

**ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВКЛЮЧЕНИЙ ГРАФИТА В АЛМАЗЕ:
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ****А.Ф. Хохряков^{1,2}, Д.В. Нечаев¹**¹ *Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Котлякова, 3, Россия*² *Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия*

Для выяснения особенностей протогенетических включений графита в природном алмазе изучены кристаллы алмаза с включениями графита, полученные в экспериментах по моделированию природного алмазообразования в хлоридных и карбонатных системах при мантийных *P-T* параметрах. Установлено, что включения как исходного графита, так и графита, образующегося при разложении оксалата натрия, формируют в алмазе плотные скопления различных по форме зерен и пластинок графита. При большом количестве включений кристаллы алмаза становятся черными и непрозрачными. Отличительным признаком таких алмазов являются значительное низкочастотное смещение (до 1328 см⁻¹) и уширение (до 6.5 см⁻¹) рамановской линии алмаза, свидетельствующие о высокой величине остаточных деформаций. По материалам предшествующих экспериментальных исследований и результатам, полученным в настоящей работе, обсуждаются отличительные особенности протогенетических, сингенетических и эпигенетических включений графита в алмазе и возможность использования этих особенностей в качестве типоморфных признаков при исследовании природных алмазов и реконструкции их генезиса.

Алмаз, включения графита, типоморфные признаки, эксперимент.

TYPOMORPHIC FEATURES OF GRAPHITE INCLUSIONS IN DIAMOND: EXPERIMENTAL DATA**A.F. Khokhryakov and D.V. Nechaev**

Diamond crystals with graphite inclusions synthesized during the experimental modeling of natural diamond formation in chloride and carbonate systems under mantle *PT*-conditions were studied to elucidate the specifics of the protogenetic graphite inclusions. It has been established that the inclusions of graphite, both primary ones and those resulted from sodium oxalate decomposition, form compact clusters of grains and plates of different shapes in diamond. Diamonds rich in graphite inclusions are black and opaque. Their distinctive feature is significant low-frequency shift (to 1328 cm⁻¹) and broadening (to 6.5 cm⁻¹) of the Raman line, testifying to high residual deformation. Based on the data of previous experiments and the results obtained in this study, we consider peculiarities of protogenetic, syngenetic, and epigenetic graphite inclusions in diamond and their possible use as typomorphic features in the investigation of natural diamonds and reconstruction of their genesis.

Diamond, graphite inclusions, typomorphic features, experiment

ВВЕДЕНИЕ

Исследование включений в кристаллах природного алмаза имеет большое значение для выяснения его генезиса и постростовой истории. Как известно, все минеральные включения в алмазе подразделяют на две основные группы: сингенетические и эпигенетические включения [Соболев, 1974; Harris, Gurney, 1979; Meyer, 1987; Harris, 1992]. К эпигенетическим включениям относят минералы, которые образовались в результате вторичных процессов и которые связаны с разгерметизацией первичных (мантийных) включений. Включения приурочены обычно к трещинам, кавернам и каналам травления. К ним относят такие минералы, как серпентин, кальцит, гематит, каолинит и ряд других минералов, не характерных для мантийных парагенезисов, в том числе и включения графита [Кухаренко, 1955; Соболев, 1974, Harris, 1992; Rubanova, Garanin, 2009]. Экспериментально было установлено, что образование эпигенетических включений графита происходит при низком давлении и температуре выше 900 °C [Harris, Vance, 1972; Нечаев, Хохряков, 2013].

К сингенетическим относят включения, которые образовались одновременно с алмазом в результате одних и тех же минералообразующих процессов. Наиболее широко распространены сингенетические включения форстерита, энстатита, пиропы, ильменита, сульфидов и других минералов. Первое обобщение материалов по включениям в алмазе и обоснование критериев отнесения включений к сингенетическим было приведено в работе Н.В. Соболева [Соболев, 1974]. Предложенные им критерии

неоднократно обсуждались позднее в ряде работ [Harris, Gurney, 1979; Meyer, 1987; Taylor, Anand, 2004; Федорова и др., 2013]. На практике главными признаками отнесения включений в алмазе к сингенетическим являются «алмазная» морфология включений и их закономерная ориентировка относительно алмаза [Соболев и др., 1972, 2013; Мальков, Асхабов, 1978; Taylor, Anand, 2004]. До недавнего времени возможность существования сингенетических включений графита в алмазе даже не рассматривалась. Однако экспериментальные исследования последних лет показали, что графит может кристаллизоваться совместно с алмазом не только в металл-углеродных системах [Palyanov et al., 2010, 2012, 2013], но и в системах, близких к природным [Сокол, Пальянов, 2004; Пальянов и др., 2010; Bataleva et al., 2012; Sokol et al., 2013]. На основе этих экспериментальных данных некоторые включения графита в природном алмазе были отнесены к сингенетическим [Korsakov et al., 2010].

