

ПЕРИДОТИТ-ЭКЛОГИТ-КАРБОНАТИТОВЫЕ СИСТЕМЫ ПРИ 7.0—8.5 ГПа: КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ БАРЬЕР НУКЛЕАЦИИ АЛМАЗА И СИНГЕНЕЗИС ЕГО СИЛИКАТНЫХ И КАРБОНАТНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

А.В. Бобров^{1,2}, Ю.А. Литвин²

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, Россия

² Институт экспериментальной минералогии РАН, 142432, Московская обл., Черноголовка, Россия

Изучена кристаллизация алмаза в многокомпонентных расплавах переменного состава, карбонатная часть которых представлена K_2CO_3 , $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ и K-Na-Ca-Mg-Fe-карбонатами, а силикатная — модельным перидотитом (60 мас.% оливина, 16 — ортопироксена, 12 — клинопироксена, 12 — граната) и эклогитом (50 мас.% граната, 50 — клинопироксена). В экспериментах, выполненных при *PT*-условиях стабильности алмаза, карбонатно-силикатные расплавы ведут себя как полностью смешимые жидкие фазы. При давлении 8.5 ГПа для переменных отношений силикатных и карбонатных компонентов в ростовых расплавах определены концентрационные барьеры нуклеации алмазной фазы (КБНА), которые в перидотитовой системе отвечают соответственно для K_2CO_3 , $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ и карбоната 30, 25 и 30 мас.% силикатных компонентов, а в эклогитовой — их доля повышается до 45, 30 и 35 мас.%. При более высоких содержаниях силикатов в силикатно-карбонатных расплавах происходит рост алмаза на затравке, сопровождаемый кристаллизацией термодинамически нестабильной графитовой фазы. В специальных сериях экспериментов при $P = 7.0$ ГПа и $T = 1200—1700$ °С для составов, отвечающих КБНА, был получен весь набор силикатных минералов перидотитового (оливин, ортопироксен, клинопироксен, гранат) и эклогитового (гранат, клинопироксен) парагенезиса, встречающихся в виде сингенетических включений в природных алмазах, причем в гранатах выявлена примесь натрия, а в пироксенах — калия. Экспериментальные данные настоящей работы указывают на высокую эффективность перидотит-карбонатных и эклогит-карбонатных расплавов для образования алмаза (или нестабильного графита) вместе с сингенетическими минералами и расплавами, что находится в соответствии с карбонатно-силикатной (карбонатитовой) моделью образования алмаза в условиях мантии Земли.

Перидотит, эклогит, алмаз, карбонатит, эксперимент, фазовые отношения.

PERIDOTITE-ECLOGITE-CARBONATITE SYSTEMS AT 7.0—8.5 GPa: CONCENTRATION BARRIER OF DIAMOND NUCLEATION AND SYNGENESIS OF ITS SILICATE AND CARBONATE INCLUSIONS

A.V. Bobrov and Yu.A. Litvin

Diamond crystallization in multicomponent melts of variable composition is studied. The melt carbonates are K_2CO_3 , $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, and K-Na-Ca-Mg-Fe-carbonatites, and the melt silicates are model peridotite (60 wt.% olivine, 16 wt.% orthopyroxene, 12 wt.% clinopyroxene, and 12 wt.% garnet) and eclogite (50 wt.% garnet and 50 wt.% clinopyroxene). In the experiments carried out under the *PT*-conditions of diamond stability, the carbonate-silicate melts behave like completely miscible liquid phases. The concentration barriers of diamond nucleation (CBDN) in the melts with variable proportions of silicates and carbonates have been determined at 8.5 GPa. In the system peridotite— $K_2CO_3/CaCO_3 \cdot MgCO_3$ /carbonatite they correspond to 30, 25, and 30 wt.% silicates, respectively, and in the analogous eclogite—carbonate system, 45, 30, and 35 wt.%. In the silicate-carbonate melts with higher silicate contents the seed diamond growth occurs, which is accompanied by the crystallization of thermodynamically unstable graphite phase. In the experiments with melts compositionally corresponding to the CBDN at 7.0 GPa and 1200—1700 °C, a full set of silicate minerals of peridotite (olivine, orthopyroxene, clinopyroxene, garnet) and eclogite (garnet, clinopyroxene) parageneses was obtained. The minerals occur as syngenetic inclusions in natural diamonds; moreover, the garnets contain an impurity of Na, and the pyroxenes, K. The experimental data indicate that peridotite-carbonate and eclogite-carbonate melts are highly effective for the formation of diamond (or unstable graphite) together with syngenetic minerals and melts, which agrees with the carbonate-silicate (carbonatite) model for the mantle diamond formation.

