

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ АЛМАЗА В МАНТИЙНОМ ВЕЩЕСТВЕ

Ю.А. Литвин

Институт экспериментальной минералогии РАН, 142432, Московская область, Черноголовка, Россия

Выполнены экспериментальные исследования процессов образования алмаза в щелочной силикат-углеродной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{C}$ при 8.5 ГПа. По критерию нуклеации алмазной фазы высокая алмазообразующая эффективность (массовая спонтанная кристаллизация алмаза) подтверждена для расплавов системы Na_2SiO_3 —углерод и впервые обнаружена для расплавов систем CaSiO_3 —углерод и $(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8)_{80}(\text{Na}_2\text{SiO}_3)_{20}$ —углерод. Установлено, что в полностью смешиваемых карбонатно-силикатных расплавах, пересыщенных растворенным углеродом по отношению к алмазу, возникает концентрационный барьер нуклеации алмазной фазы при определенном соотношении содержаний карбонатных и силикатных компонентов. Исследование систем с различными составами (эклогит — K-Na-Mg-Ca-Fe-карбонатит — углерод, альбит — K_2CO_3 — углерод и др.) свидетельствует о зависимости положения концентрационного барьера нуклеации от химического состава исследуемой системы и об ингибиторном (затормаживающем) влиянии силикатных компонентов на плотность нуклеации и скорость роста кристаллов алмаза. При этом барьер нуклеации алмаза в многокомпонентном эклогит-карбонатитовом растворителе находится в пределах карбонатитового отрезка составов (менее 50 мас.% силикатной составляющей). Изучение на основе экспериментального критерия сингенезиса алмазов и ростовых включений в них диаграммы сингенезиса системы меланократовый карбонатит — алмаз позволяет определить совокупность областей составов и физических параметров системы, ответственных за совместное формирование алмаза и различных парагенетических ассоциаций минералов и расплавов. Полученные экспериментальные результаты приложены к обоснованию новой физико-химической концепции карбонат-силикатных (карбонатитовых) ростовых сред для доминирующей массы природных алмазов и разработке генетической классификации ростовых включений минералов, расплавов и флюидов в природных алмазах мантийного генезиса.

Алмаз, включения, эксперимент, карбонатитовая среда, диаграмма сингенезиса.

THE PHYSICO-CHEMICAL CONDITIONS OF DIAMOND FORMATION IN THE MANTLE MATTER: EXPERIMENTAL STUDIES

Yu.A. Litvin

Experimental studies of diamond formation in the alkaline silicate-carbon system $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{C}$ were carried out at 8.5 GPa. In accordance with the diamond nucleation criterion, a high diamond generation efficiency (spontaneous mass diamond crystallization) has been confirmed for the melts of the system Na_2SiO_3 —carbon and has been first established for the melts of the systems CaSiO_3 —carbon and $(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8)_{80}(\text{Na}_2\text{SiO}_3)_{20}$ —carbon. It is shown that in completely miscible carbonate-silicate melts oversaturated with dissolved diamond-related carbon, a concentration barrier of diamond nucleation (CBDN) arises at a particular ratio of carbonate and silicate components. Study of different systems (eclogite—K-Na-Mg-Ca-Fe-carbonatite—carbon, albite— K_2CO_3 —carbon, etc.) has revealed a dependence of the barrier position on the chemical composition of the system and the inhibiting effect of silicate components on the nucleation density and rate of diamond crystal growth. In multicomponent eclogite-carbonatite solvent, the CBDN is within the range of carbonatite compositions (<50 wt.% silicates). Based on the experimental criterion for the syngene- sis of diamond and growth inclusions in them, we studied the syngene- sis diagram for the system melanocratic carbonatite—diamond and determined a set of the composition fields and physical parameters of the system that are responsible for the cogeneration of diamond and various mineral and melt parageneses. The experimental results were applied to substantiate a new physicochemical concept of carbonate-silicate (carbonatite) growth media for most of natural diamonds and to elaborate a genetic classification of growth mineral, melt, and fluid inclusions in natural diamonds of mantle genesis.

Diamond, inclusions, experiment, carbonatite medium, syngene- sis diagram

ВВЕДЕНИЕ

В изучении процессов образования алмаза в мантийных условиях наиболее продуктивным является использование сочетания минералогических данных о химических составах веществ, захваченных алмазами *in situ* из ростовых сред, с результатами экспериментальных исследований фазовых отношений минералов, расплавов и флюидных компонентов, вовлеченных в процессы алмазообразования, при *PT*-параметрах термодинамической устойчивости алмаза. Центральным для проблемы генезиса алмаза является вопрос о химическом составе и фазовом состоянии ростовой среды, в которой была образована доминирующая масса природных алмазов и из которой растущими алмазами извлечено и фрагментарно включено в них гетерогенное минеральное вещество.

В работах В.С. Соболева [Соболев, 1960, 1964, 1989; Соболев и др., 1969, 1972; Соболев, Соболев, 1980] отмечена ключевая роль минеральных парагенезисов из включений в алмазах, а также алмазонасных пород [Бобривич и др., 1959] в раскрытии химических условий природного алмазообразования, при этом подчеркнута необходимость получения ясной картины мантийного минералообразования. Совершенно очевидно, что такая картина может быть построена единственно на основе физико-химически отчетливой информации о фазовых отношениях многокомпонентных сильно сжатых сред, материнских и для алмазов, и для ростовых минеральных включений. Получение такой информации возможно только в эксперименте с веществами, в составах которых воспроизведены многокомпонентные материнские среды, при *PT*-параметрах стабильности алмазной фазы.

Данные минералогии сингенетических включений в алмазах указывают на то, что процессы алмазообразования происходили в многокомпонентном гетерогенном веществе верхней мантии, переходной зоны и нижней мантии, по меньшей мере, на глубинах 150—750 км, что соответствует интервалу давлений 5—25 ГПа. Основная масса алмазов кимберлитовых и лампроитовых трубок доставлена с уровня 150—250 км, соизмеримого с давлениями от 5.0—5.5 до 8.0—8.5 ГПа при температурах выше 900—1000 °С. Важнейшим минералогическим критерием захвата алмазами сингенетических включений *in situ* из материнской среды является остаточное давление (при комнатной температуре) в герметически включенном в алмазе веществе. Первые измерения остаточного давления в коэсите из алмазов эклогитового парагенезиса [Sobolev et al., 2000] и основанные на результатах этих измерений расчеты давления при реалистических температурах роста природных алмазов показали, что давления образования алмаза и захвата им сингенетических включений коэсита составляют 5.5—6.0 ГПа. Эти результаты подтверждены последующими измерениями остаточного давления во включениях коэсита в алмазах из россыпей Нового Южного Уэльса в Австралии [Barron et al., 2008], в которых он составляет почти 50 % от числа всех включенных минералов [Соболев, 2006]. Полученные в результате *PT*-параметры близко совпадают с таковыми по согласованным геобарометрическим оценкам для минералов ультраосновного парагенезиса. Все вместе взятое позволяет считать давления порядка 5.5—6.0 ГПа близкими к максимальным для образования основной массы природных алмазов [Sobolev et al., 2000]. Необходимо также отметить существенное значение включений мэйджоритового граната в алмазах [Moore, Gurney, 1985] (несмотря на его невысокую распространенность и единичные находки) в вопросах алмазообразования на глубинных горизонтах верхней мантии, а также в условиях переходной зоны и верхних горизонтов нижней мантии. Например, среди нескольких тысяч включений граната в алмазах архангельских и якутских месторождений обнаружено только четыре включения мэйджоритового граната [Sobolev et al., 2004], что может указывать на то, что вклад особо глубинных алмазов составляет в среднем лишь доли процента в основную массу алмазов всех месторождений мира. Экспериментальные исследования мантийных минеральных систем с мэйджоритовыми гранатами представляют интерес для создания на их основе минералогических барометров для глубинного вещества мантии, включая и алмазообразующие среды, и уже охватывают интервал давлений до 24 ГПа [Bobrov et al., 2008a, 2008b].

Исследования сингенетических включений как фрагментов захваченных алмазами материнских сред [Соболев, 1974; Ефимова и др., 1983; Meyer, 1987; Navon, 1999; Taylor, Anand, 2004; Zedgenizov et al., 2004; Klein-BenDavid et al., 2007; Logvinova et al., 2008] позволяют более детально охарактеризовать многокомпонентное вещество, которое принимало участие в алмазообразующих процессах. В результате выясняется [Litvin, 2007], что общий состав материнской среды может быть аппроксимирован многокомпонентной многофазовой системой $MgO-CaO-FeO(Fe, Fe_2O_3)-MnO-Na_2O-K_2O-Al_2O_3-Cr_2O_3-TiO_2-ZrO_2-SiO_2-P_2O_5-CuS(Cu_2S)-FeS(FeS_2)-NiS-KCl-NaCl-SiC-CO_2(CO, CH_4)-H_2O-C$, для которой характерна изменчивость по относительным содержаниям компонентов и фаз, а также имеются признаки неоднородности, возможно локальной, окислительно-восстановительного состояния. Компоненты и фазы материнской среды принадлежат к главной и второстепенной сериям, если основываться на частоте их обнаруживании во включениях. К главной серии относятся Mg-, Fe-, Ca-, Sr- силикаты, Na-, K-, Mg-, Ca-, Fe- алюмосиликаты, Fe-, Ni-, Cu-, K- сульфиды, Mg-, Ca-, Ba-, Fe-, K-, Na- карбонаты и карбонатиты, соединения флюидной C-O-H системы — вода H_2O и двуокись углерода CO_2 . Сюда

следует отнести и Cr-содержащие минералы — хромит [Ефимова, Соболев, 1977], низкокальциевый пирроп, содержащий до 20 мол.% Cr_2O_3 , и хромдиопсид, содержащий до 45 мол.% Cr-компонента космохлора [Соболев, 1974], эсколаит Cr_2O_3 , который обнаружен как самостоятельный минерал в ассоциации с хромитом и как компонент с концентрациями до 10—14 мол.% твердого раствора пикроильменита во включениях в алмазах тр. Удачная и некоторых других [Logvinova et al., 1974], а также и углерод алмаза. Са-фосфат, К-, Na-хлориды, карбид Si, самородное Fe, сплавы на основе Fe и других самородных элементов, соединения флюидной C–O–H–N системы — монооксид углерода CO и метан CH_4 , растворенный в алмазе азот, углерод термодинамически неустойчивого графита и др. относятся к второстепенной серии. Оксиды Mg, Ca, Fe, Ti, Zr, Al и Si можно отнести в основном к второстепенной серии. Следует особенно подчеркнуть, что минералогические данные не позволяют установить эффективность для алмазообразования того или иного вещества многокомпонентной гетерогенной материнской среды, поэтому разнообразие версий ростовых сред для природных алмазов, развитые на основе минералогической информации, имеют по существу характер произвольных предположений. Объективно проблема физико-химических условий происхождения алмаза находится в числе наиболее сложных для решения, поскольку алмазообразующие процессы мантии недоступны для непосредственного наблюдения и анализа, а прямые данные об исходных их граничных условиях отсутствуют. Поэтому как исходные условия, так и физико-химические механизмы процессов образования природных алмазов могут быть реконструированы исключительно с использованием методов физико-химического эксперимента на основании информации о реальных продуктах этих процессов — алмазах и фрагментах ростовых сред, герметически включенных в них.

