ГЕОЛОГИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ, 2025, том 67, № 1, с. 70–84

УДК 550.4.02:549.21

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В ПРИРОДНЫХ АЛМАЗАХ И ИХ ЭВОЛЮЦИЯ В ПОСТКРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЙ ПЕРИОД

© 2025 В. М. Сонин[a], *, А. И. Чепуров[a], **, Е. И. Жимулев[a], А. А. Чепуров[a], А. М. Логвинова[a], Н. П. Похиленко[a]

[a]*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения РАН, просп. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия*

**E-mail: sonin@igm.nsc.ru*

***E-mail: chepurov@igm.nsc.ru*

Поступила в редакцию 03.05.2024 г.
После доработки 28.05.2024 г.
Принята к публикации 19.08.2024 г.

На основе экспериментальных результатов по росту алмазов и диаграммы состояния системы железо–углерод при высоких давлениях и температурах проведен анализ условий фазообразования в металлических включениях в природных алмазах из кимберлитов. Металлические включения присутствуют как в литосферных, так и в сублитосферных алмазах, связанных как с перидотитовой, так и с эклогитовой ассоциацией мантийных минералов. Утверждается, что равновесными фазами на посткристаллизационном этапе генезиса природных алмазов являются карбиды и оксиды железа; присутствие самородных металлов во включениях свидетельствует о том, что равновесие не было достигнуто. Присутствие самородного железа во включениях свидетельствует также о высокой скорости снижения давления и температуры на посткристаллизационном этапе генезиса природных алмазов. Изменение *PT*-параметров при выносе алмазов на земную поверхность, вероятно, происходило подобно взрыву, а именно: резкое падение давления при сохранении какое-то время высокой температуры.

Ключевые слова: алмаз, металлические включения, карбид железа, оксид железа, высокие давления и температура

DOI: 10.31857/S0016777025010048, **EDN:** vcxpzy

ВВЕДЕНИЕ

В научной литературе большое внимание уделяется изучению включений в природных алмазах, так как считается, что получаемая информация помогает реконструировать среду их кристаллизации (например, см. обзоры Shirey et al., 2013; Stachel et al., 2022). Особенно это касается алмазов из кимберлитов, поскольку они, в основном, имеют практическое значение. Установлено, что включения в алмазах представлены широким спектром силикатных, оксидных, сульфидных, карбонатных минералов, а также флюидной фазой. Тем не менее в природных алмазах присутствует специфический тип включений, изучению которых, по нашему мнению, не уделяется должного внимания. Это так называемые “металлические” включения. Часто вместе с включениями самородных металлов ассоциируют карбиды и оксиды элементов подгруппы железа.

В статьях (Titkov et al., 2003; Smith et al., 2017) прямо указывается, что металлические включения в природных алмазах нередко интерпретировались как включения графита или сульфидов. Например, в алмазах из россыпей северо-востока Якутской алмазоносной провинции присутствует большое количество включений графита и флюидной фазы (Афанасьев и др., 2000). Однако при детальном исследовании только в последнее время в них обнаружены металлические включения (Shatsky et al., 2020). Включения самородных металлов в природных алмазах известны довольно давно (Буланова и др., 1979;

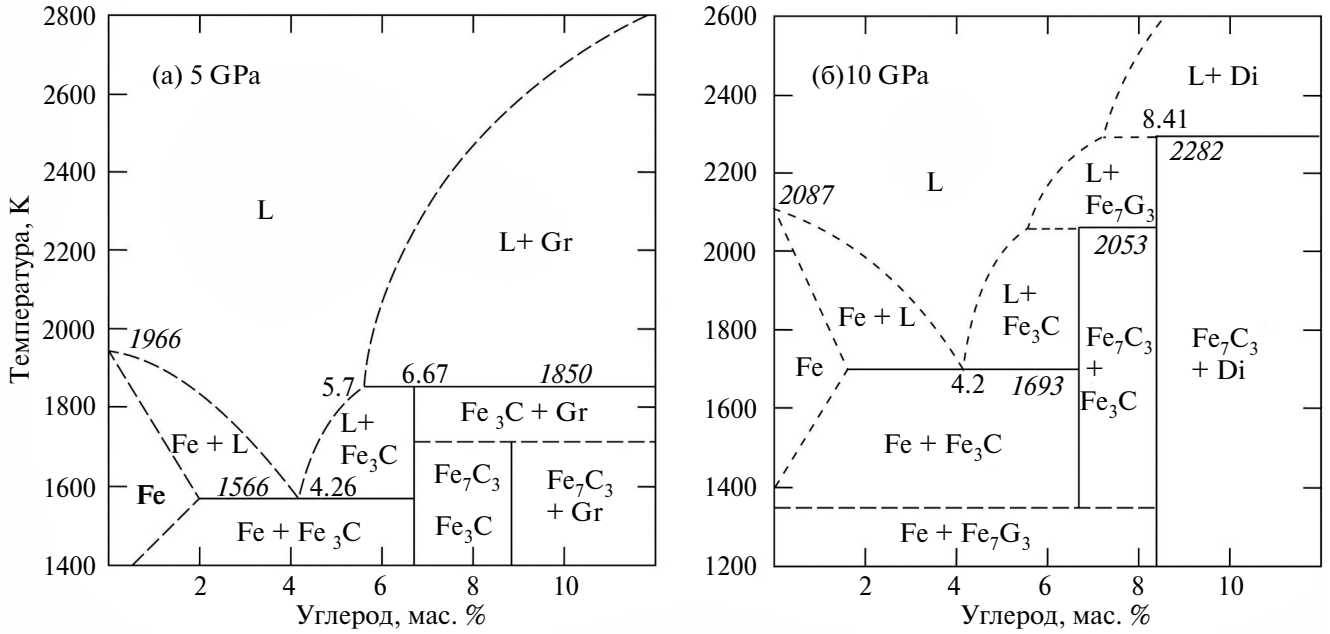
Соболев и др., 1981). Это относится и к когениту, магнетиту, вюститу (Гневушев, Николаева, 1961; Буланова и др., 1979; Sharp, 1966). Включения металлов, оксиды и карбиды железа диагностированы также в сублитосферных алмазах (Kaminsky, 2012). Некоторый интерес к металлическим включениям стал проявляться после их обнаружения в малоазотных алмазах ювелирного качества типа CLIPPIR (Cullinan-like, inclusion-poor, relatively pure, irregularly shaped, and resorbed). Поэтому стала актуальной гипотеза кристаллизации алмазов в расплаве состава Fe-Ni-S-C в присутствии восстановленного флюида (Smith et al., 2016; 2017; 2018; Nestola, 2017; Daver et al., 2022).

Специфика подобных включений заключается в том, что они представлены так называемыми переходными металлами, главным образом металлами группы Fe. Они являются элементами с переменной валентностью, поэтому их валентное состояние и, соответственно, тип соединения зависят от окислительно-восстановительных условий. Второй важной особенностью металлов группы Fe является высокая растворимость углерода, особенно в расплавленном состоянии. Фазы, не растворяющие углерод и, соответственно, не взаимодействующие с алмазной матрицей, могут сохраняться в кристаллах алмаза в виде включений в неизменном виде неограниченно долгое время. Однако это не относится к металлическим включениям. Поэтому актуальным представляется вопрос: почему сохранились металлические включения в природных алмазах, особенно учитывая высокую температуру и давление при их образовании в мантии Земли? В настоящее время накоплен значительный фактический материал как по результатам экспериментальных исследований, так и по природным алмазам из кимберлитов. Для решения этого вопроса в настоящей работе были проанализированы многочисленные опубликованные данные о металлических включениях в природных и синтетических алмазах, их ассоциациях и трансформации под влиянием экспериментальной обработки. В данной статье также приведены результаты изучения ассоциации металлических включений в алмазах с использованием метода аналитической просвечивающей электронной микроскопии.