Peridotite, eclogite, diamond, carbonatite, experiment, phase relations

ВВЕДЕНИЕ

Для решения проблемы генезиса алмаза в условиях мантии Земли первостепенное значение имеют вопросы химического состава материнских сред, который проявляется ростовыми, т.е. сингенетическими, включениями в алмазах из кимберлитов и лампроитов. Фрагменты материнских сред в виде включе-

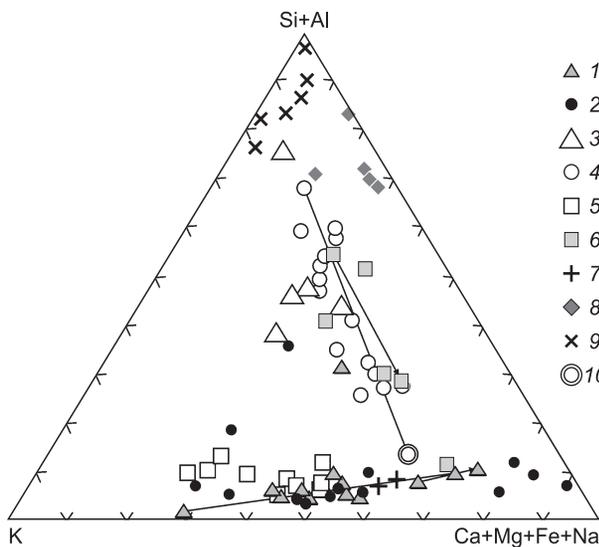


Рис. 1. Вариации составов расплавных и флюидных включений в алмазах различных регионов мира:

1, 2 — Канады (1 — Диавик [Klein-BenDavid et al., 2004, 2006]; 2 — Панда [Tomlinson et al., 2006]); 3 — Заира [Navon et al., 1988]; 4 — Ботсваны [Navon et al., 1988; Schrauder, Navon, 1994]; 5 — Южной Африки (тр. Коффифонтейн) [Izraeli et al., 2001, 2004]; 6 — Бразилии [Ширяев и др., 2005]; 7—9 — Якутии (7 — тр. Юбилейная [Logvinova et al., 2003; Klein-BenDavid et al., 2006]; 8 — тр. Айхал [Буланова и др., 1993]; 9 — тр. Мир [Буланова и др., 1988; Новгородов и др., 1990]). Показан состав карбонатитового краевого члена включений в алмазе [Schrauder, Navon, 1994], использованный в экспериментах (10). Коннодами соединены составы крайних членов включений, а также включения из различных зон кристаллов алмаза (стрелками показана эволюция составов включений от центра к краю кристаллов).