Таким образом, в определении физико-химических факторов, которыми согласованно контролировались процессы образования и алмазов, и гетерогенных фаз первичных включений решающее значение приобретает физико-химический эксперимент при высоких давлениях и температурах. Такого рода эксперимент дает возможность раскрыть алмазообразующую эффективность веществ, относящихся к делу, выяснить условия сингенезиса алмазов и первично включенных в них минеральных фаз, и все это позволяет объективно подойти к решению центрального вопроса о химическом составе и фазовом состоянии мантийной алмазообразующей среды.

В настоящей работе сообщается о новых экспериментальных результатах, которые получены на основе последовательного физико-химического подхода к решению задачи о химическом составе и фазовом состоянии ростовой среды для доминирующей массы природных алмазов. При этом использованы экспериментальные критерии нуклеации алмазной фазы, сингенезиса алмазов и ростовых включений в них, экспериментальные определения концентрационных барьеров нуклеации алмаза в системах с переменными содержаниями ведущих компонентов, а также дан пример построения фазовой диаграммы сингенезиса алмаза и ростовых включений. Полученные новые экспериментальные результаты, которые согласуются с минералогической информацией, позволяют применять карбонатно-силикатную (карбонатитовую) модель ростовой среды для доминирующей массы природных алмазов. Вместе с тем они создают физико-химическую основу для рассмотрения механизма образования как самого алмаза, так и всей совокупности включений минералов, расплавов и флюидных компонентов, обнаруживаемых в природных алмазах.

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Главные задачи физико-химического эксперимента направлены на исследование фазовых отношений исследуемых упрощенных или многокомпонентных систем в критически важном интервале составов с построением в итоге их фазовых диаграмм при заданных физических параметрах. Такие диаграммы объективно отражают физико-химические свойства вещества во всем диапазоне составов и в этом смысле являются фундаментальной граничной основой для анализа возможного физико-химического поведения реального природного вещества, состав которого (порода, минерал, расплав, флюид) представлен одной или ограниченным количеством фигуративных точек и, как правило, физико-химически малоинформативен.

Для экспериментального исследования физико-химических свойств природных многокомпонентных многофазовых систем, в том числе и мантийных, исключительно важен метод политермических разрезов таких систем [Райнз, 1960; Палатник, Ландау, 1961; Петров, 1986; Захаров, 1964, 1985; Литвин, 1991], с помощью которого в двухмерном изображении наглядно вскрываются их главные физико-химические особенности, а корректность получаемой информации контролируется правилом фаз.

В поисковом плане очень полезен тестовый физико-химический эксперимент, который дает возможность оперативно исследовать один или ограниченное количество составов методом проб и ошибок.

Методика физико-химического эксперимента детально описана ранее [Литвин, 1991; Litvin, 2007; Литвин и др., 2008]. Разработанные методы позволяют проводить эффективные исследования проблемы

генезиса алмаза в интервалах давлений 4.5—8.5 ГПа и температур 1100—2000 °С. Эти физические параметры согласуются с условиями термодинамической устойчивости алмаза и температурами плавления веществ, использованных для ростовых сред. Высокие давления в сочетании с высокими температурами генерированы в тороидном аппарате «наковальня с лункой» Хвостанцева [Eremets, 1996; Khvostantsev et al., 2004]. Сульфидсодержащие системы и алмазообразующие процессы исследованы с использованием графитовых нагревателей диаметром 5—6 мм и длиной 7.2 мм. Нагреватели защищены с внешней стороны трубчатыми деталями толщиной 1 мм из спрессованного MgO от ячейки, изготовленной из известняка Алгети (Грузия), на случай его плавления. Давление и температура в опытах определялись с точностью ± 0.1 ГПа и ± 15 °С на основе стандартных процедур. Экспериментальные образцы исследовались методами сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа (электронный микроскоп CamScan MV2300; VEGA TS 5130MM) с электронным энергодисперсионным микроспектрометром Link INCA Energy в Институте экспериментальной минералогии РАН.

АЛМАЗООБРАЗУЮЩАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Алмазообразующая эффективность расплава любого вещества с растворенным углеродом наглядно раскрывается в физико-химическом эксперименте по признаку нуклеации и массовой кристаллизации алмаза («синтез алмаза»). Факт нуклеации алмазной фазы свидетельствует о возникновении в исследуемом расплаве-растворе состояния лабильного пересыщения углерода к алмазу, и это является критическим условием спонтанной кристаллизации алмаза как в эксперименте, так и в природных условиях. Все это позволяет использовать экспериментальный критерий нуклеации алмазной фазы как практическое средство для оценки алмазообразующей эффективности среды.

Применение в экспериментальной минералогии алмаза критерия нуклеации привело к открытию высокой алмазообразующей эффективности многокомпонентных карбонатных [Литвин, Жариков, 1999], карбонатно-силикатных [Литвин, Жариков, 2000] и сульфидных [Литвин и др., 2002] расплавов, в составе которых воспроизведены реальные вещества первичных включений в природных алмазах. Множество веществ с упрощенными составами, в том числе карбонатные, карбонатно-силикатные, сульфидные, хлоридные, флюидные, металлические и др., как и смеси с их участием также оказались эффективными для синтеза алмаза [Пальянов и др., 2005; Litvin, 2007].

Выяснение роли силикатных компонентов и фаз в мантийном алмазообразовании — одна из важных задач экспериментальных исследований. Это обусловлено тем, что в ранних предположениях о химической природе алмазообразующих сред силикатная версия была предпочтительной [Williams, 1932], что прослеживается и в последующем [Маракушев и др., 1995]. Эксперименты по тестированию расплавов калиевого полевого шпата [Борздов и др., 1999] и кремнезема [Akaishi, 1996] в смесях с графитом при 7.0 ГПа и 1700—1750 °С и 7.7 ГПа и 1800—2000 °С соответственно обнаружили, что нуклеация и спонтанная кристаллизация в них алмазов, как и признаки заметной растворимости углерода отсутствуют. Недостаток достоверных экспериментальных данных о нуклеации и росте алмаза в силикат-углеродных системах при *PT*-параметрах стабильности алмаза было отмечено в работе [Pal'yanov et al., 2002] при обсуждении вопроса о мантийной алмазообразующей среде.

Алмазообразующая эффективность расплавов, пересыщенных растворенным углеродом, для многокомпонентной силикатной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в эксперименте при 8.5 ГПа

№ образца	Состав	<i>T</i> , °С	Выдержка, мин	Нуклеация алмаза	Рост алмаза на заправке
1141	Na_2SiO_3	1600	20	+	+
1117	K_2SiO_3	1590	15	—	+
1405	CaSiO_3	1790	20	+	+
1411	CaSiO_3	1770	10	+	+
1124	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	1800	30	—	+
1464	$(\text{Na}_2\text{SiO}_3)_{50}(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)_{50}$	1750	10	—	+
1465	$(\text{Na}_2\text{SiO}_3)_{50}(\text{MgSiO}_3)_{50}$	1750	10	—	+
1601	$(\text{Na}_2\text{SiO}_3)_{50}(\text{CaMgSi}_2\text{O}_6)_{50}$	1760	10	—	+
1466	$(\text{Na}_2\text{SiO}_3)_{50}(\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12})_{50}$	1770	10	—	+
1610	$(\text{Na}_2\text{SiO}_3)_{50}(\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12})_{50}$	1750	10	—	+
1414	$(\text{Na}_2\text{SiO}_3)_{50}(\text{NaAlSiO}_4)_{50}$	1720	10	—	+
1462	$(\text{Na}_2\text{SiO}_3)_{50}(\text{NaAlSi}_2\text{O}_6)_{50}$	1750	10	—	+
1460	$(\text{Na}_2\text{SiO}_3)_{75}(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8)_{25}$	1770	10	+	+
1413	$(\text{Na}_2\text{SiO}_3)_{50}(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8)_{50}$	1720	15	+	+
1711	$(\text{Na}_2\text{SiO}_3)_{20}(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8)_{80}$	1840	15	+	+

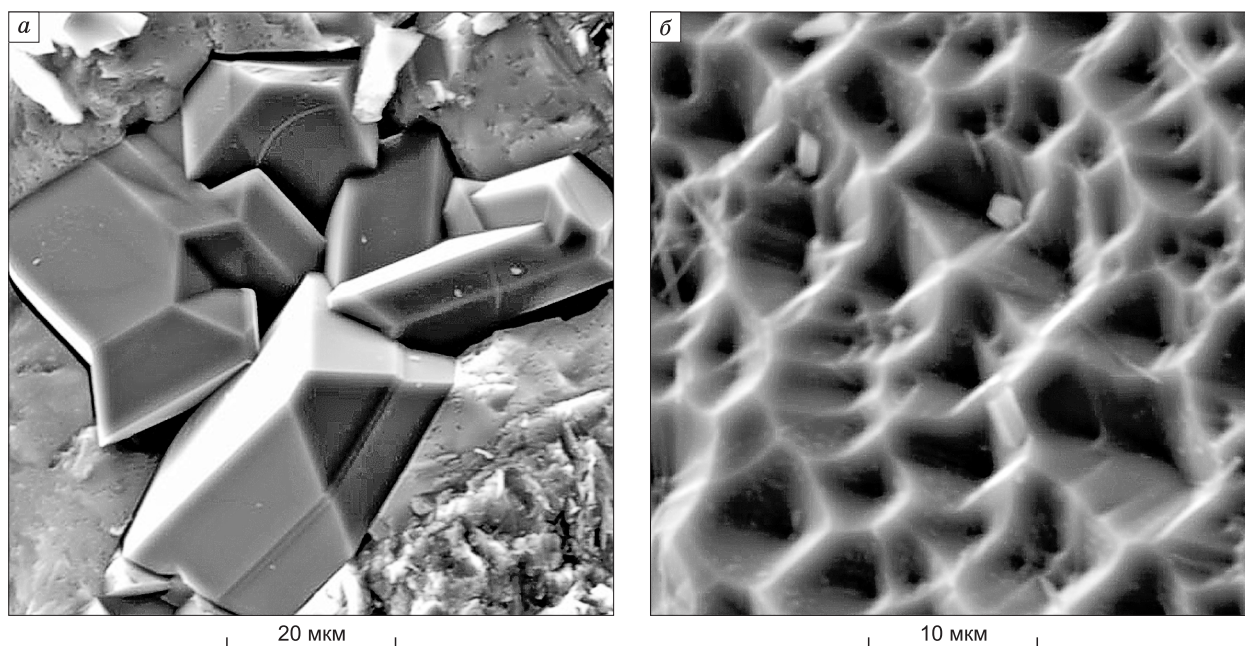


Рис. 1. Рост кристаллов алмаза в расплавах системы Na_2SiO_3 —графит и Na_2SiO_3 — $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ —графит.

a — массовая нуклеация и кристаллизация (алмазы в силикатном стекле после закалки расплава), обр. 1141-5, состав растворителя углерода — Na_2SiO_3 , 8,5 ГПа, 1800 °С, выдержка — 15 мин; *б* — рост «силикат-синтетического» алмаза на грани (100) кубооктаэдрического затравочного монокристалла «металл-синтетического» алмаза с шероховато-микропирамидальной сотовой текстурой, состав растворителя углерода — $(\text{Na}_2\text{SiO}_3)_{50}(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8)_{50}$ (мас.%), обр. 1414-1, 8,5 ГПа, 1800 °С, выдержка — 10 мин.

