 | 1.89 | 1.96 | 1.46 | 1.42 | 1.11 | 0.79 | 1.04 |
| FeO | 6.63 | 5.07 | 4.15 | 5.37 | 5.36 | 2.09 | 2.11 | 2.79 | 2.85 | 2.87 |
| Cr ₂ O ₃ | 4.35 | 3.28 | 3.03 | 0.51 | 0.47 | 0.56 | 0.51 | 0.39 | 0.37 | 0.44 |
| MnO | 0.28 | 0.23 | 0.15 | 0.14 | 0.15 | 0.07 | 0.07 | 0.07 | 0.04 | 0.06 |
| MgO | 21.72 | 24.13 | 24.67 | 35.19 | 34.65 | 17.92 | 18.05 | 36.08 | 36.63 | 35.89 |
| CaO | 4.74 | 4.48 | 3.51 | 0.71 | 0.79 | 22.88 | 22.76 | 1.56 | 1.64 | 1.81 |
| Na ₂ O | 0.08 | 0.04 | 0.02 | 0.09 | 0.08 | 0.47 | 0.41 | 0.04 | 0.04 | 0.04 |
| K ₂ O | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| Сумма | 100.52 | 99.39 | 100.78 | 100.36 | 100.4 | 99.87 | 99.78 | 99.45 | 99.98 | 99.62 |

*Примечание. 1-3 – регенерированное зерно граната (1 – центр; 2, 3 – край); 4, 5 – регенерированное зерно ортопироксена (4 – центр; 5 – край); 6, 7 – клинопироксен (6 – центр; 7 – край); 8-10 – новообразованные зерна ортопироксена вокруг клинопироксена (6).

Наименее устойчивым в кимберлитовом расплаве в исследованном интервале Р-Т параметров оказался клинопироксен. Так, при температуре 1300 °С и времени выдержки 10 мин зерно клинопироксена потеряло 64.6 мас.% от первоначального веса, тогда как зерно ортопироксена – 31.6 мас.%. На Рис. 5.9е показано зерно клинопироксена с каймой продуктов разложения, в состав которых входят ортопироксен и, вероятно, карбонат. Можно предполагать, что кроме процесса растворения клинопироксена происходит его взаимодействие с кимберлитовым расплавом по реакции:



или по реакции:



При этом по реакции (1) SiO_2 растворяется в флюидизированном расплаве, а вновь образованный ортопироксен инконгруэнтно плавится, обогащая расплав SiO_2 .

На Рис. 5.10 показана зависимость скорости потери веса (мг/мин) зерен ортопироксена и клинопироксена от температуры опытов. С повышением температуры скорость растворения ортопироксена и клинопироксена возрастает, но по-разному.

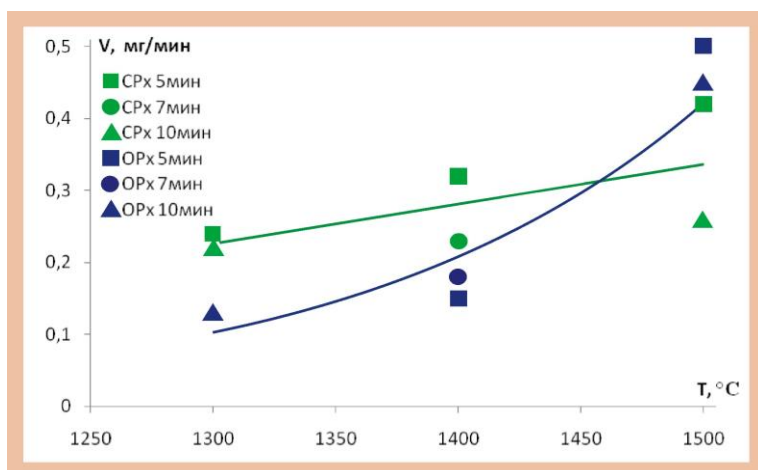


Рис. 5.10 Зависимость потери веса зерен ортопироксена (ОРх – синяя линия) и клинопироксена (СРх – зеленая линия) от температуры при растворении.

Несколько более устойчивым в кимберлитовом расплаве по отношению к клинопироксену оказался ортопироксен (табл. 5.11), но только при менее высоких температурах, в интервале 1300-1400 °С. В этом интервале скорость растворения обоих пироксенов подчиняется линейной зависимости. Однако при дальнейшем повышении температуры на растворимость ромбического пироксена накладывается его инконгруэнтное плавление, в результате которого резко возрастает потеря веса, т.е. увеличение скорости растворения. Как установлено [Агафонов и др., 1978а; Агафонов, Гончаренко, 1985] в расплаве щелочного базальта, инконгруэнтное плавление ортопироксена происходит при температуре 1290 °С и давлении, близком к атмосферному. В случае же кимберлитового расплава и повышенном давлении (4 ГПа) его интенсивное инконгруэнтное плавление начинается после 1400 °С, что на графике отражается резким изгибом кривой (Рис. 5.10) потери веса.

Не исключено, что дезинтеграция ортопироксена сопровождается реакцией с образованием оливина [Eggler et al., 1979]:



Но более вероятно, что растворение ортопироксена происходило с образованием оливина и выделением избыточного количества SiO_2 с последующим растворением SiO_2 в водно-углекислом флюиде.

Существенно более устойчивыми в кимберлитовом расплаве в исследованном интервале Р-Т параметров оказались гранат пиропового состава и оливин. В первые минуты опытов заметных изменений веса граната и оливина не было обнаружено. Поэтому опыты по взаимодействию граната и оливина с кимберлитовым расплавом были более длительными. При этом общий характер взаимодействия был иной, чем в случае с пироксенами: гранат и оливин не только растворялись в кимберлитовом расплаве, но и перекристаллизовывались. Новообразованные внешние зоны на гранате и оливине имели элементы огранки, содержали включения расплава и отличались по составу от исходных минералов.

Оливин сохранялся в длительных опытах, и оказался устойчивым к воздействию кимберлитового расплава в изученном интервале P-T условий. В ходе опытов обнаружена перекристаллизация оливина с изменением его состава. На исходном оливине нарастала кайма и также в основной массе образца появлялись зерна новообразованного менее железистого оливина (Рис. 5.11; табл. 5.13).

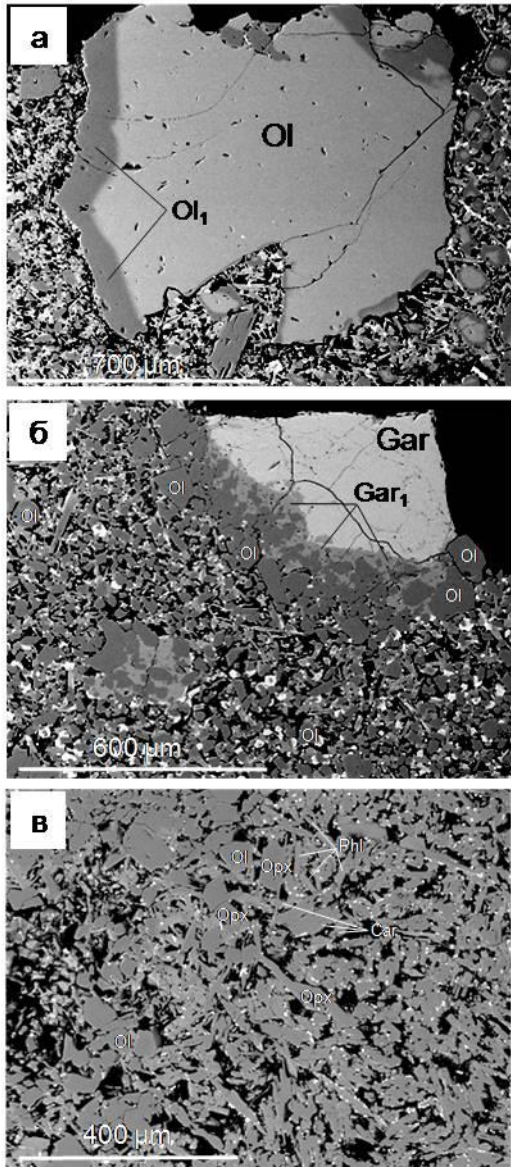


Рис. 5.11. Микрофотографии продукта опыта № 4-43-11.

а - Ol – исходный оливин; Ol₁ – оливин из зоны его регенерации;

б - Gar – исходный гранат; Gar₁ – гранат из зоны регенерации;

Ol – новообразованный оливин;

в – продукты закалки основной массы кимберлита: Орх – ортопироксен,

Phl – флогопит, Ol – оливин,

Car – карбонаты.

Фотографии сделаны в отраженных электронах.

Химический состав минералов из продуктов опыта № 4-43-11 (мас.%)

| Минерал* | Ol | | Gar | | Ol ₁ | | Ol ₂ | | Gar ₁ | | Cpx | Opx | | Phl | Car |
|--------------------------------|-------|-------|------|------|-----------------|-------|-----------------|-------|------------------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
| SiO ₂ | 41.2 | 41.5 | 41.8 | 42.9 | 42.0 | 42.1 | 41.2 | 41.9 | 41.4 | 40.6 | 50.9 | 57.36 | 57.64 | 42.8 | 0.84 |
| TiO ₂ | н.о. | н.о. | 0.1 | 0.04 | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | 1.15 | 1.6 | 0.23 | 0.0 | 0.0 | 0.06 | н.о. |
| Al ₂ O ₃ | н.о. | н.о. | 20.7 | 21.7 | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | 18.3 | 17.6 | 6.4 | 1.73 | 1.35 | 11.1 | н.о. |
| FeO | 9.1 | 4.2 | 6.6 | 4.5 | 4.4 | 4.3 | 8.9 | 4.7 | 8.4 | 9.8 | 5.7 | 3.33 | 2.64 | 3.5 | 4.77 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.04 | 0.04 | 4.6 | 2.9 | 0.07 | 0.04 | 0.02 | 0.04 | 0.63 | 0.26 | 0.12 | 0.17 | 0.25 | 0.05 | н.о. |
| NiO | 0.36 | 0.39 | н.о. | н.о. | 0.4 | 0.39 | 0.33 | 0.4 | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. |
| MnO | н.о. | н.о. | 0.2 | 0.06 | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | 0.08 | 0.13 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | н.о. |
| MgO | 49.2 | 53.4 | 21.3 | 24.0 | 53.0 | 53.1 | 49.0 | 52.8 | 19.1 | 16.5 | 17.1 | 36.03 | 36.8 | 25.9 | 13.0 |
| CaO | 0.07 | 0.05 | 4.6 | 3.7 | 0.07 | 0.07 | 0.09 | 0.1 | 10.3 | 12.7 | 18.5 | 0.88 | 0.75 | 0.0 | 33.25 |
| Na ₂ O | н.о. | н.о. | 0.0 | 0.0 | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | 0.0 | 0.0 | 0.15 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | н.о. |
| K ₂ O | н.о. | н.о. | 0.0 | 0.0 | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 9.93 | н.о. |
| Сумма | 99.97 | 99.58 | 99.9 | 99.8 | 99.94 | 100.0 | 99.54 | 99.94 | 99.36 | 99.19 | 99.1 | 99.5 | 99.38 | 93.34 | 51.86 |

*Примечание: 1, 2 – регенерированное крупное зерно исходного оливина (1 – центр; 2 – край); 3, 4 – регенерированное крупное зональное зерно исходного граната (3 – центр; 4 – край); 5, 6 – кристаллические включения новообразованного оливина из зоны регенерации крупного исходного граната (3); 7, 8 – регенерированный ограненный кристалл оливина (7 – центр; 8 – край); 9, 10 – мелкие новообразованные ограненные кристаллы граната; 11 – закалочный клинопироксен; 12, 13 – закалочный ортопироксен; 14 – закалочный флогопит; 15 – карбонат; н.о. – не обнаружено.

Можно уверенно констатировать, что в наших опытах оливин оказался самым устойчивым к воздействию кимберлитового расплава. Образование более магнезиального вторичного оливина, которое мы наблюдали в экспериментах также широко распространено в природе [Агафонов и др., 1978б; Пинус и др., 1984]. Кроме того, нарастание внешней каймы оливина с крайне высоким содержанием форстеритового компонента (Fo_{96-98}) и до 2 мас.% CaO отмечается и для ряда кимберлитов [Brett et al., 2009]. Исходный гранат пиропового состава сохранялся в опытах длительностью несколько часов. Тем не менее, гранат испытывал более значительные изменения, чем оливин. Это выразилось в частичной дезинтеграции граната с образованием каймы, состоявшей из новообразованного граната другого состава (табл. 5.12 и 5.13) и кристаллизовавшимися совместно с ним зернами оливина (Рис. 5.11б).

В результате проведенных экспериментов устанавливается следующий ряд устойчивости минералов в кимберлитовом расплаве в изученном интервале температур по скорости их растворения: $\text{Cpx} \geq \text{Opx} > \text{Gar} > \text{Ol}$.

5.2.2. Обсуждение результатов экспериментов

Существующие современные модели извержения кимберлитов предполагают перенос ими ксенокристаллов и ксенолитов мантийных пород [Sparks et al., 2009; Patterson et al., 2009; Gernon et al., 2009]. При этом, во время перемещения мантийного вещества к поверхности Земли возможна дезинтеграция этих ксенолитов, а скорость растворения минералов разного состава в кимберлитовой магме может оказаться различной.

Вероятнее всего, что в условиях наших экспериментов кимберлитовый расплав был насыщен относительно оливина и недосыщен по отношению к пироксенам (особенно к клинопироксену). Скорость растворения определяется энергией активации, что и проявляется при растворении минералов одинаково далеких от равновесия, но различающихся составами и свойствами (пироксены и

гранат). Сохранение оливина связано, в первую очередь, с тем, что при уменьшении давления он становится единственной ликвидусной фазой в рассматриваемой системе, а расплав становится все более недосыщенным относительно пироксенов, что приводит к их быстрому растворению.

Полученные нами экспериментальные данные нельзя полностью переносить на ультраосновные нодулы, в первую очередь, ввиду размера использованных нами зерен минералов, составляющих 1-3 мм. К тому же, природные объекты в большинстве случаев представляют собой сложные агрегаты минеральных зерен. Тем не менее, изучение природных образцов свидетельствует, что ультраосновные нодулы растворяются путем последовательного разрушения тонких концентрических корок с их поверхности, при этом растворение минералов в этих корках идет почти таким же образом, как и растворение изолированных зерен, так как расплав проникает по межзерновым границам или микротрещинам.

Полагают, что кимберлитовый расплав в течение подъема к поверхности Земли изменял состав при частичной ассимиляции перидотитовых ксенолитов, приводящей к полному растворению ортопироксена [Le Roex et al., 2003; Kopylova et al., 2007; Mitchell, 2008; Patterson et al., 2009]. Селективная резорбция и ассимиляция ортопироксена в кимберлитах отражается в виде реакционных текстур на контакте мантийных перидотитов с кимберлитами, когда оливин остается нетронутым, а ортопироксен исчезает. Полная ассимиляция ортопироксена вполне ожидаема ввиду сравнительно низкого соотношения ортопироксена и оливина ($\sim 1/4$) в перидотите [Kopylova, Russell, 2000]. Кроме того, отмечается обычное нахождение дунитовых ксенолитов во многих кимберлитах, что обуславливает высокие пропорции ксенокристаллов оливина и отсутствие ортопироксена. При этом, оценки количества ортопироксена, ассимилированного при подъеме кимберлитовой магмы, варьируют от 7 до 25 об.% [Brett et al., 2009].

Следует особо отметить, что отсутствие ортопироксена в качестве макрокристаллической фазы предполагает его нестабильность в результате

взаимодействия с кимберлитовым расплавом, содержащим воду [Mitchell, 2008]. Резорбция ортопироксена будет обогащать расплав SiO_2 и MgO , способствуя кристаллизации оливина как первичной ликвидусной фазы. Известно [Eggler et al., 1979], что ассоциация форстерит – энстатит – магнезит в присутствии флюида состава $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при высоких параметрах контролируется описанной выше реакцией (3). При одинаковой температуре повышение относительного содержания воды во флюиде приводит к исчезновению энстатита и появлению оливина. Причиной данного эффекта является то, что в водном флюиде растворяется больше SiO_2 и, поэтому, устойчивым будет оливин, а энстатит становится неустойчивым.

Оценивая стабильность силикатных минералов в кимберлитовом расплаве, следует учитывать скорость продвижения последнего и возможный механический износ силикатных минералов [Афанасьев и др., 2008]. Считается, что скорость подъема кимберлитовых магм довольно высока, что обусловлено низкой вязкостью таких магм [Sparks et al., 2009]. Приводят высокие скорости подъема кимберлитовых магм в интервале от 1 до 50 м/сек. Это означает, что отдельные порции магмы поднимались с глубины 200 км всего за 55-1 часов. Поэтому в магмах, испытавших сверхбыстрое перемещение к поверхности (порядка 1 часа) сохранность пироксенов должна быть выше.

Транслируя полученные экспериментальные данные и имеющиеся теоретические оценки на природные обстановки можно ожидать, что клинопироксениты и вебстериты дезинтегрируются быстрее дунитов и лерцолитов. Интересно, что клинопироксен по сравнению с ортопироксеном быстрее ассимилируется кимберлитовой магмой при 1300 °С и медленнее при 1500 °С. Влияние состава, особенно флюидных компонентов, на скорость растворения минералов ультраосновных нодулей в кимберлитовом расплаве требует в дальнейшем дополнительных экспериментальных исследований. Тем не менее, проведенные эксперименты по исследованию относительной устойчивости пироксенов и оливина хорошо подкрепляются природными данными. В частности, в работе [Kamenetsky et al., 2009] на основании изучения включений

пироксенов в оливинах из кимберлитов трубки Удачная делается заключение об их мантийном происхождении и вероятном реакционном взаимодействии с кимберлитовым расплавом. Авторы объясняют, таким образом, чрезвычайную редкость находок ортопироксена в кимберлитах, который в отличие от оливина быстро исчезает в кимберлитовом расплаве и сохраняется только в виде включений в оливине, предохраняющем его от воздействия расплава. Таким образом, можно утверждать, что во время транспортировки ксенолитов ультраосновных пород кимберлитовой магмой к поверхности Земли относительное содержание перидотитов, пироксенитов и эклогитов среди нодул может изменяться по сравнению с истинным соотношением этих пород в составе верхней мантии.

Выводы

Проведено экспериментальное исследование скорости растворения образцов природных мантийных силикатных минералов в кимберлитовом расплаве при высоких P-T параметрах. В условиях проведенных экспериментов неравновесными с кимберлитовым расплавом оказались в разной степени все исследуемые минералы. Обнаружено, что пироксены взаимодействовали с кимберлитовым расплавом даже в условиях самых коротких экспериментов, причем вокруг зерен исходных клинопироксенов наблюдали каймы новообразованного ортопироксена. Было выявлено, что клинопироксен по сравнению с ортопироксеном быстрее ассимилируется кимберлитовой магмой при 1300 °С и медленнее при 1500 °С, вероятнее всего по причине инконгруэнтного плавления последнего. Гранат и оливин в условиях экспериментов не только растворялись в кимберлитовом расплаве, но и перекристаллизовывались. В результате проведенных экспериментов установлена следующая зависимость устойчивости минералов в кимберлитовом расплаве в изученном интервале температур по скорости их растворения: $Spx \geq Opx > Gar > Ol$.

5.3. Гравитационное фракционирование кристаллов силикатных минералов в кимберлитовом расплаве

Существующие модели извержения кимберлитов предполагают транспортировку ксенокристаллов, а также ксенолитов мантийных пород и алмазов [Sparks et.al., 2009; Копылова et. al., 2007; Patterson et. al., 2009; Gernon et. al., 2009 и др.]. В процессе перемещения мантийного вещества к поверхности Земли происходят процессы механического и химического взаимодействия между расплавом и твердыми фазами, а также отделение ксенокристаллов от магмы в результате осаждения, особенно при возникновении промежуточных мантийных очагов. Предполагают [Moss et al., 2009], что при фракционировании кристаллов и ксенолитов происходит их концентрация в основании поднимающейся массы кимберлитовой магмы в ходе ее подъема. Как следствие, происходит изменение отношения кристаллы:расплав в порциях внедряющейся магмы. В указанной работе авторы произвели реконструкцию содержания кристаллов оливина в кимберлитах различных фаз внедрения трубки A154N (Канада). Было показано, что от ранних к более поздним фазам происходит увеличение кристаллов оливина (5-15% → 5-44% → 40-58%). При этом, скорость осаждения твердых минералов в турбулентных потоках, которые предполагаются для извергающейся низковязкой магмы [Sparks et.al., 2006] может быть выше, чем в неподвижных расплавах [Yang, Shy, 2005].

Таким образом, несомненный интерес представляет изучение процесса отделения ксенокристаллов и ксенолитов в глубинных магмах и, в частности, скорости осаждения их в реальных условиях в кимберлитовом расплаве. В данном разделе работы были сделаны теоретические оценки скоростей осаждения ксенокристаллов мантийных минералов в кимберлитовом расплаве, и проведены экспериментальные исследования процесса их осаждения при высоких P-T параметрах в модельной системе монокристалл – кимберлитовый расплав.

5.3.1. Теоретическая оценка скоростей гравитационного осаждения ксенокристаллов в кимберлитовом расплаве

Для проведения теоретических оценок скоростей гравитационного осаждения ксенокристаллов в кимберлитовой магме были рассмотрены варианты присутствия в расплаве в виде твердых фаз кристаллов следующих минералов: алмаза, оливина, граната и ильменита. Скорости осаждения ксенокристаллов в кимберлитовой магме проводили по известной формуле Стокса [Liebske et al., 2005]:

$$\eta = [2r^2 \cdot g(\rho_2 - \rho_1) / 9V(1 + 3.3r/h)] \cdot K;$$

где η – вязкость расплава; $g = 980 \text{ см/с}^2$ – гравитационная постоянная; r – радиус зерна минерала; h – расстояние, на которое зерно переместилось в ходе эксперимента; $\rho_2 - \rho_1$ – разность плотностей минерала и расплава; V – скорость падения зерна в расплаве; K – поправка на пристеночный эффект в ампуле, рассчитываемая по формуле

$$K = [1 - 2.104(r/r_a) + 2.09(r/r_a)^3 - 0.95(r/r_a)^5];$$

где r_a – радиус ампулы с образцом.