Кроме этого существуют также протогенетические минеральные включения. Необходимость выделения этого класса включений была обоснована еще Мейером в 1987 г. [Meyer, 1987]. По его мнению, протогенетические включения минералов в алмазе должны иметь незакономерную форму или иметь собственную морфологию, соответствующую структуре минерала. По-видимому, на основании этого критерия идиоморфные центральные включения графита в алмазе, имеющие форму шестиугольных пластин, отнесены ранее к протогенетическим включениям [Bulanova, 1998; Glinnemann et al., 2003; Nasdala et al., 2005].

Графит также часто встречается в составе полифазных микровключений в природном алмазе [Zedgenizov et al., 2004; Логвинова и др., 2011]. Считается, что микровключения являются сингенетическими и их состав отражает состав среды кристаллизации природного алмаза [Schrauder, Navon, 1994]. Вместе с тем условия и механизмы, ответственные за образование графита в составе таких микровключений, не совсем ясны.

Для достоверного отнесения включений графита к определенному генетическому типу необходимо выявление их типоморфных особенностей. Ранее были экспериментально установлены некоторые отличительные признаки протогенетических, сингенетических и эпигенетических включений графита в алмазе [Khokhryakov et al., 2009; Нечаев, Хохряков, 2013, 2014]. Кроме идиоморфных кристаллических макровключений, графит в алмазе может присутствовать в большом количестве в виде тонкодисперсных образований. Такой тип включений в кристаллах алмаза в тезисной форме был обсужден нами ранее [Khokhryakov et al., 2009]. В настоящей работе приведены результаты более глубокого и детального исследования кристаллов алмаза, содержащих тонкодисперсные включения графита. Это графит, который был помещен в реакционную камеру до эксперимента, и графит, который в избытке образуется при параметрах экспериментов в результате разложения углеродсодержащих соединений. По материалам наших предшествующих экспериментальных исследований и результатам, полученным в настоящей работе, обсуждаются отличительные особенности протогенетических, сингенетических и эпигенетических включений графита в алмазе и возможность их использования в качестве типоморфных признаков при исследовании природных алмазов и реконструкции их генезиса.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследований включений исходного графита в кристаллах алмаза были использованы результаты многочисленных экспериментов по моделированию природного алмазообразования, проведенных коллективом лаборатории экспериментальной минералогии и кристаллогенезиса Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН. Из большой базы полученных данных отобраны эксперименты, в которых были выращены кристаллы алмаза, содержащие большое количество тонкодисперсных включений графита. В основном это эксперименты по изучению нуклеации алмаза в щелочных хлоридных ($\text{NaCl} + \text{C}$, $\text{KCl} + \text{C}$) и карбонатных ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{C}$) системах [Pal'yanov et al., 1999, 2002; Palyanov et al., 2007].

Эксперименты были проведены на многопуансонном аппарате высокого давления «разрезная сфера» (БАРС) при давлениях 5.7—7.5 ГПа и температурах 1400—1800 °С. Схема сборки ячейки высокого давления, порядок проведения экспериментов, а также калибровка температуры и давления были опубликованы в ряде более ранних работ [Pal'yanov et al., 2002; Sokol, Pal'yanov, 2008; Sokol et al., 2013].

Эксперименты в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{C}$ проведены в платиновых ампулах с использованием в качестве стартового материала оксалата натрия ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) чистотой 99.99 %. При нормальном давлении и температуре выше 400 °С он разлагается с образованием Na_2CO_3 и CO . При высоком давлении, вследствие неустойчивости CO , разложение оксалата натрия происходит с образованием Na_2CO_3 , CO_2 и выделением избыточного количества свободного углерода по реакции: $2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{C}$. Эксперименты в карбонатных и хлоридных системах, не содержащих летучие компоненты, проведены в графитовых ампулах с использованием Na_2CO_3 , NaCl и KCl чистотой не ниже чем 99.9 %. Во всех

экспериментах в качестве затравочных кристаллов были использованы кубооктаэдры синтетического алмаза размером около 0.5 мм.

После проведения экспериментов алмаз и графит были изучены с использованием оптического микроскопа Axio Imager.Z2m (Carl Zeiss) и растрового электронного микроскопа LEO 420. Исследование включений в кристаллах алмаза проводили через ростовые поверхности $\{111\}$ и $\{100\}$ граней. Из затравочных кристаллов после эксперимента в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{C}$ были изготовлены плоскопараллельные пластины толщиной 150—350 мкм по плоскостям (110) или (100). Идентификацию полиморфных модификаций углерода и определение их степени упорядоченности проводили методом спектроскопии комбинационного рассеивания света на многоканальном рамановском спектрометре LabRAM HR 800 (Horiba Jobin Yvon), оснащенный двумя лазерами: зеленым Ar^+ ($P_{\text{max}} = 200$ мВт) с настраиваемой длиной волны в интервале от 454 до 514 нм и ультрафиолетовым с длиной волны 315 нм. Возбуждающий пучок лазера фокусировали с помощью объектива микроскопа с высоким коэффициентом увеличения $100\times$, $\text{NA} = 0.9$.