Единственным примером алмазообразующей эффективности силикатного расплава является синтез алмаза в расплавленной смеси щелочного силиката Na_2SiO_3 и графита при 7,7 ГПа и 1800—2000 °С [Akaishi, 1996], однако его прямое приложение к природным процессам образования алмаза проблематично. Между тем щелочные силикатные расплавы мантии, как и экспериментальное изучение их алмазообразующей эффективности, представляют определенный интерес в проблеме генезиса алмаза.

Экспериментальный критерий нуклеации алмазной фазы позволяет провести в поисковом режиме тестирование алмазообразующей эффективности ряда составов многокомпонентной силикатной системы Na_2O — K_2O — MgO — CaO — Al_2O_3 — SiO_2 — C при стандартизованном давлении 8,5 ГПа (давление выбрано так, чтобы повысить вероятность попадания в область лабильных растворов углерода для большего числа тестируемых веществ). В составе исследуемой системы представлены главные петрогенные компоненты мантийного вещества. Условия опытов и результаты тестирования приведены в таблице.

Подтверждается высокая алмазообразующая эффективность системы Na_2SiO_3 —графит: массовая нуклеация и кристаллизация алмаза октаэдрического габитуса свидетельствует о возникновении лабильно пересыщенного раствора углерода в расплаве силиката натрия (рис. 1, *a*). Использование кубооктаэдрической затравки «металл-синтетического» алмаза, присутствие которой не влияет на процессы спонтанной нуклеации алмаза, позволяет дополнительно тестировать особенности гранного роста кристаллов алмаза в различных силикатных средах. Слоистый рост на разноименных гранях затравки показывает, что октаэдрические грани растут гладкими, а кубические — шероховатыми, с формированием октаэдрических микропирамидок (см. рис. 1, *б*), т.е. в обоих случаях реализуется механизм роста по гладким октаэдрическим поверхностям.

Расплавы системы K_2SiO_3 —графит не эффективны для алмазообразования по критерию нуклеации, т.е. концентрации в них растворенного углерода не достигают уровней лабильных пересыщений. В то же время о формировании в них метастабильно пересыщенных растворов углерода свидетельствуют новообразованные слои роста на затравочном монокристалле (рис. 2, *a*), что сопровождалось массовой кристаллизацией монокристаллического графита (см. рис. 2, *б*). В данном случае графит формируется как термодинамически неустойчивая фаза в поле алмаза, что является специфическим кинетическим явлением раствор-расплавных алмазообразующих систем и прослеживается практически во всех известных случаях. Отсутствие спонтанной массовой кристаллизации алмаза и затравочный рост алмаза (как правило, сопровождаемый массовым образованием нестабильного графита) свидетельствует о том, что пересыщенное состояние растворенного углерода в расплаве (в том числе и силикатном) является мета-

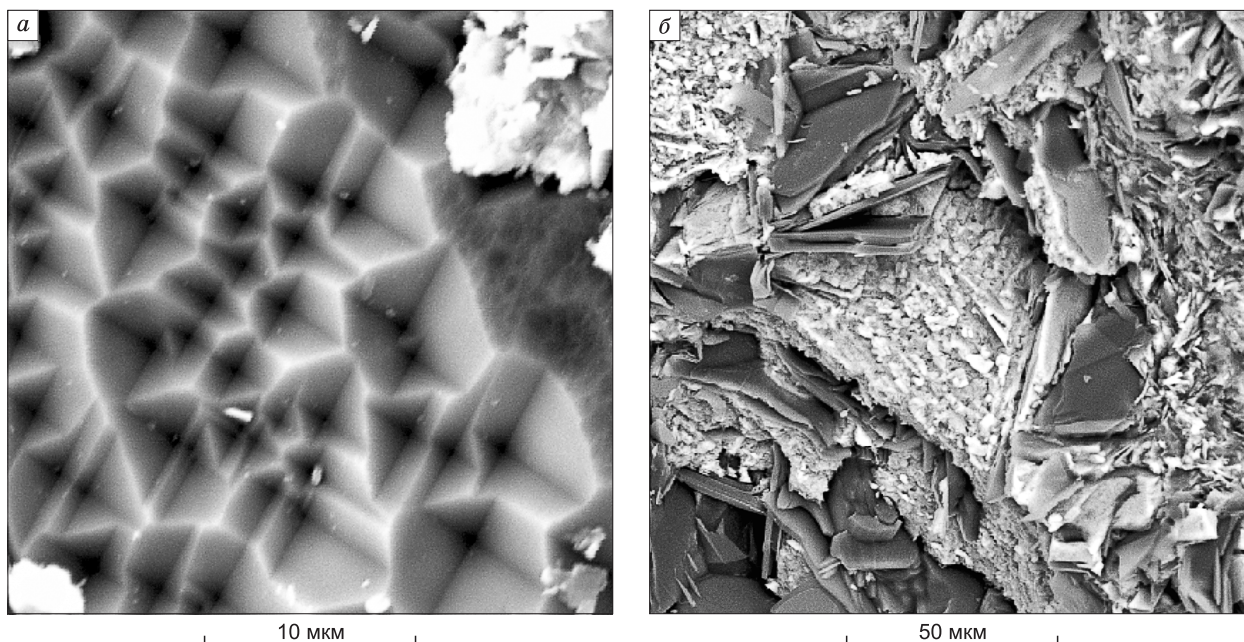


Рис. 2. Кристаллизация алмаза и графита в расплавах системы K_2SiO_3 —графит.

a — слои роста на кубооктаэдрических гранях затравки — шероховато-микропирамидальные слои роста по грани (100) кубооктаэдрического затравочного монокристалла, обр. 1117-1, 8,5 ГПа, 1590 °С, выдержка — 15 мин; *б* — кристаллизация монокристаллических пластин термодинамически нестабильного графита, обр. 1172, 8,5 ГПа, 1590 °С, выдержка — 15 мин.

стабильным, при этом концентрации метастабильных пересыщений ниже по сравнению с концентрациями критически необходимых для нуклеации алмаза лабильных пересыщений. Эти вопросы детально рассмотрены ранее [Литвин, 1968, 1969; Литвин, Спивак, 2004; Spivak, Litvin, 2004] в связи с обсуждением физико-химического механизма и кинетических факторов алмазообразования в раствор-расплавных системах. Необходимо отметить, что концентрационные переходы между *PT*-областями метастабильных и лабильных пересыщений являются плавными и контролируются изменениями физических параметров и химического состава раствор-расплавных алмазообразующих систем.

Впервые обнаружено, что по критерию нуклеации расплавы системы $CaSiO_3$ —графит являются эффективными алмазообразующими средами (рис. 3, *a*), а особенности гранного роста, выявляемые на кубооктаэдрической затравке (см. рис. 3, *б*), подобны описанным выше. В расплавах K_2SiO_3 и $CaSiO_3$ можно также наблюдать образование термодинамически нестабильной графитовой фазы в форме сферул (рис. 4, *a*, *б*).

Расплавы нефелина ($NaAlSiO_4$), жадеита ($NaAlSi_2O_6$) и альбита ($NaAlSi_3O_8$) нельзя отнести к эффективным алмазообразующим средам, хотя несомненно, что растворимость углерода в них существенно повышается с ростом давления, о чем свидетельствует интенсивная кристаллизация нестабильной графитовой фазы в форме пластинчатых монокристаллов. При существенном повышении щелочности расплавов на основе нефелина и жадеита путем добавления к ним щелочного силиката Na_2SiO_3 (до 50 мас.%) отмечается также кристаллизация графита в форме как пластин, так и сферул. Совершенно иная картина с альбитом при добавлении щелочного силиката: расплавы на основе альбита проявляют алмазообразующую эффективность при содержании 20 мас.% Na_2SiO_3 (рис. 5, *a*), которая естественно возрастает при содержаниях в расплаве 50 мас.% Na_2SiO_3 (см. рис. 5, *б*, *в*) и 75 мас.% Na_2SiO_3 . Ростовые процессы на гранях кубооктаэдрических затравок (см. рис. 5, *г*) подобны обсужденным выше. Экспериментальное тестирование расплавов на основе форстерита, энстатита, диопсида, пироба и гроссуляра свидетельствует о том, что они продолжают оставаться неэффективными алмазообразующими средами даже при добавлении к ним до 50 мас.% щелочного силиката натрия.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что некоторые щелочные силикатные расплавы, содержащие порообразующие компоненты мантийного вещества, являются эффективными алмазообразующими средами, т.е. способны к растворению углерода и формированию растворов-расплавов с концентрациями лабильных пересыщений по отношению к алмазу. Вместе с тем интересна и способность силикатных расплавов к образованию растворов углерода с концентрациями метастабильных пересыщений. Для проблемы генезиса алмаза это существенно важно в том отношении,