ний силикатных минералов [Соболев, 1974; Meyer, 1987; Taylor, Anand, 2004] свидетельствуют об их предельно широкой парагенетической принадлежности — от оливинсодержащих перидотитовых и пироксенитовых ассоциаций до эклогитовых и гроспидитовых, в том числе с коэситом [Соболев, 1983]. Многочисленные результаты изучения кристаллических включений в алмазах [Соболев, 1974; Meyer, 1987; Harris, 1992; Taylor, Anand, 2004] свидетельствуют об образовании большинства из них на глубинах 150—200 км, в диапазоне температур от 900 до 1300 °С. В последнее время были также установлены минеральные включения в алмазах (мэйджоритовый гранат, магнезиовюстит, CaSiO_3 и MgSiO_3 перовскиты, TAPP), относящиеся к глубинам переходной зоны [Moore, Gurney, 1985; Moore et al., 1991; Stachel, 2001] и нижней мантии [Scott Smith et al., 1984; Harte et al., 1999; Stachel et al., 2000; Kaminsky et al., 2001], что значительно расширило термодинамические контуры природного алмазообразования.

Изучение сингенетических карбонатитовых включений в природных алмазах [Navon et al., 1988, 2003; Schrauder, Navon, 1994; Ширяев и др., 2005; и др.] показало, что их химические составы очень изменчивы из-за вариаций относительных содержаний в них главных карбонатных и силикатных (рис. 1), а также примесных (хлоридных, фосфатных, сульфидных и др.) компонентов. В некоторых кристаллах алмаза обнаруживаются совместно флюидные и кристаллические включения перидотитовой и эклогитовой ассоциаций [Izraeli et al., 2004; Tomlinson et al., 2006]. В связи с этим использование лишь минералогических данных не позволяет однозначно установить химическую природу и составы тех мантийных сред, которые способны обеспечить образование алмазов. Такие среды можно определить исключительно в экспериментах при высоких давлениях и температурах, используя критерии их алмазообразующей эффективности, к числу которых предложено отнести [Litvin, 2007]: 1) нуклеацию алмазной фазы (факт массовой кристаллизации алмаза в первые минуты после начала опыта); 2) сингенезис алмазов и ростовых включений в них (ростовая среда должна быть равноэффективной для образования как самих алмазов, так и первичных включений) и 3) соответствие составов минералов (полученная в опытах минерализация должна обладать теми же особенностями состава, что и соответствующие минералы, образующие включения в природных алмазах).

Согласно существующим представлениям и моделям [Соболев, 1960; Haggerty, 1986; Sobolev, Shatsky, 1990; Navon, 1999; Taylor, Anand, 2004], важную роль в алмазообразующих средах играют флюидные компоненты (CO_2 , H_2O и др.), что согласуется с экспериментальными данными по моделированию процессов алмазообразования в сухих и флюидсодержащих средах различного состава [Akaishi et al., 2000; Yamaoka et al., 2002; Сокол, Пальянов, 2004; Pal'yanov et al., 2007]. Исследования флюидсодержащих систем только начинаются, и для точной оценки роли флюидов в алмазообразовании необходима экспериментальная база данных по сухим системам, которые и рассматриваются авторами настоящей статьи.

Алмазообразующая эффективность силикатно-карбонатных (карбонатитовых) расплавов с растворенным углеродом в последнее время получает убедительное экспериментальное обоснование на примере изучения упрощенных модельных систем [Борздов и др., 1999; Шацкий и др., 2002; Литвин, Литвин, 2008], многокомпонентных сред с природным химизмом [Arima et al., 1993; Литвин, Жариков, 2000; Пальянов и др., 2001; Литвин и др., 2001, 2003; Бобров и др., 2004], а также силикатно-карбонатных флюидонасыщенных систем [Pal'yanov et al., 1999, 2007]. Было показано, что увеличение содержания силикатных компонентов в щелочных карбонатно-силикатных расплавах ведет к уменьшению интенсивности процессов алмазообразования вплоть до прекращения нуклеации алмаза и кристаллизации метастабиль-

ного графита. Для силикатно-карбонатных расплавов с переменными составами в работе [Litvin et al., 2003] было впервые введено понятие концентрационного барьера нуклеации алмаза (КБНА) как граничной характеристики алмазообразования. КБНА определяется экспериментально при стандартизированных давлениях и температурах [Litvin et al., 2003; Бобров, Литвин, 2007; Литвин, Литвин, 2008; Литвин и др., 2008а,б] и служит критерием для определения состава, предельного для эффективных алмазообразующих сред, т.е. пограничного состава, при котором спонтанная нуклеация алмаза прекращается.