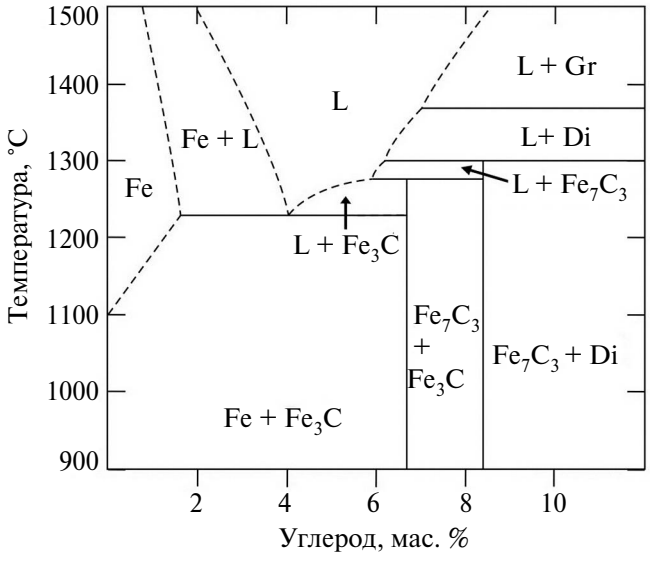
РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРЕ И ДАВЛЕНИИ

Поскольку Fe является преобладающим элементом в составе металлических включений в природных алмазах, целесообразно рассмотреть диаграмму состояния системы Fe–C при высоких температурах и давлениях. Системы на основе Fe широко используются для искусственного выращивания алмазов (D'Haenens-Johanson et al., 2022). Диаграмма состояния системы Fe–C опубликована в активно цитируемой статье (Lord et al., 2009). Данная система характеризуется наличием карбидных фаз: Fe_3C и Fe_7C_3 (фиг. 1). По данным (Lord et al., 2009), фаза Fe_7C_3 зафиксирована при давлении 10 ГПа, при более низком давлении присутствует только фаза Fe_3C. Однако в последнее время карбид Fe_7C_3 получен и при более низком давлении (Жимулев и др., 2012; 2016; Walker et al., 2013; Gromilov et al., 2019; Martirosyan et al., 2019). Более вероятная диаграмма системы Fe–C приведена на фиг. 2. Следует указать, что относительно значения температуры эвтектики $Fe–Fe_3C$ при высоком давлении также нет устоявшегося мнения. Так, по данным (Wood, 1993), при 5 ГПа температура эвтектики незначительно превышает 1300 °C. По (Fei et al., 2007), она находится в диапазоне 1240–1250 °C, а по данным (Chabot et al., 2008) – в интервале 1200–1250 °C. Точно так же имеются разногласия и о содержании углерода в эвтектике: от 3.2 до 4.7 мас. %. Вариант диаграммы, изображенный на фиг. 2, приведен, главным образом, на основании данных из работ (Кочержинский и др., 1992; Жимулев и др., 2016). Ni и Co при добавлении в ростовую систему входят в карбидные фазы в виде изоморфной примеси (Жимулев и др., 2012).

Ранее для объяснения синтеза алмаза в металл-углеродных системах привлекалась так называемая "карбидная гипотеза", то есть считалось, что алмаз кристаллизуется при разложении карбидной фазы. Однако попытки синтезировать алмаз непосредственно из карбидов Fe_3C и Ni_3C оказались безуспешными (Верещагин др., 1970; Strong, Hanneman, 1967; Wentorf, 1974). Этот факт объясняется довольно просто. Теоретически при достижении температуры выше температуры плавления карбида возможно получение алмаза, но при охлаждении система снова придет в состояние, соответствующее составу карбида. Алмаз может сохраниться только при очень быстром охлаждении системы, что недостижимо



Фиг. 1. Фазовая диаграмма системы Fe–C при 5 (а) и 10 ГПа (б) (Lord et al., 2009).



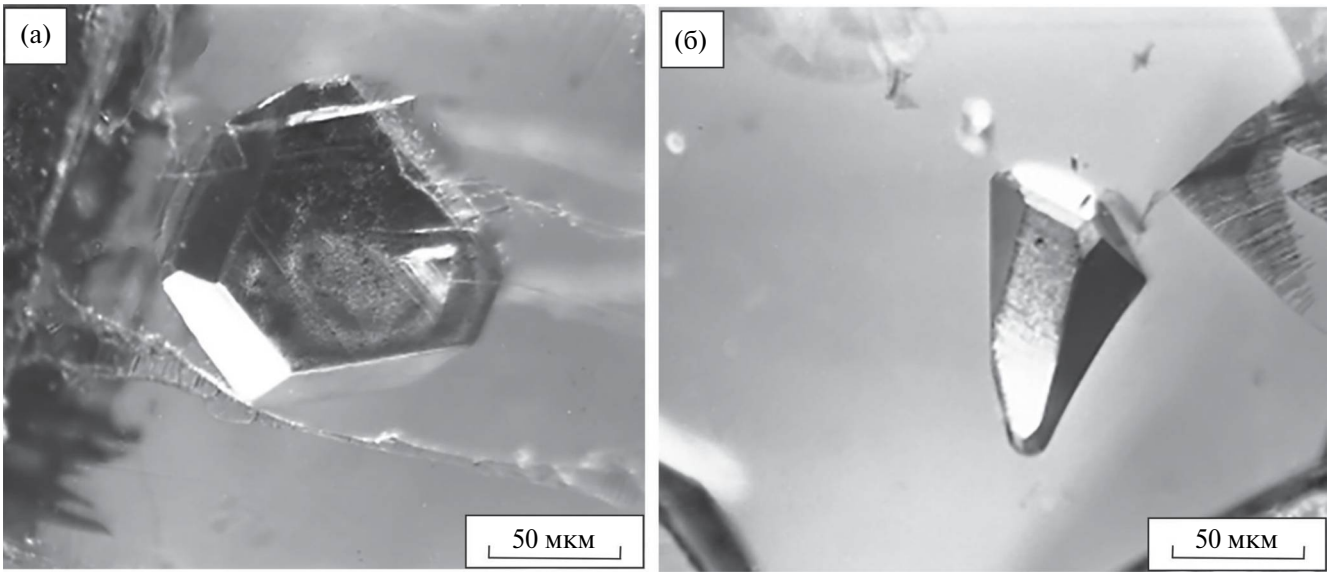
Фиг. 2. Фазовая диаграмма системы Fe–C при 5.5 ГПа по данным (Кочержинский и др., 1992; Жимулев и др., 2016).

даже в эксперименте. Для устойчивого синтеза и роста алмаза необходимо пересыщение системы по углероду, то есть содержание углерода должно превышать его количество в карбидной фазе.

Ситуация осложняется еще и тем обстоятельством, что в системе Fe–C при инконгруэнтном плавлении карбида Fe_3C кристаллизуется карбид Fe_7C_3. Поэтому, судя по диаграмме состояния системы Fe–C, для кристаллизации алмаза необходимо преодолеть температуры плавления промежуточных карбидных фаз, то есть минимальная температура синтеза алмаза определяется не температурой плавления эвтектики в данной системе, а температурой плавления карбида Fe_7C_3 как более высокотемпературной фазы по сравнению с фазой Fe_3C.

При росте кристаллы алмаза захватывают вещество среды, из которой они растут. В рассматриваемом случае это расплав металла с растворенным в нем углеродом. В синтетических алмазах, в том числе и в малоазотных кристаллах типа II по физической классификации, включения ростовой среды по большей части имеют ограненный вид с блестящей поверхностью (Chepurov et al., 2007; D'Haenens-Johanson et al., 2015; Sonin et al., 2022). В качестве примера нами представлены микрофотографии таких включений (фиг. 3). Блестящая поверхность металлических включений растворителя/катализатора является следствием того, что в экспериментальных работах охлаждение ростовой системы проводится закалкой, то есть очень быстрым снижением температуры при высоком давлении.

Однако, напомним, что Fe характеризуется очень высокой растворимостью углерода, вследствие этого имеется высокая вероятность изменения металлических включений в алмазах



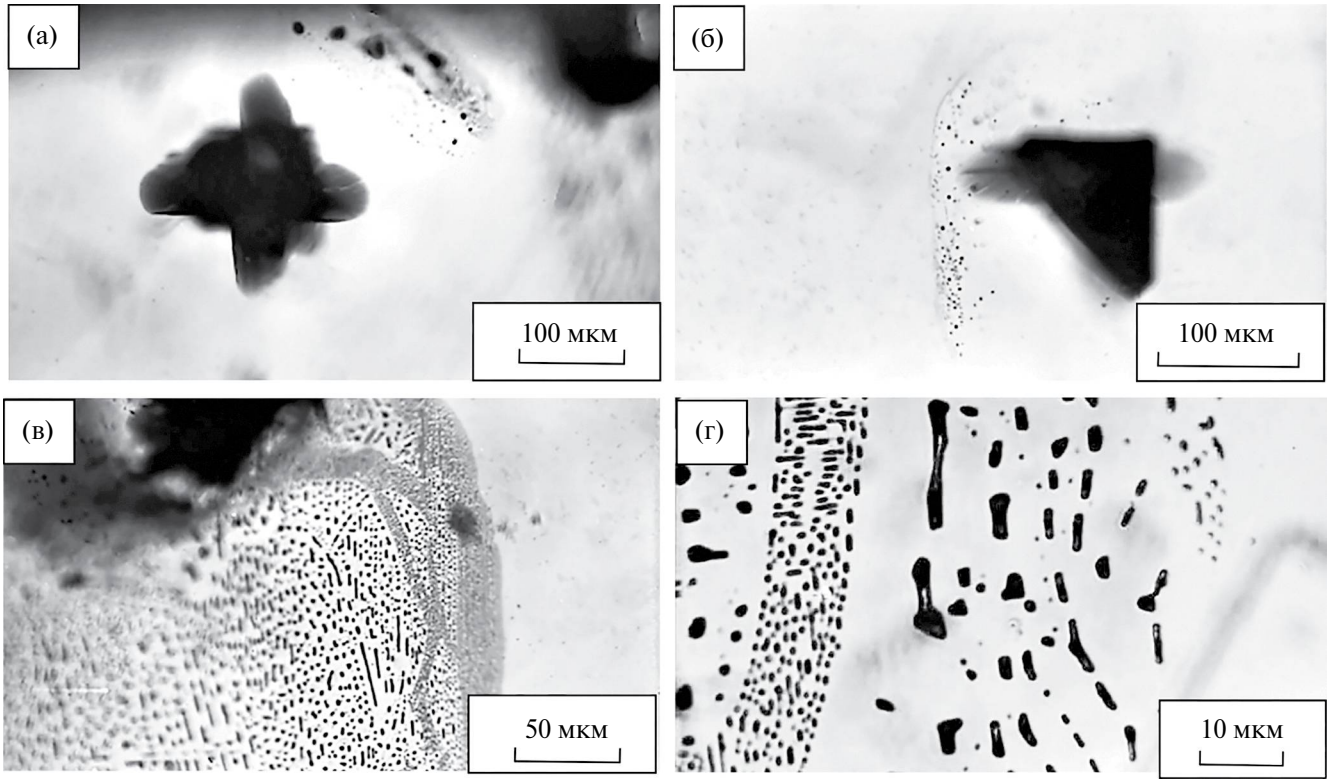
Фиг. 3. Включение металла-растворителя в кристаллах синтетического алмаза типа IIa (а) и IIb (б). Оптическое изображение (МБИ-15) при боковом освещении.