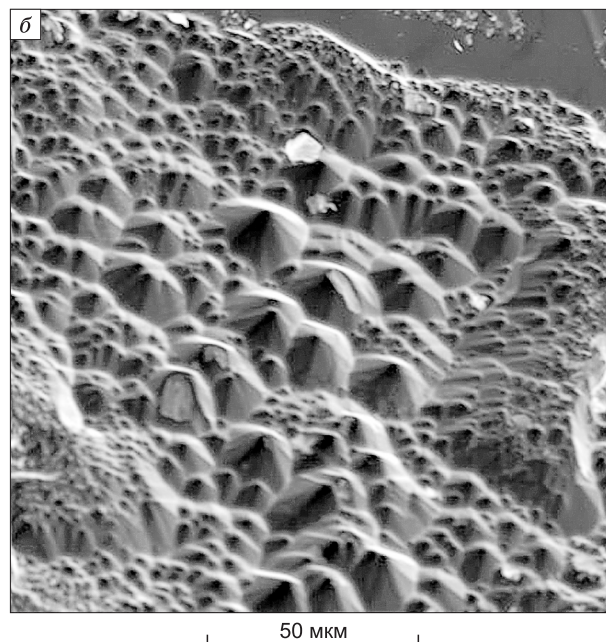
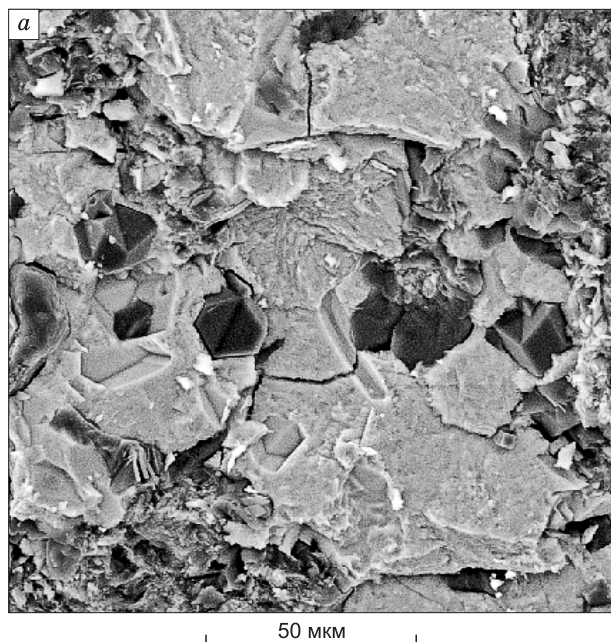


Рис. 3. Рост кристаллов алмаза в расплаве системы CaSiO_3 —графит.

a — массовая нуклеация и кристаллизация (алмазы в закалочном силикатном стекле), обр. 1405-2, 8,5 ГПа, 1790 °С, выдержка — 20 мин; *б* — шероховато-микропирамидальные слои роста по грани (100) кубооктаэдрического затравочного монокристалла, обр. 1411-2, 8,5 ГПа, 1770 °С, выдержка — 10 мин.

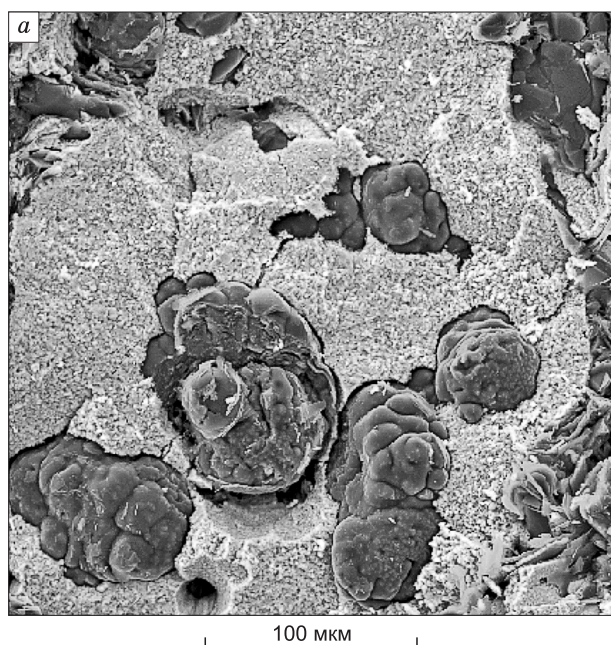


Рис. 4. Кристаллизация термодинамически нестабильного графита в форме сферул в силикатных расплавах с растворенным метастабильно пересыщенным углеродом при *PT*-параметрах стабильности алмаза (образцы после закалки).

a — в расплаве K_2SiO_3 , обр. 1119-2, 8,5 ГПа, 1500 °С, выдержка — 35 мин; *б* — в расплаве CaSiO_3 , обр. 1412-1, 8,5 ГПа, 1740 °С, выдержка — 10 мин.

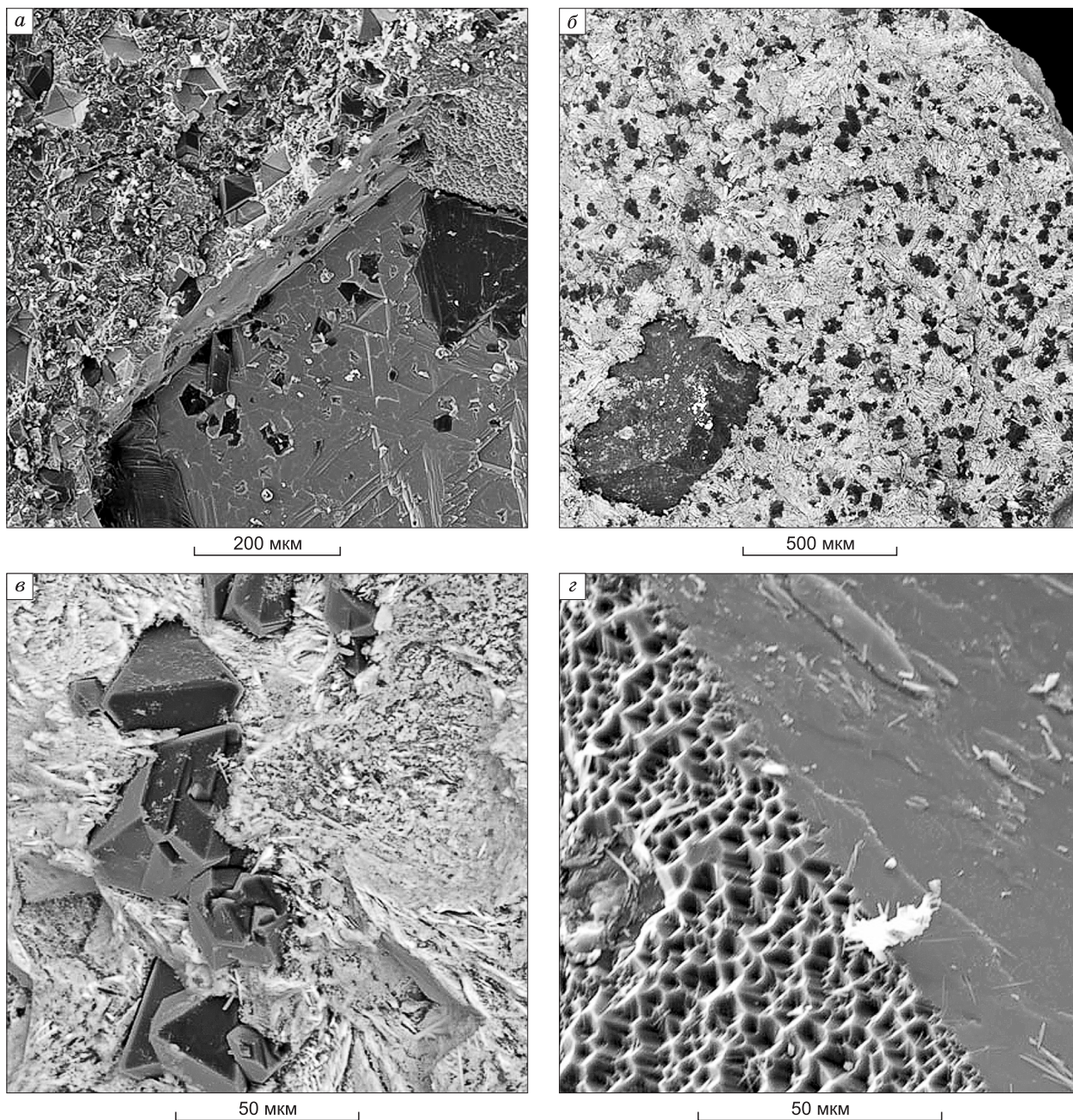


Рис. 5. Рост кристаллов алмаза в расплавах системы $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — Na_2SiO_3 —графит (образцы после закалки).

a — нуклеация и кристаллизация алмаза в расплаве $[(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8)_{80}(\text{Na}_2\text{SiO}_3)_{20}]_{60}\text{графит}_{40}$ (справа — затравка); обр. 1711-2, 8,5 ГПа, 1840 °С, выдержка — 15 мин; *б* — множественная кристаллизация алмаза в расплаве $[(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8)_{50}(\text{Na}_2\text{SiO}_3)_{50}]_{60}\text{графит}_{40}$, обр. 1413-2, 8,5 ГПа, 1720 °С, выдержка — 15 мин; *в* — кристаллизация алмаза в расплаве $[(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8)_{80}(\text{Na}_2\text{SiO}_3)_{20}]_{60}\text{графит}_{40}$ (мелкие темные кристаллы; большой темный кристалл — затравка), обр. 1413-2, 8,5 ГПа, 1720 °С, выдержка — 15 мин; *з* — слои роста алмаза в расплаве $(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8)_{50}(\text{Na}_2\text{SiO}_3)_{50}$ на гранях кубооктаэдрической затравки, справа — гладкостлойные по (111), слева — шероховато-микропирамидальные по (100), обр. 1414-1, 8,5 ГПа, 1720 °С, выдержка — 10 мин.

что кристаллы алмаза, нуклеация которых произошла в эффективной алмазообразующей среде с любым составом (например карбонатные или карбонат-силикатные расплавы), при их попадании в силикатные расплавы с метастабильно пересыщенными растворами углерода, могут продолжить свой рост подобно затравкам. Не исключено, что такого рода процессы развиваются в ограниченных объемах в мантийном веществе и приводят к росту кристаллов алмаза со специфическими для силикатных ростовых сред типоморфными признаками. Необходимо обратить внимание, что эффективность среды для образования

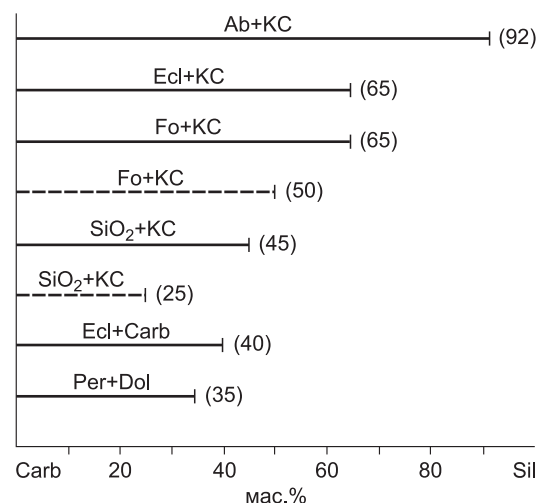
алмаза по критерию нуклеации означает ее способность к спонтанной кристаллизации алмаза (без нуклеации алмазы в природе не могут появиться). Однако, как показано на примерах силикатных расплавов с растворенным углеродом, могут существовать среды, физико-химически не способные к нуклеации алмаза, но вместе с тем потенциально эффективные для процессов роста алмаза, что может реализоваться, если в них вводится алмазная затравка. Например, можно представить, что состав среды, в которой произошла нуклеация алмаза, в результате контаминации или дифференциации изменился так, что новые акты нуклеации алмаза становятся невозможными, но возможно продолжение роста кристаллов алмаза, унаследованных изменившейся ростовой средой, как затравок.