Плотность перидотитового расплава с 5 масс.% H_2O при $P = 4.0 \text{ ГПа}$ и $T = 1700 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет 2.8 г/см^3 [Sakamaki et al., 2009] и эту цифру мы приняли в нашей работе. Вязкость ультраосновной магмы оценивается довольно низкими величинами, находящимися в интервале от 0.19 до 1.3 Па · сек [Liebske et al., 2005]. Мы, в этой работе, для гомогенного кимберлитового расплава приняли промежуточную величину вязкости равной 1 Па · сек. В результате, для расчета скорости отсадки ксенокристаллов в кимберлитовой магме в зависимости от размера и плотности кристаллов формула Стокса приобретает вид:

$$V = 217.8 \text{ см}^2/\text{г} \cdot \text{сек} \cdot r^2(\rho_2 - \rho_1).$$

В Таблице 5.14 приведены результаты расчета скорости отсадки кристаллов алмаза, оливина, граната и ильменита в кимберлитовой магме.

Расчетные величины скорости осаждения кристаллов мантийных минералов в кимберлитовой магме при 4.0 ГПа, 1700 °С

| Минерал | ρ_2 , г/см ³ | r, см | V, см/с |
|----------------|---------------------------------|----------|---------------------|
| Алмаз | 3.6 | 0.01 | $1.7 \cdot 10^{-2}$ |
| | » | 0.1 | 1.7 |
| | » | 1 | 174.2 |
| Оливин | 3.4 | 0.01 | $1.3 \cdot 10^{-2}$ |
| | » | 0.1 | 1.3 |
| | » | 1 | 130.7 |
| Гранат (Пироп) | 3.6 | 0.01 | $1.7 \cdot 10^{-2}$ |
| | » | 0.1 | 1.7 |
| | » | 1 | 174.2 |
| Ильменит | 4.8 | 0.01 | $4.4 \cdot 10^{-2}$ |
| | » | 0.1 | 4.4 |
| | » | 1 | 435.6 |

Примечание: ρ_2 – плотность минерала, взятая из работы [Годовиков, 1975], r – радиус зерна минерала.

Из приведенных данных следует, что наибольшая скорость отсадки у кристаллов ильменита, имеющего наибольшую плотность. Для диаметра зерен 1 мм она будет более чем в 3 раза превосходить скорость опускания зерен оливина в кимберлитовом расплаве. Очевидно, что существенное влияние на увеличение скорости оседания кристаллов в магме оказывает их размер (при изменении радиуса зерен на 1 порядок, скорость оседания увеличивается на 2 порядка). В общем случае проведенная теоретическая оценка показывает очень высокие скорости осаждения кристаллов алмаза, оливина, граната и ильменита в низковязком расплаве, коим является кимберлитовый расплав.

5.3.2. Результаты экспериментов

Условия проведения экспериментов

Учитывая возможное влияние большого количества факторов на проведенные расчеты, была сделана экспериментальная оценка скорости падения кристаллов алмаза, граната и оливина в кимберлитовом расплаве при высоких P-T параметрах. Использовали методику, аналогичную методу “падающего платинового шарика” [Чепуров и др., 2009], которая основывается на гравитационном осаждении твердых фаз в расплаве меньшей плотности. В качестве исходного вещества был использован тонкозернистый порошок природного кимберлита из трубки Нюрбинская (Якутия) с размером зерен менее 5 мкм. Использование тонкозернистого материала позволило избежать неоднозначностей при установке модельных ксенокристаллов в центральной зоне образца. В качестве таких ксенокристаллов использовали следующие: а) кристаллы искусственного алмаза куб-октаэдрического габитуса; б) природный оливин из мантийных ксенолитов из вулкана Шаварын-Царам (Монголия); в) природный гранат из кимберлитовой трубки Финш (Южная Африка). Оливин и гранат дробили и отсортировывали в ситах.

Эксперименты проводили, используя мелкие зерна минералов (не более 1 мм), поскольку более крупные зерна некорректно использовать для определения скорости их падения в применяемой нами реакционной ячейке аппарата БАРС. Эксперименты проводили на аппарате высокого давления “БАРС” при давлении 4 ГПа и температуре 1400 °С. Детально методика подготовки образцов и особенностей проведения этих экспериментов описана в соответствующем разделе, здесь необходимо отметить следующее. Для корректной оценки перемещения кристаллов в расплаве кимберлита важно правильно измерить время нахождения кристаллов в образце после момента, когда там образовался расплав. Для решения этой задачи нами были предварительно поставлены калибровочные опыты с Pt шариками по определению времени начала движения платинового шарика в образце.

Описание полученных образцов после экспериментов

С использованием изложенной выше методики проведения опытов была определена скорость падения зерен минералов при высоких Р-Т параметрах в расплаве, полученном при нагревании природного кимберлита. Необходимо отметить, что при закалке низкокремниевых расплавов стекло не образуется, а происходит быстрая раскристаллизация расплава с образованием тонкозернистой массы, состоящей из смеси оливина, карбоната и флогопита. На фоне этого тонкозернистого закалочного матрикса достаточно надежно определяются исследуемые зерна алмаза, оливина и граната, которые фиксируются в момент закалки. Так, после экспериментов образцы представляли собой цилиндр, на срезе которого наблюдали зерна исходных минералов и измеряли их положение относительно центра образца. Отмечалось три основных положения зерен в образце: а) зерно оставалось в центре; б) зерно переместилось относительно центра; в) зерно опустилось на нижний торец образца (Рис. 5.12).

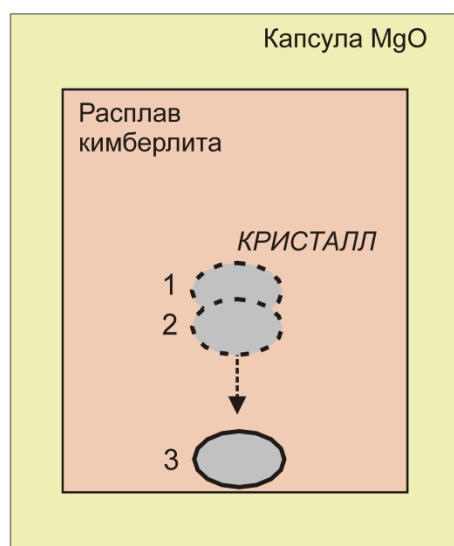


Рис. 5.12. Схематическое изображение процесса отсадки кристаллов минералов в расплаве кимберлита в опытах при высоких Р-Т параметрах: 1 – исходное положение в центре образца; 2 – кристалл переместился вниз относительно центра образца; 3 – кристалл достиг нижнего торца образца.

На Рис. 5.13 показано положение зерен алмаза и граната в закаленном образце кимберлита: в этих опытах зерна минералов опустились относительно центрального положения в образце и практически достигли нижнего торца.

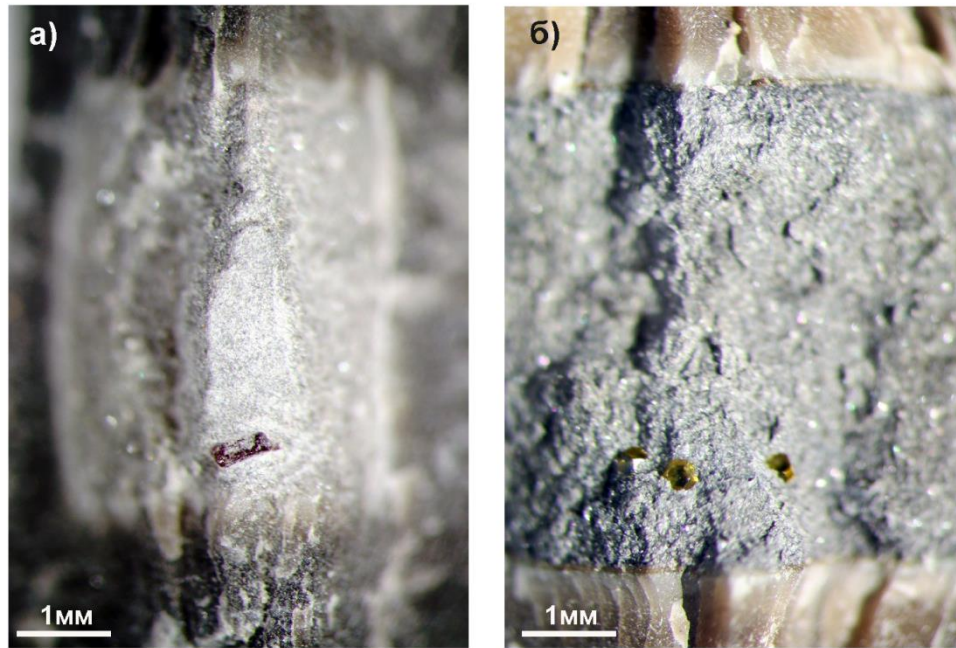


Рис. 5.13. Кристалл граната (а) и кристаллы искусственного алмаза (б) после опытов по изучению отсадки кристаллов в расплаве кимберлита. Гранат и алмаз переместились в ходе опытов вниз относительно центра образца.

В таблице 5.15 приведены результаты экспериментов по оценке скорости осаждения зерен минералов в кимберлитовом расплаве.

Таблица 5.15

Результаты экспериментов в кимберлитовом расплаве при 4 ГПа и 1400 °С.

| Минерал | Опыт | d , см | R_a , см | h_a , см | τ , с | L , см | V , см/с |
|---------|---------|----------------|------------|------------|------------|----------|----------------------|
| Алмаз | 4-8-11 | 0.03×0.03×0.03 | 0.27 | 0.5 | 10 | 1.7 | 1.7×10^{-2} |
| | 4-9-11 | 0.03×0.03×0.03 | 0.27 | 0.43 | 10 | 0.2 | 2.0×10^{-2} |
| Гранат | 4-14-11 | 0.04×0.08×0.06 | 0.27 | 0.47 | 20 | 0.2 | 1.0×10^{-2} |
| | 4-14-11 | 0.05×0.07×0.06 | 0.27 | 0.47 | 20 | 0.2 | 1.0×10^{-2} |
| Оливин | 4-16-11 | 0.1×0.06×0.08 | 0.27 | 0.45 | 20 | 0.16 | 8.0×10^{-3} |
| | 4-16-11 | 0.08×0.05×0.07 | 0.27 | 0.45 | 20 | 0.15 | 7.5×10^{-3} |

Примечание: d – размер зерен минералов, R_a – радиус ампулы, h_a – высота ампулы, τ – время осаждения зерен, L – расстояние, на которое опустилось зерно, V – скорость осаждения.

Полученные экспериментальные данные близки к расчетным (Табл. 5.14), хотя и меньше расчетных. Между тем, экспериментально установленные значения очень высокие. Так, например, для кристаллов алмаза размером 0.3 мм скорость

осаждения составила 0.6-0.7 м/час, для зерен граната 0.36 м/час, для зерен оливина 0.27-0.29 м/час.

5.3.3 Обсуждение результатов экспериментов

Текстура образцов гипабиссальных кимберлитов, которые лучше всего характеризуют этапы внедрения кимберлитовых расплавов, в отношении основной массы зачастую выглядят достаточно однородно [Mitchell, 1986, 1997], а присутствие крупных мегакристаллов и ксенокристаллов позволяет оценить их пространственное расположение при внедрении магмы. Движение кимберлитового расплава имеет неоднородности переноса кристаллов, которые могут по-разному проявляться в различных формах внедрения кимберлитов. Так, дифференциация потока расплава, которая хорошо задокументирована для магматических процессов в основных силлах и дайках [Bhattacharji and Smith, 1964; Drever and Johnson, 1966] также наблюдается и в кимберлитах [Kjarsgaard, 2007] (Рис. 6.6А). Несмотря на достаточно распространенное мнение о том, что гравитационное фракционирование кристаллов в кимберлитовых магматических системах является редким явлением, в кимберлитах якутских трубок Айхал и Интернациональная установлены геохимические признаки отсадки кристаллов пикроильменита в глубинных очагах [Agashev et al., 2002], а в кимберлитовом силле Бенфонтейн в Южной Африке [Benfontein, South Africa] это явление зафиксировано [Dawson, Hawthorne, 1969, 1973] (Рис. 6.6В). Более сложный случай дифференциации, а именно образование плотного скопления кристаллов на определенном участке внедрения расплава в дайках и силлах (Рис. 5.14С) приводит к образованию афанитовых кимберлитов, образцы которых известны в кимберлитах Jericho [Price et al., 2000].

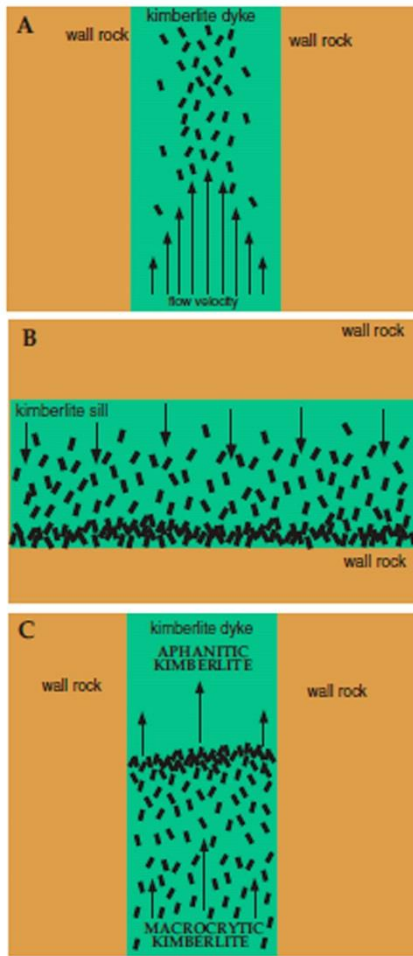


Рис. 5.14. Схематическое изображение различных вариантов фракционирования кристаллов, демонстрирующее их неравномерное распределение в кимберлитовом расплаве при его движении.

А – дифференциация потока расплава при движении кимберлитового расплава вверх в дайке;

В – отсадка кристаллов в кимберлитовом расплаве в силле;

С – образование плотного скопления кристаллов в кимберлитовом расплаве в дайке и образование афанитового кимберлита. Рисунок взят из работы Kjarsgaard, 2007.

Приведенные выше случаи дифференциации кристаллов в кимберлитовом расплаве свидетельствуют в первую очередь о том, что на определенном этапе внедрения кимберлита процессы скопления кристаллов могут существенным образом сказаться на характеристиках его продвижения. В частном случае процессы отсадки кристаллов могут влиять на изменение базовых физических свойств кимберлита, таких как вязкость – скопление большого количества кристаллов, возникающее в результате даже кратковременного понижения скорости потока магмы, неизбежно приведет к многократному повышению вязкости гетерогенного кимберлитового расплава на этом участке. В общем же случае полагают, что скорость подъема кимберлитовой магмы должна быть достаточно высокой для предотвращения осаждения ксенолитов перидотитов и эклогитов и растворения или графитизации алмазов [Доусон, 1983]. Полученные нами экспериментальные данные полностью находятся в соответствии с этим положением.

Выводы

В результате проведенной экспериментальной работы показано, что скорость оседания кристаллов силикатных минералов в ультранизковязкой кимберлитовой магме является очень высокой и составляет порядка метра в час и более в зависимости от плотности и размера кристаллов. Высокая скорость оседания ксенокристаллов в кимберлитовой магме приводит к невозможности сохранения гетерогенности такого расплава в течение длительного времени: даже за короткое время (часы и сутки) будет происходить осаждение кристаллов из смеси (расплав + кристаллы). Таким образом, в случае существования промежуточных магматических камер следует ожидать закупорку каналов и, следовательно, становится проблематичной доставка мантийного материала (ксенолитов и ксенокристаллов, в том числе и алмазов) к поверхности Земли кимберлитовой магмой. Учитывая P-T условия образования алмазов на глубинах 150 км и более, представляется сомнительным возникновение промежуточных магматических камер для кимберлитового расплава. Более вероятным является транспорт алмазов и мантийных ксенолитов единовременным непрерывным, но, возможно, повторяющимся актом извержения ультранизковязкой кимберлитовой магмы с очень высокой скоростью. Тем не менее, наблюдаемые в природных обстановках случаи дифференциации кристаллов в кимберлитовых магмах (особенно случаи отсадки кристаллов), следует учитывать при построении моделей формирования или реконструкции внедрения кимберлитов, особенно кимберлитовых тел сложной формы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Условия кристаллизации природных алмазов и их минералов спутников, а также процессы и механизмы, которые транспортировали мантийный материал к поверхности Земли до сих пор остаются в фокусе внимания геологической литературы [Sobolev et al., 2004; Pokhilenko et al., 2004; Sobolev, Logvinova, 2005; Гаранин, 2006; Stachel, Harris, 2008; Pokhilenko, 2009; Klein-Ben David & Pearson, 2009; Sobolev, 2009a; Соболев и др., 2009; 2013, 2015a,б; Gurney et al., 2010; Shirey et al., 2013; Похиленко и др., 2015; Smith et al., 2016 и др.]. Именно этот огромный фактический материал, накопленный за последние десятилетия, делает возможным объединение разнообразных гипотез в современные научно-обоснованные модели. В реконструкции истории Земли процесс алмазообразования занимает важное место, потому что именно алмаз, как минерал-контейнер, несет разнообразную информацию о мантийных минералах и присутствующих в среде кристаллизации флюидах. В представленной диссертационной работе ставились задачи экспериментального моделирования процессов, которые генетически связаны между собой и могут иметь широкое распространение в природных условиях. Поставленная в работе цель была достигнута: проведенные исследования по кристаллизации алмаза и силикатных минералов позволили лучше понять возможные условия их совместного роста, а также прояснить ряд спорных моментов, касающихся процессов устойчивости этих минералов в условиях выноса на поверхность кимберлитовыми магмами. Изученные в работе процессы объединены между собой с точки зрения их совместной генетической связи в природе, в первую очередь принадлежности к глубинным, мантийным горизонтам, где происходила кристаллизация алмаза и его минералов-спутников, в частности хромистого пиропового граната, а также транспортировка этого мантийного материала кимберлитовыми магмами на поверхность Земли. Основные результаты работы и их геологические интерпретации кратко изложены ниже.

Субкальциевые высокохромистые гранаты из включений в природных алмазах относятся к гарцбургитовой ассоциации минералов [Meyer, 1968; Соболев, 1969; Соболев, 1974] и имеют наиболее древний, в большинстве случаев архейский возраст [Richardson et al., 1984]. Глобальные процессы преобразования мантийного вещества привели к формированию деплетированных дунит-гарцбургитов [Gurney et al., 2010], т.е. преимущественно оливиновых пород, также содержащих хромит. Для моделирования условий деплетированных перидотитов в диссертационной работе использовали природный серпентинит – это простое методическое решение позволило при Р-Т параметрах опытов создать среду, состоящую преимущественно из оливина, также ортопироксена и исключительно обедненную по кальцию. Дополнительно в систему добавляли природный хромит. Выполненные эксперименты наглядно продемонстрировали, что в описываемых условиях при давлении выше 4 ГПа и температурах 1100-1200 °С кристаллизуются пироповый гранат [Cherugov et al., 2016], который по основным петрогенным компонентам очень близок к гранатам гарцбургитовой ассоциации из включений в природных алмазах; при этом состав граната характеризуется содержаниями СаО до 1 мас.% и Cr_2O_3 более 7 мас.%. Результаты опытов также убедительно показали роль хромита в качестве источника хрома при образовании высокохромистых пироповых гранатов и продемонстрировали, что содержание Са в гранате, главным образом определяют не Р-Т условия его образования, а состав среды кристаллизации. Изученный в работе механизм образования субкальциевых хромистых пиропов, в том числе экспериментально продемонстрировал давно существующую в литературе гипотезу [Schulze, 1986] о том, что океанические серпентиниты, богатые MgO и истощенные по СаО, метаморфизованные при высоких Р-Т параметрах, могли быть протолитами субкальциевых пиропов при субдуцировании серпентинитов на большие глубины с их последующим взаимодействием с хромит-содержащими породами верхней мантии. Важной стороной обсуждаемого механизма является не только простой по-сути процесс кристаллизации субкальциевых гранатов, но и косвенное

свидетельство того, что субдукция и тектоника плит могли активно действовать уже в архейские времена.

Возраст большинства природных литосферных алмазов также относит нас к архейским временам [Richardson et al., 1984; Richardson et al., 2001; Gurney et al., 2010]. В те эпохи в верхних горизонтах мантии, которые уже соответствовали области устойчивости алмаза, вероятнее всего существовали высоко-восстановительные условия [Кадик, 1999; Kadik et al., 2004; Wade, Wood, 2005], в которых железо могло присутствовать в свободном состоянии. Несмотря на то, что находки включений самородного железа, а также Fe-Ni сплава в природных алмазах известны уже несколько десятилетий [Соболев и др., 1981; Meyer, 1987; Garanin, Kudryavtseva, 1990; Буланова и Заякина, 1991; Гаранин и др., 1991; Горшков и др., 1995, 1997, 1998; Bulanova, 1995; Bulanova et al., 1998; Stachel et al., 1998], роль металлических расплавов в генезисе алмаза до сих пор практически не обсуждалась в литературе. Именно процессы, происходящие в такой сложной гетерогенной среде, и явились одной из важных задач в диссертационной работе.