Для проверки наличия локального разогрева графита были сняты спектры при различной интенсивности излучения лазера. Интенсивность излучения возбуждающего пучка изменяли с помощью встроенных нейтральных светофильтров с разной оптической плотностью. Установлено, что при максимальной интенсивности излучения возбуждающего лазерного пучка G полоса исследуемых графитов имеет на КР спектре низкочастотный сдвиг до 1577 см^{-1} . Десятикратное понижение интенсивности излучения и сокращение вдвое время накопления полезного сигнала приводят к постепенному смещению спектральной линии G до 1579 см^{-1} . Сдвиг линии КР графита в область низких частот, по-видимому, связан с затруднением отвода тепла, обусловленного пористой структурой графита после экспериментов.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Включения графита, исходно помещенного в реакционный объем. В системах $\text{NaCl} + \text{C}$ и $\text{KCl} + \text{C}$ при 7.5 ГПа и 1800°C установлены рост алмаза на затравочных кристаллах и образование спонтанных алмазов октаэдрического габитуса размером до 450 мкм (рис. 1, *a*). Спонтанные кристаллы алмаза находятся на стенках графитовой ампулы. Части кристаллов, которые росли от границы графит—хлорид в направлении расплава хлорида, прозрачные и имеют ровные грани с треугольными слоями роста. Части кристаллов, которые росли в графит, черные и непрозрачные (см. рис. 1, *b*). Они имеют неровную, мозаичную поверхность с многочисленными углублениями неправильной формы. В многочисленных углублениях на поверхности алмаза присутствуют фрагменты частично захваченного графита.

Спонтанные кристаллы алмаза, полученные в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C}$ при 7.5 ГПа и 1800°C , представлены октаэдрами и их сростками, также расположенными на стенках графитовой ампулы. Аналогично хлоридным системам части кристаллов, обращенные в сторону карбонатного расплава, бесцветные и прозрачные, а грани кристаллов, контактирующих с графитом, черные и непрозрачные. В системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C}$ при 5.7 ГПа и 1420°C рост алмаза зафиксирован только на гранях затравочных кристаллов. В сторону расплава выросший слой однородный и имеет толщину около 20 мкм. На гранях затравочных кристаллов, которые контактировали с графитом, рост был установлен только на отдельных участках, где присутствовал слой карбоната (см. рис. 1, *в*). Этот выросший слой содержит большое количество мелких хлопьевидных включений черного цвета (см. рис. 1, *г*). Соотношение толщины прозрачной части кристаллов к черной непрозрачной варьирует в разных системах. В хлоридных системах кристаллы алмаза росли преимущественно в сторону расплава, а в карбонатных системах — в графит.

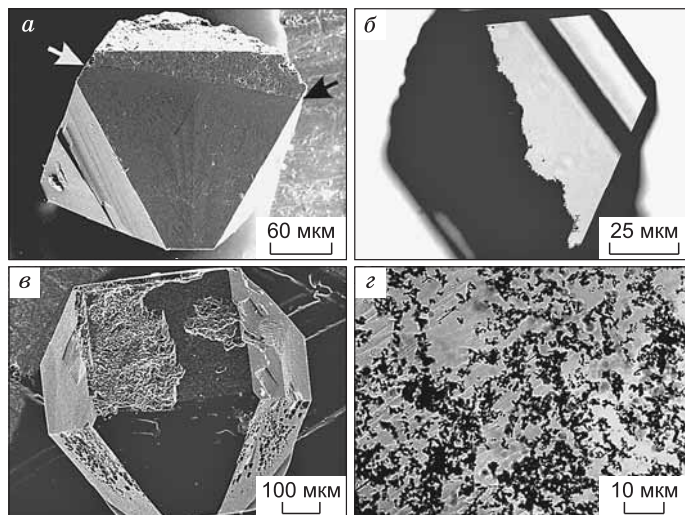


Рис. 1. Кристаллы алмазов, полученные в хлоридных и карбонатных системах:

a — спонтанный кристалл алмаза. Стрелками отмечена граница между черной и бесцветной частями кристалла (система $\text{NaCl} + \text{C}$, 7.5 ГПа, 1800°C); *b* — спонтанный кристалл алмаза в проходящем свете (система $\text{KCl} + \text{C}$, 7.5 ГПа, 1800°C); *v* — затравочный кристалл алмаза и *г* — включения графита в выросшем слое (система $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C}$, 5.7 ГПа, 1420°C).

Рис. 2. Типичные КР спектры кристаллов алмаза, полученных в различных системах:

a, б — NaCl + C при 7.5 ГПа, 1800 °С; *в, г* — Na₂CO₃ + CO₂ + C при 6.0 ГПа, 1400 °С. Для возбуждения КР спектров (*a, б*) использовали источник с длиной волны 514 нм, для спектров (*в, г*) лазер с длиной волны 315 нм.