Установленные закономерности позволяют подойти к новой экспериментальной задаче по поиску сред, которые моделируют или воспроизводят природные материнские для алмаза расплавы с составами, относительно обогащенными силикатными компонентами. Наибольший интерес представляют силикатно-карбонатные расплавы с компонентами ультрабазитовых, базитовых, щелочных и других пород мантии Земли. Исследования в этом направлении позволят не только определить химические и физические параметры границ объема составов материнской алмазообразующей среды в мантии Земли, но и понять физико-химическую роль силикатных компонентов ультрабазитового и базитового вещества мантии в генезисе алмаза.

В данной работе обсуждаются результаты экспериментов по синтезу алмаза и изучению фазовых отношений при 7.0—8.5 ГПа и 1200—1800 °С в углерод-силикат-карбонатных расплавах в зависимости от состава на примерах природных многокомпонентных систем карбонатизированных перидотитов и эклогитов. Полученные результаты приложены к развитию общей физико-химической модели алмазообразования.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАЗЦЫ

Экспериментальное исследование силикатно-карбонатных систем проводилось нами при $P = 7.0$ и 8.5 ГПа и $T = 1300$ —1800 °С на аппарате высокого давления типа «наковальня с лункой» с использованием ячеек с тороидальным уплотнением (рис. 2), изготовленных из литографского камня (известняка) и оснащенных графитовыми нагревателями с камерами для образцов [Литвин, 1991]. В работе использовались две схемы сборки ячейки. Для изучения условий нуклеации алмаза в силикатно-карбонатных расплавах использовалась термоградиентная ячейка с большим полезным объемом (см. рис. 2, а) [Литвин и др., 2008б], при исследовании фазовых равновесий необходимо было использовать квазиизотермическую ячейку меньшего полезного объема (см. рис. 2, б) [Bobrov et al., 2008].

В экспериментах исследованы многокомпонентные перидотит-карбонатные и эклогит-карбонатные системы. Синтез алмаза проводился в краткосрочных (10—20 мин) опытах при стандартизированных давлении и температуре ($P = 8.5$ ГПа, $T = 1750$ —1820 °С), а изучение фазовых отношений было выполнено в ходе экспериментов при $P = 7.0$ ГПа и $T = 1200$ —1800 °С в связи с необходимостью более длительных выдержек (до 120 мин). Перидотитовый граничный состав представлен модельным гранатовым лерцолитом $Ol_{60}Orx_{16}Cpx_{12}Grt_{12}$ (мас.%), близким к модельным версиям минералогического состава вещества гранат-перидотитовой фации верхней мантии, например, по [Mahias et al., 1970]. Другой силикатный состав представлен модельным биминеральным эклогитом $Grt_{50}Cpx_{50}$ (мас.%) [Соболев и др., 1972]. Составы минералов и пород приведены в табл. 1. Карбонатный состав является многокомпонентным (мас.%): K_2O — 18.55; Na_2O — 1.69; MgO — 8.30; CaO — 15.08; FeO — 15.89; CO_2 — 40.49 и в модельном виде соответствует граничному карбонатному составу карбонатно-силикатного вещества первичных включений в природных алмазах по [Schrauder, Navon, 1994]. Высокая эффективность карбонатного расплава данного состава для образования алмазной фазы была показана ранее в работе [Литвин, Жариков, 1999]. Изучены также силикатно-карбонатные системы с упрощенными карбонатными компонентами — щелочным K_2CO_3 и щелочно-земельным со стехиометрией доломита ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$). Такой выбор связан с тем, что

Рис. 2. Экспериментальные ячейки установки высокого давления типа «наковальня с лункой» [Литвин, 1991].