На фоне процессов активного разделения вещества или продвижения пород в зонах субдукции, расплавы железа могли разными путями просачиваться через силикатную матрицу, при этом часть металла оставалась законсервированной в силикатной породе [Terasaki et al., 2007, 2008]. Это можно представить в виде своеобразных “капель”, или “карманов” из металлического расплава, подобных тем, что предлагаются в недавно опубликованной модели E. Smith с соавторами [Smith et al., 2016]. Уже на этапе миграции расплава железа происходило его насыщение присутствующим в мантийных породах углеродом [Zhimulev et al., 2018], что практически сразу могло приводить к кристаллизации алмаза. Кроме того, присутствие других легких элементов, в первую очередь серы [Dreibus, Palme, 1995; McDonough, 2003], а также флюида в железо-углеродном расплаве также неизбежно происходило в ходе эволюции расплава, поэтому состав металлических “капель” вероятнее всего следует охарактеризовать как металл-сульфид-углеродный расплав. Стенки же металлических “капель” состояли

преимущественно из мантийных силикатов, которые определенным образом влияли на рост алмаза.

Предпринятые нами попытки экспериментального изучения совместной кристаллизации алмаза в присутствии силикатных минералов продемонстрировали [Федоров и др., 2008], что присутствие силикатов в среде кристаллизации ни каким образом не снижает химическую способность металлических расплавов катализировать превращение графита в алмаз, а морфологически алмаз кристаллизуется преимущественно в форме октаэдров. Более сложным оказалось выращивание качественных монокристаллов алмаза в гетерогенной системе. Основным влиянием силикатов на рост алмазов в металл-углеродной системе оказалась потеря морфологической устойчивости граней {111} [Чепуров и др., 2002], которая начинает сказываться уже при 10 вес.% силикатного вещества в среде кристаллизации. При очень большом содержании в системе, силикатные фазы вообще блокируют некоторые области кристаллизационной камеры, препятствуя проникновению в них металлического расплава. В этом случае рост кристалла алмаза прекращается. Таким образом, возможность образования алмаза в сложных гетерогенных средах, состоящих из металл-углеродных расплавов и силикатных компонентов, зависит не только от температуры, давления и химического состава системы, но в значительной степени от транспортных возможностей среды. Рост кристаллов алмаза будет происходить в свободном объеме металлического расплава, а силикатные минералы присутствовать в первую очередь как механическая примесь.

Следует иметь в виду, что силикатные минералы могут достаточно быстро всплывать в “каплях” металлического расплава ввиду значительной разницы в плотности между металлом и силикатным веществом. Таким образом, освобождается свободный объем металла для роста кристалла алмаза. В этих условиях лишь некоторые из присутствующих в объеме металла силикатных минералов смогут захватываться в виде включений в алмазе. Это обусловлено еще и тем, что скорость роста качественного кристалла алмаза достаточно медленная. Медленные скорости роста характерны для большинства природных

монокристаллов алмазов – это находит отражение в преобладающей октаэдрической огранке природных кристаллов [Орлов, 1984] и, как правило, незначительному количеству минеральных включений в объеме этих кристаллов. Изучаемые в диссертационной работе процессы кристаллизации алмаза совместно с силикатами в металлическом расплаве моделируют в первую очередь процессы кристаллизации именно монокристаллов природного алмаза, которые способны формироваться только в стабильных условиях, когда осуществляется медленный послойный рост. Именно такие монокристаллы составляют значительную часть алмазов, которые выносят кимберлиты на поверхность и которые дают информацию о минералогии мантии Земли. Многочисленные поликристаллические образования алмаза, часто наблюдаемые среди природных образцов [Орлов, 1984] вероятнее всего отражают условия роста, которые не следует рассматривать как стабильные: большое количество включений, радиально-лучистое или фиброволокнистое внутреннее строение таких алмазов в первую очередь указывают на нестабильные условия кристаллизации.

Одним из важных моментов является вопрос о размере металлических “капель” и кристаллов алмаза, которые в них образуются. В работе показано, что при условии постоянного привноса углерода в среде кристаллизации, может вырасти алмаз, размер которого практически заполняет весь объем металлического расплава в ячейке. Для примера, в металлической шайбе диаметром 10 мм может вырасти монокристалл алмаза размером практически 10 мм! Соответственно, и в природных условиях кристаллы алмаза могут расти в “капле” металла, размер которой немногим превышает размер алмаза. Учитывая тот факт, что преобладающее большинство находимых в кимберлитах природных октаэдрических кристаллов алмаза имеет размер менее 1 карата, можно предполагать, что для их образования совсем не требуется гигантских размеров “капель” металла, т.е. их кристаллизация могла осуществляться даже в исключительно мелких обособлениях металлического расплава.

Таким образом, в диссертации показан процесс кристаллизации алмаза в металлическом расплаве совместно с оливином, гранатом, пироксеном и

шпинелью, химический состав которых типичен для минералов мантийных парагенезисов. Это означает, что и в природных условиях алмазы могли расти в “каплях” металлического расплава, окруженных силикатной породой. При этом, главным условием продолжения процесса роста алмаза будет сохранение высоковосстановительных условий, в которых существует металлический расплав – среда кристаллизации алмаза. В случае окисления металла рост алмаза становится невозможным. Описываемый механизм мог быть широко распространен в древней Земле. Принимая во внимание тот факт, что включения металла обнаружены в алмазах, которые по набору минеральных включений нельзя отнести к сублитосферным, следует рассматривать возможность образования хотя бы части типичных литосферных алмазов в высоковосстановительных условиях устойчивости металлических расплавов. В этом случае применение существующих моделей [Eggler, Baker, 1982; Luth, 1993; Shirey et al., 2013] образования алмаза при участии карбонатов, вероятнее всего, следует рассматривать с позиции, что карбонатные расплавы и связанные с ними флюиды будут являться, главным образом, эффективным транспортом углерода. Таким образом, следует шире смотреть на возможность кристаллизации алмаза в природе при участии металлических расплавов, особенно с позиции древнего возраста перидотитовых алмазов.

Образование первых алмазов в древней Земле хорошо согласуется с возможностью кристаллизации субкальциевых гранатов, потому что после разделения мантийного вещества сформировался широкий слой истощенных перидотитов [Griffin et al., 1999], в которых могли образовываться самые низкокальциевые и высокохромистые разновидности граната. При этом, существование высоковосстановительных условий одновременно могло приводить не только к устойчивости металлических расплавов [Frost, McCammon, 2008], но и создавать условия для кристаллизации силикатных минералов с низкой железистостью. Так, выполненные в диссертации химические анализы и расчеты железистости силикатно-оксидных минералов, кристаллизовавшихся совместно с алмазом в модельной гетерогенной системе продемонстрировали, что

резкое уменьшение железистости силикатов происходит с понижением фугитивности кислорода. Полученные экспериментальные данные позволяют по-новому задуматься о том, что низкая железистость силикатов глубинных пород может быть обусловлена именно высоковосстановительными условиями кристаллизации их минералов, при которых железо концентрируется в свободной металлической фазе.

Детальное изучение химического состава новообразованных силикатных минералов, кристаллизовавшихся совместно с алмазом в присутствии металлического расплава, выявило ряд важных особенностей. В первую очередь это касается того факта, что железистость граната, оливина и пироксена оказалась низкой, несмотря на присутствие избытка железа в свободном состоянии в среде кристаллизации. Значения железистости новообразованных силикатных минералов близки к их природным аналогам из включений в природных алмазах [Meyer, 1987; Bulanova, 1995; Harris, Gurney, 1979; Sobolev et al., 1997; Daniels, Gurney, 1999]. Полученные экспериментальные результаты представляются важными для лучшего понимания генезиса алмазов и его минералов-спутников, а также для дальнейшего развития модели кристаллизации алмаза [Smith et al., 2016], подразумевающую эволюцию металлических “капель” в мантии Земли.

Длительное нахождение алмазов в мантийных условиях стало возможным в первую очередь благодаря сохранению достаточно низкого уровня окислительно-восстановительной обстановки [Кадик, 1999; Kadik et al., 2004]. Другие факторы, такие как степень насыщения металлического расплава углеродом или серой продолжали играть важную роль, препятствующую растворению алмазов: уменьшение содержания углерода приводило к его растворению, а повышение концентрации серы в расплаве прекращали рост и алмазы могли быть сохранены от растворения [Cherugov et al., 2018]. Обратная смена состава расплава приводила к тому, что снова следовал рост. Такие процессы могли повторяться многократно в течение долгой геологической истории, и это находит отражение в часто наблюдаемой сложной ростовой зональности кристаллов природного алмаза.

Развитие метасоматических процессов в более поздние эпохи [Harte et al., 1987; Agashev et al., 2013; Shu, Brey, 2015 и др.], приведшие к воздействию флюидов на корневые части континентальных кратонов, не могли не отразиться и на составе кристаллизующихся гранатов. В этих условиях могли формироваться хромистые гранаты с достаточно широким интервалом содержания кальция. Этот процесс нашел отражение в сохранных в алмазах включениях гранатов лерцолитовой и верлитовой серии [Grutter et al., 2004]. Метасоматические флюиды представляются сложной многокомпонентной системой [Shirey et al., 2013], в которой часто присутствует водная компонента, особенно при рассмотрении геологических процессов в зонах субдукции [Hermann et al., 2006]. В диссертации было экспериментально показано, что водный флюид, как один из главных компонентов системы, может играть существенную роль при кристаллизации хромистых гранатов [Cherupov et al., 2018]. В результате проведенной работы было экспериментально продемонстрировано образование минеральных ассоциаций, состоящих преимущественно из высокомагнезиального оливина, орто- или клинопироксена, хромистой шпинели и граната, состав которого изменяется в широком диапазоне, демонстрируя тренд от низкокальциевых пироповых разновидностей гарцбургитовой ассоциации (6-12 мас.% Cr_2O_3 и 0.1-6 мас.% CaO) до высококальциевых уваровитовых гранатов из верлитов (14-21 мас.% Cr_2O_3 и 13-24 мас.% CaO).

Мантийный метасоматоз с участием карбонатитовых расплавов мог стать не только главным фактором трансформации корневых частей кратонов, но и явиться главным источником формирования кимберлитовых магм [Shu, Brey, 2015]. Активное взаимодействие очень реакционноспособного расплава с перидотитовыми породами мантии приводило главным образом к растворению силикатных минералов в расплаве, обогащая его в первую очередь SiO_2 [Russell et al., 2012]. Представленные в диссертации экспериментальные данные указывают на то, что такой процесс мог сравнительно быстро протекать в мантийных условиях. Было экспериментально установлено, что мантийные силикатные минералы оказываются неустойчивы в кимберлите при давлении 4 ГПа и

температурах 1300-1500 °С, при этом различаются по скорости растворения в расплаве, а именно: клинопироксен \geq ортопироксен > гранат > оливин. Изучение взаимодействия кимберлитового расплава и пиропового граната выявило еще один важный экспериментальный факт, а именно: при взаимодействии пиропового граната с кимберлитовым расплавом при мантийных Р-Т параметрах в системе происходит кристаллизация новообразованного граната ряда пироп-гроссуляр с содержанием СаО до 24 мас.% [Чепуров и др., 2013]. Это в первую очередь свидетельствует о роли кимберлитового расплава лишь как транспортера мантийных гранатов к поверхности Земли и указывает на то, что рост природного алмаза с захватом включений субкальциевых гранатов осуществлялся в средах с очень низким содержанием кальция.

В заключение стоит сказать, что неотъемлемой частью при работе над экспериментальными исследованиями был поиск и выявление потенциальных подходов, которые позволят расширить уже известные и широко практикуемые в мире методики проведения экспериментов при высоких Р-Т параметрах [Lieberman, 2011], а также поиск прикладного значения полученным результатам. Так, проведенные исследования по отжигу при давлении 7.0 ГПа в температурном интервале 2100-2200°С природных коричневых алмазов типа IIa продемонстрировали увеличение пропускания в интервале 250-800 нм, выражающееся в значительном ослаблении коричневой окраски вплоть до полного обесцвечивания кристаллов алмаза [Чепуров, 2006]. Аналогичные исследования по отжигу природных алмазов типа IaB со следами пластической деформации продемонстрировали разрушение сложных азотных дефектов (A, B1) с образованием более простых дефектов, которые могут вызывать в алмазах яркую желтую или зеленую фантазийную окраску [Надолинный и др., 2004].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агафонов Л.В., Гончаренко А.И. Деформационные структуры и термометаморфизм ультрабазитов глубинных включений // Геология и геофизика. – 1985. – Т. 26. – № 8. – С. 70-77.
2. Агафонов Л.В., Кутолин В.А., Леснов Ф.П. Воздействие базальтовой магмы на ксенолиты ультраосновных пород и относительная устойчивость минералов в базальтовом расплаве // Материалы по петрологии и минералогии ультраосновных и основных пород. – Новосибирск: Наука, 1978а. – С. 67-84.
3. Агафонов Л.В., Поспелова Л.Н., Баярхуу Ж. Вторичные дуниты Наранского массива и их минералого-петрографические особенности // Материалы по петрологии и минералогии ультраосновных и основных пород. Новосибирск: Наука, 1978б. – С. 4-15.
4. Агашев А.М., Орихаши Ю., Ватанабе Т., Похиленко Н.П., Серенко В.П. Изотопно-геохимическая характеристика кимберлитов Сибирской платформы в связи с проблемой их происхождения // Геология и геофизика. – 2000. – Т. 41. – № 1. – С. 90-99.
5. Агашев А.М., Похиленко Н.П., Толстов А.В., Поляничко В.В., Мальковец В.Г., Соболев Н.В. Новые данные о возрасте кимберлитов Якутской алмазоносной провинции // Доклады Академии наук. – 2004. – Т. 399. – № 1. – С. 95-99.
6. Аранович Л.Я. Минеральные равновесия многокомпонентных твердых растворов. – М.: Наука, 1991. – 253 с.
7. Афанасьев В.П., Агашев А.М., Орихаши Ю., Похиленко Н.П., Соболев Н.В. Палеозойский $u \square Pb$ -возраст включения рутила в алмазе V-VII разновидности из россыпей северо-востока сибирской платформы // Доклады Академии наук. – 2009. – Т. 428. – № 2. – С. 228-232.
8. Афанасьев В.П., Николенко Е.И., Тычков Н.С., Титов А.Т., Толстов А.В., Корнилова В.П., Соболев Н.В. Механический износ индикаторных минералов

- кимберлитов: экспериментальные исследования // Геология и геофизика. – 2008. – Т. 49. – № 2. – С. 120-127.
9. Афанасьев В.П., Лобанов С.С., Похиленко Н.П. и др. Полигенез алмазов Сибирской платформы // Геология и геофизика. – 2011а. – Т. 52. – № 3. – С. 335-353.
 10. Афанасьев В.П., Похиленко Н.П., Лобанов С.С. Россыпная алмазоносность Сибирской платформы: возрастные уровни и возможные источники питания // Геология рудных месторождений. – 2011б. – Т. 53. – № 6. – С. 538-542.
 11. Ахметов С. Беседы о геммологии. – М.: Молодая гвардия, 1989. – 237 с.
 12. Бартошинский З.В., Бекеша С.Н., Винниченко Т.Г. // Минералогический сборник. – Львов: Вища школа, 1987. – № 41. – Вып. 1. – С. 25.
 13. Бартошинский З.В., Бекеша С.Н., Винниченко Т.Г. // Минералогический сборник. – Львов: Вища школа, 1989. – № 43. – Вып. 2. – С. 83.
 14. Бартошинский З.В., Квасница В.Н. Кристалломорфология алмаза из кимберлитов. – Киев: Наукова Думка, 1991. – 172 с.
 15. Бартошинский З.В., Харьков А.Д., Боткунов А.И. и др. Новые данные об алмазах из эклогитов трубки «Мир» // Геология и геофизика. – 1973. – № 5. – С. 108-112.
 16. Баталева Ю.В., Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Борздов Ю.М., Соболев Н.В. Условия образования Cr-пироба и эсколаита в процессах мантийного метасоматоза: экспериментальное моделирование // Доклады Академии наук. – 2012. – Т. 442. – № 1. – С. 96.
 17. Безруков Г.Н., Бутузов В.П., Самойлович М.И. Синтетический алмаз. – М.: Недра, 1976. – 199 с.
 18. Бобриевич А.П., Илупин И.П., Козлов И.Т. и др. Петрография и минералогия кимберлитовых пород Якутии. – М.: Недра. 1964. – 191 с.
 19. 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 // Доклады Академии Наук. – 1999. – Т.366. – № 4. – С. 530-533

20. Братусь М.Д., Зинчук Н.Н., Аргунов К.П., Сворень И.М. Состав флюидов во включениях в кристаллах алмаза Якутии // Минералогический журнал. – 1990. – Т. 12. – № 4. – С. 49-56.
21. Братусь Ю.Д., Зинчук Н.Н., Сворень И.М., Аргунов К.П. Газы из полукристаллических разностей алмазов в Якутии // Доклады Академии Наук. – 1997. – Т. 355. – № 1. – С.85-87.
22. Буланова Г.П., Барашков Ю.П., Тальникова С.Б., Смелова Г.Б. Природный алмаз – генетические аспекты. – Новосибирск: Наука, 1993. – 168с.
23. Буланова Г.П., Павлова Л.П. Ассоциация магнетитового перидотита в алмазе из трубки «Мир» // Доклады Академии Наук СССР. – 1987. – Т. 295. – № 6. – С.1452-1456.
24. Буланова Г.П., Специус З.В., Лескова Н.В. Сульфиды в алмазах и ксенолитах из кимберлитовых трубок Якутии. – Новосибирск: Наука. 1990, – 120 с.
25. Буланова Г.П., Заякина Н.В. Минеральная ассоциация графит-когенит-железо в центральной области алмаза из трубки им. XXIII съезда КПСС // Доклады Академии Наук СССР. – 1991. – Т. 31. – № 3. – С.706-709.
26. Булах А.Г. Минералогия с основами кристаллографии. – М.: Недра, 1989. – 351 с.
27. Винокуров С.Ф., Горшков А.И., Янь Нань Бао и др. Алмазы из кимберлитовой диатремы 50 провинции Ляоцин (Китай) // Геохимия. – 1998. – № 8. – С. 759-767.
28. Гаранин В.К. Минералогия кимберлитов и родственных им пород алмазоносных провинций России в связи с их генезисом и поисками: дис. ... д-ра. геол.- мин. наук. – Москва, 2006.
29. Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П. Минералогия алмаза, содержащего включения // Известия Вузов. Геология и разведка. – 1990. – № 2. – С.48-56.
30. Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П., Марфунин А.С., Михайличенко О.А. Включения в алмазе и алмазоносные породы. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 240 с.

31. Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П., Михайличенко О.А., Сапарин Г.В., Агальцева А.В. Дискретность процесса природного алмазообразования // Минералогический журнал. – 1989. – Т. 11. – № 3. – С. 3-19.
32. Годовиков А.А. Минералогия. – Москва: Недра, 1975. – 520 с.
33. Горшков А.И., Титков С.В., Сивцов А.В., Бершов Л.В., Марфунин А.С. Первые находки самородных металлов Cr, Ni и α -Fe в карбонадо из алмазных месторождений Якутии // Геохимия. – 1995. – № 4. – С.588-591.
34. Горшков А.И., Янь Нано Бао, Бершов Л.В., Рябчиков И.Д., Сивцов А.В., Лапина М.И. Включения самородных металлов и других минеральных фаз в алмазах из кимберлитовой трубки № 50 провинции Ляонин (Китай) // Геохимия. – 1997. – № 8, – С. 794-804.
35. Горшков А.И., Винокуров С.Ф., Солодов Д.И., Бершов Л.В., Мохов А.В., Солодова Ю.П., Сивцов А.В. Поликристаллический алмаз из трубки «Удачная» (Якутия): минералого-геохимические и генетические особенности // Литология и полезные ископаемые. – 1998. – № 6. – С. 588-603.
36. Граханов С.А. Россыпи алмазов северо-востока Сибирской платформы и их коренные источники // Отечественная геология. – 2006. – № 5. – С. 20-28.
37. Джейкс А., Луис Д., Смит К. Кимберлиты и лампроиты Западной Австралии. – М.: Мир, 1989. – 250 с.
38. Дорошев А.М., Брай Г.П., Гирнис А.В., Туркин А.И., Когарко Л.Н. Гранаты пироп-кноррингитового ряда в условиях мантии Земли: экспериментальное изучение в системе $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2$ // Геология и геофизика. – 1997. – Т. 38. – № 2. – С. 523–545.
39. Доусон Дж. Кимберлиты и ксенолиты в них. – М.: Мир, 1983. – 300 с.
40. Дэвис Г.Л., Соболев Н.В., Харьков А.Д. Новые данные о возрасте кимберлитов Якутии, полученные уран-свинцовым методом по цирконам // Доклады Академии Наук СССР. – 1980. – Т. 254. – №1. – С. 175-179.
41. Ефимова Э.С., Соболев Н.В., Пospelова Л.Н. Включения сульфидов в алмазах и особенности их парагенезиса // ЗВМО. – 1983. – Вып. 3. – С. 300-310.