Данные по КР спектроскопии алмазов из изученных систем приведены на рис. 2. На спектрах КР, снятых с прозрачной части кристаллов, основная линия КР алмаза имеет незначительное уширение до 2.0—2.5 см⁻¹, в то время как ее спектральное положение почти не меняется и составляет 1332 см⁻¹ (см. рис. 2, *a*). Более широкие вариации параметров алмазной линии наблюдаются в спектрах КР, измеренных в черных частях кристаллов алмаза (см. рис. 2, *б*). Кроме алмазной линии на спектрах КР черных алмазов регистрируются основные линии *G* и *D*₁ графита. Полоса *G* имеет частоту 1587—1597 см⁻¹ и полуширину от 25 до 31 см⁻¹. Дефектная линия *D*₁ графита выступает в качестве высокочастотного плеча алмазной линии и фиксируется в интервале частот 1370—1377 см⁻¹ (см. рис. 2, *б*). Сводная диаграмма всех измерений приведена на рис. 3. В спектрах черных алмазов из карбонатных систем рамановская алмазная линия уширяется до 4.5 см⁻¹, а в хлоридных системах — до 6.7 см⁻¹. Одновременно с уширением алмазной линии КР фиксируется ее смещение в сторону низких частот до значений 1328 см⁻¹.

Для выяснения КР характеристик графита, который захватывался растущими кристаллами алмаза, был исследован материал графитовой ампулы. КР спектр исходного графита является типичным для графита низкой степени упорядочивания. Кроме основной полосы *G* при 1582 см⁻¹ присутствуют дополнительные дефектные полосы *D*₁ при 1350 см⁻¹ и *D*₂ около 1620 см⁻¹ (рис. 4, *a*). Значение отношения

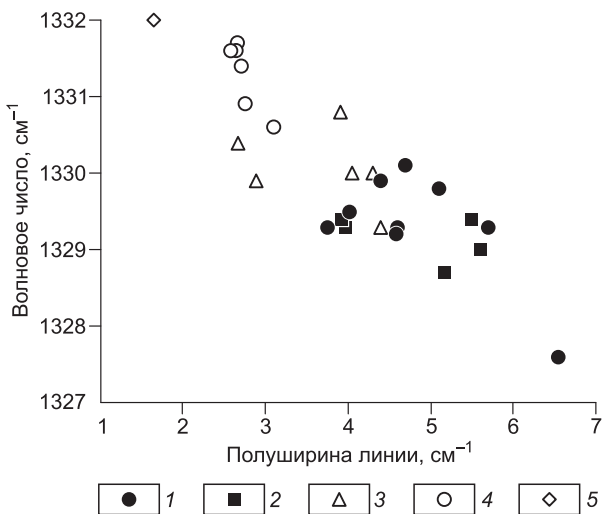
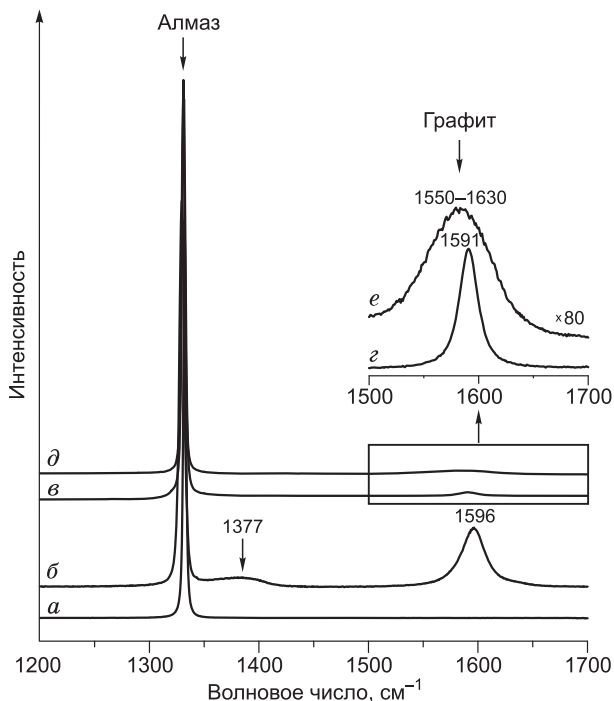


Рис. 3. Параметры алмазной линии КР кристаллов алмаза, содержащих большое количество включений графита (черные алмазы) из систем:

NaCl + C (1), KCl + C (2), Na₂CO₃ + C (3) и прозрачных кристаллов алмаза из системы NaCl + C (4). Параметры рамановской линии структурно совершенного алмаза (5) по данным [Solin, Ramdas, 1970].

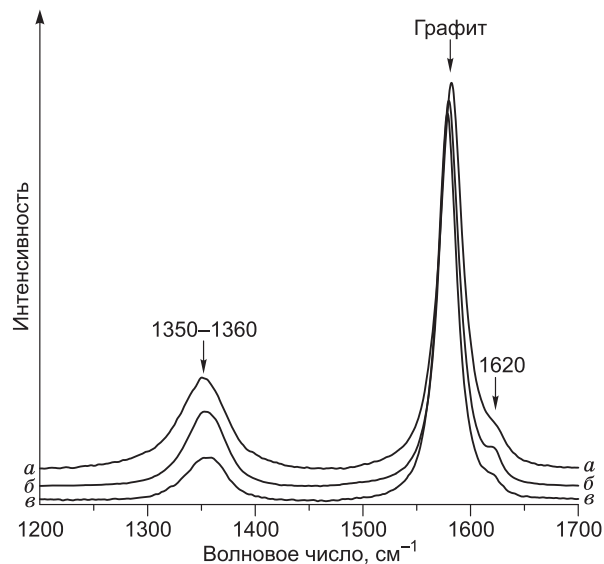


Рис. 4. Типичные КР спектры (а) исходного графита и (б, в) графитовой ампулы после эксперимента (система NaCl + C, P = 7.5 ГПа, T = 1800 °С).