Вместе с тем следует отметить, что в целом применение экспериментального критерия нуклеации алмаза позволило раскрыть, основываясь на минералогии сингенетических включений, алмазообразующую эффективность не одного, а множества химически различных веществ, среди которых карбонатные, карбонатно-силикатные, сульфидные, силикатные, металлические, флюидные компоненты и фазы. Это разнообразие не позволяет определить на основе критерия нуклеации, какая из них ответственна за образование основной массы природных алмазов. Не возникает объективной аргументации и при привлечении минералогических данных. В результате по экспериментальному критерию нуклеации физико-химический механизм образования алмаза в природной многокомпонентной гетерогенной ростовой среде так же, как и при использовании исключительно минералогических данных, не может быть объективно и достоверно раскрыт.

СИЛИКАТНЫЕ КОМПОНЕНТЫ КАК ИНГИБИТОРЫ АЛМАЗООБРАЗОВАНИЯ В КАРБОНАТНО-СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Современные минералогические данные по ростовым включениям в природных алмазах и экспериментальные результаты на основе критерия нуклеации алмаза приводят к представлению об изменчивом химическом составе и фазовом состоянии мантийной материнской среды, ответственной за сингенезис алмазов и ростовых включений в них. Становится ясно [Литвин, 2007], что состав материнской среды заключен в многофакторном концентрационном объеме, главной частью которого является совокупность составов ростовой среды для доминирующей массы природных алмазов. Определение концентрационных границ такого объема составов материнской и ростовой сред становится актуальной задачей согласованных минералогических и экспериментальных исследований. Для конкретизации реальных граничных составов мантийных алмазообразующих сред может быть использован факт существования концентрационных барьеров нуклеации алмаза в алмазообразующих расплавах с переменными составами, обнаруженных и использованных впервые в экспериментальных исследованиях карбонатно-силикатных систем [Литвин и др., 2008].

Физико-химическая природа концентрационного барьера как точки состава, при котором в пересыщенных к алмазу растворах-расплавах совершается переход от состояния лабильного пересыщения (имеет место нуклеация алмаза) к метастабильному (нуклеация алмаза прекращена, имеет место рост алмаза на затравке и нуклеация термодинамически нестабильной графитовой фазы) рассмотрена ранее [Литвин, 2007; Литвин и др., 2008]. На рис. 6 даны относительные положения концентрационных барьеров для ряда карбонат-силикатных растворителей углерода с различными упрощенными и многокомпонентными составами. Установлено понижение плотности нуклеации алмаза с возрастанием в карбонатно-силикатном расплаве содержания силикатных компонентов, что



раскрывает ингибиторное (затормаживающее) влияние силикатных компонентов на образование алмаза в карбонатно-силикатных расплавах. Силикатные компоненты, как ингибиторы алмазообразования, понижают скорости спон-

Рис. 6. Схема относительных положений концентрационных барьеров нуклеации алмаза при 8.5 ГПа (сплошные линии, штриховые — при 6.3 ГПа, по [Шацкий и др., 2002]) и 1700—1800 °С.

Цифрами в скобках обозначены содержания (мас.%) силикатных составляющих карбонатно-силикатных расплавов на соответствующих концентрационных барьерах нуклеации алмазной фазы. Ab — альбит, Carb — на диаграмме: K-Na-Mg-Ca-Fe-карбонатит; граничные компоненты на схеме — карбонаты; Dol — доломит; Ecl — эклогит; Fo — форстерит; KC — карбонат K₂CO₃; Sil — граничные компоненты на схеме — силикаты.

танной кристаллизации и плотности нуклеации алмаза вплоть до полного их прекращения в точке концентрационного барьера.

Интересно (см. рис. 6), что концентрационный барьер нуклеации алмаза в многокомпонентной эклогит-карбонатитовой системе с составом, аналогичным природным условиям, равен 40 мас.% силиката и приурочен к области карбонатитовых составов. В то же время некоторые упрощенные составы входят в «силикатный» диапазон составов (более 50 мас.% силиката), и выдающийся результат принадлежит системе альбит— K_2CO_3 (92 мас.%), что перекликается с повышенной алмазообразующей эффективностью альбитового расплава по результатам исследования нуклеации алмаза в щелочных силикатных системах (см. предыдущий раздел). Как и в случае силикатных алмазообразующих расплавов, возможность продолжения роста алмазных кристаллов, полученных для составов, отвечающих критерию нуклеации, в ростовых средах с изменившимися составами и вышедших за пределы действия критерия нуклеации, имеется и в случае карбонатно-силикатных растворителей. Необходимо обратить внимание, что это возможно за пределами концентрационных барьеров нуклеации алмаза в областях относительно обогащенных силикатными компонентами составов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ КРИТЕРИЙ СИНГЕНЕЗИСА АЛМАЗОВ И РОСТОВЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В НИХ

Экспериментальный критерий нуклеации алмаза является экспрессным инструментом поиска эффективных алмазообразующих сред. В таком же экспрессном режиме возможно использование другого более информативного экспериментального критерия сингенезиса алмазов и ростовых включений в них [Litvin, 2007; Литвин, 2007], главным требованием которого является то, чтобы ростовая среда была равно эффективной для образования как алмазов, так и минеральных фаз первичных включений (которые определяются в результате минералогических исследований). Ясно, что при планировании эксперимента критерий сингенезиса поощряет наиболее обоснованный выбор состава исследуемой алмазообразующей системы, и здесь значение достоверной минералогической информации является первостепенным. Критерий сингенезиса успешно использовался для «опробывания» многокомпонентных многофазовых алмазообразующих сред природного происхождения, в числе которых кимберлиты [Arima et al., 1993] (необходимо заметить, что идея ростовой среды кимберлитового состава для природных алмазов обсуждалась В.С. Соболевым как предпочтительная [Соболев, 1960]), доломит-гранат-клинопироксеновые породы кокчетавского метаморфического комплекса [Пальянов и др., 2001; Литвин и др., 2003], меланократовые карбонатиты Чагатайского массива, Узбекистан [Литвин и др., 2001; Бобров и др., 2004].

Критерий сингенезиса в режиме тестирования использован также при изучении алмазообразования в модельной многокомпонентной эклогит-карбонатит-сульфидной системе [Литвин, Бутвина, 2004], для которой по критерию нуклеации уже была известна алмазообразующая эффективность расплавов с карбонатно-силикатными [Литвин, Жариков, 2000] и сульфидными [Литвин и др., 2002] составами. При этом были обнаружены признаки несмесимости гомогенных карбонат-силикатных и сульфидных расплавов.

Однако тестовые эксперименты не могли дать полную физико-химическую информацию о фазовых отношениях карбонат-силикат-сульфидных систем и особенностях процессов образования алмаза в одной многофазовой системе, содержащей два эффективных алмазообразующих расплава с контрастно различными составами. Принципиально важные особенности физико-химического поведения многофазовых карбонатно-силикатно-сульфидных алмазообразующих систем удалось раскрыть только при экспериментальном исследовании фазовой диаграммы политермического разреза модельной системы пироп— $CaCO_3$ —пирротин при 7 ГПа (рис. 7) [Шушканова, Литвин, 2005; Shushkanova, Litvin, 2008]. Оказалось, что карбонатно-сили-

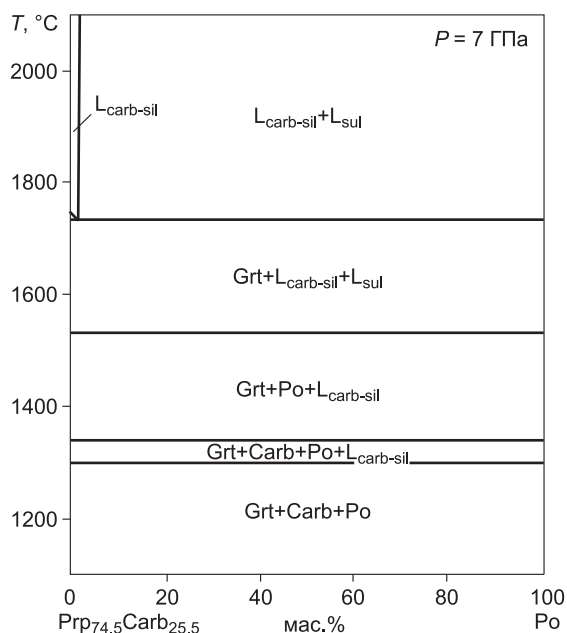


Рис. 7. Фазовые отношения при плавлении модельной силикат-карбонат-сульфидной системы пироп—арагонит—пирротин в ее политермическом сечении пироп₅₀арагонит₅₀—пирротин при 7 ГПа.

Carb — Ca-карбонат, Grt — гранат, $L_{carb-sil}$ — полностью смесимый карбонатно-силикатный расплав, L_{sul} — сульфидный расплав, Po — пирротин, Prp — пироп.

катные и сульфидные расплавы находятся в состоянии практически полной несмесимости. При этом растворимость силикатных и карбонатных компонентов в сульфидных расплавах пренебрежимо мала в условиях алмазообразования. Это означает, что в алмазообразующих (по критерию нуклеации) сульфид-углеродных расплавах силикатные и карбонатные минералы не могут формироваться сингенетически с алмазами. Вывод состоит в том, что сульфид-углеродные расплавы не могут быть приняты в качестве ростовых сред для доминирующей массы природных алмазов, так как не соответствуют требованиям критерия сингенезиса алмазов и ростовых включений в них. Приемлемой в качестве базовой является концепция карбонатно-силикатных (карбонатитовых) ростовых сред, которые способны к сингенетическому образованию алмазов, силикатных минералов перидотит-пироксенитового и эклогитового парагенезисов, карбонатных минералов, других растворимых минералов; в карбонатно-силикатных расплавах хорошо растворимы флюидные компоненты. Все эти фазы и компоненты, присутствующие или возникающие в ростовых средах, естественно, могут быть захвачены *in situ* растущими алмазами. Конечно, могут захватываться и включаться в алмазы также и сульфидные минералы и расплавы, которые изначально присутствуют в мантийном веществе и, соответственно, в материнском веществе для алмазов, однако физико-химически они отделены от алмазообразующего процесса, и их захват, по существу, является механическим.