в посткристаллизационный период. В статье (Anthony, 1999) перечислены причины, вызывающие эти изменения при уменьшении давления и охлаждении (или при увеличении *PT*-параметров) кристаллов синтетического алмаза: (1) различия в коэффициентах термического расширения между алмазом и материалом включения; (2) фазовые изменения в материале включения; (3) образование трещин или пластическая деформация в алмазной матрице; (4) изменения концентрации углерода в материале включений; (5) графитизация на стенках включений; (6) отложение или образование новых соединений во включении. Данные процессы обычно происходят в той или иной степени совместно в зависимости от изменений температуры и давления.

Например, в исследовании (Чепуров и др., 2005) установлено явление образования трещин вокруг включений металла вследствие различия в коэффициентах термического расширения включений и алмаза. Пластинки алмазов, вырезанные из кристаллов с включениями металла, которые были выращены в системе Fe–Ni–C при 5.5 ГПа и 1400–1500 °C, были подвергнуты воздействию температуры 1800–2500 °C при давлении 7.0–7.7 ГПа. Установлено, что при увеличении температуры по сравнению с температурой кристаллизации алмазов вокруг включений металла, захваченных алмазами при росте, образуется система трещин. При раскрытии включений трещины заполняются материалом включений. На фронте распространения трещины по мере удаления от основного включения обнаруживаются двухфазные металл-флюидные микровключения размером до 1–3 мкм (фиг. 4). Обнаружено также, что отдельные изометричные металл-флюидные микровключения в процессе термообработки ограняются (фиг. 5).

Вокруг включений металла в синтетических алмазах методом КР-спектроскопии обнаружено присутствие CH_4 и H_2 (Smith, Wang, 2016). В реальности состав флюида, равновесный с металл-углеродным расплавом, в синтетических алмазах имеет очень сложный состав (Томиленко и др., 2018; Sonin et al., 2022). Диагностика осуществлена методом газовой хромато-масс-спектрометрии. Показано, что существенную роль в процессе роста алмазов играют высомолекулярные углеводородные соединения, причем суммарная их доля в составе флюида может превышать 86 отн. %. При этом восстановленность флюида подтверждается отношением H/(O + H) (до 0.95).

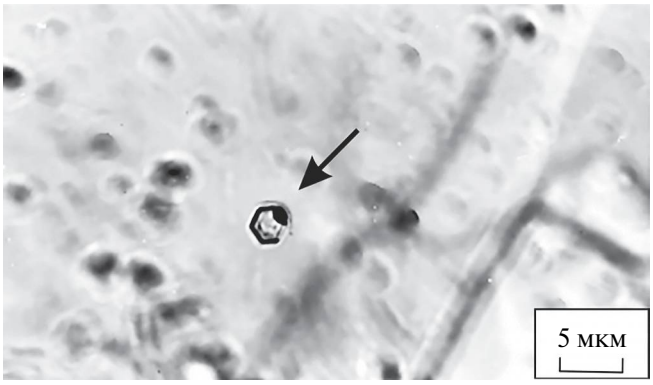
Поскольку растворимость углерода в расплаве Fe зависит от температуры, то изменение последней даже на незначительные величины может сказываться на концентрации углерода внутри включения, а градиент температуры может приводить к разнице концентрации углерода. В результате на одной стенке включения углерод растворяется, а на противоположной – отлагается в виде алмазной фазы. Этот процесс обуславливает возможность миграции включений металла внутри алмаза-хозяина, вплоть



Фиг. 4. Эволюция включений металла-растворителя в синтетических алмазах при термообработке при высоком давлении (7.0–7.7 ГПа): а, б – розетки трещин вокруг включений металла, в – трещина с многочисленными двухфазными микровключениями, г – двухфазные микровключения на фронте распространения трещины. Оптическое изображение в проходящем свете (Чепуров и др., 2005).

до полного очищения кристаллов алмаза от включений в посткристаллизационный период (Федоров и др., 2005; Chepurov et al., 2000; Sonin et al., 2003).

Образование графита в металлическом включении может происходить в двух случаях. Во-первых, при неизменном давлении в случае повышения температуры до значений, при которых алмаз становится термодинамически неустойчивой фазой. В этом варианте появляется хорошо структурированный графит. Второй вариант связан с уменьшением температуры вследствие зависимости растворимости углерода в металле от температуры, особенно при переходе материала включения из жидкого состояния в твердое. Структурированность графита зависит от скорости охлаждения. При очень быстром охлаждении кристаллизуется аморфизованный углерод (Чепуров и др., 1997). Но если охлаждение происходит относительно медленно и при этом система находится при *PT*-параметрах термодинамической стабильности алмаза, то в условиях снижения растворимости возможно выпадение алмазной фазы в объеме включения. Вероятно, с этим



Фиг. 5. Ограненное металл-флюидное включение в синтетическом алмазе после термообработки при высоком давлении. Оптическое изображение в проходящем свете.

явлением связано обнаружение мельчайших кристалликов алмаза в металлических включениях в природных алмазах (Гаранин и др., 1991).

Как указывалось раннее, в искусственных условиях снижение температуры после эксперимента проводят закалкой, то есть отключением электротока на нагревательном элементе.

Снижение температуры происходит очень быстро, поэтому включения затвердевают в виде твердого раствора углерода в металле. Однако, как следует из диаграммы состояния системы (фиг. 1, 2), при медленном уменьшении температуры включения должны состоять в основном из карбидных фаз. Это положение доказывает исследование (Bharuth-Ram et al., 1994), в котором методом Mössbauer-спектроскопии исследовали состав металлических включений в алмазах, синтезированных в системе Fe–Co–C при высоких *PT*-параметрах. Было установлено, что включения состоят в основном из сплава Fe–Co, с небольшим количеством карбида (когенита). Однако при отжиге кристаллов при атмосферном давлении (0.1 MPa) при температуре выше 880 °C во включениях обнаружено интенсивное карбидообразование в твердом состоянии.

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В ПРИРОДНЫХ АЛМАЗАХ

В таблице 1 приведены найденные нами в научных публикациях сообщения об обнаружении включений металлов, оксидных и карбидных фаз в природных алмазах. Включения данного типа в алмазах ассоциируются с минералами как перидотитового, так и эклогитового парагенезиса (Соболев и др., 1981; Буланова и др., 1993; Винокуров и др., 1998; Горшков и др., 2003; Титков и др., 2006_1 и др.). Однако, по-видимому, они более характерны для сублитосферных алмазов (Hayman et al., 2005; Jones et al., 2008; Kaminsky, Wirth, 2011 и др.), включая алмазы типа CLIPPIR (Smith et al., 2016 и др. – см. табл. 1). Подавляющее большинство подобных включений представлены соединениями металлов группы Fe. Это происходит вследствие преобладания валового содержания Fe в породах мантии над Ni и Co. Нередко обнаруживается присутствие Ni. Самородные металлы и карбид Fe диагностирован также в сростках с алмазами и в минералах-спутниках алмаза (например, Титков и др., 2001; De et al., 1998; Jacob et al., 2004; Haggerty, 2017; Jacob, Mikhail, 2022)