а — термоградиентная (синтез алмаза) [Литвин и др., 2008]; б — квазиизотермическая (изучение фазовых отношений) [Bobrov et al., 2008]. 1 — литографский камень (известняк, Алгети, Грузия); 2 — MgO втулка; 3 — образец; 4 — графитовый нагреватель/камера для синтеза алмаза; 5 — графитовые пластины; 6 — $Pt_{70}Rh_{30}/Pt_{94}Rh_6$ термopара в Al_2O_3 держателе; 7 — графитовая ампула-нагреватель.

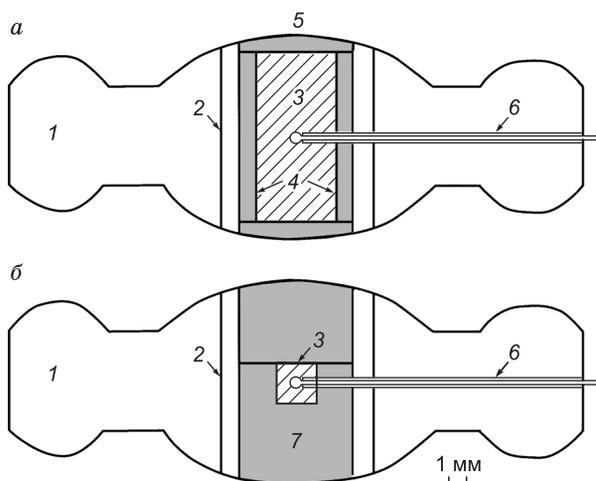


Таблица 1. Состав минералов модельных перидотитов и эклогитов, использованных в экспериментах

Компонент	Гранатовый лерцолит [Matis et al., 1970]					Эклогит [В.С. Соболев и др., 1972]		
	Ol	Orx	Cpx	Grt	Per	Grt	Cpx	Ecl
SiO ₂	40.02	57.80	55.92	42.55	45.07	39.60	55.65	47.62
Al ₂ O ₃	—	0.49	4.28	24.07	3.48	22.40	8.71	15.56
FeO	14.35	7.26	4.68	8.48	11.35	20.83	4.96	12.89
MgO	45.63	33.34	16.88	20.93	37.25	9.00	8.99	9.00
CaO	—	0.81	15.66	3.97	2.49	8.17	16.39	12.28
Na ₂ O	—	0.30	2.60	—	0.36	—	5.30	2.65

Примечание. Per — состав модельного перидотита Ol₆₀Orx₁₈Cpx₁₆Grt₁₆ (мас. %); Ecl — состав модельного эклогита Grt₅₀Cpx₅₀ (мас. %). Суммы анализов минералов и пород приведены к 100 мас. %.

K₂CO₃ является главным щелочным компонентом первичных карбонатитовых включений в алмазах [например, Navon et al., 1988; Schrauder, Navon, 1994], а магнезит MgCO₃ и арагонит CaCO₃, сменяющие доломит при *PT*-параметрах алмазообразования [Martinez et al., 1996], оказываются главными компонентами мантийных карбонатитов. В результате оказалось возможным оценить относительную роль различных карбонатов в многокомпонентном карбонатите и выяснить связи ингибиторного влияния силикатных компонентов мантийных пород с химическим составом карбонатитовой составляющей силикатно-карбонатитовых расплавов.

Исходными веществами служили гомогенизированные смеси перидотитового, эклогитового и карбонатных веществ, к которым в опытах по синтезу алмаза добавляли порошок (зернистость 0.5 мм) графита МГОСЧ в пропорции 60:40 (мас. %) для повышения выхода алмаза при кристаллизации. Применялись реактивы (х.ч.) карбонатов CaCO₃, MgCO₃, K₂CO₃, Na₂CO₃, синтетический FeCO₃, а также Ol, Орх, Срх и Grt (см. табл. 1), приготовленные из гелей. Гели перемешивались в спирте в соответствии с заданными составами исследуемых систем.