Физико-химически наглядное соединение процессов образования алмазов и всей совокупности сингенетических фаз, которые способны формироваться в материнской среде определенного состава, возникает при экспериментальном исследовании фазовых диаграмм сингенезиса алмаза и ростовых включений. Такого рода диаграммы сингенезиса представляют собой в итоге изобарические двухмерные псевдобинарные диаграммы плавкости типа температура—состав с граничными составами, представленными исследуемой многокомпонентной ростовой средой, с одной стороны, и углеродом (алмазом), с другой, и содержат количественную физико-химическую информацию о реализуемых фазовых равновесиях и составах равновесных фаз в условиях алмазообразования. Теоретической физико-химической основой диаграмм сингенезиса является метод внутренних политермических сечений диаграмм состояния многокомпонентных многофазовых систем [Палатник, Ландау, 1961; Захаров, 1964]. Соответствие такого рода диаграмм сингенезиса природной ситуации определяется тем, что составы их многокомпонентных граничных сред задаются и обосновываются с учетом данных аналитической минералогии сингенетических включений в алмазе мантийного генезиса.

В качестве достаточно простого примера на рис. 8 представлена экспериментально изученная при 8.5 ГПа диаграмма сингенезиса алмаза и ростовых включений для чагатайского меланократового карбонатита состава (мас. %): SiO_2 — 27.86, TiO_2 — 0.38, Al_2O_3 — 9.64, Fe_2O_3 — 11.04, FeO — 3.52, MnO — 0.28, MgO — 3.58, CaO — 30.14, Na_2O — 0.32, K_2O — 0.90, P_2O_5 — 0.15, CO_2 — 10.45, SO_3 — 0.12, H_2O — 0.34, п.п.п. = 12.39 (сумма 100.33) по данным Института минеральных ресурсов, г. Ташкент (обр. № 88) [Спивак и др., 2008]. Данный карбонатит является эффективным алмазообразующим веществом и достаточно представителью моделирует составы природных материнских сред с Ca-эклогитовой и гроспидитовой силикатной минерализацией, как это показано в работах [Литвин и др., 2001; Бобров и др., 2004]. Карбонатитовый граничный состав диаграммы сингенезиса представлен его высокобарической ассоциацией клинопироксен Cpx + гранат Grt + Ca-карбонат Carb , другим граничным компонентом является углерод в форме алмаза как термодинамически стабильной модификации. Рассматриваемая диаграмма по своей физико-химической сущности является фазовой диаграммой двухмерного политермического сечения тетраэдра составов системы клинопироксен—гранат—карбонат—алмаз. В данном случае ее целесообразно рассматривать как диаграмму сингенезиса алмаза и ростовых включений в нем, так как это дает удобную адресную привязку к исследуемой проблеме генезиса алмаза и отражает существо дела. Диаграмма сингенезиса раскрывает связь химических условий совместного образования алмаза с другими минералами и расплавами в алмазообразующей среде в зависимости от физических PT -условий процессов. Необходимо обратить внимание, что стартовым углеродом при экспериментальном исследовании рассматриваемой системы является не алмаз, а графит. Это оказалось более целесообразным методически, так как графит как термодинамически нестабильная фаза в условиях эксперимента при PT -параметрах стабильности алмаза отличается от алмаза более высокой растворимостью в карбонатно-силикатных расплавах. Это позволяет методически просто получать как метастабильно, так и лабильно пересыщенные растворы углерода в карбонатно-силикатных расплавах исследуемой системы, соответственно, осуществлять кристаллизацию алмазной фазы как при росте на затравке, так и в условиях спонтанной нуклеации и тем самым выявлять алмазообразующие составы при PT -условиях термодинамической стабильности алмаза.

Принципиально важным элементом диаграммы сингенезиса является кривая растворимости алмаза в карбонатно-силикатных расплавах системы. Кривой растворимости алмаза представлены составы полностью смесимых карбонатно-силикатных расплавов, насыщенных растворенным в них углеродом по отношению к алмазу. Кривая температурной зависимости растворимости алмаза начинается в квази-

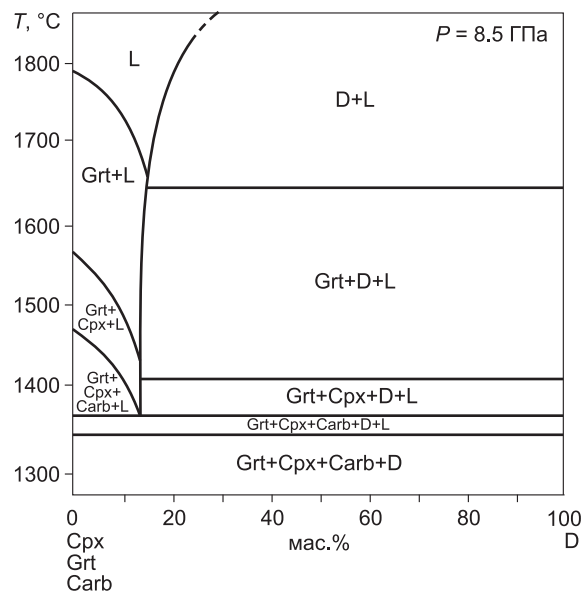
Рис. 8. Диаграмма сингенезиса алмаза и ростовых включений многокомпонентной системы меланократовый карбонатит—алмаз в ее политермическом сечении клинопироксен + гранат + карбонат—алмаз при 8.5 ГПа.

Carb — Са-карбонат, Cpx — клинопироксен, D — алмаз, Grt — гранат, L — полностью смесимый карбонатно-силикатный расплав.

эвтектической точке (в данном случае, это короткий отрезок в узком температурном интервале одноименной моновариантной котектики) при 1350 °С (давление 8.5 ГПа) при концентрации углерода в псевдобинарной системе 12—15 мас.%. С повышением температуры она пересекает все фазовые поля области частичного плавления системы, при 1650 °С и составе 15—20 мас.% углерода выходит и при более высоких температурах совпадает с ликвидусной ветвью системы со стороны алмаза. Кривая растворимости алмаза является естественной границей, разделяющей области составов системы на эффективные для алмазообразования (на рис. 8 — справа от кривой растворимости) — с карбонатно-силикатными расплавами, насыщенными углеродом (методика эксперимента организована так, что контроль этой области осуществляется по нуклеации алмазной фазы или росту алмаза на затравке) и неэффективные (на рис. 8 — слева от кривой растворимости) — с карбонатно-силикатными расплавами, ненасыщенными углеродом (контроль данной области — по эффекту растворения монокристалла алмаза, используемому в эксперименте для тестирования данного эффекта).

Именно область составов равновесной диаграммы сингенезиса с карбонатно-силикатными расплавами, насыщенными растворенным углеродом по отношению к алмазной фазе, физико-химически подготовлена к реализации при определенных условиях процессов сингенезиса алмазов и ростовых включений в них. С большой долей вероятности можно утверждать, что общее развитие природных алмазообразующих процессов физико-химически контролируется диаграммами сингенезиса подобного типа. Необходимо заметить, что в равновесных изобаро-изотермических условиях физико-химические предпосылки образования алмаза в области насыщенных углеродом карбонатно-силикатных расплавов отсутствуют при любой температуре, так как в равновесной системе просто нет расплавов-растворов, пересыщенных растворенным углеродом по отношению к алмазу. Пересыщенные углеродом расплавы возникают, если насыщенный углеродом расплав-раствор при определенной температуре испытывает охлаждение. В результате, в соответствии с конфигурацией кривой растворимости, такой расплав-раствор становится автоматически пересыщенным (так как концентрация растворенного углерода в нем становится выше равновесной при новой пониженной температуре). Именно возникновение пересыщенных углеродом растворов физико-химически стимулирует образование алмазной фазы (при наличии затравки — в виде роста на ней новых алмазных слоев, здесь пересыщения являются метастабильными, а при отсутствии затравки — в виде спонтанной нуклеации и массовой кристаллизации алмаза, при этом должен быть достигнут критически важный в данном случае уровень лабильно пересыщенных углеродом растворов).

В диаграммах сингенезиса воплощены физико-химические закономерности, которыми регулируется формирование совместно с алмазом фаз, захватываемых им как ростовые включения. В поле D + L возможен захват только расплавной фазы, с изменением температуры ее состав контролируется ликвидусной кривой. При понижении температуры возникает поле Grt + D + L и становится возможным захват граната и расплава. При дальнейшем понижении температуры кристаллизация клинопироксена ведет к появлению поля Grt + Cpx + D + L, что создает возможности для ростового захвата граната, клинопироксена и расплава в виде отдельных фаз и их ассоциаций. Наконец, при самых низких температурах частичного плавления системы происходит кристаллизация карбонатного минерала, и образуется квазиинвариантная котектическая ассоциация Grt + Cpx + Carb + D + L, впервые появляется возможность захвата растущим алмазом карбонатного минерала наряду с гранатом, клинопироксеном и расплавом. Затвердевание котектической ассоциации осуществляется в узком температурном интервале с формированием в итоге при 1350 °С субсолидусной ассоциации Grt + Cpx + Carb + D. На этом рост алмаза прекращается, и, соответственно, возможность ростового захвата алмазом включений исчерпывается.



Таким образом, диаграмма сингенезиса является количественным описанием физико-химических условий, контролирующих совместное образование алмаза и первичных включений в единой ростовой среде. Это обосновывает критически важную необходимость фазовых диаграмм сингенезиса алмаза и включений типа силикат (перидотит, эклогит и др.) — карбонатит — углерод (алмаз, графит) с составами, максимально приближенными к реальному природному веществу, в связи с чем систематические экспериментальные исследования такого рода систем уже начаты [Бобров, Литвин, 2008].

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ПРОИСХОЖДЕНИЯ АЛМАЗОВ И СИНГЕНЕТИЧЕСКИХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Полученные новые экспериментальные результаты, которые согласуются с минералогической информацией, позволяют аргументировать карбонатно-силикатную (карбонатитовую) концепцию ростовой среды для доминирующей массы природных алмазов. Вместе с тем они создают физико-химическую основу для рассмотрения механизмов образования как самого алмаза, так и всей совокупности включений минералов, расплавов и флюидных компонентов, обнаруживаемых в природных алмазах.

Проблема ростовой среды для природных алмазов относится к числу физико-химически сложных задач минералогии и геохимии по ряду причин, в числе которых ее изменчивый многокомпонентный многофазовый состав, высокие давления и температуры алмазообразующих процессов и недостаточная изученность фазовых превращений в этих условиях многокомпонентного вещества, вовлеченного в генезис алмаза. Получить же необходимую для решения проблемы ростовой среды информацию возможно только в физико-химическом эксперименте при *PT*-параметрах стабильности алмаза.