б — графит, который не соприкасался с расплавом хлорида; *в* — графит, который находился в контакте с расплавом хлорида.

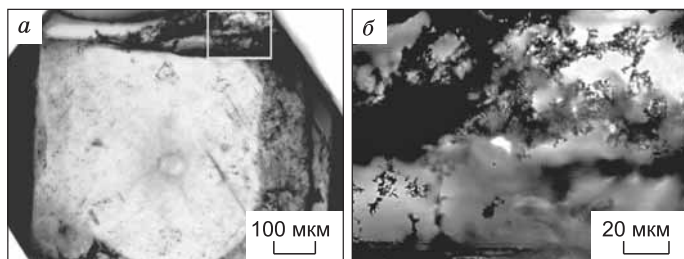


Рис. 5. Включения графита в нарощенном слое на затравочном кристалле алмаза (система $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{C}$, $P = 6.0$ ГПа, $T = 1400$ °С).

a — общий вид пластинки, изготовленной из затравочного кристалла; *б* — увеличенный фрагмент нарощенного слоя, отмеченный прямоугольником. Проходящий свет.

интенсивностей полос $I(D_1)/I(G)$ составило 0.25. КР спектры графитовой ампулы после эксперимента свидетельствуют о повышении структурной упорядоченности графита. Интенсивность дефектных полос графита D_1 и D_2 уменьшилась (см. рис. 4, б). Для графита, не имевшего контакта с расплавом и с растущими кристаллами алмаза, соотношение $I(D_1)/I(G)$ составляет 0.2. Графит, контактировавший с расплавом хлорида, имеет наиболее высокую степень упорядоченности. Положение его основной полосы G составляет 1582 см^{-1} (см. рис. 4, в), а соотношение $I(D_1)/I(G)$ не превышает 0.12. Сравнение положения на КР спектрах основной полосы графита включений и стенок ампул позволило оценить величину остаточного давления во включениях, которая составила 2.5—3.0 ГПа независимо от P - T параметров экспериментов.

Включения графита, образовавшегося при разложении оксалата натрия. Кристаллы алмаза, содержащие многочисленные тонкодисперсные включения графита, были получены также в средах без добавления исходного графита. Источником углерода для кристаллизации алмаза послужил свободный углерод, образовавшийся в избыточном количестве в ходе реакции разложения исходного оксалата натрия. Спонтанные кристаллы алмаза октаэдрического габитуса образуют сростки размером до 90 мкм на стенках платиновой ампулы. Многочисленные включения графита обнаружены только в новообразованном нарощенном слое на затравочных кристаллах алмаза, толщина которого на гранях $\{111\}$ составила от 10 до 20 мкм, а на гранях $\{100\}$ — от 60 до 90 мкм. Включения графита образуют хлопьевидные скопления и локализованы в основном на границе нарощенного алмазного слоя с поверхностью затравочного кристалла (рис. 5, а). В существенно меньшем количестве графит в виде облакоподобных скоплений микровключений присутствует в самом слое новообразованного алмаза (см. рис. 5, б).

На КР спектрах, возбужденных зеленой линией Ar^+ лазера с длиной волны 514 нм, присутствовал сильный фон люминесценции, поэтому исследования были проведены с использованием источника с длиной волны 315 нм. Как показали спектральные измерения, одновременно присутствующие в слое новообразованного алмаза хлопьевидные и облакоподобные включения графита заметно различаются по своим параметрам. Для хлопьевидных включений, локализованных на границе затравочный кристалл—нарощенный слой, характерно наличие интенсивной линии, близкой к идеальному лоренцовскому контуру с максимумом при $1580\text{—}1595 \text{ см}^{-1}$ и полушириной $20\text{—}30 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 2, в, з). В спектрах, измеренных в областях нарощенного алмазного слоя, содержащих наиболее плотные облакообразные скопления наноразмерных включений, наблюдается значительное уширение линии графита до $60\text{—}80 \text{ см}^{-1}$ с исчезновением абсолютного максимума (см. рис. 2, д, е).

ОБСУЖДЕНИЕ

В наших недавних работах [Khokhryakov et al., 2009; Нечаев, Хохряков, 2013, 2014] и материалах настоящей статьи экспериментально показано, что включения графита в алмазе имеют различную природу и могут быть отнесены, по аналогии с включениями в природных алмазах, к протогенетическим, сингенетическим и эпигенетическим включениям. Наличие в нашем распоряжении кристаллов алмаза с включениями графита, относящихся к различным, достоверно установленным генетическим типам, дает уникальную возможность выявить их отличительные типоморфные особенности.