Давление в экспериментах определялось с точностью ±0.1 ГПа с использованием калибровочной зависимости давления в ячейке от усилия пресса при комнатной температуре на основе регистрации скачков электросопротивления в реперных полиморфных переходах в висмуте при 2.55 ГПа (между фазами I—II), 2.70 ГПа (II—III), 7.70 ГПа (III—V) и барии при 5.50 ГПа [Homan, 1975]. Температура определялась с точностью не выше ±20 °С по калибровочной кривой с использованием термпар Pt₇₀Rh₃₀/Pt₉₄Rh₀₆ с толщиной электродов 0.3 и 0.5 мм, спай которых вводился в центральную позицию в ячейках (см. рис. 2). Значения давления при высоких температурах корректировались по кривой равновесия графит—алмаз [Kennedy, Kennedy, 1976] по методу растворения/роста алмазных затравок в многокомпонентном карбонатном расплаве с растворенным углеродом [Spivak, Litvin, 2004].

После опытов образцы извлекались из ампулы, их структурные особенности и фазовый состав исследовались в отраженном свете и на электронном микроскопе CamScan M2300 (Vega TS 5130MM) в ИЭМ РАН. Кроме того, после экспериментов по изучению фазовых отношений полученные образцы помещались в эпоксидную смолу для анализа составов фаз на электронном энергодисперсионном микроскопе Link INCA Energy (аналитики А.Н. Некрасов и К.В. Ван).

СИНТЕЗ АЛМАЗА

Оценка эффективности исследуемых сред для алмазообразования была произведена по факту кратковременной множественной спонтанной нуклеации (зародышеобразования) алмазной фазы в силикатно-карбонатных расплавах с растворенным углеродом. Такие эксперименты, проведенные при полном плавлении системы, когда среди продуктов опыта обнаруживается лишь алмаз (или графит) и отсутствуют сингенетические силикатные минералы перидотитов и эклогитов, позволяют провести сравнение результатов по нуклеации алмаза для переменных составов расплавов. В качестве стандартизированных условий выбраны давление 8.5 ГПа и температура 1750—1820 °С. Условия и результаты экспериментов по синтезу алмаза представлены в табл. 2 и на рис. 3. Полученные результаты позволяют установить факт существования КБНА в силикат-карбонатных расплавах с различным химизмом и содержанием силикатной и карбонатной составляющих и сравнить положение барьеров при стандартизированных условиях. Такой подход выявляет ингибиторную роль силикатов в алмазообразующих средах. Естественно, положение КБНА зависит не только от химического состава сред, но и от *PT*-параметров. В условиях частичного плавления прямое сравнение сред становится более трудоемким, так как составы возникающих расплавов контролируются их равновесными отношениями с твердыми силикатными фазами, которые различны для перидотитовых, эклогитовых и других систем.

Таблица 2. Результаты экспериментов в перидотит-карбонатных и эклогит-карбонатных расплавах с растворенным углеродом при 8.5 ГПа и 1750—1820 °С