Имеющиеся в настоящее время массивы минералогической и физико-химической экспериментальной информации позволяют обосновать в качестве природных ростовых сред для основной массы мантйных алмазов и включений карбонат-силикат-углеродные (карбонатитовые) расплавы с сильно изменчивыми составами [Litvin, 2007; Литвин, 2007]. Главной вещественной основой ростовых расплавов являются полностью смесимые карбонатные и силикатные компоненты минералов перидотитового и эклогитового парагенезисов. Такого рода карбонатитовые расплавы содержат примесные растворимые компоненты (оксиды, фосфаты, хлориды, соединения C–O–H–N флюидной системы и др.), концентрация которых может сильно варьировать. Вместе с тем в главных ростовых карбонатно-силикатных расплавах могут в заметных количествах содержаться нерастворимые расплавные сульфидные фазы, физико-химические отношения которых с карбонатно-силикатными расплавами характеризуются состоянием полной жидкостной несмесимости. По всей вероятности, многокомпонентное вещество ростовой среды находится в состоянии частичного плавления, при этом формирование доминирующей массы природных алмазов осуществляется расплавными карбонат-силикатными фазами с растворенным в них лабильно или метастабильно пересыщенным углеродом. Необходимо отметить, что растворенные в карбонатно-силикатных расплавах второстепенные компоненты, в том числе и флюидные, могут оказывать определенное влияние (в зависимости от их концентрации) на кинетику алмазообразующих процессов. Интересно, что алмазообразующая система карбонатит—углерод представляет собой достаточно емкую буферную пару, которая в состоянии поддерживать окислительно-восстановительный потенциал процесса постоянным продолжительное время [Литвин и др., 2008]. Источником углерода для алмаза является растворенный, возможно, в атомарной или кластерной формах [Spivak et al., 2008], в ростовом карбонатитовом расплаве углерод внешних мантийных источников, но не углерод карбонатных компонентов, входящих в состав ростовых расплавов [Литвин, 2007].

Роль диаграмм сингенезиса для конкретных мантийных алмазообразующих систем в регулировании физико-химических закономерностей образования алмаза и включений может быть рассмотрена схематически на примере диаграммы для системы меланократовый карбонатит—алмаз (см. рис. 8). Предположим, что в условиях мантии сформировался очаг потенциально алмазообразующих карбонат-силикат-углеродных расплавов. В состоянии полного плавления (поле D + L) расплавы насыщены углеродом по отношению к алмазу, в таком термодинамически равновесном состоянии физико-химического стимула к образованию алмаза нет при любой температуре. Такой стимул возникает, если полностью расплавленное вещество очага начинает охлаждаться. При понижении температуры общий состав системы сохраняется, а точка состава расплава скользит по кривой растворимости алмаза, чем обусловлено возникновение сначала метастабильно пересыщенных растворов углерода, а при некотором критическом охлаждении — и лабильно пересыщенных. Здесь мы имеем дело с процессом, кинетическим по физико-химической природе, которым создаются условия для нуклеации алмазной фазы. Происходит массовая кристаллизация алмаза, которая, вероятно, понижает концентрацию углерода в расплаве до равновесной для данной температуры. При дальнейшем понижении температуры для роста имеющихся в системе кристаллов алмаза достаточно возникающих в растворе концентраций метастабильных пересыщений растворенным углеродом.

Стартовое физико-химическое состояние природной алмазообразующей системы может быть различным и, строго говоря, определяется максимальной температурой для конкретного ростового очага. Если это полное плавление (поле $D + L$), то растущие алмазы захватят только расплавленную фазу (т.е. карбонатитовый расплав с растворенными минеральными и флюидными компонентами, а также, например, и полностью несмешиваемые сульфидные расплавы, если они присутствуют). Если это частичное плавление (поля $Grt + D + L$ и $Grt + Crx + D + L$), то захватываются соответствующие минеральные и расплавные фазы. Если это квазинонвариантная ассоциация (поле $Grt + Crx + Carb + D + L$), то растущие кристаллы алмаза могут захватить как сингенетические включения все минералы, в том числе впервые и карбонат, и расплав. Возможно, относительная редкость сингенетических включений карбонатных минералов в алмазах обусловлена именно тем, что они появляются в алмазообразующих системах при самых низких температурах в солидусных ассоциациях, когда к тому же алмазообразующий потенциал системы существенно ослаблен. Рассмотренный пример позволяет считать, что временная продолжительность процессов природного алмазообразования очага определяется, по существу, временем жизни очага ростовых расплавов. После полного затвердевания очага ростовые процессы прекращаются, и образовавшиеся алмазы могут храниться в твердой среде в течение геологического времени любой продолжительности.

Концепция изменчивых карбонатно-силикатных (карбонатитовых) ростовых сред для доминирующей массы природных алмазов хорошо согласуется с массивом минералогических данных о химических составах веществ, захваченных алмазами *in situ* из ростовых расплавов, и результатами экспериментальных физико-химических исследований на основе критерия сингенезиса алмаза и включений. На ее основе становится возможной разработка генетической классификации ростовых включений минералов, расплавов и флюидов в природных алмазах мантийного генезиса. В такой классификации выявляется физико-химическая связь вещества ростовых включений с компонентами карбонатитовых ростовых расплавов и с физическими параметрами образования тех или иных включений. Можно выделить следующие разделы такой классификации:

1. Главные силикатные (включая алюмосиликатные) и карбонатные компоненты ростовых сред ответственны за включения силикатных и алюмосиликатных минералов перидотит-пироксенитовых и эклогитовых парагенезисов, карбонатных минералов и карбонатитовых расплавов; включения образованы в ростовом расплаве и захвачены *in situ* при *PT*-параметрах алмазообразования.

2. Примесные растворимые оксидные, некоторые силикатные и алюмосиликатные, фосфатные, частично хлоридные компоненты ростовых сред ответственны за включения оксидных, редко встречающихся силикатных и алюмосиликатных минералов, апатита, хлоридов (при низких концентрациях флюидных компонентов); включения образованы в ростовом расплаве и захвачены *in situ* при *PT*-параметрах алмазообразования.

3. Примесные растворимые компоненты C–O–H флюида ответственны за включения самостоятельных флюидных фаз воды, углекислоты, метана; компоненты захвачены в составе ростовых карбонатно-силикатных расплавов в растворенном состоянии *in situ* при *PT*-параметрах алмазообразования, но выделились в самостоятельные фазы в процессах охлаждения и затвердевания ростовых расплавов с образованием «закалочной» ассоциации карбонатов, силикатов, фосфатов, оксидов, сульфидов, хлоридов, воды, углекислоты, иногда метана, при существенно более низких *PT*-параметрах [Литвин, 2007].

4. Нерастворимые в карбонатитовых расплавах и полностью несмешиваемые с ними сульфидные и металлические минералы и расплавы ответственны за включения сульфидов и металлов; включения не образованы в ростовом расплаве, а являются чужеродными продуктами, присутствующими в нем, но захвачены при *PT*-параметрах алмазообразования (в том числе и в ассоциации с минералами, образованными в ростовом расплаве).

5. Растворенный в карбонатитовом ростовом расплаве углерод (в состоянии метастабильного пересыщения к алмазу) ответственен за включения монокристаллического графита; включения графита как термодинамически нестабильной фазы образованы в ростовом расплаве и захвачены *in situ* при *PT*-параметрах алмазообразования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные исследования при 8.5 ГПа свидетельствуют о существовании щелочных силикатных расплавов, отличающихся высокой алмазообразующей эффективностью в системе $Na_2O—K_2O—MgO—CaO—Al_2O_3—SiO_2—C$. Вместе с тем в полностью смешиваемых карбонатно-силикатных расплавах с силикатной минерализацией, отвечающей перидотитовым и эклогитовым минеральным парагенезисам, возникают концентрационные барьеры нуклеации алмазной фазы при фиксированных отношениях содержания карбонатных и силикатных компонентов. При этом барьеры нуклеации алмаза в многокомпонентных перидотит- и эклогит-карбонатитовых ростовых для алмаза расплавах приурочены к карбонатитовому отрезку составов (менее 50 мас.% силикатной составляющей). В этом сказывается существенное

ингибиторное (тормозящее) влияние силикатных компонентов перидотитовых и эклогитовых парагенезисов на плотность нуклеации и скорость роста кристаллов алмаза.

Исследование диаграммы сингенезиса алмазов и ростовых включений в системе меланократовый карбонатит (с Са-эклогитовой и гроспидитовой силикатной минерализацией)—алмаз при 8.5 ГПа в качестве достаточно простого примера позволяет определить совокупность областей составов и физических параметров системы, ответственных за совместное формирование алмаза и различных парагенетических ассоциаций минералов и расплавов. Экспериментальные и минералогические данные приложены к обоснованию концепции карбонат-силикатных (карбонатитовых) ростовых сред для доминирующей массы природных алмазов и разработке генетической классификации ростовых включений минералов, расплавов и флюидов в природных алмазах.

Автор благодарен Н.В. Соболеву за внимательный просмотр рукописи и ценные советы по ее улучшению.

Работа поддержана Программой Президиума РАН № П9 «Исследования вещества в экстремальных условиях», грантом РФФИ № 08-05-00110 и международным проектом INTAS № 05-1000008-7927 «Алмаз и графит в карбонатных магмах».

ЛИТЕРАТУРА

Бобривич А.П., Смирнов Г.И., Соболев В.С. Ксенолит эклогита с алмазом // Докл. АН СССР, 1959, т. 126, № 3, с. 637—640.

Бобров А.В., Литвин Ю.А. Перидотит-эклогит-карбонатитовые системы при 7.0—8.5 ГПа: концентрационный барьер нуклеации алмаза и сингенезис его силикатных включений // Вестник ОНЗ РАН (электронный научно-информационный журнал www.scgis.ru), 2008, № 26.

Бобров А.В., Литвин Ю.А., Диваев Ф.К. Фазовые отношения и синтез алмаза в карбонат-силикатных породах чагатайского комплекса, Западный Узбекистан: результаты экспериментов при $P = 4—7$ ГПа и $T = 1200—1700$ °С // Геохимия, 2004, № 1, с. 49—60.

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 // Докл. РАН, 1999, т. 366, № 4, с. 530—533.

Ефимова Э.С., Соболев Н.В. Распространенность кристаллических включений в якутских алмазах // Докл. АН СССР, т. 237, 1977, с. 1475—1478.

Ефимова Э.С., Соболев Н.В., Поспелова Л.Н. Включения сульфидов в алмазах и особенности их парагенезиса // Зап. ВМО, 1983, ч. 112, вып. 3, с. 300—310.

Захаров А.М. Диаграммы состояния четверных систем. М., Металлургия, 1964, 240 с.

Захаров А.М. Многокомпонентные металлические системы с промежуточными фазами. М., Металлургия, 1985, 132 с.

Литвин Ю.А. О механизме образования алмаза в системах металл—углерод // Изв. АН СССР, Сер. Неорганические материалы, 1968, т. 4, № 2, с. 175—182.

Литвин Ю.А. К проблеме происхождения алмаза // Зап. ВМО, 1969, ч. 98, вып. 1, с. 116—123.

Литвин Ю.А. Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. М., Наука, 1991, 312 с.

Литвин Ю.А. Эксперимент в решении проблемы генезиса алмаза // Записки Российского минералогического общества, 2007, т. 136, № 7, с. 138—158.