42. Жимулёв Е.И., Чепуров А.И., Синякова Е.Ф., Сонин В.М., Чепуров А.А., Похиленко Н.П. Кристаллизация алмаза в системах Fe-Co-S-C и Fe-Ni-S-C и роль металл-сульфидных расплавов в генезисе алмазов // Геохимия. – 2012. № 3. – С. 227.
43. Кадик А.А. Влияние окислительно-восстановительного состояния планетарного вещества на формирование углерод-насыщенных флюидов в верхней мантии Земли // Вестник ОГН РАН. – 1999. – №4. – № 10'99. – С. 65-85.
44. Квасница В.Н. Мелкие алмазы. – Киев: Наукова Думка, 1985. – 215 с.
45. Костровицкий С.И. Геохимические особенности минералов кимберлитов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 263 с.
46. Костровицкий С.И., Егоров К.Н. Многоактность и механизм заполнения кимберлитовых трубок // Геология и геофизика. – 1983. – Т. 5. – С. 42-50.
47. Кутолин В.А., Агафонов Л.В., Чепуров А.И. Относительная устойчивость оливина, пироксенов и граната в базальтовой магме и состав верхней мантии // Доклады АН СССР. – 1976. – Т. 231. – №5. – С. 1218-1221.
48. Кухаренко А.А. Алмазы Урала. – Москва: Госгеолтехиздат, 1955. – 241 с.
49. Литасов К.Д., Шацкий А.Ф., Похиленко Н.П. Фазовые соотношения и плавление в системах перидотит- H_2O-CO_2 и эклогит- H_2O-CO_2 при давлениях 3-27 ГПа // Доклады Академии Наук. – 2011. – Т. 437. – № 5. – С. 669-674.
50. Литвин Ю.А. Экспериментальные исследования физико-химических условий образования алмаза в мантийном веществе // Геология и геофизика. – 2009. – Т. 50. – №12. – С. 1530-1546.
51. Литвин Ю.А., Алдушин К.А., Жариков В.А. Синтез алмаза при 8,5-9,5 ГПа в системе $K_2Ca(CO_3)_2 - Na_2Ca(CO_3)_2 -C$, отвечающий составам флюидно-карбонатных включений в алмазах из кимберлитов // Доклады Академии Наук. – 1999. – Т. 367. – № 4. – С. 529-532.
52. Литвин Ю.А., Бутвина В.Г., Бобров А.В., Жариков В.А. Первые синтезы алмаза в сульфид-углеродных системах: роль сульфидов в генезисе алмаза // Доклады Академии Наук. – 2002. – Т. 382. – № 1. – С. 106-105.

53. Литвин Ю.А., Жариков В.А. Первичные флюидно-карбонатитовые включения в алмазе, моделируемые системой $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{CO}_2$, как среда алмазообразования в эксперименте при 7-9 ГПа // Доклады Академии Наук. – 1999. – Т. 367. – № 3. – С. 397-401.
54. Литвин Ю.А., Чудиновских Л.Т., Жариков В.А. Кристаллизация алмаза и графита в мантийных щелочно-карбонатных расплавах в эксперименте при 7–11 ГПа // Доклады Академии Наук. – 1997. – Т. 355. – № 5. – С.669-672.
55. Литвин Ю.А., Чудиновских Л.Т., Жариков В.А. Кристаллизация алмаза в системе $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 - \text{C}$ при 8-10 ГПа // Доклады Академии Наук. – 1998а. – Т. 359. – № 5. – С. 668-670.
56. Литвин Ю.А., Чудиновских Л.Т., Жариков В.А. Рост алмаза на затравках в системе $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 - \text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 - \text{C}$ при 8-10 ГПа // Доклады Академии Наук. – 1998b. – Т. 359. – № 6. – С. 818-820.
57. Литвин Ю.А., Шушканова А.В., Жариков В.А. Несмесимость сульфид-силикатных расплавов мантии: роль в сингенезисе алмаза и включений (опыты при 7.0 ГПа) // Доклады Академии Наук. – 2005. – Т. 402. – № 5. – С. 656-660.
58. Логвинова А.М., Вирт Р., Томиленко А.А., Афанасьев В.П., Соболев Н.В. Особенности фазового состава наноразмерных кристаллофлюидных включений в аллювиальных алмазах северо-востока сибирской платформы // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52. – № 11. – С. 1634-1648.
59. Логвинова А.М., Тэйлор Л., Федорова Е.Н., Елисеев А.П., Вирт Р., Ховарт Д., Реутский В.Н., Соболев Н.В. Уникальный ксенолит алмазоносного перидотита из кимберлитовой трубки удачная (Якутия): роль субдукции в образовании алмазов // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56. – № 1-2. – С. 397-415.
60. Малиновский И.Ю., Дорошев А.М. Система $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при 1200 °С и 30 кбар // Экспериментальные исследования по минералогии (1972—1973). – Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1974. – С. 62-69.
61. Малиновский И.Ю., Дорошев А.М. Влияние температуры и давления на состав хромсодержащих фаз ассоциации гранат + энстатит + шпинель +

- форстерит // Экспериментальные исследования по минералогии (1974—1975). – Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1975. – С. 121-125.
62. Мальковец В.Г., Зедгенизов Д.А., Соболев Н.В., Кузьмин Д.В., Гибшер А.А., Щукина Е.В., Головин Н.Н., Веричев Е.М., Похиленко Н.П. Содержание элементов-примесей в оливинах из алмазов и ксенолитов перидотитов кимберлитовой трубки им. В. Гриба (Архангельская алмазоносная провинция) // Доклады Академии наук. – 2011. – Т. 436. – № 4. – С. 515-519.
63. Менакер И.Г. Геотермобарометрия ультраосновных пород. – Новосибирск: Наука, 1993. – 121 С.
64. Михно А.О., Корсаков А.В. Карбонатитовый, силикатный и сульфидный расплавы: гетерогенность минералообразующей среды в породах сверхвысоких давлений Кокчетавского массива // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56. – № 1-2. – С. 110-132.
65. Надолинный В.А., Юрьева О.П., Елисеев А.П., Похиленко Н.П., Чепуров А.А. Разрушение азотных V1-центров при пластической деформации природных алмазов типа IaB и поведение образующихся при этом дефектов при Р,Т – обработке // Доклады Академии Наук. – 2004. – Т. 399. – № 4. – С. 532-536.
66. Орлов Ю.М. Минералогия алмаза. – М.: Наука, 1984. – 264 с.
67. Осоргин Н.Ю., Пальянов Ю.Н., Соболев Н.В., Хохряков А.Ф., Чепуров А.И., Шутурова Н.А. Включения сжиженных газов в кристаллах алмаза // Доклады Академии Наук СССР. – 1987. – Т. 293. – №5. – С. 1214-1217.
68. Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф., Борздов Ю.М., Дорошев А.М., Томиленко А.А., Соболев Н.В. Включения в синтетическом алмазе // Доклады Академии Наук СССР. – 1994. – Т.338. – № 1. – С. 78-80.
69. 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.
70. Похиленко Н.П., Агашев А.М., Литасов К.Д., Похиленко Л.Н. Взаимоотношение карбонатитового метасоматоза деплетированных

- перидотитов литосферной мантии с алмазообразованием и карбонатит-кимберлитовым магматизмом // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56. – № 1-2. – С. 361-383.
71. Похиленко Н.П., Соболев Н.В., Соболев В.С., Лаврентьев Ю.Г. Ксенолит алмазоносного ильменит – пиропового лерцолита из кимберлитовой трубки «Удачная» (Якутия) // Доклады Академии Наук СССР. – 1976. – Т. 231. – № 2. – С. 438-441.
72. Пунин Ю.О. Расщепление кристаллов // ЗВМО. – 1981. – № 6. – С. 666-686.
73. Пыляев М.И. Драгоценные камни, их свойства, местонахождения и употребление. – М.: Х.Г.С., 1990. – 403 с.
74. Рябчиков И.Д., Гирнис А.В. Происхождение низкокальциевых кимберлитовых магм // Геология и геофизика. – 2005. – Т. 46. – № 12. – С. 1223-1233.
75. Синякова Е.Ф., Косяков В.И., Шестаков В.А. Фазовая диаграмма разреза $Fe_{0.96}S-Ni_{0.96}S$ системы Fe-Ni-S // Неорганические материалы. – 1998. – Т. 34. – № 5. – С. 538-540.
76. Соболев В.С., Най Б.С., Соболев Н.В., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н. Ксенолиты пироповых алмазоносных серпентинитов из трубки Айхал, Якутия // Доклады Академии Наук СССР. – 1969. – Т. 188. – № 5. – С. 1141-1143.
77. Соболев Н.В. Парагенетические типы гранатов. – М.: Наука, 1964. – 218 с.
78. Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. – Новосибирск: Наука, 1974. – 247 с.
79. Соболев Н.В. Парагенезисы алмаза и проблема глубинного минералообразования // Зап. ВМО. – 1983. – Ч. СХП. – Вып. 4. – С. 389-397.
80. Соболев Н.В., Бартошинский З.В., Ефимова Э.С., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н. Ассоциация оливин – гранат – хромдиопсид из якутского алмаза // Доклады Академии Наук СССР. – 1970. – Т. 192. – № 6. – С. 1349-1352.
81. Соболев Н.В., Ефимова Э.С., Логвинова А.М., Суходольская О.В., Солодова Ю.П. Распространенность и состав минеральных включений в крупных алмазах Якутии // Доклады Академии Наук. – 2001. – Т. 376. – № 3. – С. 382-386.

82. Соболев Н.В., Ефимова Е.С., Поспелова Л.Н. Самородное железо в алмазах Якутии и его парагенезис // Геология и геофизика. – 1981. – № 12. – С. 25-29.
83. Соболев Н.В., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н., Соболев Е.В. Хромовые пиропы из алмазов Якутии // Доклады Академии Наук СССР. – 1969б. – Т. 189. – № 1. – С. 162-165.
84. 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.
85. Соболев Н.В., Логвинова А.М., Лаврентьев Ю.Г., Карманов Н.С., Усова Л.В., Козьменко О.А., Рагозин А.Л. Nb-рутил из микроксенолита эклогита кимберлитовой трубки загадочная, Якутия // Доклады Академии наук. – 2011. – Т. 439. – № 1. – С. 102-105.
86. Соболев Н.В., Логвинова А.М., Ефимова Э.С. Включения эклогитовых гранатов, обогащенных марганцем, в алмазах: свидетельство рециклирования земной коры // Доклады Академии наук. – 2013. – Т. 453. – № 3. – С. 326.
87. Соболев Н.В., Добрецов Н.Л., Отани Э., Тэйлор Л., Шертл Г.П., Пальянов Ю.Н., Литасов К.Д. Проблемы, связанные с кристаллогенезисом и глубинным циклом углерода // Геология и геофизика. – 2015а. – Т. 56. – № 1-2. – С. 5-20.
88. Соболев Н.В., Соболев А.В., Томиленко А.А., Ковязин С.В., Батанова В.Г., Кузьмин Д.В. Парагенезис и сложная зональность вкрапленников оливина из неизмененного кимберлита трубки Удачная-восточная (Якутия): связь с условиями образования и эволюцией кимберлита // Геология и геофизика. – 2015б. – Т. 56. – № 1-2. – С. 337-360.
89. Сокол А.Г., Борздов Ю.М., Хохряков Н.Ф., Пальянов Ю.Н., Соболев Н.В. Кристаллизация алмаза в силикатно-флюидных системах при $P=7,0$ ГПа и $T=1700-1750^{\circ}\text{C}$ // Доклады Академии наук. – 1999. – Т. 368. – № 1. – С. 99-102.
90. Сокол А.Г., Крук А.Н., Чеботарев Д.А., Пальянов Ю.Н., Соболев Н.В. Состав граната как индикатор условий взаимодействия перидотит–карбонатит в субкратонной литосфере (по экспериментальным данным) // Доклады Академии наук. – 2015а. – Т. 463. – № 3. – С. 331-336.

91. Сокол А.Г., Крук А.Н., Чеботарев Д.А., Пальянов Ю.Н., Соболев Н.В. Условия карбонатизации и верлитизации литосферных перидотитов при их взаимодействии с карбонатитовыми расплавами // Доклады Академии наук. – 2015б. – Т. 465. – № 5. – С. 577-582.
92. Сонин В.М., Жимулев Е.И., Афанасьев В.П. Генетические аспекты морфологии алмазов // Геология рудных месторождений. – 2002а. – Т. 44. – № 4. – С. 331-341.
93. Сонин В.М., Жимулев Е.И., Томиленко А.А., Чепуров С.А., Чепуров А.И. Хроматографическое изучение процесса травления алмазов в расплаве кимберлита в связи с их устойчивостью в природных условиях // Геология рудных месторождений. – 2004. – Т. 46. – № 3. – С. 212-221.
94. Сонин В.М., Жимулев Е.И., Федоров И.И., Осоргин Н.Ю. Травление кристаллов алмаза в силикатном расплаве в присутствии существенно водного флюида при высоких Р-Т параметрах // Геохимия. – 1997. – № 4. – С. 451-455.
95. Сонин В.М., Жимулев Е.И., Федоров И.И., Томиленко А.А., Чепуров А.И. Травление кристаллов алмаза в "сухом" силикатном расплаве при высоких Р-Т параметрах // Геохимия. – 2001. – № 3. – С. 305-312.
96. Сонин В.М., Жимулёв Е.И., Чепуров А.А. Морфология алмазов, поверхностно-графитизированных при высоких Р-Т параметрах // Записки РМО. – 2006. – № 1. – С.112-117.
97. Сонин В.М., Жимулев Е.И., Чепуров А.И. Морфология кристаллов алмаза, протравленных в расплаве кимберлита при высоких Р-Т параметрах // Известия Вузов. Геология и разведка. – 2002б. – № 1. – С. 60-69.
98. Сонин В.М., Чепуров А.А., Щеглов Д.В., Косолюбов С.С., Логвинова А.М., Чепуров А.И., Латышев А.В., Соболев Н.В. Исследование поверхности природных алмазов методом атомно-силовой микроскопии // Доклады Академии наук. – 2012. – Т. 447. – № 4. – С. 437-439.
99. Степанов А.С., Шацкий В.С., Зедгенизов Д.А., Соболев Н.В. Причины разнообразия морфологии и примесного состава алмазов из эклогита трубки Удачная // Геология и геофизика. – 2007. – Т. 48. – № 9. – С. 974-988.

100. Томиленко А.А., Ковязин С.В., Похиленко Л.Н., Соболев Н.В. Первичные углеводородные включения в гранате алмазоносного эклогита из кимберлитовой трубки Удачная, Якутия // Доклады Академии наук. – 2009. – Т. 426. – № 4. – С. 533-536.
101. Томиленко А.А., Чепуров А.И., Туркин А.И., Шебанин А.П., Соболев Н.В. Флюидные включения в кристаллах синтетического алмаза // Доклады Академии наук. – 1997. – Т. 353. – № 2. – С. 237-240.
102. Траутман Р.Л., Гриффин Б.Дж., Тэйлор В.Р., Специус З.В., Смит К.Б., Ли Д.К. Сравнение микроалмазов из кимберлитов и лампроитов Якутии и Австралии // Геология и геофизика. – 1997. – Т. 38. – С. 341-355.
103. Туркин А.И., Соболев Н.В. Пироп-кноррингитовые гранаты: обзор экспериментальных данных и природных парагенезисов // Геология и геофизика. – 2009. – Т. 50. – № 12. – С. 1506-1523.
104. Федоров И.И., Багрянцев Д.Г., Чепуров А.А., Осоргин Н.Ю., Похиленко Л.Н., Чепуров А.И. Экспериментальное изучение захвата летучих примесей алмазами при их кристаллизации // Геохимия. – 1998. – № 4. – С. 416-421.
105. Фёдоров И.И., Чепуров А.А., Сонин В.М., Туркин А.И., Чепуров А.И.. Влияние фугитивности кислорода на железистость силикатов в условиях верхней мантии // Геохимия. – 1999. – № 9. – С. 961-966.
106. Федоров И.И., Чепуров А.И., Сонин В.М., Жимулев Е.И. Экспериментальное изучение высокотемпературного воздействия на силикатные и оксидные включения в алмазах // Геохимия. – 2006. – № 10. – С. 1132-1136.
107. Федоров И.И., Чепуров А.И., Сонин В.М., Чепуров А.А., Логвинова А.М. Экспериментальное и термодинамическое изучение кристаллизации алмаза и силикатов в металл-силикатно-углеродной системе // Геохимия. – 2008. – № 4. – С. 376-386.
108. Федоров И.И., Чепуров А.И., Чепуров А.А., Куроедов А.В. Оценка скорости «самоочищения» алмазов от металлических включений в мантии Земли в посткристаллизационный период // Геохимия. – 2005. – № 12. – С. 1340-1344.

109. Ферсман А.Е. Кристаллография алмаза. – М.: Изд-во АН СССР, 1955. – 531 с.
110. Ферсман А.Е. Рассказы о самоцветах. Издание второе. – М.: Наука, 1974. – 240 с.
111. Чепуров А.А. Реакционная ячейка многопуансонного аппарата высокого давления для выращивания малоазотных монокристаллов алмаза // Приоритет от 27.01.2003. Патент РФ № 2254910. Зарегистрировано в Гос. реестре изобретений РФ 27 июня 2005.
112. Чепуров А.А., Булатов А.В. Способ обработки алмаза и реакционная ячейка многопуансонного аппарата для его осуществления // Патент РФ № 2201797. Приоритет от 07.12.2001. Зарегистрирован в Гос. реестре изобретений РФ 10 апреля 2003 года.
113. Чепуров А.А., Косолобов С.С., Щеглов Д.В., Сонин В.М., Чепуров А.И., Латышев А.В. Наноскульптуры на округлых поверхностях природных алмазов // Геология рудных месторождений. – 2017. – Т. 59. – № 3, – С. 251-260.
114. Чепуров А.А., Сонин В.М., Чепуров А.И. Влияние силикатов на рост синтетических кристаллов алмаза // Записки ВМО. – 2002. – Ч.СXXXI. – № 1. – С. 107-110.
115. Чепуров А.А., Сонин В.М., Чепуров А.И., Томиленко А.А.. Влияние содержания ксенокристаллов оливина на вязкость кимберлитового расплава (экспериментальные данные) // Вулканонология и сейсмология. – 2018. – № 2. – С. 1-10.
116. Чепуров А.А., Похиленко Н.П. Экспериментальная оценка вязкости кимберлитового расплава // Доклады Академии наук. – 2015. – Т. 462. – № 4. – С. 467-470.
117. Чепуров А.А., Туркин А.И. Изменение состава пироба в кимберлитовом субстрате при высоких Р-Т параметрах // Геохимия. – 2015. – Т. 53. – № 1. – С. 83-87.

118. Чепуров А.А., Туркин А.И. Проблема генезиса высокохромистых гранатов в перидотитах верхней мантии по экспериментальным данным // Отечественная геология. – 2017. – № 3. – С. 69-73.
119. Чепуров А.А., Туркин А.И., Похиленко Н.П.. Кристаллизация высококальциевого хромистого граната при взаимодействии серпентина, хромита и Са-содержащего водного флюида // Доклады Академии наук. – 2017. – Т. 476. – № 6. – С. 688-692.
120. Чепуров А.А., Тычков Н.С., Соболев Н.В. Экспериментальное моделирование условий кристаллизации субкальциевых хромистых пиропов // Доклады Академии наук. – 2013. – Т. 452. – № 6. – С. 664-668.
121. Чепуров А.А., Федоров И.И., Чепуров А.И.. Экспериментальное изучение кристаллизации алмаза в металл-силикатно-углеродных системах // Отечественная геология. – 2001. – № 1. – С. 56-60.
122. Чепуров А.И. О роли сульфидного расплава в процессе природного алмазообразования // Геология и геофизика. – 1988. – № 8. – С.119-124.
123. Чепуров А.И., Елисеев А.П., Жимулёв Е.И., Сонин В.М., Федоров И.И., Чепуров А.А. Обработка синтетических малоазотных борсодержащих алмазов при высоких давлениях и температурах // Неорганические материалы. – 2008а. – Т. 44. – № 4. – С. 443-447.
124. Чепуров А.И., Жимулев Е.И., Агафонов А.В., Сонин В.М., Чепуров А.А., Томиленко А.А. Устойчивость ромбического и моноклинного пироксенов, оливина и граната в кимберлитовой магме // Геология и геофизика. – 2013. – Т. 54. – № 4. – С. 533-544.
125. Чепуров А.И., Жимулёв Е.И., Сонин В.М., Чепуров А.А., Томиленко А.А., Похиленко Н.П. Экспериментальная оценка скорости гравитационного фракционирования ксенокристаллов в кимберлитовой магме при высоких Р-Т параметрах // Доклады Академии наук. – 2011. – Т. 440. – № 5. – С. 678-681.
126. Чепуров А.И., Сонин В.М., Жимулёв Е.И., Чепуров А.А., Томиленко А.А. Об образовании элементарного углерода при разложении CaCO_3 в

- восстановительных условиях при высоких P-T параметрах // Доклады Академии наук. – 2011. – Т. 441. – № 6. – С. 806-809.
127. Чепуров А.И., Сонин В.М., Кирдяшкин А.А., Жимулев Е.И. Использование беспрессового многопуансонного аппарата высокого давления типа “разрезная сфера” для измерения вязкости силикатных расплавов // Прикладная механика и техническая физика. – 2009. – Т. 50. – № 5. – С. 115–120.
128. Чепуров А.И., Сонин В.М., Тычков Н.С., Кулаков И.Ю. Экспериментальная оценка реальности просачивания (миграции) летучих компонентов ($H_2 + CO_2$) в породах мантийного клина // Доклады Академии наук. – 2015. – Т. 464. – № 1. – С. 100-104.
129. Чепуров А.И., Сонин В.М., Чепуров А.А., Жимулев Е.И., Косолобов С.С., Соболев Н.В. Взаимодействие алмаза с ультрадисперсными частицами железа в среде водорода: микроморфология поверхности // Доклады Академии наук. – 2012. – Т. 447. – № 3. – С. 322-325.
130. Чепуров А.И., Сонин В.М., Чепуров А.А., Жимулёв Е.И., Толочко Б.П., Елисеев В.С. Взаимодействие алмаза с ультрадисперсным порошком железа, полученным различными способами // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47. – № 8. – С. 957-961.
131. Чепуров А.И., Томиленко А.А., Жимулёв Е.И., Сонин В.М., Чепуров А.А., Сурков Н.В., Ковязин С.В. Проблема воды в верхней мантии: разложение антигорита // Доклады Академии наук. – 2010. – Т. 434. – № 3. – С. 391-394.
132. Чепуров А.И., Томиленко А.А., Жимулёв Е.И., Сонин В.М., Чепуров А.А., Ковязин С.В., Тимина Т.Ю., Сурков Н.В. Консервация водного флюида во включениях в минералах и межзерновом пространстве при высоких P-T параметрах в процессе разложения антигорита // Геология и геофизика. – 2012. – Т. 53. – № 3. – С. 305-320.
133. Чепуров А.И., Томиленко А.А., Шебанин А.П., Соболев Н.В. Флюидные включения в алмазах из россыпей Якутии // Доклады Академии наук. – 1994. – Т. 336. – № 5. – С.662-665.

134. Чепуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М. Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования. – Новосибирск: Издательство СО РАН НИЦ ОИГГМ, 1997. – 196 с.
135. Чепуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М., Багрянцев Д.Г., Чепуров А.А., Жимулёв Е.И., Григораш Ю.М. Реакционная ячейка для выращивания асимметрично зональных кристаллов алмаза // Патент РФ № 2128548. Приоритет от 06.03.97. Зарегистрирован в Гос. реестре изобретений РФ 10 апреля 1999 года.
136. Чепуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М., Багрянцев Д.Г., Чепуров А.А., Жимулёв Е.И., Григораш Ю.М. Реакционная ячейка многопуансонного аппарата высокого давления для выращивания асимметрично зональных кристаллов алмаза // Патент РФ № 2162734. Приоритет от 23.02.99. Зарегистрирован в Гос. реестре изобретений РФ 10 февраля 2001 года.
137. Чепуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М., Багрянцев Д.Г., Чепуров А.А., Жимулёв Е.И., Григораш Ю.М. Реакционная ячейка многопуансонного аппарата высокого давления для выращивания асимметрично зональных кристаллов алмаза // Патент РФ № 2176690. Приоритет от 13.03.00. Зарегистрирован в Гос. реестре изобретений РФ 10 декабря 2001 года.
138. Чепуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М., Логвинова А.М., Чепуров А.А. Температурные воздействия на сульфидные включения в алмазах // Геология и геофизика. – 2008б. – Т. 49. – № 10. – С. 978-983.
139. Чепуров А.И., Хохряков А.Ф., Сонин В.М., Пальянов Ю.Н., Соболев Н.В. О формах растворения кристаллов алмаза в силикатных расплавах при высоком давлении // Доклады Академии наук СССР. – 1985. – Т. 285. – №1. – С. 212-216.
140. Шалимов М.Д., Зиганшина Р.Н., Тарасов С.Н. Синтез алмазов в системах графит – оксиды металлов при высоких давлениях и температурах // Известия вузов. Чёрная металлургия. – 1993. – № 1. – С.1-3.
141. Agashev A.M., Ionov D.A., Pokhilenko N.P., Golovin A.V., Cherepanova Y., Sharygin I.S. Metasomatism in lithospheric mantle roots: Constraints from whole-

- rock and mineral chemical composition of deformed peridotite xenoliths from kimberlite pipe Udachnaya. *Lithos*, 2013, V. 160-161, P. 201-215.
142. Agashev A.M., Pokhilenko N.P., McDonald J.A., Takazawa E., Vavilov M.A., Sobolev N.V., Watanabe T. A unique kimberlite-carbonatite primary association in the Snap Lake dyke system, Slave Craton: evidence from geochemical and isotopic studies // *A tale of two cratons: The Slave-Kaapvaal Workshop*, Merrickville, Ontario, Canada. – 2001a. – P. 46-48.
143. Agashev A.M., Pokhilenko N.P., Takazawa E. et al. In: *Superplume Intern. Workshop. Role of Superplumes in the Earth System from Central Core to the Surface Including Evolution of Life*. – Tokyo: Inst. Technol. 2002. – P. 244-248.
144. Agashev A.M., Pokhilenko N.P., Vavilov M.A., Sobolev N.V., Takazawa E., McDonald J.A., Watanabe T. Primary melting sequence of a deep (> 250 km) lithospheric mantle as recorded in the geochemistry of kimberlite-carbonatite assemblages, Snap lake dyke system, Canada // *Chemical Geology*. – 2008. – V. 255. – №3-4. – P. 317-328.
145. Agashev A.M., Watanabe T., Budaev D.A., Pokhilenko N.P., Fomin A.S., Maehara K., Maeda J. Geochemistry of kimberlites from the Nakyn field, Siberia: Evidence for unique source composition // *Geology*. – 2001b. – V. 29. – P. 267-270.
146. Akaishi M., Kanda H., Yamaoka S. Synthesis of diamond from graphite-carbonate systems under very high temperature and pressure // *Journal of Crystal Growth*. – 1990a. – V. 104. – № 2. – P. 578-581.
147. Akaishi M., Kanda H., Yamaoka S. High pressure synthesis of diamond in the systems of graphite-sulphate and graphite-hydroxide // *Japan Journal of Applied Physics*. – 1990b. – V. 29. – P. 1172-1174.
148. Allsopp H.L., Burger A.J., Zyl C. A minimum age for the Premier kimberlite pipe yielded by biotite Rb-Sr measurements, with related galena isotopic data // *Earth and Planetary Science Letters*. – 1967. – V. 3. – P. 161-166.
149. Arima M. Experimental study of growth and resorption of diamond in kimberlitic melts at high pressure and temperatures // *Proceedings of the 3rd NIRIM International Symposium on Advanced Materials (ISAM'96)*, 1996. – P. 223-228.

150. Arima M., Inoue M. High pressure experimental study on growth and resorption of diamond in kimberlite melt // Proceedings of the 6th International Kimberlite Conference, UIGGM SB RAS. – Novosibirsk, Russia, 1995. – P. 8-10.
151. Arima M., Harte B., Sobolev N.V. Preface: a Special Issue in honour of Vladimir S. Sobolev // European Journal of Mineralogy. – 2008. – V. 20. – № 3. – P. 303-304.
152. Arima M., Kozai, Y. Diamond dissolution rates in kimberlitic melts at 1300-1500°C in the graphite stability field // European Journal of Mineralogy. – 2008. – V. 20. – P. 357–364.
153. 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.
154. Aulbach S., Stachel T., Creaser R.A., Heaman L.M., Shirey S.B., Muehlenbachs K., Eichenberg D., Harris J.W. Sulphide survival and diamond genesis during formation and evolution of Archaean subcontinental lithosphere: A comparison between the Slave and Kaapvaal cratons // Lithos. – 2009. – V. 112S. – P. 747-757.
155. Banas A., Stachel T., Muehlenbachs K. et al. Diamonds from the Buffalo Head Hills, Alberta: Formation in a non-conventional setting // Lithos. – 2007. – V. 93. – P. 199-213.
156. Becker H., Wenzel T., Volker F. Geochemistry of glimmerite veins in peridotites from lower Austria—implications for the origin of K-rich magmas in collision zones // Journal of Petrology. – 1999. – V. 40. – №2. – P. 315-338.
157. 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 // Journal of Petrology. – 2006. – V. 47. – № 4. – P. 673-703.
158. Bell D.R., Gregoire M., Grove T.L., Chatterjee N., Carlson R.W., Buseck P.R. Silica and volatile-element metasomatism of Archean mantle: A xenolith-scale example from the Kaapvaal Craton // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2005. – V. 150. – P. 251-267.

159. Bhattacharji S., Smith C.H. Flowage differentiation // *Science*. – 1964. – V. 145. – P. 150-153.
160. Binnig G., Quate C.F., Rohrer G. Atomic force microscope // *Physical Review Letters*. – 1986. – V. 56. – P. 930-933.
161. Bobrov A.V., Litvin Yu. A., Kuzyura A.V., Dymshits A.M., Jeffries T., Bindi L. Partitioning of trace elements between Na-bearing majoritic garnet and melt at 8.5 GPa and 1500–1900 °C // *Lithos*. – 2014. – V. 189. – P. 159-166.
162. Bonney T.G. The parent-rock of the diamond in South Africa // *Geological Magazine*. – 1899. – V. 6. – P. 309-321.
163. Boyd F.R., Gurney J.J. Low calcium garnets: keys to craton structure and diamond crystallization // *Carnegie Institution Geophysical Laboratory Year book*, 1982. – V. 81. – P. 261-267.
164. Boyd F.R., Gurney J.J. *Carnegie Institution Geophysical Laboratory Year book*. – 1989. – P. 261-267.
165. Boyd S.R., Kiflawi I., Woods G.S. Infrared absorption by the B nitrogen aggregate in diamond // *Philosophical Magazine B*. – 1995. – V. 72. – № 3. – P. 351.
166. Boyd F.R., Pearson D.G., Nixon P.H., Mertzman S.A. Low-calcium garnet harzburgites from southern Africa: their relations to craton structure and diamond crystallization // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 1993. – V. 113. – №3. – P. 352-366.
167. Boyd S.R., Pineau F., Javoy M. Modelling the growth of natural diamonds // *Chemical Geology*. – 1994. – V.116. – № 1-2. – P. 29-42.
168. Brett R.C., Russell J.K., Moss S. Origin of olivine in kimberlite: Phenocryst or impostor? // *Lithos*. – 2009. – V. 1125. – P. 201-212.
169. Brey G.P, Brice W.R., Ellis D.J., Green D.H., Harris K.L., Ryabchikov I.D. (1983) Pyroxene-carbonate reactions in the upper mantle // *Earth and Planetary Science Letters*. – V. 62. – P. 63-74.
170. 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.

171. Brey G.P., Bulatov V.K., Giris A.V. Melting of K-rich carbonated peridotite at 6-10 GPa and stability of K-phases in the upper mantle // *Chemical Geology*. – 2011. – V. 281. – P. 333-342.
172. Brey G.P., Bulatov V.K., Giris A.V., Lahaye Y. Experimental melting of carbonated peridotite at 6-10 GPa // *Journal of Petrology*. – 2006. – V. 49. – P. 797-821.
173. Brey G.P., Doroshev A.M., Giris A.V., Turkin A.I. Garnet-spinel-olivine orthopyroxene equilibria in the FeO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–Cr₂O₃ system: I. Composition and molar volumes of minerals // *European Journal of Mineralogy*. – 1999. – V. 11. – № 4. – P. 599-617.
174. Brey G.P., Ryabchikov I.D. Carbon dioxide in strongly silica undersaturated melts and origin of kimberlite magmas // *Neues Jahrbuch für Mineralogie. Monatsh.* – 1994. – V. 10. – P. 449-463.
175. Brown R.J., Buse B., Sparks R.S.J., Field M. On the Welding of Pyroclasts from Very Low-viscosity Magmas: Examples from Kimberlite volcanoes // *Journal of Geology*. – 2008. – V. 116. – № 4. – P. 354-374.
176. Brown R.J., Gernon T.M., Stiefenhofer J., Field M. Geological constraints on the eruption of the Jwaneng Centre kimberlite pipe, Botswana // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2008. V. 174. – № 1-3. – P. 195-208.
177. Bulanova G.P. The formation of diamond // *Journal of Geochemical Exploration*. – 1995. – V. 53. – P. 1-23.
178. Bulanova G.P., Griffin W.L., Ryan G.G. Nucleation environment of diamonds from Yakutian Kimberlites // *Mineralogical Magazine*. – 1998. – V. 62. – № 3. – P. 409-419.
179. Bulatov V., Brey G.P., Foley S.F. Origin of low-Ca, high-Cr garnets by recrystallization of low-pressure harzburgites (abstract) // *Extended Abstracts 5th International Kimberlite Conference*. – 1991, V. 2/91. – P. 29-31.
180. Bundy F.P. Diamond synthesis with non-conventional catalyst-solvents // *Nature*. – 1973. – V. 241. – № 5385. – P. 116-118.

181. Bundy F.P., Bovenkerk H.P., Strong H.M., Wentorf R.H. Diamond-graphite equilibrium from growth and graphitization of diamond // *Journal of Chemical Physics*. – 1961. – V. 35. – №2. – P. 383-391.
182. Bundy F.P., Hall H.T., Strong H.M., Wentorf Jr. Man-made diamonds // *Nature*. – 1955. – V. 176. – P. 51-55.
183. Burgess S.R., Harte B. Tracing lithosphere evolution through the analysis of heterogeneous G9–G10 garnets in peridotite xenoliths, II: REE chemistry // *Journal of Petrology*. – 2004. – V. 45. – №3. – P. 609-634.
184. Canil D., Fedortchouk Y. Garnet dissolution and the emplacement of kimberlites // *Earth and Planetary Science Letters*. – 1999. – V. 167. – № 3-4. – P. 227-237.
185. Canil D., Wei K. Constrains on the origin of mantle-derived low Ca garnets // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 1992. – V. 109. – P. 421-430.
186. Carmody L., Taylor L.A., Thaisen K.G., Tychkov N., Sobolev N.V., Pokhilenko L.N., Pokhilenko N.P., Bodnar R.J. Ilmenite as a diamond indicator mineral in the Siberian craton: a tool to predict diamond potential // *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*. – 2014. – V. 109. – № 3. – P. 775-783.
187. Cartigny P., Harris J.W., Javoy M. Diamond genesis, mantle fractionations and mantle nitrogen content: a study of $\delta^{13}\text{C-N}$ concentrations in diamond // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2001. – V.185. – P. 85-98.
188. Chatterjee N. Evaluation of thermochemical data on Fe-Mg olivine, orthopyroxene, spinel and Ca-Fe-Mg-Al garnet // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1987. – V. 51. – P. 2515-2525.
189. Chepurov A.A., Dereppe J.M., Fedorov I.I., Chepurov A.I. The change of Fe-Ni alloy inclusions in synthetic diamond crystals due to annealing // *Diamond and Related Materials*. – 2000. – V. 9. – P. 1374-1379.
190. Chepurov A.A., Dereppe J.M., Turkin A.I., Lin V.V. From subcalcic pyropes to uvarovites: experimental crystallization of Cr-rich garnets in ultramafic systems with presence of Ca-bearing hydrous fluid // *Neues Jahrbuch für Mineralogie*. – 2018. – V. 195. – № 1. – P. 65-78.

191. Chepurov A.A., Turkin A.I., Dereppe J.M. Interaction of serpentine and chromite as a possible formation mechanism of subcalcic chromium garnet in the upper mantle: an experimental study // *European Journal of Mineralogy*. – 2016. – V. 28. – 2. – P. 329-336.
192. Chepurov A.I., Sonin V.M., Zhimulev E.I., Chepurov A.A., Pomazansky B.S., Zemnukhov A.L. Dissolution of diamond crystals in a heterogeneous (metal-sulfide-silicate) medium at 4 GPa and 1400 °C // *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*. – 2018. – V. 113. – P. 59-67.
193. Chepurov A.I., Tomilenko A.A., Zhimulev E.I., Sonin V.M., Chepurov A.A., Surkov N.V., Kovyazin S.V. Problem of water in the upper mantle: antigorite breakdown. – *Doklady Earth Sciences*. – 2010. – V. 434. – № 1. – P. 1275-1278.
194. Chrenko R.M., McDonald R.S., Darrow K.A. Infra-red spectra of diamond coat // *Nature*. – 1967. – V. 213. – P.274-276.
195. Clark C., Kanda H., Kiflawi I., Sittas G. Silicon defects in diamond // *Physical Review B*. – 1995. – V. 51. – № 23. – P. 16681.
196. Collins A.T. The detection of colour-enhanced and synthetic gem diamonds by optical spectroscopy // *Diamond and Related Materials*. – 2003. – V. 12. – № 10-11. – P. 1976-1983.
197. Creighton S., Stachel T., McLean H., Muehlenbachs K., Simonetti A., Eichnberg D., Luth R. Diamondiferous peridotite microxenoliths from the Diavik diamond mine, NT // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 2008. – V. 155. – P. 541-554.
198. Dalton J.A., Pesnall D.C. The continuum of primary carbonatitic-kimberlitic melt compositions in equilibrium with lherzolite: Data from the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂ at 6 GPa // *Journal of Petrology*. – 1998. – V. 39. – 1954-1963.
199. Daniels L.R.M., Gurney J.J. Diamond inclusions from the Dokolwayo kimberlite, Swaziland // *Proceedings of the VII International Kimberlite Conference, Goodwood, South Africa: National Book Print, 1999*. – V. 1. – P. 134-142.

200. Dasgupta R., Hirschmann M.M. Effect of variable carbonate concentration on the solidus of mantle peridotite // *American Mineralogist*. – 2007. – V. 92. – P. 370-377.
201. Dasgupta R., Hirschmann M.M. Melting in the Earth's deep mantle caused by carbon dioxide // *Nature*. – 2006. – V. 440. – P. 659-662.
202. Dasgupta R., Hirschmann M.M., McDonough W.F., Spiegelman M., Withers A.C. Trace element partitioning between garnet lherzolite and carbonatite at 6.6 and 8.6 GPa with applications to the geochemistry of the mantle and of mantle-derived melts // *Chemical Geology*. – 2009. – V. 262. – P. 57-77.
203. Dasgupta R., Mallik A., Tsuno K., Withers A.C., Hirth G., Hirschmann M.M. Carbon-dioxide-rich silicate melt in the Earth's upper mantle // *Nature*. – 2013. – V. 493. – P. 211-215.
204. D'Haenens-Johansson U., Edmonds A., Green B., Newton M., Davies G., Martineau P., Khan R., Twitchen D. Optical properties of the neutral silicon split-vacancy center in diamond // *Physical Review B*. – 2011. – V. 84. – № 24. – P. 245208.
205. Day H.W. A revised diamond-graphite transition curve // *American Mineralogist* // 2012. – V. 97. – № 1. – P. 52-62.
206. Davies G. The nitrogen aggregate in diamond-its symmetry and possible structure // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1976. – V. 9. – № 19. – P. L537.
207. Davis W.J., Jones A.G., Bleeker W., Grutter H. Lithosphere development in the Slave craton: a linked crustal and mantle perspective // *Lithos*. – 2003. – V. 71. – № 2-4. – P. 575-589.
208. Dawson J.B. The kimberlite-carbonatite relationship // *Papers and proceedings of the 4th general meetings. Intl. Mineral. Assoc., IMA Volume. Mineralogical Society of India*. – 1966. – P. 1-4.
209. Dawson J.B. *Kimberlites and Their Xenoliths*. – Springer: Berlin, 1980. – 253 p.
210. Dawson J.B., Hawthorne J.B. Intrusion features of some hypabyssal South African kimberlites // *Bulletin of Volcanology*. – 1969. – V. 34. – P. 740-757.

211. Dawson J.B., Hawthorne J.B. Magmatic sedimentation and carbonatitic differentiation in Kimberlite sills at Benfontain, South Africa // *Journal of the Geological Society of London*. – 1973. – V. 129. – P. 61-85.
212. Dawson J.B., Stephens W.E. Statistical classification of garnets from kimberlite and associated xenoliths // *Journal of Geology*. – 1975. – V. 83. – P. 589-607.
213. De Corte K., Cartigny P., Shatsky V.S., Sobolev N.V., Javoy M. Evidence of fluid inclusions in metamorphic microdiamonds from the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1998. – V.62. – № 23-24. – P. 3765-3773.
214. De Stefano A., Kopylova M.G., Cartigny P., Afanasiev V. Diamonds and eclogites of the Jericho Kimberlite (northern Canada) // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 2009. – V. 158. – P. 295-315.
215. Decker D.L., Basset W.A., Merrill L., Hall H.T., Barnet J.D. High-pressure calibration a critical review // *Journal of Physical Chem. Ref. Data*. – 1972. – V. 1. – P. 1-79.
216. Deines P., Harris J.W. Sulfide inclusion chemistry and carbon isotopes of African diamonds // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1995. – V. 59. – P. 3173-3188.
217. Deutsch A., Masaitis V.L., Langenhorst F., Grieve R.A.F. Popigai, Siberia—well preserved giant impact structure, national treasury, and world's geological heritage // *Episodes*. – 2000. – V. 23. – № 1. – P. 3-12.
218. D'Haenens-Johansson U.F.S., Katrusha A., Moe K.S., Johnson P., Wang W.. Large Colorless HPHT Synthetic Diamonds from New Diamond Technology // *Gems & Gemology*. – 2015. – V. 51. – P. 3.
219. Dreibus G., Brey G.P., Gurnis A.V. The role of carbon dioxide in the generation and emplacement of kimberlite magmas: New experimental data on CO₂ solubility // *Extended Abstracts 6th International Kimberlite Conference*. – 1995. – P. 80-82.
220. Drever H.I., Johnson R. Picritic minor inclusions. In: Wyllie P.J. (Ed.), *Ultramafic and related rocks*. – New York: Wiley, 1966. – P. 71-82.