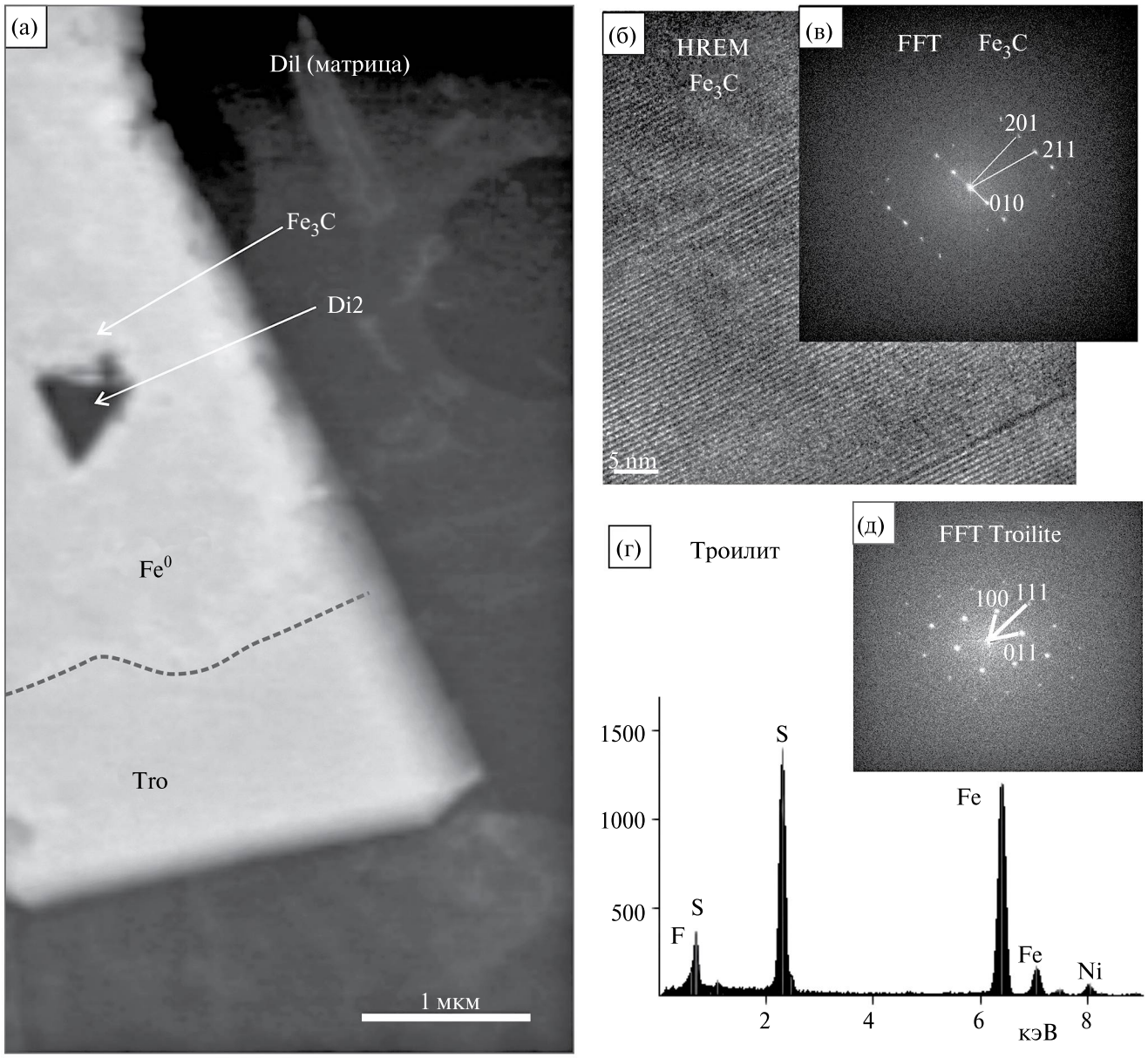
Карбидная фаза во включениях в алмазах представлена в основном когенитом, но диагностирован также карбид Fe_7C_3 (Smith et al., 2018; Shatsky et al., 2020). Присутствие во включениях карбидных фаз представляет огромный интерес. После кристаллизации элементного углерода (алмаза/графита) рассматриваемая система при охлаждении эволюционирует в соответствии с линией ликвидуса (фиг. 1, 2). При этом в результате перитектических реакций последовательно кристаллизируются карбиды Fe_7C_3 и Fe_3C, и только после этого расплав застывает в виде эвтектики когенит–твердый раствор углерода в металле. В результате такой эволюции содержание Fe в расплаве постоянно увеличивается. Таким образом, самородное Fe может появиться во включениях только при прохождении этих стадий эволюции и диагностированные фазы во включениях в алмазах это подтверждают.

При застывании расплава в эвтектике эволюция системы не прекращается. Взаимодействие материала включения с алмазной матрицей должно происходить и в субсолидусных условиях. В частности, в отличие от включений металла в синтетических алмазах (фиг. 3), в природных алмазах крупные включения самородного Fe имеют неровные контуры (Hutchison et al., 2012), что свидетельствует об этом взаимодействии. Специфика системы алмаз–включение заключается в том, что она находится в бесконечном пересыщении углеродом, так как включение со всех сторон окружено алмазной матрицей. Поэтому при уменьшении температуры до субсолидусных значений должны проходить твердофазные реакции, изменяющие состав в сторону появления карбидов: $Fe \rightarrow Fe_3C \rightarrow Fe_7C_3$. Карбид Fe_7C_3 – стабильная фаза, по крайней мере, с величины давления 5.5 ГПа (Жимулев и др., 2016; Gromilov et al., 2019), при меньших значениях давления карбид Fe_7C_3 является метастабильной фазой, и во включении в равновесии с алмазом более вероятен когенит. Судя по экспериментам (Bharuth-Ram et al., 1994), скорость этих реакций в интервале 800–900 °C довольно высокая: часы, но не миллионы лет. Подчеркнем, при охлаждении природных алмазов с металлическими включениями стабильной фазой в них должен быть карбид, как представлено на фиг. 6. Специфической особенностью изображенного включения является присутствие наноразмерного алмаза внутри карбидной фазы. Отсюда следует вывод, что, если сохранились самородные металлы во включениях, остывание кристаллов алмаза в естественных условиях происходило очень быстро по геологическим меркам.

В статье (Shatsky et al., 2020) установлено, что металлические включения в природных алмазах имеют гетерогенный фазовый состав: карбидная фаза, оксидная фаза и углерод, то есть необходимо учитывать еще один компонент – кислород (фиг. 7). Вюстит обычно развивается по самородному Fe на границе с алмазной матрицей. На этот факт обращается внимание

Таблица 1. Металлические включения в природных алмазах из кимберлитов

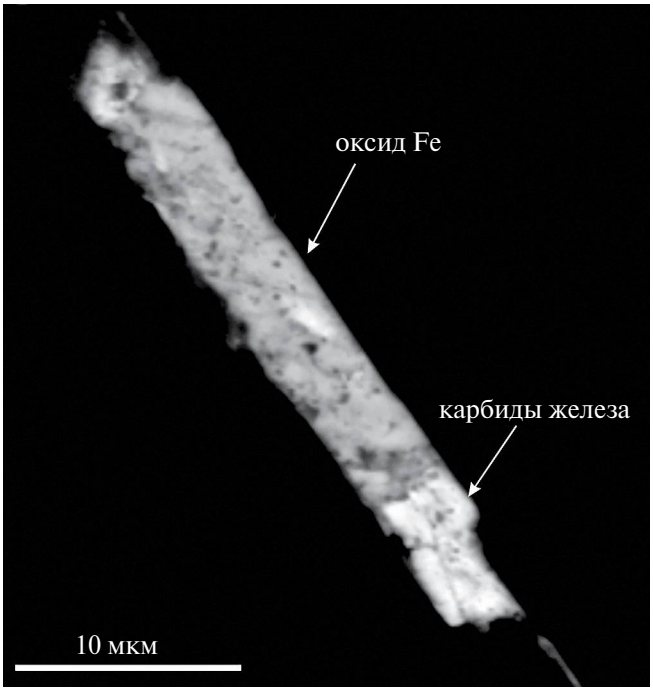
Включения	Геолокация	Ссылка
Магнетит	Якутия, Россия	Гневушев, Николаева, 1961
Когенит	Южная Африка	Sharp, 1966
Магнетит	Западная Африка	Harris, 1968
Магнетит	Западная Африка, Заир (ДРК)	Prinz et al., 1975
Магнетит	Разные источники	Meyer, Tsai, 1976
Самородное Fe, тэнит, вюстит, магнетит, когенит	Якутия, Россия	Буланова и др., 1979; 1993
Самородное Fe, магнетит	Якутия, Россия	Соболев и др., 1981
Самородное Fe	Колорадо, США	Meyer, McCallum, 1986
Самородное Fe, магнетит	Южная Африка	Gurney, 1986
Самородное Fe, вюстит	Якутия, Россия	Garanin, Kudryavtseva, 1990; Гаранин и др., 1991
Самородное Fe, самородный Ni, Fe,Ni-сплав, оксиды Fe и Ni	Мату-Гросу, Бразилия	Wilding et al., 1991
Самородное Fe, самородный Ni, вюстит, магнетит	Ляонин, Китай	Винокуров и др., 1998
Самородное Fe, тэнит, самородный Ni, вюстит, когенит	Якутия, Россия	Bulanova et al., 1998
Самородное Fe, вюстит, магнетит	Мвадуи, Танзания	Stachel et al., 1998
Ni,Fe,Cr-сплав, вюстит	Веллингтон, Австралия	Davies et al., 1999
Самородный Ni	Мату-Гросу, Бразилия	Kaminsky et al., 2001; Kaminsky, 2012
Самородное Fe	Мьянма	Win et al., 2001
Самородное Fe, магнетит	Северный Китай	Горшков и др., 2002
Самородное Fe	Лампроитовая трубка Аргайл, Австралия	Горшков и др., 2003
Самородное Fe, магнетит	Якутия, Россия	Titkov et al., 2003
Самородное Fe, магнетит	Мату-Гросу, Бразилия	Hayman et al., 2005
Fe,Cr-сплав, самородное Fe	Якутия, Россия	Титков и др., 2006_1
Самородное Fe, магнетит	Якутия, Россия	Титков и др., 2006_2
Самородное Fe, когенит, Fe-оксиды	Южная Африка	Jones et al., 2008
Самородное Fe	Заир	Ширяев и др., 2010
Самородное Fe, вюстит, магнетит	Мату-Гросу, Бразилия	Bulanova et al., 2010
Самородное Fe, карбиды железа (Fe_3C, Fe_2C), магнетит	Мату-Гросу, Бразилия	Kaminsky, Wirth, 2011
Fe,Ni-сплав	Мату-Гросу, Бразилия	Hutchison et al., 2012
Карбид Fe	Южная Африка	Mikhail et al., 2014
Самородное Fe	Мату-Гросу, Бразилия	Thomson et al., 2014
Fe,Ni-сплав, магнетит	Мату-Гросу, Бразилия	Wirth et al., 2014
Самородное Fe	Мату-Гросу, Бразилия	Zedgenizov et al., 2014
Fe,Ni-сплав, когенит $(Fe,Ni)_3C$, оксид Fe (предположительно вюстит)	Алмазы типа CLIPPIR из разных источников	Smith et al., 2016; 2017; Nestola, 2017
Аваруит (Ni_2Fe-Ni_3Fe)	Ботсвана	Motsamai et al., 2018
Вюстит, карбид Fe_7C_3	Алмазы типа IIb	Smith et al., 2018
Fe,Ni-сплав, магнетит	Мату-Гросу, Бразилия	Anzolini et al., 2020
Самородное Fe, карбиды железа (Fe_3C, Fe_7C_3), вюстит, магнетит	Якутия, Россия	Shatsky et al., 2020
Fe,Ni-сплав, Fe,Ni-оксид	Алмазы типа IIb, Южная Африка	Daver et al., 2022