В таблице приведены основные характеристики включений графита в кристаллах алмаза, полученные нами в экспериментах по отжигу (эпигенетические включения), по совместной кристаллизации алмаза и метастабильного графита (сингенетические включения) и в экспериментах, в которых происходил захват исходного непрореагировавшего графита или образованного до кристаллизации алмаза (протогенетические включения).

Все три типа включений графита, наряду с общими характеристиками, имеют ряд признаков, используя которые можно проводить генетическую интерпретацию включений в природных алмазах. Наиболее просты и понятны эпигенетические включения графита, образование которых связано с высокотемпературным воздействием на алмазы при пониженном давлении. По экспериментальным данным, образование графита вокруг включений происходит при температуре выше 900 °С [Harris, Vance, 1972;

Основные характеристики включений графита различного генетического типа по данным [Khokhryakov et al., 2009; Нечаев, Хохряков, 2013, 2014] и настоящей работы

| Характеристика включений | Тип включений графита | | |
|---------------------------|--|--|---|
| | Протогенетический | Сингенетический | Эпигенетический |
| Форма | Округлые пластинки, неправильные изометрические зерна | Пластинки идиоморфные шестиугольные или неправильные полигональные | Шестиугольные или округлые пластинки, розетки пластин |
| Ориентировка к алмазу | Незакономерная или эпитаксиальная ориентировка | Незакономерная или эпитаксиальная ориентировка | Чаще эпитаксиальная ориентировка |
| Расположение | Неравномерно по кристаллу. Округлые пластинки часто в центре | В центре или неравномерно по кристаллу | Приурочены к включениям и границам блоков |
| Трещины | Нет | Нет | Есть |
| Напряжения | Нет или слабые | Нет или слабые | Сильные |
| Кристаллическая структура | Различной степени упорядоченности | Высокоупорядоченная | От аморфного углерода до высокоупорядоченной |

Нечаев, Хохряков, 2013]. Структурное упорядочивание такого графита может быть различно и определяется температурой и длительностью температурного воздействия на природный алмаз. Эпигенетические включения графита всегда сопровождаются трещинами и сильными напряжениями в окружающем алмазе. При этом графит всегда приурочен к макро- и микровключениям, границам блоков и трещинам в кристаллах алмаза.

Более затруднительно, как и в случае других минеральных включений в алмазе, разделение сингенетических и протогенетических включений графита. Включения этих двух групп располагаются в центре кристаллов алмаза или неравномерно распределены по объему. Трещины и напряжения алмазной матрицы не характерны для этих типов включений. Однако, если кристаллы природного алмаза после завершения их роста подвергались высокотемпературному воздействию, вокруг включений графита, как и вокруг других минеральных включений, будут присутствовать трещины [Harris, Vance, 1972]. Наблюдаемая в экспериментах малая степень упорядочивания включений исходного графита связана, наиболее вероятно, с небольшой по сравнению с геологическими временами длительностью экспериментов. Учитывая длительное нахождение алмазов в мантии, следует ожидать одинаково высокую степень структурного упорядочивания графита сингенетических и протогенетических включений в природных алмазах. Таким образом, единственным отличительным признаком протогенетических и сингенетических включений является их форма. При совместной кристаллизации алмаза и метастабильного графита форма включений графита определяется соотношением скоростей роста этих двух фаз [Нечаев, Хохряков, 2014]. Пластинки графита, которые росли одновременно с алмазом, имеют правильную шестиугольную или неправильную полигональную форму, определяемую контурами слоев роста алмаза, и для них условие наличия «алмазной» морфологии не выполняется. Включения графита в виде шестиугольных пластинок отмечаются и в кристаллах природного алмаза [Bulanova, 1998; Glinnemann et al., 2003; Nasdala et al., 2005]. Одним из классических примеров алмазов с такими включениями графита являются кристаллы из кимберлитовой тр. Панда, Канада [Glinnemann et al., 2003]. Многие алмазы из этой трубки содержат крупные шестиугольные пластинки графита, которые имеют правильную форму, четкие контуры, расположены в центральной части кристаллов и часто закономерно ориентированы с алмазом. На основании этих особенностей исследователями этих алмазов сделано заключение о протогенетической природе включений графита [Glinnemann et al., 2003; Nasdala et al., 2005]. Однако идиоморфная форма включений свидетельствует о том, что графит при захвате его алмазом являлся устойчивой (метастабильной) фазой, т.е., как показано было нами экспериментально, графит кристаллизовался совместно с алмазом.

Таким образом, шестиугольные и другие полигональные включения графита в природном алмазе следует относить к сингенетическим включениям.