221. Dobrzhinetskaya L.F., Olson J., Lanny J., Wirth R., Green H. Fate of carbon during deep subduction and exhumation in presence of fluid // *Acta Geologica Sinica*. – 2013. – V. 87. – P. 451-453.
222. Donnelly C.L., Stachel T., Creighton S., Muehlenbachs K., Whiteford S. Diamonds and their mineral inclusions from the A154 South pipe, Diavik Diamond Mine, Northwest territories, Canada // *Lithos*. – 2007. – V. 94. – P. 160-176.
223. Dreibus G., Palme H. Cosmochemical constrains on the sulphur content in the Earth's core // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1995. – V. 60. – P. 1125-1130.
224. Eaton-Magana S., Shigley J., Breeding C. Observations on HPHT-Grown Synthetic Diamonds: A Review // *Gems and Gemology*. – 2017. – V. 2. – P. 262-284.
225. Eggler D.H. Solubility of major and trace elements in metasomatic fluids: experimental constrains, in: M.A. Menzies, C.J. Hawkesworth (Eds.), *Mantle Metasomatism*. – Academic Press: London, 1987. – P. 21-41.
226. Eggler D.H., Baker D.R. Reduced volatiles in the system C-O-H: implications to mantle melting, formation, and diamond genesis. In: *High pressure research in geophysics*. V.12. Akimoto S., Manghnani G.H. (eds). – Center for academic publications Japan, Tokyo: Japan, 1982. – P. 237-250.
227. Eggler D.H., Kushiro I., Holloway J.R. Free energies of decarbonation reactions at mantle pressures: I. Stability of the assemblage forsterite – enstatite – magnesite in the system MgO-SiO₂-CO₂-H₂O to 60 kbar // *American Mineralogist*. – 1979. – V. 64. – P. 288-293.
228. Eggler D.H., McCallum M.E., Smith C.B. Megacryst assemblages in kimberlites from Northern Colorado and South Wyoming: Petrology, Geothermometry-Barometry and areal distribution. In: Boyd F.R., Meyer H.O.A. (Eds.). *The mantle samples*. – AGU: Washington, 1979. – P. 213-226.
229. Fedorov I.I., Chepurov A.A., Dereppe J.M. Redox conditions of metal-carbon melts and natural diamond genesis // *Geochemical Journal*. – 2002. – V. 36. – № 3. – P. 247-253.

230. Fedorov I.I., Chepurov A.I., Sonin V.M., Zhimulev E.I. Experimental study of the effect of high pressure and high temperature on silicate and oxide inclusions in diamonds // *Geochemistry International*. – 2006. – V. 44. – №. 10. – P. 1048-1052.
231. Fedorov I.I., Sonin V.M., Chepurov A.A., Turkin A.I., Chepurov A.I. The reduction of the silicates and the estimation of their ferriferocity in connection with the diamond genesis // *Experiment in Geosciences*. – 1997. – V. 6. – № 2. – P. 61-62.
232. Fedortchouk Y., Canil D., Semenets E. Mechanisms of diamond oxidation and their bearing on the fluid composition in kimberlite magmas // *American Mineralogist*. – 2007. – V. 92. – P. 1200-1212.
233. Fedortchouk Y., Manghnani M.H., Hushur A // *American Mineralogist*. – 2011. – V. 96. – P. 1768-1775.
234. Fedortchouk Y., Matveev S., Carlson J.A. H₂O and CO₂ in kimberlitic fluid as recorded by diamonds and olivines in several Ekati Diamond Mine kimberlites, Northwest Territories, Canada // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2010. – V. 289. – P. 549-559.
235. Field E.J. The properties of natural and synthetic diamonds. – London: Academic Press, 1992. – 350 p.
236. Field M., Stiefenhofer J., Robey J., Kurszlauskis S. Kimberlite-hosted diamond deposits in southern Africa: A review // *Ore Geology Reviews*. – 2008. – V. 34. – P. 33-75.
237. 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 CO₂ and H₂O between 40 and 60 kbar // *Lithos*. – 2009. – V. 112. – P. 274-283.
238. Frost D.J., McCammon C.A. The redox state of Earth's mantle // *The Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. – 2008. – V. 36. – P. 389-420.
239. Garanin V.K., Kudryavtseva G.P. Morphology, physical properties and paragenesis of inclusion-bearing diamonds from Yakutian kimberlites // *Lithos*. – 1990. – V. 25. – P. 211-217.

240. Gernon T.M., Gilbertson M.A., Sparks R.S.J., Field M. The role of gas-fluidization in the formation of massive volcanoclastic kimberlite // *Lithos.* – 2009. – V. 1125. – P. 439-451.
241. Gibson S.A., Malarkey J., Day J.A. Melt depletion and enrichment beneath the western Kaapvaal craton: evidence from Finsch peridotites xenoliths // *Journal of Petrology.* – 2008. – V. 49. – P. 1817-1852.
242. Giris A.V., Bulatov B.K., Brey G.P. Transition of kimberlite melts into carbonatite melts at mantle parameters: experimental study // *Petrology.* – 2005. – V. 13. – P. 3-8.
243. Giris A.V., Bulatov V.K., Brey G.P. Formation of primary kimberlite melts – Constraints from experiments at 6-12 GPa and variable CO₂/H₂O // *Lithos.* – 2011. – V. 127. – P. 401-413.
244. Graham E.K. The multianvil press. In: *Methods of Experimental Physics.* – Academic Press: New York, 1987.
245. Grew E.S., Locock A.J., Mills S.J., Galuskina I.O., Galuskin E.V., Halenius U. IMA Report. Nomenclature of the garnet supergroup // *American Mineralogist.* – 2013. – V. 98. – P.785-811.
246. Griffin W.L., Friedman J.H., O'Reilly S.Y., Ryan C.G. Cr-pyrope garnets in the lithospheric mantle 2. Compositional populations and their distribution in time and space // *Geochemistry Geophysics Geosystems.* – 2002. – V. 3. – P. 107.
247. Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Ryan C.G., Gaul O., Ionov, D.A. Secular variation in the composition of subcontinental lithospheric mantle // *American Geophysical Union Geodynamics.* – 1998. – V. 26. – P. 1-26.
248. Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Abe N., Aulbach S., Davies R.M., Pearson N.J., Doyle B.J., Kivi K. The origin and evolution of Archean lithospheric mantle // *Precambrian Research.* – 2003. – V. 127. – P. 19-41.
249. Griffin W.L., O'Reilly S.Y. Cratonic lithospheric mantle: is anything subducted? // *Episodes.* – 2007. – V. 30. – P. 43-53.

250. Griffin W.L., Ryan C.G., Kaminsky F.V., O'Reilly S.Y., Natapov L.M., Win T.T., Kinny P.D., Ilupin I.P. The Siberian lithosphere traverse: mantle terranes and the assembly of the Siberian craton // *Tectonophysics*. – 1999. – V. 310. – P. 1-35.
251. Griffin W.L., Sobolev N.V., Ryan C.G., Pokhilenko N.P., Win T.T., Yefimova E.S. Trace elements in garnets and chromite: diamond formation in the Siberian lithosphere // *Lithos*. – 1993. – V. 29. – P. 235-256.
252. Grosh S., Litasov K., Ohtani E. Phase relations and melting of carbonated peridotite between 10 and 20 GPa: a proxy for alkali- and CO₂-rich silicate melts in the deep mantle // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 2014. – V. 167. – P. 964-987.
253. Grutter H.S., Gurney J.J., Menzies A.H., Winter F. An updated classification scheme for mantle-derived garnet, for use by diamond explorers // *Lithos*. – 2004. – V. 77. – P. 841-857.
254. Grutter H., Latti D., Menzies A. Cr-saturation arrays in concentrate garnet compositions from kimberlite and their use in mantle barometry // *Journal of Petrology*. – 2006. – V. 47. – P. 801-820.
255. Gurney J.J. A correlation between garnets and diamonds in kimberlites. – Geology department and University extension: University of Western Australia Publication 8, 1984. – P. 143-166.
256. Gurney J.J. Diamonds. In: Ross J. et al. (eds.), *Kimberlites and related rocks*. – Blackwell: Carlton, 1989. – P. 935-965.
257. Gurney J.J., Helmstaedt H.H., Richardson S.H., Shirey S.B. Diamonds through Time // *Economic geology*. – 2010. – V. 105. – P. 689-712.
258. Gurney J.J., Hildebrand P.R., Carlson J.A. The morphological characteristics of diamonds from the Ekati property, Northwest Territories, Canada // *Lithos*. – 2004. – V. 77. – P. 21-38.
259. Gurney J.J., Switzer G.S. The discovery of garnets closely related to diamonds in the Finsch pipe, South Africa // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 1973. – V. 39. – P. 103-116.

260. Haggerty S.E. Diamond genesis in a multiply-constrained model // *Nature*. – 1986. – V. 320. – P. 34-38.
261. Haggerty S.E. A diamond trilogy; superplumes, supercontinents, and supernovae // *Science*. – 1999. – V. 285. – P. 851-860.
262. Hall T.H. Some high pressure, high temperature apparatus design considerations – Equipment for use at 100000 atmospheres and 3000 °C // *Reviews Scientific Instruments*. – 1958. – V. 29. – P. 267-275.
263. Hall T.H. Anvil guide device for multiple-anvil high pressure apparatus. *Reviews Scientific Instruments*. – 1962. – V. 33. – P. 1278-1280.
264. Hall T.H. High pressure apparatus – Ram-in-tie-bar multianvil presses // *Review of Physical Chemistry of Japan*. – 1967. – V. 37. – P. 63-71.
265. Hammouda T., Laporte D. Ultrafast mantle impregnation by carbonatite melts // *Geology*. – 2000. – V. 28. – P. 283-285.
266. Harris J.W. The recognition of diamond inclusions. Pt. 1: Syngenetic mineral inclusions // *Industrial Diamond Review*. – 1968. – V. 28. – P. 402-410.
267. Harris J.W. Black material on mineral inclusions and in internal fracture planes in diamond // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 1972. – V. 35. – P. 22-33.
268. Harris J.W. Diamond geology. In: *The properties of natural and synthetic diamond*. (J.E. Field, ed.). – Academic press: London, 1992. – P. 345-393.
269. Harris J.W., Gurney J.J. Inclusions in diamond. In: *The properties of diamond* (J.I. Field ed.). – Academic press: London, 1979. – P. 555-591.
270. Harris P.G., Middlemost, E.A.K. The evolution of kimberlites // *Lithos*. – 1969. – V. 3. – P. 77-88.
271. Harte B. Diamond formation in the deep mantle; the record of mineral inclusions and their distribution in relation to mantle dehydration zones // *Mineralogical Magazine*. – 2010. – V. 74. – P. 189-215.
272. Harte B., Winterburn P.A. & Gurney J.J. Metasomatic and enrichment phenomena in garnet peridotite facies mantle xenoliths from the Matsoku kimberlite pipe, Lesotho. In: *Menzies M.A. & Hawkesworth C.J. (eds.). –Mantle metasomatism*. – London: Academic Press, 1987. – P. 145-220.

273. Hermann J., Spandler C., Hack A., Korsakov A.V. Aqueous fluids and hydrous melts in high-pressure and ultra-high pressure rocks: implications for element transfer in subduction zones // *Lithos*. – 2006. – V. 92. – P. 399-417.
274. Heaman L.M., Kjarsgaard B.A., Creaser R. The timing of kimberlite magmatism in North America: Implications for global kimberlite genesis and diamond exploration // *Lithos*. – 2003. – V. 71. – P. 153-174.
275. Heaman L.M., Kjarsgaard B.A., Creaser R. The temporal evolution of North American kimberlites // *Lithos*. – 2004. – V. 76. – P. 377-398.
276. Hirano S.I., Shimoto K., Naka S. Diamond formation from glassy carbon under high pressure and temperature conditions // *Journal of Materials Sciences*. – 1982. – V.17. – P.856-1862.
277. Inoue K., Asada T. Cubic anvil x-ray-diffraction press up to 100 kbar and 1000°C // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1973. – V. 12. – P. 1786-1793.
278. Ionov D.A., Doucet L.S., Carlson R.W., Golovin A.V., Korsakov A.V. Post-Archean formation of the lithospheric mantle in the central Siberian craton: Re-Os and pge study of peridotite xenoliths from the Udachnaya kimberlite // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2015. – V. 165. – P. 466-483.
279. Iwasaki T., Ishibashi F., Miyamoto Y., Doi Y., Kobayashi S., Miyazaki T., Tahara K., Jahnke K.D., Rogers L.J., Naydenov B., Jelezko F., Yamasaki S., Nagamachi S., Inubushi T., Mizuochi N., Hatano M. Germanium-Vacancy Single Color Centers in Diamond // *Scientific Reports*. – 2015. – V. 5. – P. 12882.
280. Jablon B.M., Navon O. Most diamonds were created equal // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2016. – V. 443. – P. 41-47.
281. Jacob D.E., Jagoutz E., Sobolev N.V. Neodymium and strontium isotopic measurements on single subcalcic garnet grains from Yakutian kimberlites // *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen*. – 1998. – V. 172. – P. 357-379.
282. Janse A.J.A., Sheahan P.A. Catalog of the world wide diamond and kimberlite occurrences: A selective and annotative approach // *Journal of Geochemical Exploration*. – 1995. – V. 53. – P. 73-111.

283. Kadik A., Pineau F., Litvin Yu., Jendrzewski N., Martinez I., Javoy M. Formation of Carbon and Hydrogen Species in Magmas at Low Oxygen Fugacity // *Journal of Petrology*. – 2004. – V. 45. – P. 1297-1310.
284. Kaiser W., Bond W. Nitrogen, A Major Impurity in Common Type I Diamond // *Physical Review*. – 1959. – V. 115. – P. 857.
285. Kamenetsky M.B., Sobolev A.V., Kamenetsky V.S., Maas R., Danyushevsky L.V., Thomas R., Pokhilenko N.P., Sobolev N.V. Kimberlite melts rich in alkali chlorides and carbonates: a potent metasomatic agent in the mantle // *Geology*. – 2004. – V. 32. – P. 845-848.
286. Kamenetsky V.S., Kamenetsky M.B., Golovin A.V., Sharygin V.V., Maas R. Ultrafresh salty kimberlite of the Udachnaya-East kimberlite pipe (Yakutia, Russia): A petrological oddity or fortuitous discovery? // *Lithos*. – 2012. – V. 152. – P. 173-186.
287. Kamenetsky V.S., Kamenetsky M.B., Sobolev A.V., Golovin A.V., Sharygin V.V., Pokhilenko N.P., Sobolev N.V. Can pyroxenes be liquidus minerals in the kimberlite magma? // *Lithos*. – 2009a. – V. 112S. – P. 213-222.
288. Kamenetsky V.S., Kamenetsky M.B., Weiss Y., Navon O., Nielsen T.F.D., Mernagh T.P. How unique in the Udachnaya-East kimberlite? Comparison with kimberlites from the Slave Craton (Canada) and SW Greenland // *Lithos*. – 2009b. – V. 112. – P. 334-346.
289. Kaminsky F.V., Zakharchenko O.D., Griffin W.L. Diamond from the Guaniamo area, Venezuela // *Canadian Mineralogist*. – 2000. – V. 38. – P. 1347-1370.
290. Kanda H., Akaishi M., Setaka N., Yamaoka S., Fukunaga O. Surface structures on synthetic diamonds // *Journal of Materials Science*. – 1980. – V. 15. – P. 2743-2748.
291. Kanda H., Oshawa T. Growth hillocks on the {111} surface of high pressure synthetic diamond // *Diamond and Related Materials*. – 1996. – V. 5. – P. 8-12.
292. Kanda H., Ohsawa T., Yamaoka S. *Science and Technology of New Diamond*. – Terra Science Publishing, 1990. – P. 339.

293. Kanda H., Yamaoka S., Setaka N. Etching of diamond octahedrons by high pressure water // *Journal of Crystal Growth*. – 1977. – V. 38. – P. 1-7.
294. Kawai N. A static high-pressure apparatus with tapering multi-pistons forming a sphere I // *Proceedings of the Japan Academy*. – 1966. – V. 42. – P. 385-388.
295. Kawai N., Endo S. Generation of ultrahigh hydrostatic pressures by a split sphere apparatus // *Review of Scientific Instruments*. – 1970. – V. 41. – P. 1178-1181.
296. Kennedy C.S., Kennedy G.C. The equilibrium boundary between graphite and diamond // *Journal of Geophysical Research*. – 1976. – V. 81. – P. 2467-2470.
297. Kesson S.E., Ringwood A.E. Slab-mantle interactions 1. Sheared and refertilised garnet peridotite xenoliths - samples of Wadati-Benioff zones? // *Chemical Geology*. – 1989a. – V. 78. – P. 83-96.
298. Kesson S.E., Ringwood A.E. Slab-mantle interactions. 2. The formation of diamonds // *Chemical Geology*. – 1989b. – V. 78. – P. 97-118.
299. Khokhryakov A.F., Pal'yanov Yu.N. The evolution of diamond morphology in the process of dissolution: Experimental data // *American Mineralogist*. – 2007. – V. 92. – P. 909-917.
300. Khokhryakov A.F., Pal'yanov Yu.N. Influence of the fluid composition on diamond dissolution forms in carbonate melts // *American Mineralogist*. – 2010. – V. 95. – P. 1508-1514.
301. Kjarsgaard B.A. Kimberlite diamond deposits. – Geological association of Canada Special Publication 5, 2007. – P. 245-272.
302. 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*. – V. 112. – P. 236-248.
303. Klein-BenDavid O., Izraeli E.S., Hauri E., Navon O. Fluid inclusions in diamonds from the Diavik mine, Canada and the evolution of diamond-forming fluids // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2007. – V. 71. – P. 723-744.

304. Klein-BenDavid O., Logvinova A.M., Izraeli E.S., Sobolev N.V., Navon O. Sulfide melt inclusions in Yubileinaya (Yakutia) diamonds // VIII International Kimberlite Conference, Long Abstract. – Victoria: Univ. Victoria, Canada, 2003.
305. Klein-BenDavid O., Nowell G.M., Ottley C., McNeill J.C.R., Pearson D.G., Logvinova A., Sobolev N.V. The sources and time-integrated evolution of diamond-forming fluids - Trace elements and isotopic evidence // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2014. – V. 125. – P. 146-169.
306. Klein-BenDavid O. and Pearson D.G. Origins of subcalcic garnets and their relation to diamond forming fluids—Case studies from Ekati (NWT-Canada) and Murowa (Zimbabwe) // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2009. – V. 73. – P. 837-855.
307. Klein-BenDavid O., Weiss Y., Navon O., Logvinova A.M., Sobolev N.V., Schrauder M., Spetius Z.V., Hauri E.H., Kaminsky F.V. High-Mg carbonatitic microinclusions in some Yakutian diamonds — a new type of diamond-forming fluid // *Lithos*. – 2009. – V. 112. – P. 648-659.
308. Klemme S. The influence of Cr on the garnet–spinel transition in the Earth's mantle: experiments in the system MgO–Cr₂O₃–SiO₂ and thermodynamic modelling // *Lithos*. – 2004. – V. 77. – P. 639-646.
309. Kopylova M., Navon O., Dubrovinsky L., Khachatryan G. Carbonatitic mineralogy of natural diamond-forming fluids // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2010. – V. 291. – P. 126-137.
310. Kopylova M.G., Matveev S., Raudsepp M. Searching for parental kimberlite melt // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2007. – V. 71. – P. 3616-3629.
311. Kopylova M.G., Russell J.K. Chemical stratification of cratonic lithosphere: constrains from the Northern Slave craton, Canada // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2000. – V. 181. – P. 71-87.
312. Korsakov A.V., Zedgenizov D.A., Perraki M., Bindi L., Vandenabeele P., Suzuki A., Kagi H. Diamond-graphite relationships in ultrahigh-pressure metamorphic rocks from the Kokchetav massif, Northern Kazakhstan // *Journal of Petrology*. – 2010. – V. 51. – P. 763-783.