Фиг. 6. Полифазное включение в аллювиальном алмазе Ан-17 (северо-восток Сибирского кратона), состоящее из карбида железа (Fe_3C), самородного Fe, троилита (Tro) и наноразмерного алмаза (Di2) (а); б, в – фрагмент решетки и электронная дифрактограмма карбида железа Fe_3C; г, д – энергодисперсионный спектр (г) и электронная дифрактограмма (д) троилита. На контакте карбида кремния и алмаза Di2 зафиксирован графит.
Все фазы идентифицированы по химическому составу и структурным параметрам методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе Philips CM200 (LaB_6) при ускоряющем напряжении 200 кВт. Параметры элементарной ячейки каждой минеральной фазы определены с помощью дифрактометрической приставки (HREM). Химический состав фаз определялся методом аналитической электронной спектроскопии (AEM) на энергодисперсионном спектрометре (EDAX) с ультратонким окном 3.8 нм, углом наклона образца 20° и временем экспозиции 200 с.

в работах (Stachel et al., 1998; Shatsky et al., 2020). Также по самородному Fe формируются и выделения магнетита (Соболев и др., 1981; Винокуров и др., 1998; Kaminsky, Wirth, 2011). Наиболее простое объяснение обнаруженного явления – кристаллизация алмазов в широком диапазоне фугитивности кислорода, что, тем не менее, не объясняет позицию оксидных фаз на границе с алмазной матрицей.

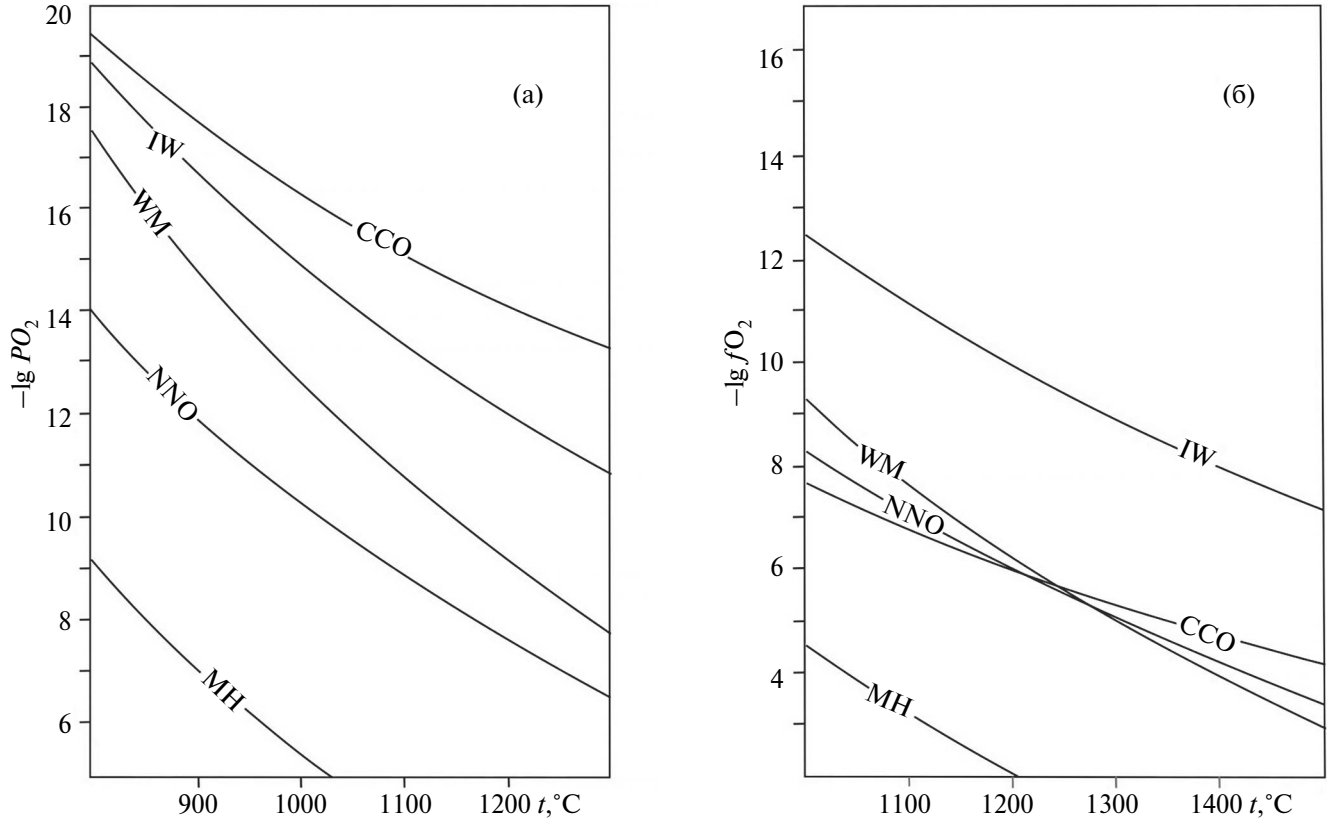
Как указывалось раннее, специфика системы «включение – алмаз-хозяин» заключается в том, что включение со всех сторон окружено алмазом.



Фиг. 7. Металлическое включение, состоящее из оксида и карбида Fe в алмазе из россыпей северо-востока Якутской алмазоносной провинции. Изображение в обратно рассеянных электронах на сканирующем электронном микроскопе (Shatsky et al., 2020).

Поэтому, если нет трещин, соединяющих включение с поверхностью кристалла, то окислительно-восстановительные условия и, соответственно, флюидный режим во включении определяется кислородным буфером CCO. Конечно, фазообразование и в этом случае определяется температурой.

На фиг. 8 приведены линии буферных равновесий CCO, IW (железо – вюстит), WM (вюстит – магнетит), NNO (никель – бунзенит) при 0.1 МПа и 5 ГПа (Чепуров и др., 1997). При высоком давлении (5 ГПа) в условиях, которые контролируются буфером CCO, при температуре выше 1250°C устойчивыми фазами являются магнетит и оксид Ni, а не вюстит, и тем более самородные Fe и Ni. Магнетит диагностирован во включении в синтетическом алмазе типа IIa, то есть в ростовой системе, в которой присутствовал сильный восстановитель Ti (Sonin et al., 2022). Это доказывает устойчивость магнетита в условиях буферного равновесия CCO (внутри кристалла алмаза). По-видимому, кинетика фазообразования в металлических включениях в природных алмазах определялась не столько *PT*-параметрами,



Фиг. 8. Фугитивность кислорода буферных равновесий при 0.1 МПа (а) и 5 ГПа (б) (Чепуров и др., 1997).

при которых кристаллы алмаза росли, сколько посткристаллизационными условиями.

Однако парадоксальные особенности металлических включений в природных алмазах на этом не заканчиваются. В сублитосферных алмазах обнаружены включения магнезиоферрита, ферропериклаза с мельчайшими вкраплениями самородных Fe и Ni (Hayman et al., 2005; Wirth et al., 2014; Anzolini et al., 2020). Буфер ССО при "нормальном" общем давлении (0.1 МПа) является сильным восстановителем (фиг. 8), способным восстанавливать не только Ni, но и Fe из оксидных и силикатных минералов. На состав металлических включений в природных алмазах, вероятно, влияла не только температура, но и давление. Фазообразование в металлических включениях происходило, главным образом, на этапе выноса алмазов из мантии Земли, причем присутствие самородных металлов прямо указывает, что этот этап является результатом какого-то взрывного процесса, при котором после быстрого уменьшения величины давления сохранялась относительно высокая температура.