Литвин Ю.А., Жариков В.А. Первичные флюидно-карбонатитовые включения в алмазе, моделируемые системой $K_2O—Na_2O—CaO—MgO—FeO—CO_2$ как среда алмазообразования в эксперименте при 7—9 ГПа // Докл. РАН, 1999, т. 367, № 3, с. 397—401.

Литвин Ю.А., Жариков В.А. Экспериментальное моделирование генезиса алмаза: кристаллизация алмаза в многокомпонентных карбонат-силикатных расплавах при 5—7 ГПа и 1200—1570 °С // Докл. РАН, 2000, т. 372, № 6, с. 808—811.

Литвин Ю.А., Бутвина В.Г. Алмазообразующие среды в системе эклогит—карбонатит—сульфид—углерод по данным экспериментов при 6.0—8.5 ГПа // Петрология, 2004, т. 12, № 4, с. 426—438.

Литвин Ю.А., Спивак А.В. Рост кристаллов алмаза при 5.5—8.5 ГПа в карбонат-углеродных расплавах-растворах, химических аналогах природных алмазообразующих сред // Материаловедение, 2004, № 3, с. 27—34.

Литвин Ю.А., Джонс А.П., Берд Ф.В., Диваев Ф.К., Жариков В.А. Кристаллизация алмаза и сингенетических минералов в расплавах алмазоносных карбонатитов Чагатай, Узбекистан // Докл. РАН, 2001, т. 381, № 4, с. 528—531.

- Литвин Ю.А., Бутвина В.Г., Бобров А.В., Жариков В.А.** Первый синтез алмаза в сульфид-углеродных системах: роль сульфидов в генезисе алмаза // Докл. РАН, 2002, т. 382, № 1, с. 106—109.
- Литвин Ю.А., Спивак А.В., Матвеев Ю.А.** Экспериментальное изучение алмазообразования в расплавах карбонатно-силикатных пород Кокчетавского метаморфического комплекса // Геохимия, 2003, № 11, с. 1191—1200.
- Литвин Ю.А., Литвин В.Ю., Кадик А.А.** Особенности кристаллизации алмаза в расплавах мантийных силикат-карбонат-углеродных систем по данным экспериментов при 7.0—8.5 ГПа // Геохимия, 2008, № 6, с. 579—602.
- Маракушев А.А., Перцев Н.Н., Зотов И.А., Панеях Н.А., Черенкова А.Ф.** Некоторые петрологические аспекты генезиса алмаза // Геология рудных месторождений, 1995, т. 37, № 2, с. 105—121.
- Палатник Л.С., Ландау А.И.** Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. Харьков, Изд-во ХГУ, 1961, 405 с.
- Пальянов Ю.Н., Шацкий В.С., Сокол А.Г., Томиленко А.А., Соболев Н.В.** Экспериментальное моделирование кристаллизации метаморфогенных алмазов // Докл. РАН, 2001, т. 380, № 5, с. 671—675.
- Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Соболев Н.В.** Экспериментальное моделирование мантийных алмазообразующих процессов // Геология и геофизика, 2005, т. 46 (12), с. 1290—1303.
- Петров Д.А.** Двойные и тройные системы. М., Металлургия, 1986, 256 с.
- Райнз Ф.** Диаграммы фазового равновесия в металлургии. М., Металлургиздат, 1960, 376 с.
- Соболев В.С.** Условия образования месторождений алмазов // Геология и геофизика, 1960 (1), с. 3—20.
- Соболев В.С.** Физико-химические условия минералообразования в земной коре и мантии // Геология и геофизика, 1964 (1), с. 7—22.
- Соболев В.С.** Избранные труды. Петрология верхней мантии и происхождение алмазов. Новосибирск, Наука, 1989, 252 с.
- Соболев В.С., Соболев Н.В.** Новые доказательства погружения на большие глубины эклогитизированных пород земной коры // Докл. АН СССР, 1980, т. 250, № 3, с. 164—167.
- Соболев В.С., Най Б.С., Соболев Н.В., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н.** Ксенолиты алмазоносных пироповых серпентинитов из трубки «Айхал», Якутия // Докл. АН СССР, 1969, т. 188, № 5, с. 1141—1143.
- Соболев В.С., Соболев Н.В., Лаврентьев Ю.Г.** Включения в алмазе из алмазоносного эклогита // Докл. АН СССР, 1972, т. 207, № 1, с. 164—167.
- Соболев Н.В.** Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск, Наука, 1974, 264 с.
- Соболев Н.В.** Коэсит как индикатор сверхвысоких давлений в континентальной литосфере // Геология и геофизика, 2006, т. 47 (1), с. 95—104.
- Спивак А.В., Литвин Ю.А., Диваев Ф.К.** Сингенетические отношения алмаза, силикатных и карбонатных минералов в системе карбонатит—углерод при 8.5 ГПа // Вестник ОНЗ РАН (электронный научно-информационный журнал www.scgis.ru), 2008, № 26.
- Шацкий А.Ф., Борздов Ю.М., Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н.** Особенности фазообразования и кристаллизации алмаза в ультракалийевых карбонат-силикатных системах с углеродом // Геология и геофизика, 2002, т. 43 (10), с. 940—950.
- Шушканова А.В., Литвин Ю.А.** Фазовые отношения при плавлении алмазообразующих карбонат-силикат-сульфидных систем // Геология и геофизика, 2005, т. 46 (12), с. 1335—1344.
- Akaishi M.** Effect of Na₂O and H₂O addition to SiO₂ on the synthesis of diamond from graphite // Proc. 3rd NIRIM (National Institute for Research in Inorganic Materials) Inter. symp. on advanced materials (ISAM'96), Tsukuba, Ibaraki, Japan, 1996, p. 75—80.
- Arima M., Nakayama K., Akaishi M., Yamaoka S., Kanda H.** Crystallization of diamond from silicate melts of kimberlite composition in high-pressure high-temperature experiments // Geology, 1993, v. 21, p. 968—970.
- Barron L.V., Barron J.M., Mernagh T.P., Birch W.D.** Ultrahigh pressure macrodiamonds from Cope-ton (New South Wales, Australia) based on Raman spectroscopy of inclusions // Ore Geol. Rev., 2008, v. 34, p. 76—86.
- Bobrov A.V., Kojitani H., Akaogi M., Litvin Yu.A.** Phase relations on the diopside-jadeite-hedenbergite join up to 24 GPa and stability of Na-bearing majoritic garnet // Geochim. Cosmochim. Acta, 2008a, v. 72, p. 2392—2408.
- Bobrov A.V., Litvin Yu.A., Bindi L., Dymshits A.M.** Phase relations and formation of sodium-rich majoritic garnets in the system Mg₃Al₂Si₁₂—Na₂MgSi₅O₁₂ at 7.0 and 8.5 GPa // Contr. Miner. Petrol., 2008b, v. 156, p. 243—257.

- Eremets M.** High pressure experimental methods. New York, Tokyo, Oxford University Press, 1996, 390 p.
- Khvostantsev L.G., Slesarev V.N., Brazhkin V.V.** Toroid type high-pressure device: history and prospects // High Pressure Research, 2004, v. 24, № 3, p. 371—383.
- Klein-BenDavid O., Izraeli E., Hauri E., Navon O.** Fluid inclusions in diamonds from the Diavik mine, Canada and the evolution of diamond forming fluids // Geochim. Cosmochim. Acta, 2007, v. 71, p. 723—744.
- Litvin Yu.A.** High-pressure mineralogy of diamond genesis // Advances in high-pressure mineralogy / Ed. E. Ohtani. Geol. Soc. Amer. Special Paper, 2007, № 421, p. 83—103.
- Logvinova A.M., Wirth R., Fedorova E.N., Sobolev N.V.** Nanometre-sized mineral and fluid inclusions in cloudy Siberian diamonds: new insights on diamond formation // Europ. J. Miner., 2008, v. 20, p. 317—331.
- Logvinova A.M., Wirth R., Sobolev N.V., Seryotkin Yu., Yefimova E.S., Floss C., Taylor L.A.** Eskolaite associated with diamond from the Udachnaya kimberlite pipe, Yakutia, Russia // Amer. Miner., 1974, v. 93, p. 685—690.
- Meyer H.O.F.** Inclusions in diamond / P.H. Nixon (ed.) // Mantle xenoliths. New York, Wiley, 1987, p. 501—523.
- Moore R.O., Gurney J.J.** Pyroxene solid solution in garnets included in diamond // Nature, 1985, v. 318, p. 553—555.
- Navon O.** Diamond formation in the Earth's mantle // Proc. VII Inter. kimb. conf. / Eds. J.J. Gurney, J.L. Gurney, M.D. Pascoe, S.H. Richardson. Cape Town, Red Roof Design, v. 2, 1999, p. 584—604.
- 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, № 3—4, p. 145—149.
- Shushkanova A.V., Litvin Yu.A.** Experimental evidence for liquid immiscibility in the model system CaCO_3 —pyrope—pyrrhotite at 7.0 GPa: the role of carbonatite and sulfide melts in diamond genesis // Canad. Miner., 2008, v. 46, p. 991—1005.
- Spivak A.V., Litvin Yu.A.** Diamond synthesis in multicomponent carbonate-carbon melts of natural chemistry: elementary processes and properties // Diamond and Related Materials, 2004, № 13, p. 482—487.
- Spivak A.V., Litvin Yu.A., Shushkanova A.V., Litvin V.Yu., Shiryaev A.A.** Diamond formation in carbonate-silicate-sulfide-carbon melts: Raman and IR-microspectroscopy // Europ. J. Miner., 2008, v. 20, p. 341—347.
- Sobolev N.V., Fursenko B.A., Goryainov S.V., Shu J., Hemley R.J., Mao H.K., Boyd R.F.** Fossilized high pressure from the Earth's deep interior: coesite-in-diamond barometer // Proceedings of Natural Academy of Sciences of the USA, 2000, v. 97, № 22, p. 11875—11879.
- Sobolev N.V., Logvinova A.M., Zedgenizov D.A., Yefimova E.S., Seryotkin Y.V., Floss K., Taylor L.A.** Mineral inclusions in microdiamonds and macrodiamonds from Yakutia kimberlites: a comparative study // Lithos, 2004, v. 77, p. 225—242.
- Taylor L.A., Anand M.** Diamonds: time capsules from the Siberian mantle // Chemie der Erde, 2004, v. 64, p. 1—74.
- Williams A.F.** The genesis of diamond (2 volumes). London, E. Benn Ltd., 1932, 636 p.
- Zedgenizov D.A., Kagi H., Shatsky V.S., Sobolev N.V.** Carbonatitic melts in cuboid diamonds from Udachnaya kimberlite pipe (Yakutia): evidence from vibrational spectroscopy // Miner. Mag., 2004, v. 68, p. 61—73.

*Поступила в редакцию
14 августа 2008 г.*