Отличительной особенностью протогенетических включений кристаллического графита является их округлая форма [Khokhryakov et al., 2009; Нечаев, Хохряков, 2014]. Подобные округлые пластинки графита в кристаллах природного алмаза из Кокчетавского массива были предположительно отнесены к сингенетическим включениям метастабильного графита [Korsakov et al., 2010]. Однако, как было показано нами ранее, округлая форма включений графита свидетельствует о том, что графит при консервации его в виде включений в алмазе был неустойчив и происходило его растворение.

Другой возможный тип протогенетических включений графита в природном алмазе — скопления различных по форме глобул и зерен графита [Zedgenizov et al., 2004; Титков и др., 2006]. При большом количестве включений кристаллы алмаза становятся черными и непрозрачными. Образование таких включений возможно при росте алмаза в минералообразующей среде, пересыщенной мелкодисперсным графитом, который мог образоваться, например, при разложении углеродсодержащего флюида. Отличительным признаком таких экспериментально полученных алмазов является значительное низкочастотное смещение (до 1328 см^{-1}) и уширение (до 6.5 см^{-1}) рамановской линии алмаза, свидетельствующие о высокой величине остаточных деформаций. Такие значительные отклонения КР спектроскопических характеристик от идеальных не отмечаются для природных алмазов мантийного происхождения, а характерны только для импактных лонсдалеитсодержащих алмазов [Решетняк, Езерский, 1990]. Как отмечалось в ряде работ, по ширине алмазной КР линии границей между природными алмазами мантийного и импактного генезиса является величина 2.5 см^{-1} [Miyamoto et al., 1988]. Тем не менее полученные в настоящей работе экспериментальные данные о возможности роста таких напряженных алмазов при статических P - T параметрах необходимо учитывать при использовании спектров КР алмаза в качестве типоморфного признака его генезиса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты проведенных экспериментальных исследований показали, что включения исходного графита (протогенетические), графита, кристаллизующегося совместно с алмазом (сингенетические), и графита, образующегося в постростовой период (эпигенетические), имеют ряд отличительных особенностей. Экспериментально полученные характеристики включений графита следует учитывать при интерпретации генезиса подобных включений в природном алмазе.

Авторы выражают искреннюю благодарность Ю.Н. Пальянову, Ю.М. Борздову, И.Н. Куприянову и А.Г. Соколу за помощь в работе и критические замечания.

Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта СО РАН № 31.

ЛИТЕРАТУРА

Кухаренко А.А. Алмазы Урала. Москва, Госгеолтехиздат, 1955, 516 с.

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.

Мальков А.Б., Асхабов А.М. Кристаллические включения с октаэдрической огранкой (отрицательные кристаллы) — свидетели ксеногенности алмазов в кимберлитах // Докл. АН СССР, 1978, т. 238 (3), с. 695—697.

Нечаев Д.В., Хохряков А.Ф. Образование эпигенетических включений графита в кристаллах алмаза: экспериментальные данные // Геология и геофизика, 2013, т. 54 (4), с. 523—532.

Нечаев Д.В., Хохряков А.Ф. Образование включений метастабильного графита при кристаллизации алмаза в модельных системах // Геология рудных месторождений, 2014, т. 56 (2), с. 160—168.

Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Хохряков А.Ф., Соболев Н.В. Экспериментальное исследование взаимодействия в системе CO_2 — C при мантийных P - T параметрах // Докл. РАН, 2010, т. 435 (2), с. 240—243.

Решетняк Н.Б., Езерский В.А. Комбинационное рассеяние света в природных алмазах // Минералогический журнал, 1990, т. 12 (5), с. 3—9.

Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск, Наука, 1974, 264 с.

Соболев Н.В., Боткунов А.И., Бакуменко И.Т., Соболев В.С. Кристаллические включения граната с октаэдрической огранкой в алмазах // Докл. АН СССР, 1972, т. 204 (1), с. 192—195.

Соболев Н.В., Логвинова А.М., Николенко Е.И., Лобанов С.С. Минералогические критерии алмазности верхнетриасовых россыпей северо-восточной окраины Сибирской платформы // Геология и геофизика, 2013, т. 54(8), с. 1162—1178.

Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н., Пальянова Г.А., Томиленко А.А. Кристаллизация алмаза во флюидных и карбонатно-флюидных системах при мантийных P - T параметрах. Часть 1. Состав флюида // Геохимия, 2004, т. 42, № 9, с. 1—10.

Титков С.В., Горшков А.И., Солодова Ю.П., Рябчиков И.Д., Магазина Л.О., Сивцов А.В., Гасанов М.Д., Седова Е.А., Самосоров Г.Г. Минеральные микровключения в алмазах кубического габитуса из месторождений Якутии по данным электронной микроскопии // Докл. РАН, 2006, т. 410 (2), с. 255—258.

Федорова Е.Н., Логвинова А.М., Лукьянова Л.И., Соболев Н.В. Типоморфные характеристики алмазов Урала по данным инфракрасной спектроскопии // Геология и геофизика, 2013, т. 54 (12), с. 1871—1888.

Bataleva Y.V., Palyanov Y.N., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Palyanova G.A. Conditions for the origin of oxidized carbonate-silicate melts: Implications for mantle metasomatism and diamond formation // *Lithos*, 2012, v. 128—131, p. 113—125.