СОПУТСТВУЮЩИЕ ФАЗЫ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЯХ В ПРИРОДНЫХ АЛМАЗАХ

В металлических включениях в природных алмазах совместно с самородными металлами, карбидами, оксидами часто присутствуют сульфидные фазы. Считается, что сульфиды – наиболее распространенный тип включений в алмазах. Они представлены ассоциацией пирротин + пентландит + халькопирит ± пирит (Ефимова и др., 1983; Буланова и др., 1990). В большинстве случаев они состоят из мелкозернистых структур распада моносульфидного твердого раствора (Mss). Этот процесс сильно зависит от температуры и скорости охлаждения: даже при достаточно низких температурах (200–300 °С) он происходит за минуты (Тэйлор, Ли, 2009). Учитывая размеры сульфидных фаз во включениях в алмазах, можно предположить, что кристаллизация сульфидов в них происходила также достаточно быстро. Вследствие разницы коэффициентов термического расширения между алмазом и включениями Mss, при охлаждении вокруг них образуются трещины. Увеличение объема вызывает распад Mss (Тэйлор, Ли, 2009).

В исследовании (Чепуров и др., 2008) природные кристаллы алмаза с сульфидными включениями состава Fe-Ni-Cu-Co-S были подвергнуты температурному воздействию при 5 ГПа. До экспериментов сульфидные включения были окружены системой мелких трещинок, заполненных темным веществом – признак сульфидных включений (Соболев и др., 2001). Установлено, что в экспериментах, проведенных при температуре ниже температуры плавления сульфидов, каких-либо изменений во включениях не было. При достижении температуры плавления происходило осветление трещинок вокруг включений. Это обусловлено, вероятно, консолидацией вещества включений и очищением трещинок от него. При температуре, соответствующей термодинамической стабильности графита (1600 °С), трещинки снова становились темными вследствие графитизации. Таким образом, изменения происходили только в системе трещинок, но сами включения не изменялись ни по форме, ни по расположению – это обусловлено отсутствием растворимости углерода в расплавах с M/S ~1 (Zhang et al., 2015). Соответственно, взаимодействия вещества включений с алмазом не происходило. Проведенное исследование (Чепуров и др., 2008) подтверждает мнение, высказанное в работах (Ефимова и др., 1983; Harris, 1972), об образовании "розеток" трещин вокруг сульфидных включений на посткристаллизационном этапе выноса алмазов на земную поверхность в результате уменьшения давления при сохранении высокой температуры.

В металл-сульфидных расплавах растворимость углерода зависит от содержания серы. Так, содержание серы в металл-сульфидных включениях в алмазах типа CLIPPIR достигает 6–7 мас. % (Smith et al., 2016; 2017). Такие расплавы при высоком давлении имеют очень высокую растворимость углерода – до 5.5 мас. % по данным (Zhang et al., 2018). Экспериментально апробирована возможность синтеза алмаза в металл-сульфидных расплавах с "доэвтектическими" составами (Чепуров, 1988; Чепуров и др., 1994). Однако следует подчеркнуть, что в данной системе сера не входит в состав карбидных фаз и, соответственно, углерод не входит в состав сульфидов (Жимулев и др., 2012; 2016).

ВЫВОДЫ

– Металлические включения (самородное Fe, оксиды и карбиды Fe) диагностированы как в литосферных, так и в сублитосферных алмазах.
– Металлические включения диагностированы в алмазах как перидотитового, так и эклогитового парагенезиса.

– При охлаждении алмазов самородное Fe должно взаимодействовать с алмазной матрицей с образованием карбидной фазы; присутствие самородного Fe свидетельствует о том, что эта реакция не прошла до конца, то есть снижение температуры алмазов на посткристаллизационном этапе происходило довольно быстро.
– Металлические включения в природных алмазах находились в окислитель-восстановительных условиях, контролируемых кислородным буфером ССО, при котором в условиях высокого давления устойчивыми являются оксидные фазы; присутствие самородного Fe в ассоциации с оксидными фазами также свидетельствует о высокой скорости снижения температуры.
– Равновесными фазами на посткристаллизационном этапе генезиса природных алмазов являются карбиды и оксиды Fe; присутствие самородных металлов во включениях свидетельствует о том, что равновесие не было достигнуто.
– Появление во включениях мелких выделений Fe на контакте зерен (Mg,Fe)O с алмазной матрицей свидетельствует об изменении *PT*-параметров при выносе алмазов на земную поверхность, подобно взрыву, а именно: резкое падение давления при сохранении на какое-то время высокой температуры.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают глубокую благодарность доктору Рихарду Вирту за исследования, проведенные методом просвечивающей электронной микроскопии в Потсдамском центре наук о Земле имени Гельмгольца (Германия). Авторы также признательны рецензентам за ознакомление с рукописью статьи и высказанные ценные замечания.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН (№ Гос. учета проекта 122041400157-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Афанасьев В.П., Елисеев А.П., Надолинный В.А., Зинчук Н.Н., Коптиль В.И., Рылов Г.М., Томиленко А.А., Горяйнов С.В., Юрьева О.П., Сонин В.М., Чепуров А.И. Минералогия и некоторые вопросы генезиса алмазов V и VII разновидностей (по классификации Ю.Л. Орлова) // Вестн. Воронеж. ун-та. Геология. 2000. Вып. 5 (10). С. 79–97.

Буланова Г.П., Барашков Ю.П., Тальникова С.Ю., Смелова Г.Б. Природный алмаз – генетические аспекты. Новосибирск: Наука, 1993.

Буланова Г.П., Варшавский А.В., Лескова Н.В., Никишова Л.В. К вопросу о “центральных” включениях в природных алмазах // Доклады АН СССР. 1979. Т. 244. № 3. С. 704–706.

Буланова Г.П., Специус З.В., Лескова Н.В. Сульфиды в алмазах и ксенолитах из кимберлитовых трубок Якутии. Новосибирск: Наука, 1990.

Верещагин Л.Ф., Штеренберг Л.Е., Слесарев В.Н. О роли карбида Fe_3C в синтезе алмаза // Доклады АН СССР. 1970. Т. 192. С. 768–770.

Винокуров С.Ф., Горшков А.И., Янь Нань Бао, Рябчиков И.Д., Бершов Л.В., Лапина М.И. Алмазы из кимберлитовой диатремы 50 провинции Ляонин (Китай): микроструктурные, минералого-геохимические и генетические особенности // Геохимия. 1998. № 8. С. 759–767.

Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П., Марфунин А.С., Михайличенко О.А. Включения в алмазе и алмазоносные породы. М.: Изд-во МГУ, 1991.

Гневушев М.А., Николаева Э.С. Твердые включения в алмазах месторождений Якутии // Тр. Якут. фил. СО АН СССР. Сер. геол. 1961. № 6. С. 97–105.

Горшков А.И., Бершов Л.В., Титков С.В., Винокуров С.Ф., Рябчиков И.Д., Магазина Л.О., Сивцов А.В., Тэйлор В.Р. Особенности минеральных включений и примесей в алмазах из лампроитов трубки Аргайл (Западная Австралия) // Геохимия. 2003. № 12. С. 1251–1261.

Горшков А.И., Титков С.В., Винокуров С.Ф., Рябчиков И.Д., Янь Нань Бао, Магазина Л.О., Сивцов А.В. Исследование методами аналитической электронной микроскопии и нейтронно-активационного анализа кристалла алмаза кубического габитуса из россыпей Северного Китая // Геохимия. 2002. № 5. С. 340–346.

Ефимова Э.С., Соболев Н.В., Поспелова Л.Н. Включения сульфидов в алмазах и особенности их парагенезиса // Зап. ВМО. 1983. Ч. 112. Т. 3. С. 300–310.

Жимулев Е.И., Сонин В.М., Миронов А.М., Чепуров А.И. Влияние содержания серы на кристаллизацию алмаза в системе Fe-C-S при 5.3–5.5 ГПа и 1300–1370 °C // Геохимия. 2016. № 5. С. 439–446. https://doi.org/10.7868/S0016752516050113

Жимулев Е.И., Чепуров А.И., Синякова Е.Ф., Сонин В.М., Чепуров А.А., Похиленко Н.П. Кристаллизация алмаза

в системе Fe-Co-S-C и Fe-Ni-S-C и роль металл-сульфидных расплавов в генезисе алмазов // Геохимия. 2012. № 3. С. 227–239.

Кочержинский Ю.А., Кулик О.Г., Туркевич В.З., Ивахненко С.А., Чипенко Г.В., Черепенина Е.С., Крючкова А.П. Фазовые равновесия в системе железо–углерод при высоких давлениях // Сверхтвердые материалы. 1992. № 6. С. 3–9.

Соболев Н.В., Ефимова Э.С., Поспелова Л.Н. Самородное железо в алмазах Якутии и его парагенезис // Геология и геофизика. 1981. № 12. С. 25–29.

Соболев Н.В., Ефимова Э.С., Логвинова А.М., Суходольская О.В., Солодова Ю.П. Распространенность и состав минеральных включений в крупных алмазах Якутии // Докл. РАН. 2001. Т. 376. № 3. С. 382–386.

Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Чепуров А.И., Сонин В.М., Жимулев Е.И., Похиленко Н.П. Состав углеводородов в синтетических алмазах, выращенных в системе Fe-Ni-C (по данным газовой хромато-масс-спектрометрии) // Докл. РАН. 2018. Т. 481 № 4. С. 422–425. https://doi.org/10.1134/S1028 334X18080111

Титков С.В., Горшков А.И., Винокуров С.Ф., Бершов Л.В., Солодов Д.И., Сивцов А.В. Геохимия и генезис карбонадо из Якутских алмазных месторождений // Геохимия. 2001. № 3. С. 261–270.

Титков С.В., Горшков А.И., Зудин Н.Г., Рябчиков И.Д., Магазина Л.О., Сивцов А.В. Микровключения в темно-серых алмазах октаэдрического габитуса из кимберлитов Якутии // Геохимия. 2006_1. № 11. С. 1209–1217.

Титков С.В., Горшков А.И., Солодова Ю.П., Рябчиков И.Д., Магазина Л.О., Сивцов А.В., Гасанов М.Д., Седова Е.А., Саморосов Г.Г. Минеральные включения в алмазах кубического габитуса из месторождений Якутии по данным аналитической электронной микроскопии // Докл. РАН. 2006_2. Т. 410. № 2. С. 255–258.

Тэйлор Л.А., Ли Я. Включения сульфидов в алмазах не являются моносульфидным твердым раствором // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 12. С. 1547–1559.

Федоров И.И., Чепуров А.И., Чепуров А.А., Куроедов А.В. Оценка скорости “самочищения” алмазов от металлических включений в мантии Земли в посткристаллизационный период // Геохимия. 2005. № 12. С. 1340–1344.

Чепуров А.И. О роли сульфидного расплава в процессе природного алмазообразования // Геология и геофизика. 1988. № 8. С. 119–124.

Чепуров А.И., Сонин В.М., Федоров И.И., Чепуров А.А., Жимулев Е.И. Генерация микровключений в синтетических кристаллах алмаза под воздействием высоких PT-параметров // Руды и металлы. 2005. № 4. С. 49–53.

Чепуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М., Соболев Н.В. Образование алмаза в системе (Fe,Ni)-S-C-H при высоких *P-T* параметрах // Доклады АН. 1994. Т. 336. № 2. С. 238–240.

Чепуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М. Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования. Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1997.

Чепуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М., Логвинова А.М., Чепуров А.А. Температурные воздействия на сульфидные включения в алмазах (по экспериментальным данным) // Геология и геофизика. 2008. № 10. С. 978–984.

Ширяев А.А., Зубавичус Я.В., Велигжанин А.А., Мак-Кэммон К. Локальное окружение и валентность ионов железа в микровключениях в волокнистых алмазах: данные спектроскопии рентгеновского поглощения (XAFS) и Мессбауэровской спектроскопии // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 12. С. 1625–1630.

Anthony T.R. Inclusions in diamonds with solubility changes and phase transformations // Diamond Relat. Mater. 1999. V. 8. P. 78–88.

Anzolini C., Marquardt K., Stagno V., Bindi L., Frost D.J., Pearson D.G., Harris J.W., Hemley R.J., Nestola F. Evidence for complex iron oxides in the deep mantle from FeNi(Cu) inclusions in superdeep diamond // PNAS. 2020. V. 117 (35). P. 21088–21094. https://doi.org/10.1073/pnas.2004269117

Bharuth-Ram K., Naicker V.V., Fish M. The hyperfine fields and isomer shift at Fe-Co metal inclusions in synthetic diamond grains // Hyperfine Interactions. 1994. V. 93. P. 1795–1799.

Bulanova G.P., Griffin W.L., Ryan C.G. Nucleation environment of diamonds from Yakutian kimberlites // Mineral. Magazine. 1998. V. 62 (3). P. 409–419.

Bulanova G.P., Walter M.J., Smith C.B., Kohn S.C., Armstrong L.S., Blundy J., Gobbo L. Mineral inclusions in sublithospheric diamonds from Collier 4 kimberlite pipe, Juina, Brazil: subducted protoliths, carbonated melts and primary kimberlite magmatism // Contrib. Mineral. Petrol. 2010. V. 160. P. 489–510. https://doi.org/10.1007/s00410-010-0490-6

Chabot N.L., Campbell A.J., McDonough W.F., Draper D.S., Agee C.B., Humayun M., Watson H.C., Cottrell E., Saslow S.A. The Fe-C system at 5 GPa and implication for Earth’s core // Geochim. Cosmochim. Acta. 2008. V. 72. P. 4146–4158. https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.06.006

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 Relat. Mater. 2000. V. 9. P. 1374–1379.

Chepurov A.I., Zhimulev E.I., Fedorov I.I., Sonin V.M. Inclusions of metal solvent and color of boron-bearing monocrystals of synthetic diamond // Geology of Ore Deposits. 2007. V. 49. No. 7. P. 648–651.

Daver L., Bureau H., Boulard E., Gaillou E., Cartigny P., Pinti D.L., Belhadj O., Guignot N., Foy E., Esteve I., Baptiste B. From the lithosphere to the lower mantle: An aqueous-rich metal-bearing growth environment to form type IIb blue diamonds // Chem. Geol. 2022. V. 613. P. 121163. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.121163

Davies R.M., O'Reilly S.Y., Griffin W.L. Diamonds from Wellington, NSW: insights into the origin of eastern Australian diamonds // Mineral. Magazine. 1999. V. 63. № 4. P. 447–471.

De S., Heaney P.J., Hargraves R.B., Vicenzi E.P., Taylor P.T. Microstructural observations of polycrystalline diamond: a contribution to the carbonado conundrum // Earth Planet. Sci. Lett. 1998. V. 164. P. 421–433.

D'Haenens-Johanson U.F.S., Butler J.E., Katrusha A.N. Synthesis of diamond and their indentification // Reviews in Mineralogy & Geochemistry. 2022. V. 88. P. 689–754. https://doi.org/10.2138/rmg.2022.88.13

D'Haenens-Johanson U.F.S., Katrusha A.N., Moe K.S., Johnson P., Wang W. Large colorless HPHT-grown synthetic gem diamonds from New Diamond Technology, Russia // Gems & Gemology. 2015. V. 51. № 3. P. 260–279. https://doi.org/10.5741/GEMS.51.3.260

Fei Y., Wang Y., Deng L. Melting relations in the Fe-C-S system at high pressure: Implication for the chemistry in the cores of the terrestrial planets // Lunar and Planetery Science Conference XXXVIII. 2007. P. 1231.

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.

Gromilov S., Chepurov A., Sonin V., Zhimulev E., Sukhikh A., Chepurov A., Shchglov D. Formation of two crystal modification of Fe_7C_{3-x} at 5.5 GPa // J. Applied Crystallography. 2019. V. 52. P. 1378–1384. https://doi.org/10.1107/S1600576719013347

Gurney J.J. Diamonds // 4th Int. Kimberlite Conf. Kimberlites and Related Rocks. V. 2. – Geol. Soc. Aus. Spec. Publ. 1986. V. 14. P. 935–965.

Haggerty S.E. Carbonado diamond: A review of properties and origin // Gems & Gemology. 2017. V. 53. № 2. P. 168–179. https://doi.org/10.5741/GEMS.53.2.168

Harris J.W. The recognition of diamond inclusions Pt. 1: Syngenetic mineral inclusions // Indust. Diam. Rev., London. 1968. P. 402–410.

Harris J.W. Black material on mineral inclusions and in internal fracture planes in diamond // Contrib. Mineral. Petrol. 1972. V. 35. P. 22–33.

Hayman P.C., Kopylova M.G., Kaminsky F.V. Lower mantle diamonds from Rio Soriso (Juina, Brazil) // Contrib. Mineral. Petrol. 2005. V. 149. № 4. P. 430–445. https://doi.org/10.1007/s00410-005-0657-8

Hutchison M.T., Dale C.W., Nowell G.M., Laiginhas F.A., Pearson D.G. Age constraints on ultra-deep mantle petrology shown by Juina diamonds // 10th Intern. Kimberlite Conf. Bangalore, India. 2012. No. 10IKC-184.

Jacob D.E., Kronz A., Viljoen K.S. Cohenite, native iron and troilite inclusions in garnets from polycrystalline diamond aggregates // Contrib. Mineral. Petrol. 2004. V. 146. P. 566–576. https://doi.org/10.1007/s00410-003-0518-2

Jacob D.E., Mikhail S. Polycrystalline diamonds from kimberlites: Snapshots of rapid and episodic diamond formation in lithospheric mantle // Reviews in Mineralogy & Geochemistry. 2022. V. 88. P. 167–190. https://doi.org/10.2138/rmg.2022.88.03

Jones A.P., Dobson D., Wood I., Beard A.D., Verchovsky A., Milledge H.J. Iron carbide and metallic inclusions in diamonds from Jagersfontein // 9th Intern. Kimberlite Conf. Frankfurt, Germany. Extend. Abstract. 2008. No. 9IKC-A-00360.