313. Korsakov A.V., Vandenabeele P., Perraki M., Moens L. First findings of monocrystalline aragonite inclusions in garnet from diamond-grade UPHM rocks (Kokchetav massif, northern Kazakhstan) // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2011. – V. 80. – P. 21-26.
314. Korsakov A.V., Toporski J., Dieing T., Yang J., Zelenovskiy P.S. Internal diamond morphology: Raman imaging of metamorphic diamonds // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2015. – V. 46. – P. 880-888.
315. Korsakov A.V., Zhimulev E.I., Mikhailenko D.S., Kozmenko O.A., Demin S.P. Graphite pseudomorphs after diamonds: an experimental study of graphite morphology and the role of H₂O in the graphitisation process // *Lithos*. – 2015. – V. 236-237. – P. 16-26.
316. Kozai Y., Arima M. Experimental study on diamond dissolution in kimberlitic and lamproitic melts at 1300-1420°C and 1 GPa with controlled oxygen partial pressure // *American Mineralogist*. – 2005. – V. 90. – P. 1759-1766.
317. Kupriyanov I.N., Khokhryakov A.F., Borzdov Yu.M., Palyanov Yu.N. HPHT growth and characterization of diamond from a copper-carbon system // *Diamond and Related Materials*. – 2016. – V. 69. – P. 198-206.
318. Kushiro, I. Composition of magmas formed by partial zone melting of the earth's upper mantle // *Journal of Geophysical Research*. – 1968. – V. 7. – P. 619-634.
319. Lawson S.C., Fisher D., Hunt D.C., Newton M.R. *I. Physics Condensed Matter*. – 1998. – V. 10. – P. 6171.
320. Lawson S.C., Kanda H. – *Diamond and Related Materials*. – 1993. – V. 2. – P. 130.
321. Leech, M.L., Ernst, W.G. Graphite pseudomorphs after diamond? A carbon isotope and spectroscopic study of graphite cuboids from the Maksyutov Complex, south Ural Mountains, Russia // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1998. – V. 62. – P. 2143–2154.
322. Lenaz D., Princivalle F., Logvinova A.M., Sobolev N.V. Structural parameters of chromite included in diamond and kimberlites from Siberia: a new tool for

- discriminating ultramafic source // *American Mineralogist*. – 2009. – V. 94. – P. 1067-1070.
323. Lenaz D., Princivalle F., Skogby H., Logvinova A.M., Sobolev N.V. A micro-mössbauer study of chromites included in diamond and other mantle-related rocks // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 2013. – V. 40. – P. 671-679.
324. Le Roex A.P., Bell D.R., Davis P. Petrogenesis of Group I kimberlites from Kimberley, South Africa: evidence from bulk-rock geochemistry // *Journal of Petrology*. – 2003. – V. 44. – P. 2261-2286.
325. Lieberman R.C. Multi-anvil, high pressure apparatus: a half century of development and progress // *High pressure research*. – 2011. – V. 31. – P. 493-532.
326. Liebske C., Schmickler B., Terasaki H. et al. Viscosity of peridotite liquid up to 13 GPa: Implications for magma ocean viscosities // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2005. – V. 240. – P. 589-604.
327. 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 // *Chemical Geology*. – 2009. – V. 262. – P. 29-41.
328. Litasov K.D., Sharygin I.S., Shatskiy A.F., Ohtani E., Pokhilenko N.P. Experimental constrains on the role of chloride in the origin and evolution of kimberlitic magma // *Doklady Earth Sciences*. – 2010. – V. 435. – P. 1641-1646.
329. Litasov K.D., Shatskiy A.F., Ohtani E. Earth's mantle melting in the presence of C-O-H-bearing fluid. In: "Physics and Chemistry of the Deep Earth", editor S. Karato. – Wiley: New York, 2013a. – P. 38-65.
330. Litasov K.D., Shatskiy A.F., Ohtani E., Yaxley G.M. Solidus of alkaline carbonatite in the deep mantle // *Geology*. – 2013b. – V. 41. – P. 79-82.
331. Litasov K.D., Shatskiy A.F., Ohtani E. Melting and subsolidus phase relations in peridotite and eclogite systems with reduced C-O-H fluid at 3-16 GPa // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2014. – V. 391. – P. 87-99.
332. Liu Y., Taylor L.A., Sarbadhikari A.B., Valley J.W., Ushikubo T., Spicuzza M.J., Kita N., Ketcham R.A., Carlson W., Shatsky V., Sobolev N.V. Metasomatic origin

- of diamonds in the world's largest diamondiferous eclogite // *Lithos.* – 2009. – V. 112. – P. 1014-1024.
333. Lloyd E.C., Hutton U.O., Johnson D.P. Compact multi-anvil wedge-type high pressure apparatus // *Journal of Research of the National Bureau of Standards. C: Eng. Instrum.* – 1959. – V. 63C. – P. 59-64.
334. Logvinova A.M., Sobolev N.V., Taylor L.A., Floss C. Geochemistry of multiple diamond inclusions of harzburgitic garnets as examined in situ // *International Geology Review.* – 2005. – V. 47. – P. 1223-1233.
335. Logvinova A.M., Sobolev N.V., Seryotkin Y.V., Yefimova E.S., Wirth R., Floss C., Taylor L.A. Eskolaite associated with diamond from the Udachnaya kimberlite pipe, Yakutia, Russia // *American Mineralogist.* – 2008. – V. 93. – P. 685-690.
336. Malinovsky I.Y., Shurin Ya.I., Ran E.N., Godovikov A.A., Kalinin A.A., Doroshev A.M. A New Type of “Split Sphere” Apparatus // *DELP International Symposium-Second Japan-USSR Symposium, Misasa, Japan, 1989.*
337. Malkovets V.G., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Wood B.J. Diamond, subcalcic garnet, and mantle metasomatism: Kimberlite sampling patterns define the link // *Geology.* – 2007. – V. 35. – P. 339-342.
338. McDonough W. Compositional model for the Earth's core // *Treatise on geochemistry.* – 2003. – V. 2. – P. 568.
339. Melton C.E., Giardini A.A. The composition and significance of gas released from natural diamonds from Africa and Brazil // *American Mineralogist.* – 1974. – V. 59. – P. 775-782.
340. Melton C.E., Giardini A.A. Experimental results and a theoretical interpretation of gaseous inclusions found in Arkansas natural diamonds // *American Mineralogist.* – 1975. – V. 60. – P. 413-417.
341. Melton C.E., Giardini A.A. The nature and significance of occluded fluids in three Indian diamonds // *American Mineralogist.* – 1981. – V.66. – P. 746-750.
342. Meyer H.O.A. *Inclusions in diamond.* – Chinchister: John Wiley and Sons, 1987. – P. 501-533.

343. Meyer H.O.A. Chrome pyrope: an inclusion in natural diamonds // *Science*. – 1968. – V. 160. – P. 1446-1447.
344. Meyer H.O.A. and Boyd F.R. Composition and origin of crystalline inclusions in natural diamonds // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1972. – V. 36. – P. 1255-1273.
345. Mitchell R.H. *Kimberlites: Mineralogy, Geochemistry and Petrology*. – N.Y.: Plenum Press, 1986. – 442 p.
346. Mitchell R.H. Kimberlites and lamproites: primary sources of diamond // *Geoscience Canada*. – 1991. – V. 18. – P. 1-16.
347. Mitchell R.H. Kimberlites, orangeites, lamproites, melilitites, and minettes: A petrographic atlas. – Thunder Bay, Ontario: Almaz Press, 1997. – 243 p.
348. Mitchell R.H. Experimental studies at 5-12 GPa of the Ondermatjie hypabyssal kimberlite // *Lithos*. – 2004. – V. 76. – P. 551-564.
349. Mitchell R.H. Petrology of hypabyssal kimberlites: Relevance to primary magma compositions // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. – 2008. – V. 174. – P. 1-8.
350. Moss S., Russell J.K., Brett R.C., Andrews G.D.M. Spatial and temporal evolution of kimberlite magma at A154N, Diavik, Northwest Territories, Canada // *Lithos*. – 2009. – V. 112. – P. 541-552.
351. Nadolnny V., Komarovskikh A., Palyanov Yu., Kupriyanov I., Borzdov Yu., Rakhmanova M., Yuryeva O., Veber S. EPR study of Si- and Ge-related defects in HPHT diamonds synthesized from Mg-based solvent-catalysts // *Journal of Structural Chemistry*. – 2016. – V. 57. – P. 1041-1043.
352. Nadolnny V.A., Yuryeva O.P., Chepurov A.A., Shatsky V.S. Titanium Ions in the Diamond Structure: Model and Experimental Evidence // *Applied Magnetic Resonance*. – 2009. – V. 36. – P. 109-113.
353. Navon O. Diamond formation in the earth's mantle // *Proceedings of the International Kimberlite Conference 7, 1999*. – P. 584–604.
354. Navon O., Hutcheon D., Rossman G.R., Wasserburg G.J. Mantle-derived fluids in diamond micro-inclusions // *Nature*. – 1988. – V. 355. – P. 784-789.

355. Nazare M.H., Mason P.W., Watkins G.D., Kanda H. *Physical Reviews*. – 1995. – B51. – P. 16741.
356. Nimis P., Dencker I., Zanetti A., Sobolev N.V. Major and trace element composition of chromian diopsides from the Zagadochnaya kimberlite (Yakutia, Russia): metasomatic processes, thermobarometry and diamond potential // *Lithos*. – 2009. – V. 112. – P. 397-412.
357. Nimis P., Grutter H. Internally consistent geothermometers for garnet peridotites and pyroxenites // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 2010. – V. 159. – P. 411-427.
358. Nixon P.H., Hornung G. A new chromium garnet end member, knorringite, from kimberlite // *American Mineralogist*. – 1968. – V. 53. – P. 833-840.
359. Nixon P.H. *Mantle Xenoliths*. – John Wiley and sons: Chichester, 1987. – 844 p.
360. Ohfuji H., Irifune T., Litasov K.D., Yamashita T., Isobe F., Afanasiev V.P., Pokhilenko N.P. Natural occurrence of pure nano-polycrystalline diamond from impact crater // *Scientific Reports*. – 2015. – V. 5. – P. 14702.
361. Ohtani A., Onodera A., Kawai N. Pressure apparatus of split-octahedron type for X-ray-diffraction studies // *Review of Scientific Instruments*. – 1959. – V. 50. – P. 308-315.
362. Onodera A., Higashi K., Irie Y. Crystallization of amorphous carbon at high static pressure and temperature // *Journal of Materials Science*. – 1988. – V. 23. – P. 422-428.
363. Onodera A., Irie Y., Higashi K., Umemura J., Takenaka T. Graphitization of amorphous carbon at high pressure to 15 GPa // *Journal of Applied Physics*. – 1991. – V. 69. – P. 2611-2617.
364. Osugi G., Shimizu K., Inoue K., Yasunami K. A compact cubic anvil high pressure apparatus // *The Review of the Physical Chemistry of Japan*. – 1964. – V. 34. – P. 103-116.
365. Palyanov Y.N., Bataleva Y.V., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Kupriyanov I.N., Reutsky V.N., Sobolev N.V. Mantle-slab interaction and redox mechanism of

- diamond formation // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2013. – V. 110. – P. 20408-20413.
366. Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., Kupriyanov I.N., Sobolev N.V. Sulfide melts-graphite interaction of HPHT conditions: implication for diamond genesis // Earth and Planetary Science Letters. – 2006. – V. 250. – P. 269-280.
367. Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M., Kupriyanov I.N., Bataleva Yu.V, Khokhryakov A.F., Sokol A.G. Diamond Crystallization from an Antimony–Carbon System under High Pressure and Temperature // Crystal Growth and Design. – 2015a. – 15. – P. 2539-2544.
368. Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M., Kupriyanov I.N., Khokhryakov A.F., Nechaev D.V. Diamond crystallization from an Mg–C system under high pressure, high temperature conditions // CrystEngComm. – 2015b. – V. 17. – P. 4928-4936.
369. 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 // Crystal Growth and Design. – 2009. – V. 9. – P. 2922-2926.
370. Pal`yanov Yu.N., Shatsky V.S., Sobolev N.V., Sokol A.G. The role of mantle ultrapotassic fluids in diamond formation // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2007. – V. 104. – P. 9122-9127.
371. Pal`yanov Yu.N., Sokol A.G. The effect of composition of mantle fluids/melts on diamond formation processes // Lithos. – 2002. – V. 112. – P. 690-700.
372. 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.
373. Pal`yanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., Sobolev N.V. Diamond formation through carbonate-silicate interaction // American Mineralogist. – 2002. – V. 87. – P. 1009-1013.
374. Palyanov Yu.N., Sokol A.G., Khokhryakov A.F., Kruk A.N. Conditions of diamond crystallization in kimberlite melt: experimental data // Russian Geology and Geophysics. – 2015c. – V. 56. – P. 196-210.

375. Palyanov Yu.N., Kupriyanov I.N., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., Surovtsev N.V. High-Pressure Synthesis and Characterization of Ge-Doped Single Crystal Diamond // *Crystal Growth and Design*. – 2016. – V. 16. – P. 3510-3518.
376. Patterson M., Francis D., McCandless T. Kimberlites: Magmas or mixtures? // *Lithos*. – 2009. – V. 112S. – P. 191-200.
377. Pearson D.G., Canil D.C., Shirey S.B. Mantle samples included in volcanic rocks: xenoliths and diamond // In *Treatise on Geochemistry*, 2003, V. 2. – Elsevier: New York. – P. 171-277.
378. Pearson D.G., Shirey S.B. Isotopic dating of diamonds // In D.D. Lambert and J. Ruiz, Eds., *Reviews in Economic Geology: Application of Radiogenic Isotopes to Ore Deposit Research and Exploration*. Society of Economic Geologists, 1999. – P. 143-171.
379. Pearson D.G., Shirey S.B., Bulanova G.P., Carlson R.W., Milledge J. Dating and paragenetic distinction of diamonds using the Re-Os isotope system: Application to some Siberian diamonds // *Proceedings of the VII International Kimberlite Conference*. – 1999. – P. 637-643.
380. Pearson D.G., Shirey S.B., Carlson R.W., Boyd F.R., Pokhilenko N.P. and Shimizu N. Re–Os, Sm–Nd, and Rb–Sr isotope evidence for thick Archean lithospheric mantle beneath the Siberian Craton modified by multistage metasomatism // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1995a. – V. 59. – P. 959-977.
381. Pearson D., Snyder G., Shirey S., Taylor L., Carlson R., Sobolev N. Archaean Re-Os age for Siberian eclogites and constraints on Archaean tectonics // *Nature*. – 1995b. – V. 374. – P. 711-713.
382. Pearson D.G., Wittig N. Formation of Archaean continental lithosphere and its diamonds: the root of the problem // *Journal of the Geological Society*. – 2008. – V. 165. – P. 895-914.
383. Pidgeon R.T., Smith C.B., Fanning C.M. Kimberlite and lamproite emplacement ages in Western Australia // *Proceedings of the IV International Kimberlite Conference*, 1989. – P. 369-381.

384. Pokhilenko N.P. Polymict breccia xenoliths: Evidence for the complex character of kimberlite formation // *Lithos.* – 2009. – V. 112. – P. 934-941.
385. Pokhilenko N.P., Sobolev N.V., Lavrent'ev Yu.G. Xenoliths of diamondiferous ultramafic rocks from Yakutian kimberlites // *Proceedings of the 2th International Kimberlite Conference, 1977, unpaginated.*
386. Pokhilenko N.P., Sobolev N.V., Reutsky V.N., Hall A.E., Taylor L.A. Crystalline inclusions and C isotope ratios in diamonds from the Snap lake/King lake kimberlite dyke system: evidence of ultradeep and enriched lithospheric mantle // *Lithos.* – 2004. – V. 77. – P. 57-67.
387. Pokhilenko N.P., Pearson D.G., Boyd F.R., Sobolev N.V. Megacrystalline dunites and peridotites: hosts for Siberian diamonds // *Carnegie Institute Washington Yearbook.* – 1991. – P.11-18.
388. Price S.E., Russell J.K., Kopylova M.G. Primitive magma from the Jericho Pipe, N. W. T., Canada: Constrains on primary kimberlite melt chemistry // *Journal of Petrology.* – 2000. – V. 41. – P. 789-808.
389. Promprated P., Taylor L.A., Anand M., Floss C., Sobolev N.V., Pokhilenko N.P. Multiple-mineral inclusions in diamonds from the Snap Lake/King Lake kimberlite dike, Slave craton, Canada: a trace-element perspective // *Lithos.* – 2004. – V. 77. – P. 69-81.
390. Rege S., Jackson S., Griffin W.L., Davies R.M., Pearson N.J., O'Reilly S. Y. Quantitative trace-element analysis of diamond by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry.* – 2005. –V. 20. – P. 601-611.
391. Rege S., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Jackson S.E., Pearson N.J. Trace-element composition of diamond: Toward a unified genetic model // *16th Goldschmidt Conference, Melbourne, Australia.* – 2006.
392. Richardson S.H., Gurney J.J., Erlank A., Harris J.W. Origin of diamonds in old enriched mantle // *Nature.* – 1984. – V. 310. – P. 198-202.
393. Richardson S.H., Gurney J.J., Harris J.W. Three generations of diamonds from old continental mantle // *Nature.* – 1993. – V. 310. – P. 198-202.

394. Richardson S.H., Harris J.W. Antiquity of peridotitic diamonds from the Siberian craton // *Earth and Planetary Science Letters*. – 1997. – V. 151. – P. 271-277.
395. Richardson S.H., Shirey S.B. Continental mantle signature of Bushveld magmas and coeval diamonds // *Nature*. – 2008. – V. 453. – P. 910-913.
396. Richardson S.H., Poml P.F., Shirey S.B., Harris J.W. Age and origin of peridotitic diamonds from Venetia, Limpopo Belt, Kaapvaal–Zimbabwe craton // *Lithos*. – 2009. – V. 112. – P. 785-792.
397. Richardson S.H., Shirey S.B., Harris J.W., Carlson R.W. Archean subduction recorded by Re-Os isotopes in eclogitic sulfide inclusions in Kimberley diamonds // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2001. – V. 191. – P. 257-266.
398. Ringwood A.E. Synthesis of the pyrope–knorringite solid-solution series // *Earth and Planetary Science Letters*. – 1977. – V. 36. – P. 443-448.
399. Ringwood A.E., Kesson S.E., Hibberson W., Ware N. Origin of kimberlites and related magmas // *Earth and Planetary Science Letters*. – 1992. – V. 113. – P. 521-538.
400. Robinson D.N. The characteristics of natural diamond and their interpretation // *Minerals Science and Engineering*. – 1978. – V. 10. – P. 55-72.
401. Robinson D.N., Scott J.A., Van Niekerk A. et al. The sequence of events reflected in the diamonds of some southern African kimberlites // *Kimberlites and Related rocks*. – 1989. – V. 14. – P. 990-1000.
402. Rohrbach A., Ballhaus C., Golla–Schindler U., Ulmer P., Kamenetsky V.S., Kuzmin D.V. Metal saturation in the upper mantle // *Nature*. – 2007. – V. 449. – P. 456-458.
403. Rohrbach A., Ballhaus C., Golla–Schindler U., Ulmer P., Schoenbohm D. Experimental evidence for a reduced metal-saturated upper mantle // *Journal of Petrology*. – 2011. – V. 52. – P. 717-731.
404. Rohrbach A., Schmidt M.W. Redox freezing and melting in the earth's deep mantle resulting from carbon-iron redox coupling // *Nature*. – 2011. – V. 472. – P. 209-214.

405. Roscoe R. The viscosity of suspensions of rigid spheres // *British Journal of Applied Physics*. – 1952. – V. 3. – P. 267-269.
406. Russell J.K., Porritt L.A., Lavallee Y., Dingwell D.B. Kimberlite ascent by assimilation – fuelled buoyancy // *Nature*. – 2012. – V. 481. – P. 352-356.
407. Safonov O.G., Kamenetsky V.S., Perchuk L.L. Links between carbonate and kimberlite melts in chloride-carbonate-silicate systems: Experiments and application to natural assemblages // *Journal of Petrology*. – 2011. – V. 52. – P. 1307-1331.
408. Sakamaki T., Ohtani E., Urakawa S. et al. Measurement of hydrous peridotite magma density at high pressure using the X-ray absorption method // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2009. – V. 287. – P. 293-297.
409. Saxena S.K., Chatterjee N., Fei Y., Shen G. Thermodynamic data on oxides and silicates. – Berlin: Springer-Verlag, 1993. – 428 p.
410. Saxena S.K. Oxidation state of the mantle // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1989. – V. 53. – P. 89-95.
411. Schertl H.-P., Sobolev N.V. The Kokchetav Massif, Kazakhstan: “Type locality” of diamond-bearing UHP metamorphic rocks // *Journal of Asian Earth Sciences*. – 2013. – V. 63. – P. 5-38.
412. Sharp W.E. Pyrrhotite: a common inclusion in the South African diamonds // *Nature*. – V. 211. – P. 402-403.
413. Sharygin I.S., Litasov K.D., Shatskiy A., Golovin A.V., Ohtani E., Pokhilenko N.P. Melting phase relations of the Udachnaya-East Group I kimberlite at 3.0-6.5 GPa: experimental evidence for alkali carbonatite composition of primary kimberlite melt and implication to mantle plumes // *Gondwana Research*. – 2015. – V. 27. – P. 1391-1414.
414. Schauder M., Navon O. Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1994. – V. 52. – P. 761-771.
415. Schlüter J., Weitschat W. Bohemian Garnet – Today // *Gems & Gemology*. – 1991. – V. 27 – P. 168-173.

416. Schrauder M., Navon O., Szafranek D., Kaminsky F.V., Galimov E.M. Fluid in Yakutian and Indian diamond // *Mineralogical Magazine*. – 1994. – V. 58A. – P. 813.
417. Schulze D.J. Calcium anomalies in the mantle and a subducted metaserpentinite origin for diamonds // *Nature*. – 1986. – V. 319. – P. 483-485.
418. Shatskiy A., Litasov K.D., Borzdov Y.M., Katsura T., Yamazaki D., Ohtani E. Silicate diffusion in alkali-carbonatite and hydrous melts at 16.5 and 24 GPa: Implication for the melt transport by dissolution–precipitation in the transition zone and uppermost lower mantle // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. – 2013. – V. 225. – P. 1-11.
419. Shigley J.E., Fritsch E., Koivula J.I. et al. The gemological properties of Russian gem-quality synthetic yellow diamonds // *Gems and Gemology*. – 1993. – V. 29. – P. 228-248.
420. Shigley J.E., Fritsch E., Reinitz J., Moon H. An update on Sumitomo gem-quality synthetic diamonds // *Gems and Gemology*. – 1992. – V. 2. – P. 116-122.
421. Shigley J.E., Fritsch E., Stocton C.M., Koivula J. I., Fryer C.W., Kane R.E., Hargett D.R., Welch C.W. The gemological properties of the De Beers gem-quality synthetic yellow diamonds // *Gems and Gemology*. – 1987. – V. 23. – P. 187-206.
422. Shimizu N., Sobolev N.V. Young peridotitic diamonds from the Mir kimberlite pipe // *Nature*. – 1995. – V. 375. – P. 394-397.
423. Shimizu N., Sobolev N.V., Yefimova E.S. Chemical heterogeneities of inclusion garnets and juvenile character of peridotitic diamonds from Siberia // *Russian Journal of Geology and Geophysics*. – 1997. – V. 38. – P. 356-372.
424. Shirey S.B., Cartigny P., Frost D.J., Keshav S., Nestola F., Nimis P., Pearson D.G., Sobolev N.V., Walter M.J. Diamonds and the geology of mantle carbon // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. – 2013. – V. 75. – P. 355-421.
425. Shirey S.B., Harris J.W., Richardson S.H., Fouch M., James D.E., Cartigny P., Deines P., Viljoen F. Regional patterns in the paragenesis and age of inclusions in diamond, diamond composition, and the lithospheric seismic structure of Southern Africa // *Lithos*. – 2003. – V. 71. – P. 243-258.