Bulanova G.P., Griffin W.L., Ryan C.G. Nucleation environment of diamonds from Yakutian kimberlites // *Miner. Mag.*, 1998, v. 62, p. 409—419.

Glinemann J., Kusaka K., Harris J.W. Oriented graphite single-crystal inclusions in diamond // *Zeit. Kristall.*, 2003, v. 218, p. 733—739.

Harris J.W. Diamond geology // The properties of natural and synthetic diamond / Ed. J.E. Field. Academic Press, London, 1992, p. 345—393.

Harris J.W., Vance E.R. Induced graphitization around crystalline inclusions in diamond // *Contr. Miner. Petrol.*, 1972, v. 35, p. 227—234.

Harris J.W., Gurney J.J. Inclusions in diamond // The properties of diamond / Ed. J.E. Field. Academic Press, London, 1979, p. 555—591.

Khokhryakov A.F., Nechaev D.V., Sokol A.G., Palyanov Y.N. Formation of various types of graphite inclusions in diamond: experimental data // *Lithos*, 2009, v. 112S, p. 683—689.

Korsakov A.V., Perraki M., Zedgenizov D., Bindi L., Vandenabeele P., Suzuki A., Kagi H. Diamond-graphite relationships in ultrahigh-pressure metamorphic rocks from the Kokchetav massif, Northern Kazakhstan // *J. Petrol.*, 2010, v. 51, p. 763—783.

Meyer H.O.A. Inclusions in diamonds // Mantle xenoliths / Ed. P.H. Nixon. Wileys, Chichester, England, 1987, p. 501—523.

Miyamoto M., Matsuda J., Ito K. Raman spectroscopy of diamond in ureilite and implication for the origin of diamond // *Geophys. Res. Lett.*, 1988, v. 15 (12), p. 1445—1448.

Nasdala L., Hofmeister W., Harris J.W., Glinemann J. Growth zoning and strain patterns inside diamond crystals as revealed by Raman maps // *Amer. Miner.*, 2005, v. 90, p. 745—748.

Pal'yanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., Shatsky A.F., Sobolev N.V. The diamond growth from Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 and Cs_2CO_3 solvent-catalysts at $P = 7$ GPa and $T = 1700$ — 1750 °C // *Diamond Relat. Mater.*, 1999, v. 8, p. 1118—1124.

Pal'yanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F. Fluid-bearing alkaline carbonate melts as the medium for the formation of diamonds in the Earth's mantle: an experimental study // *Lithos*, 2002, v. 60, p. 145—159.

Palyanov Yu.N., Shatsky V.S., Sobolev N.V., Sokol A.G. The role of mantle ultrapotassic fluids in diamond formation // *PNAS*, 2007, v. 104, p. 9122—9127.

Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., Kupriyanov I.N., Sokol A.G. Effect of nitrogen impurity on diamond crystal growth processes // *Cryst. Growth Des.*, 2010, v. 10, p. 3169—3175.

Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M., Kupriyanov I.N., Khokhryakov A.F. Effect of H_2O on diamond crystal growth in metal—carbon systems // *Cryst. Growth Des.*, 2012, v. 12, p. 5571—5578.

Palyanov Yu.N., Khokhryakov A.F., Borzdov Yu.M., Kupriyanov I.N. Diamond growth and morphology under the influence of impurity adsorption // *Cryst. Growth Des.*, 2013, v. 13 (12), p. 5411—5419.

Rubanova E.V., Garanin V.K. Multiple-stage diamond formation in the Yubileynaya pipe of the Yakutian kimberlite province // *Abstr. XXVI Int. conf. «Geochemistry of magmatic rocks», ONTI GEOKHI*, 2009, p. 122—124.

Schrauder M., Navon O. Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, v. 58, p. 761—771.

Sokol A.G., Pal'yanov Yu.N. Diamond formation in the system $\text{MgO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O—C}$ at 7.5 GPa and 1600 °C // *Contr. Miner. Petrol.*, 2008, v. 155, p. 33—43.

Sokol A.G., Kupriyanov I.N., Palyanov Y.N., Kruk A.N., Sobolev N.V. Melting experiments on the Udachnaya kimberlite at 6.3—7.5 GPa: Implications for the role of H_2O in magma generation and formation of hydrous olivine // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2013, v. 101, p. 133—155.

Solin S.A., Ramdas A.K. Raman spectrum of diamond // *Phys. Rev. B*, 1970, v. 1 (4), p. 1687—1698.

Taylor L.A., Anand M. Diamonds: time capsules from the Siberian mantle // *Chemie Der Erde-Geochemistry*, 2004, v. 64, p. 1—74.

Zedgenizov D.A., Kagi H.K., Shatsky V.S., Sobolev N.V. Carbonatitic melts in cuboid diamonds from Udachnaya kimberlite pipe (Yakutia): evidence from vibrational spectroscopy // *Miner. Mag.*, 2004, v. 68, p. 61—73.

Поступила в редакцию

24 апреля 2014 г.