Kaminsky F. Mineralogy of the lower mantle: A review of 'super-deep' mineral inclusions in diamond // Earth-Science Reviews. 2012. V. 110. № 1–4. P. 127–147. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2011.10.005

Kaminsky F.V., Zakharchenko O.D., Davies R., Griffin W.L., Khachatryan-Blinova G.K., Shiryaev A.A. Superdeep diamonds from the Juina, Mato Grosso State, Brazil // Contrib. Mineral. Petrol. 2001. V. 140. P. 734–753. https://doi.org/10.1007/s004100000221

Kaminsky F.V., Wirth R. Iron carbide inclusions in lower-mantle diamond from Juina, Brazil // Can. Mineral. 2011. V. 49. P. 555–572. https://doi.org/10.3749/canmin.49.2.555

Lord O.T., Walter M.J., Dasgupta R., Walker D., Clark S.M. Melting in the Fe-C system to 70 GPa // Earth Planet. Sc. Lett. 2009. V. 284. P. 157–167. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.04.017

Martirosyan N.S., Shatskiy A., Chanyshev A.D., Litasov K.D., Podborodnikov I.V., Yoshino T. Effect of water on magnesite-iron interaction, with implications for the fate of carbonates in the deep mantle // Lithos. 2019. V. 326–327. P. 435–445. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2019.01.004

Meyer H.O.A., McCallum M.E. Mineral inclusions in diamonds from the Sloan kimberlites, Colorado // J. Geology. 1986. V. 94. P. 600–612.

Meyer H.O.A., Tsai H.-M. The nature and significance of mineral inclusions in natural diamond: a review // Minerals Science Engineering. 1976. V. 8. P. 242–261.

Mikhail S. Guillermier C., Franchi I.A., Beard A.D., Crispin K., Verchovsky A.B., Jones A.P. Milledge H.J. Empirical evidence for the fractionation of carbon isotopes between diamond and iron carbide from te Earth's mantle // Geochem. Geophys. Geosyst. 2014. V. 15. https://doi.org/10.1002/2013GC00513

Motsamai T., Harris J.W., Stachel T., Pearson D.G., Armstrong J. Mineral inclusions in diamonds from Karowe Mine, Botswana: super-deep sources for super-sized diamonds? // Mineralogy and Petrology. 2018. V. 112 (Suppl 1):S169–S180. https://doi.org/10.1007/s00710-018-0604-9

Nestola F. Inclusions in super-deep diamonds: windows on the very deep Earth // Rend. Fis. Acc. Lincei. 2017. V. 28. P. 595–604.

Prinz M., Manson D.V., Hlava P.E., Keil R. Inclusions in diamonds: garnet lherzolite and eclogite assemblages // Phys. Chem. Earth. 1975. V. 9. P. 797–815.

Sharp W.E. Pyrrhotite: a common inclusion in South African diamonds // Nature. 1966. V. 211. No. 5047. P. 402–403.

Shatsky V.S., Ragozin A.L., Logvinova A.M., Wirth R., Kalinina V.V., Sobolev N.V. Diamond-rich placer deposits from iron-saturated mantle beneath the northeastern margin of the Siberian Craton // Lithos. 2020. V. 364–365. P. 105514-12. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105514

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 & Geochemistry. 2013. V. 75. P. 355–421. https://doi.org/10.2138/rmg.2013.75.12

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. 35. P. 1403–1405. https://doi.org/10.1126/science.aal1303

Smith E.M., Shirey S.B., Wang W. The very deep origin of the World's biggest diamond // Gems & Gemology. 2017. V. 53. № 4. P. 388–403. https://doi.org/10.5741/GEMS.53.4.388

Smith E.M., Shirey S.B., Richardson S.H., Nestola F., Bullock E.S., Wang J., Wang W. Blue boron-bearing diamonds from Earth's lower mantle // Nature. 2018. V. 560. P. 84–88. https://doi.org/10.1038/s41586-018-0334-5

Smith E.M., Wang W. Fluid CH_4 and H_2 trapped around metallic inclusions in HPHT synthetic diamond // Diamond Relat. Mater. 2016. V. 68. P. 10–12. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.05.010

Sonin V.M., Chepurov A.I., Fedorov I.I. The action of iron particles at catalyzed hydrogenation of {100} and {110} faces of synthetic diamond // Diamond Relat. Mater. 2003. V. 12. No. 9. P. 1559–1562. https://doi.org/10.1016/S0925-9635(03)00242-5

Sonin V., Tomilenko A., Zhimulev E., Bul'bak T., Chepurov A., Babich Yu., Logvinova A., Timina T., Chepurov A. The composition of the fluid phase in inclusions in synthetic HPHT diamonds grown in system Fe-Ni-Ti-C // Sci. Rep. 2022. V. 12. P. 1246. https://doi.org/10.1038/s41598-022-05153-7

Stachel T., Aulbach S., Harris J.W. Mineral inclusions in lithospheric diamonds // Reviews in Mineralogy & Geochemistry. 2022. V. 88. P. 307–392. https://doi.org/10.2138/rmg.2022.88.06

Stachel T., Harris J.W., Brey G.P. Rare and unusual mineral inclusions in diamonds in from Mwadui, Tanzania // Contrib. Mineral. Petrol. 1998. V. 132. P. 34–47.

Strong H.M., Hanneman R.E. Crystallization of diamond from graphite // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 9. P. 3668–3676.

Thomson A.R., Kohn S.C., Bulanova G.P., Smith C.B., Araujo D., EIMF, Walter M.J. Origin of sub-lithospheric diamonds from the Juina-5 kimberlite (Brazil): constrains from carbon isotopes and inclusions compositions // Contrib. Mineral. Petrol. 2014. V. 168. P. 1081. https://doi.org/10.1007/s00410-014-1081-8

Titkov S.V., Zudin N.G., Gorshkov A.I., Sivtsov A.V., Magazina L.A. An investigation into the cause of color in natural black diamonds from Siberia // Gems & Gemology. Fall 2003. V. 39. № 3. P. 200–209.

Walker D., Dasgupta R., Li J., Buono A. Nonstoichiometry and growth of some Fe carbides // Contrib. Mineral. Petrol. 2013. V. 166. P. 935–957. https://doi.org/10.1007/s00410-013-0900-7

Wentorf R.H. Diamond formation at high pressure // Advances in High-Pressure research. 1974. P. 249–281.

Wilding M.C., Harte B., Harris J.W. Evidence for a deep origin for Sao Luiz diamonds // 5th Kimberlite Conf. Araxa, Brazil. Extend. Abstracts. 1991. P. 456–458.

Win T.T., Davies R.M., Griffin W.L., Wathanakhul P., French D.H. Distribution and characteristics of diamonds from Myanmar // J. Asian Earth Sci. 2001. V. 19. P. 563–577.

Wirth R., Dobrzhinetskaya L., Harte B., Schreiber A., Green H.W. High-Fe (Mg,Fe) inclusions in diamond apparently from the lowermost mantle // Earh Planet. Sci. Lett. 2014. V. 404. P. 365–375. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.08.010

Wood B.J. Carbon in the core // Earth Planet. Sci. Lett. 1993. V. 117. P. 593–607.

Zedgenizov D.A., Kagi H., Shatsky V.S., Ragozin A.L. Local variations of carbon isotope composition in diamonds from Sao-Luis (Brazil): Evidence for heterogenous carbon reservoir in sublithospheric mantle // Chem. Geol. 2014. V. 363. P. 114–124. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.10.033

Zhang Z., Hasting P., Von der Handt A., Hirschmann M.M. Experimental determination of carbon solubility in Fe-Ni-S melts // Geochim. Cosmochim. Acta. 2018. V. 225. P. 66–79. https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.01.009

Zhang Z., Lentsch N., Hirschmann M.M. Carbon-saturated monosulfide melting in shallow mantle: solubility and effect on solidus // Contrib. Mineral. Petrol. 2015. V. 170. P. 47–13. https://doi.org/10.1007/s00410-015-1202-z

METALLIC INCLUSIONS IN NATURAL DIAMONDS AND THEIR EVOLUTION IN THE POSTCRYSTALLIZATION PERIOD

V. M. Sonin[a], *, A. I. Chepurov[a], **, E. I. Zhimulev[a], A. A. Chepurov[a], A. M. Logvinova[a], N. P. Pokhilenko[a]

[a]Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia
**e-mail: sonin@igm.nsc.ru*
***e-mail: chepurov@igm.nsc.ru*

Based on experimental results on the growth of diamonds and the phase diagram of the iron-carbon system at high pressures and temperatures, an analysis of the conditions of phase formation in metal inclusions in natural diamonds from kimberlites was carried out. Metallic inclusions are present in both lithospheric and sublithospheric diamonds associated with both peridotite and eclogite assemblages of mantle minerals. It is argued that the equilibrium phases at the post-crystallization stage of the genesis of natural diamonds are iron carbides and oxides; the presence of native metals in inclusions indicates that equilibrium has not been achieved. The presence of native iron in inclusions also indicates a high rate of decrease in pressure and temperature at the post-crystallization stage of the genesis of natural diamonds. The change in P-T parameters during diamonds transportation to the Earth's surface probably occurred as an explosion process characterized by a rapid pressure decrease and high temperature maintaining for some time.

Keywords: diamond, metal inclusions, iron carbide, iron oxide, high pressure and high temperature