426. Shirey S.B., Shigley J.E. Recent Advances in Understanding the Geology of Diamonds // *Gems & Gemology*. – 2013. – V. 49. – P. 4.
427. Shu, Q., Brey, G.P. Ancient mantle metasomatism recorded in subcalcic garnet xenocrysts: Temporal links between mantle metasomatism, diamond growth and crustal tectonomagmatism // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2015. – V. 418. – P. 27-39.
428. Shulzhenko A.A. Mechanism of diamond formation. – Naukova Dumka: Kiev, 1990. – P. 5-11.
429. Simon N.S., Carlson R.W., Pearson D.G., Davies G.R. The origin and evolution of the Kaapvaal cratonic lithospheric mantle // *Journal of Petrology*. – V. 48. – P. 589-625.
430. Simon N.S., Irvine G.J., Davies G.R., Pearson D.G., Carlson R.W. The origin of garnet and clinopyroxene in “depleted” Kaapvaal peridotites // *Lithos*. – 2003. – V. 71. – P. 289-322.
431. Sirotkina E.A., Bobrov A.V., Bindi L., Irifune T. Phase relations and formation of chromium-rich phases in the system $Mg_4Si_4O_{12}$ – $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ at 10–24 GPa and 1600 °C // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 2015. – V. 169. – P. 2.
432. Spivak A.V., Livin Yu.A. Evolution of magmatic and diamond-forming systems of the Earth’s lower mantle. – Springer, 2017.
433. Siyushev P., Metsch M.H., Ijaz A., Binder J.M., Bhaskar M.K., Sukachev D.D., Sipahigil A., Evans R.E., Nguyen C.T., Lukin M.D., Hemmer P.R., Palyanov Yu.N., Kupriyanov I.N., Borzdov Yu.M., Rogers L.J., Jelezko F.. Optical and microwave control of germanium-vacancy center spins in diamond // *Physical Review B*. – 2017. – V. 96. – 081201(R).
434. Smith E.M., Kopylova M.G., Nowell G.M., Pearson D.G., Ryder J. Archean mantle fluids preserved in fibrous diamonds from Wawa, Superior craton // *Geology*. – 2012. – V.40. – P. 1071.
435. Smith E.M., Shirey S.B., Nestola F., Bullock E.S., Wang J., Richardson S.H., Wang W. Large gem diamonds from metallic liquid in Earth’s deep mantle // *Science*. – 2016. – V. 354. – P. 1403-1405.

436. Sobolev A.V., Sobolev N.V., Smith C.B., Dubessy J. Fluid and melt compositions in lamproites and kimberlites based on the study of inclusions in olivine // GSA Special Publication N 14, Kimberlites and Related Rocks. – 1989. – V. 1. – P. 220-240.
437. Sobolev N.V. Deep-seated inclusions in kimberlites and the problem of the composition of the upper mantle // American Geophysical Union. – 1977. – V. 11. – 279 P.
438. Sobolev N.V. Preface: contribution of Vladimir S. Sobolev to the study of petrology of the lithosphere and diamond genesis // Russian Geology and Geophysics. – 2009a. – V. 50. – № 12. – P. 995-998.
439. Sobolev N.V., Agashev A.M., Pokhilenko N.P., Mal'kovets V.G. Sm-Nd isotopic system in garnet megacrysts from the Udachnaya kimberlite pipe (Yakutia) and petrogenesis of kimberlites // Doklady Earth Sciences. – 2006. – V. 407. – № 3. – P. 491-494.
440. Sobolev N.V., Kaminsky F.W., Griffin W.L., Yefimova E.S., Win T.T., Ryan C.G., Botkunov A.I. Mineral inclusions in diamonds from the Sputnik kimberlite pipe, Yakutia // Lithos. – 1997. – V. 39. – P. 135-157.
441. Sobolev N.V., Lavrent'ev Yu.G., Pospelova I.N., Sobolev E.V. Chrome-pyropes from Yakut diamonds // Doklady Akademii Nauk SSSR. – 1969. – V. 189. – P. 162-165.
442. Sobolev N.V., Lavrent'ev Y.G., Pokhilenko N.P., Usova N.P. Chrome-rich garnets of Yakutia and their parageneses // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1973. – V. 40. – № 1. – P. 39-52.
443. Sobolev N.V., Logvinova A.M. Significance of accessory chrome spinel in identifying serpentinite paragenesis // International Geology Review. – 2005. – V. 47. – № 1. – P. 58-64.
444. Sobolev N.V., Logvinova A.M., Zedgenizov D.A., Seryotkin Y.V., Yefimova E.S., Floss C., Taylor L.A. Mineral inclusions in microdiamonds and macrodiamonds from kimberlites of Yakutia: a comparative study // Lithos. – 2004. – V. 77. – № 1-4 Spec. Iss. – P. 225-242.

445. Sobolev N.V., Logvinova A.M., Zedgenizov D.A., Pokhilenko N.P., Kuzmin D.V., Sobolev A.V. Olivine inclusions in Siberian diamonds: high-precision approach to minor elements // *European Journal of Mineralogy*. – 2008. – V. 20. – № 3. – P. 305-315.
446. Sobolev N.V., Logvinova A.M., Zedgenizov D.A., Pokhilenko N.P., Malygina E.V., Kuzmin D.V., Sobolev A.V. Petrogenetic significance of minor elements in olivines from diamonds and peridotite xenoliths from kimberlites of Yakutia // *Lithos*. – 2009b. – V. 112. – P. 701-713.
447. Sobolev N.V., Logvinova A.M., Schertl H.-P., Neuser R.D., Valley J.W., Page F.Z., Kita N.T., Spicuzza M.J. Oxygen isotope variations of garnets and clinopyroxenes in a layered diamondiferous calcsilicate rock from Kokchetav massif, Kazakhstan: a window into the geochemical nature of deeply subducted UHPM rocks // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 2011. – V. 162. – № 5. – P. 1079-1092.
448. Sobolev N.V., Shatsky V.S. Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks: a new environment for diamond formation // *Nature*. – 1990. – V. 343. – P. 742-746.
449. Sobolev N.V., Tomilenko A.A., Kovyazin S.V., Kuz'min D.V., Sobolev A.V., Batanova V.G. Paragenesis and complex zoning of olivine macrocrysts from unaltered kimberlite of the Udachnaya-East pipe, Yakutia: relationship with the kimberlite formation conditions and evolution // *Russian Geology and Geophysics*. – 2015. – V. 56. – P. 260-279.
450. Sobolev V.S., Sobolev N.V. New evidence on subduction to great depths of the eclogitized crystal rocks // *Doklady Akademii Nauk*. – 1980. – V. 250. – P. 683-685.
451. Sokol A.G., Kruk A.N. Conditions of kimberlite magma generation: Experimental constrains // *Russian Geology and Geophysics*. – 2015. – V. 56. – P. 245-259.

452. Sokol A.G., Kruk A.N., Chebotarev D.A., Palyanov Yu.N. Carbonatite melt–peridotite interaction at 5.5–7.0 GPa: Implications for metasomatism in lithospheric mantle // *Lithos.* – 2016. – V. 248-251. – P. 66-79.
453. Sokol A.G., Kruk A.N., Palyanov Yu.N. The role of water in generation of group II kimberlite magmas: Constrains from multiple saturation experiments // *American Mineralogist.* – 2014. – V. 99. – P. 2292-2302.
454. Sokol A.G., Kupriyanov I.N., Palyanov Y.N. Partitioning of H₂O between olivine and carbonate-silicate melts at 6.3 GPa and 1400°C: Implications for kimberlite formation // *Earth and Planetary Science Letters.* – 2013a. – V. 383. – P. 58-67.
455. 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 H₂O in magma generation and formation of hydrous olivine // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2013b. – V. 101. – P. 133-155.
456. Soltys A., Giuliani A., Phillips D. A new approach to reconstructing the composition and evolution of kimberlite melts: A case study of the archetypal Bultfontein kimberlite (Kimberley, South Africa) // *Lithos.* – 2018. – V. 304-307. – P. 1-15.
457. Sonin V.M., Chepurov A.I., Afanas'ev V.P., Zinchuk N.N. Origin of the discoid sculptures on diamond crystals // *Doklady Earth Sciences.* – 1998. – 361. – P. 635-637.
458. Sonin V.M., Fedorov I.I., Pokhilenko L.N., Pokhilenko N.P. Diamond oxidation rate as related to oxygen fugacity // *Geology of Ore Deposits.* – 2000. – V. 42. – P. 496-502.
459. Sonin V.M., Leech M., Chepurov A.A., Zhimulev E.I., Chepurov A.I. Why are diamonds preserved in UHP metamorphic complexes? Experimental evidence for the effect of pressure on diamond graphitisation // *International Geology Review.* – 2018. – DOI: 10.1080/00206814.2018.1435310.
460. Sonin V.M., Zhimulev E.I., Afanas'ev V.P. Surface graphitisation effect on diamond crystal morphology // *Otechestvennaya Geologia.* – 1997. – V. 10. – P. 33-37.

461. Sonin V.M., Zhimulev E.I., Chepurov A.A. Morphology of diamonds with the surface graphitized at the high P-T conditions // Proceedings of the Russian Mineralogical Society. – 2006. – V. 1. – P. 112-117.
462. Sonin V.M., Zhimulev E.I., Fedorov I.I., Osorgin N.Yu. Etching of diamond crystals in silicate melt in the presence of aqueous fluid under high P-T parameters // Geokhimiya. – 1997. – V. 4. –P. 451-455.
463. Sonin V.M., Zhimulev E.I., Fedorov I.I., Tomilenko A.A., Chepurov A.I. Etching of diamond crystals in a dry silicate melt at high P-T parameters // Geochemistry International. – 2001. – V. 39. – 268-274.
464. Sonin V.M., Zhimulev E.I., Tomilenko A.A, Chepurov S.A., Chepurov A.I. Chromatographic study of diamond etching in kimberlitic melts in the context of diamond natural stability // Geology of Ore Deposits. – 2004. – V. 46. – P. 182-190.
465. Sparks R.S.J., Baker L., Brown R.J., Field M., Schumacher J., Stripp G., Walters A. Dynamical constrains on kimberlite volcanism // Journal of Volcanology and Geothermal Research. – 2006. – V. 155. – P. 18-48.
466. Sparks R.S.J., Brooker R.A., Field M., Kavanagh J., Schumacher J., Walter M.J., White J. The nature of erupting kimberlite melts // Lithos. – 2009. – V. 112. – P. 429-438.
467. Sparks R.S.J., Brooker R.A., Field M., Kavanagh J. Volatiles in kimberlite magmas: experimental constrains // EOS Trans., AGU, 90. – 2009.
468. Spetsius Z.V., Taylor L.A. Diamond of Yakutia: photographic evidence for their origin. – Tranquility Base Press. – 2008.
469. Stachel T., Aulbach S., Brey G.P., Harris J.W., Leost I., Tappert R., Viljoen K. S. The trace element composition of silicate inclusions in diamonds: a review // Lithos. – 2004a. – V. 77. – P. 1-19.
470. Stachel T, Harris J.W. Diamond precipitation and mantle metasomatism - evidence from the trace element chemistry of silicate inclusions in diamonds from Akwatia, Ghana // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1997. – V. 129. – P. 143-154.

471. Stachel T., Harris J.W. The origin of cratonic diamonds — constraints from mineral inclusions // *Ore Geology Reviews*. – 2008. – V. 34. – P. 5-32.
472. Stachel T., Harris J.W. Formation of diamond in the Earth's mantle // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2009. – V. 21. – P. 1-10.
473. Stachel T., Harris J.W., Brey G.P. Rare and unusual mineral inclusions in diamond from Mwadui, Tanzania // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 1998a. – V. 132. – P. 34 - 47.
474. Stachel T., Viljoen K.S., Brey G.P., Harris J.W. Metasomatic processes in lherzolitic and harzburgitic domains of diamondiferous lithospheric mantle: REE in garnets from xenoliths and inclusions in diamonds // *Earth and Planetary Science Letters*. – 1998b. – V. 159. – P. 1-12.
475. Sunagava I., Tsukamoto K., Yasuda T. Surface micrographic and X-ray topographic study of octahedral crystals of natural diamond from Siberia // *Materials Science of the Earth's Interior*. – Tokyo: TERRABUB, 1984. – P. 331-349.
476. Suzuki A.M., Yasuda A., Ozawa K. Cr and Al diffusion in chromite spinel: experimental determination and its implication for diffusion creep // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 2008. – V. 35. – P. 433-445.
477. Takahashi E. Melting of dry peridotite KLB-1 up to 14 GPa: implications on the origin peridotitic upper mantle // *Journal of Geophysical Research*. – 1986. – V. 91. – P. 9367-9382.
478. Tappe S., Foley S.F., Jenner J.A., Kjarsgaard B.A. Integrating ultramafic lamprophyre into the IUGS classification of igneous rocks: Rationale and implications // *Journal of Petrology*. – 2005. – V. 46. – P. 1893-1900.
479. Tappert R., Tappert M.C. *Diamonds in Nature: A Guide to Rough Diamonds*. – Springer Verlag, Heidelberg: Germany, 2011. – 365 p.
480. Taylor L.A., Howarth G.H., Logvinova A.M., Sobolev N.V., Liu Y., Chen Y., Peslier A.H., Rossman G.R., Guan Y. Low water contents in diamond mineral inclusions: proto-genetic origin in a dry cratonic lithosphere // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2016. – V. 433. – P. 125-132.

481. Terasaki H., Frost D.J., Rubie D.C., Langenhorst F. Interconnectivity of Fe-O-S liquid in polycrystalline silicate perovskite at lower mantle conditions // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. – 2007. – V. 161. – P. 170-176.
482. Terasaki H., Frost D.J., Rubie D.C., Langenhorst F. Percolative core formation in planetesimals // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2008. – V. 273. – P. 132-137.
483. Tirone M., Ganguly J., Dohmen R., Langenhorst F., Hervig R., Becker H. W. Rare earth diffusion kinetics in garnet: experimental studies and applications // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2005. – V. 69. – P. 2385-2398.
484. Tomlinson E.L., Jones A.P., Harris J.W. Co-existing fluid and silicate inclusions in mantle diamond // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2006. – V. 250. – P. 581-595.
485. Tomlinson E.L., Mueller W. A snapshot of mantle metasomatism: Trace element analysis of coexisting fluid (LA-ICP-MS) and silicate (SIMS) inclusions in fibrous diamonds // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2009. – V. 279. – P. 362-372.
486. Tolansky S. Synthetic diamonds: growth and etch phenomena // *Proceedings of the Royal Society*. – 1962. – V. 270. – P. 443-451.
487. Tomilenko A.A., Chepurov A.I., Pal'yanov Yu.N., Shebanin A.P., Sobolev N.V. Hydrocarbon inclusions in synthetic diamonds // *European Journal of Mineralogy*. – 1998. – V. 10. – P. 1135-1141.
488. Tonkov E.Yu., Ponyatovsky E.G. Phase transformations of elements under high pressure. – CRC Press, 2004. – 392 p.
489. Tronnes R.G., Canil D., Wei K. Element partitioning between silicate minerals and coexisting melts at pressures of 1-27 GPa, and implications for mantle evolution // *Earth and Planetary Science Letters*. – 1992. – V. 111. – P. 241-255.
490. Tsuno K., Dasgupta R. Fe-Ni-Cu-C-S phase relations at high pressures and temperatures – The role of sulfur in carbon storage and diamond stability at mid- to deep- upper mantle // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2015. – V. 412. – P. 132-142.

491. Turkin A.I. Lead selenide as a continuous internal indicator of pressure in solid-media cells of high-pressure apparatus in the range of 4 - 6.8 GPa // *High Temperatures High Pressures*. – 2003/2004. – V. 35/36. – P. 371-376.
492. Ulmer P., Sweeney R.J. Generation and differentiation of group II kimberlites: Constrains from a high-pressure experimental study to 10 GPa // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2002. – V. 66. – P. 2139-2153.
493. Ulmer P., Trommsdorff V. Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism // *Science*. – 1995. – V. 268. – P. 858-861.
494. Van Enckevort W.J.P. Phase shifting interferometry of growth patterns on the octahedral faces of natural diamond // *Journal of Crystal Growth*. – 1992. – V. 119. – P. 177-194.
495. Van Hunen J., Van den Berg A.P. Plate tectonics on the early Earth: limitations imposed by strength and buoyancy of subducted lithosphere // *Lithos*. – 2008. – V. 103. – P. 217-235.
496. Van Hunen J., Moyen J.F. Archean subduction: fact or fiction? // *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. – 2012. – V. 40. – P. 195-219.
497. Von Platen B. A multiple piston, high pressure, high temperature apparatus // In: *Modern Very High Pressure Techniques*. – Butterworths: Washington, 1962. – P. 118-136.
498. Vereshchagin L.F. Investigation (In USSR) in the area of physics of high pressure // In: *Progress in Very High Pressure Research*. – John Wiley: New York, 1961. – P. 290-303.
499. Viljoen K.S., Dobbe R., Smit B., Thomassot E., Cartigny P. Petrology and geochemistry of a diamondiferous lherzolite from the Premier diamond mine, South Africa // *Lithos*. – 2004. – V. 77. – P. 539-552.
500. Wakatsuki M., Ichinose K. A wedge-type cubic anvil high-pressure apparatus and its application to materials synthesis research // In: *High-Pressure Research in Geophysics*. – Center for Academic Publications, D. Reydel: Tokyo/Dordrecht, 1982. – P. 13-26.

501. Wade J., Wood B.J. Core formation and oxidation state of the Earth // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2005. – V. 236. – P. 78-95.
502. Walker J. Optical absorption and luminescence in diamond // *Reports on Progress in Physics*. – 1979. – V. 42. – P. 1605.
503. Wang W., Gasparik T. Metasomatic clinopyroxene inclusions in diamonds from the Liaoning province China // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2001. – V. 65. – P. 611-620.
504. Weiss Y., Griffin W.L., Bell D.R., Navon O. High-Mg carbonatitic melts in diamonds, kimberlites and the subcontinental lithosphere // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2011. – V. 309. – P. 337-347.
505. Weiss Y., McNeill J., Pearson D.G., Nowell G.M., Ottley C.J. Highly saline fluids from a subducting slab as the source for fluid-rich diamonds // *Nature*. – 2015. – V. 524. – P. 339-342.
506. 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.
507. Weiss Y., Kiflawi I., Davis N., Navon O. High-density fluids and growth of monocrystalline diamonds // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2014. – V. 141. – P. 145-159.
508. Wentorf R.H. Solutions of carbon at high pressure // *Ber. Der Bunsengesells.* – 1966. – V.70. – P. 975-982.
509. Westerlund K., Shirey S., Richardson S., Carlson R., Gurney J., Harris J. A subduction wedge origin for Paleoproterozoic peridotitic diamonds and harzburgites from the Panda kimberlite, Slave craton: evidence from Re–Os isotope systematics // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 2006. – V. 152. – P. 275-294.
510. Wilson M.R., Kjarsgaard B.A., Taylor B.E. Stable isotopic composition of magmatic and deuteric carbonate phases in hypabyssal kimberlite, Lac de Gras field, Northwest Territories, Canada // *Chemical Geology*. – 2007. – V. 242. – P.435-454.

511. Win N.N., Davies R.M., Griffin W.L., Wathanakul P., French D.H. Distribution and characteristics of diamonds from Myanmar // *Journal of Asian Earth Sciences*. – 2001. – V. 19. – P. 563-577.
512. Woods G.S., Purser G.C., Mtimkulu A.S.S., Collins A.T. // *Physics and Chemistry of Solids*. – 1990. – V. 51. – P. 1191.
513. Wyatt B.A., Sumpton J.D.H., Stiefenhofer J., Shee S.R., Smith T.W. Kimberlites in the Forrest river area, Kimberly region, Western Australia // *Proceedings of VII International Kimberlite Conference*. – 1999. – P. 912-922.
514. Wylie P.J. The origin of kimberlite // *Journal of Geophysical Research*. – 1980. – V. 85. – P. 6902-6910.
515. Yagi T. “Kawai-type” apparatus // *Review of High Pressure Science and Technology*. – 2001. – V. 11. – P. 171.
516. Yang T.S., Shy S.S. Two-way interaction between solid particles and homogeneous air turbulence: particle setting rate and turbulence modification measurements // *Journal of fluid mechanics*. – 2005. – V. 526. – P. 171-216.
517. Yui T.-F., Chu H.-T., Hwang S.-L., Shen P., Wu T.-W., Liou J.G., Sobolev N.V. Geochemistry of garnetiferous ti-clinohumite rock and talc-kyanite-phengite-almandine schist from the Kokchetav UHP terrane, Kazakhstan: an insight to possible origins of some chemically unusual UHP rocks // *Lithos*. – 2010. – V. 118. – P. 131-144.
518. Zaitsev A.M. *Optical Properties of Diamond: A Data Handbook*. – Springer, 2001.
519. 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.
521. Zedgenizov D.A., Rege S., Griffin W.L., Kagi H., Shatsky V.S. Compositional variations of microinclusions in fluid-bearing diamonds from Udachnaya kimberlite pipe as revealed by LA-ICP-MS // *Chemical Geology*. – 2007. – V. 240. – P. 151-162.

522. Zhimulev E.I., Chepurov A.I., Sonin V.M., Litasov K.D., Chepurov A.A. Experimental modeling of percolation of molten iron through polycrystalline olivine matrix at 2.0-5.5 GPa and 1600°C // *High Pressure Research*. – 2018. – DOI: 10.1080/08957959.2018.1458847.
523. Ziberna L., Nimis P., Marzoli A., Zanetti A., Sobolev N.V. Metasomatic processes in the central Siberian cratonic mantle: evidence from garnet xenocrysts from the Zagadochnaya kimberlite // *Journal of Petrology*. – 2013. – V. 54. – P. 2379-2409.
524. Zou Y., Irifune T. Phase relations in $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ and formation of majoritic knorringite garnet at high pressure and high temperature // *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*. – 2012. – V. 107. – P. 197-205.