№ образца	Компонентный состав растворителя, мас. %	Температура, °С	Выдержка, мин	Кристаллизация алмаза	
				спонтанная	на затравке
<i>Система перидотит—карбонат</i>					
$Ol_{60}Opx_{16}Cpx_{12}Grt_{12}(Per) - Carb - C$					
1546	Per ₂₀ Carb ₈₀	1770	12	+	+
1549	Per ₂₅ Carb ₇₅	1770	12	+, ед.	+
1539	Per ₃₀ Carb ₇₀	1750	12	—	+
1671	Per ₃₀ Carb ₇₀	1750	15	+, ед.	+
1688	Per ₃₅ Carb ₆₅	1800	15	—	+
1540	Per ₅₀ Carb ₅₀	1760	12	—	+
$Ol_{60}Opx_{16}Cpx_{12}Grt_{12}(Per) - CaMg(CO_3)_2 - C$					
1545	Per ₂₀ Dol ₈₀	1770	12	+	+
1548	Per ₂₅ Dol ₇₅	1770	12	+, ед.	+
1537	Per ₃₀ Dol ₇₀	1760	12	—	+
1683	Per ₃₅ Dol ₆₅	1800	15	—	+
1538	Per ₅₀ Dol ₅₀	1750	12	—	+
$Ol_{60}Opx_{16}Cpx_{12}Grt_{12}(Per) - K_2CO_3 - C$					
1544	Per ₂₀ (K ₂ CO ₃) ₈₀	1800	19	+	+
1547	Per ₂₅ (K ₂ CO ₃) ₇₅	1750	12	+	+
1550	Per ₃₀ (K ₂ CO ₃) ₇₀	1770	10	+, ед.	+
1534	Per ₃₀ (K ₂ CO ₃) ₇₀	1770	15	—	+
1584	Per ₃₅ (K ₂ CO ₃) ₆₅	1800	15	—	+
1535	Per ₅₀ (K ₂ CO ₃) ₅₀	1760	12	—	+
1536	Per ₇₀ (K ₂ CO ₃) ₃₀	1770	12	—	+
<i>Система эклогит—карбонат</i>					
$Grt_{50}Cpx_{50}(Ecl) - Carb - C$					
1698	Ecl ₃₀ Carb ₇₀	1820	10	+	+
1708	Ecl ₃₅ Carb ₆₅	1800	10	+	+
1701	Ecl ₄₀ Carb ₆₀	1780	10	—	+
1702	Ecl ₅₀ Carb ₅₀	1820	10	—	+
$Grt_{50}Cpx_{50}(Ecl) - CaMg(CO_3)_2 - C$					
1572	Ecl ₂₀ Dol ₈₀	1800	10	+	+
1573	Ecl ₃₀ Dol ₇₀	1800	10	+, ед.	+
1575	Ecl ₄₀ Dol ₆₀	1800	10	—	+
$Grt_{50}Cpx_{50}(Ecl) - K_2CO_3 - C$					
1696	Ecl ₂₀ (K ₂ CO ₃) ₈₀	1820	10	+	+
1697	Ecl ₃₀ (K ₂ CO ₃) ₇₀	1800	10	+	+
1703	Ecl ₄₀ (K ₂ CO ₃) ₆₀	1800	10	+	+
1707	Ecl ₄₅ (K ₂ CO ₃) ₅₅	1800	10	+	+
1704	Ecl ₅₀ (K ₂ CO ₃) ₅₀	1780	10	—	+

Анализ закалочных продуктов показывает, что в опытах при 8.5 ГПа карбонатитовые и силикатные (перидотитовые и эклогитовые) расплавы находились в состоянии полной жидкостной смешимости. В процессе высокоскоростной закалки (более 300 °С/с) все исследованные расплавы преобразовались в морфологически равномерные силикатно-карбонатные твердые агрегаты с ярко выраженными закалочными (дендритными) текстурами (см. рис. 3) и повышенной хрупкостью. Полуколичественное тестирование таких агрегатов по общим химическим составам свидетельствует о практически полном их совпадении с составами исходных силикатно-карбонатных смесей в соответствующих опытах.

Система перидотит—карбонат—С. Нуклеация алмаза при 8.5 ГПа отмечена для перидотит—К—Na—Ca—Mg—Fe-карбонатитовой системы вплоть до состава Per₃₀Carb₇₀, для которого отмечен один из признаков близости концентрационного барьера нуклеации алмаза — совместная кристаллизация алмаза и нестабильного графита (см. рис. 3, б). При дальнейшем повышении содержания перидотита формируется исключительно нестабильная графитовая фаза (в форме монокристаллических пластин, их сростков,

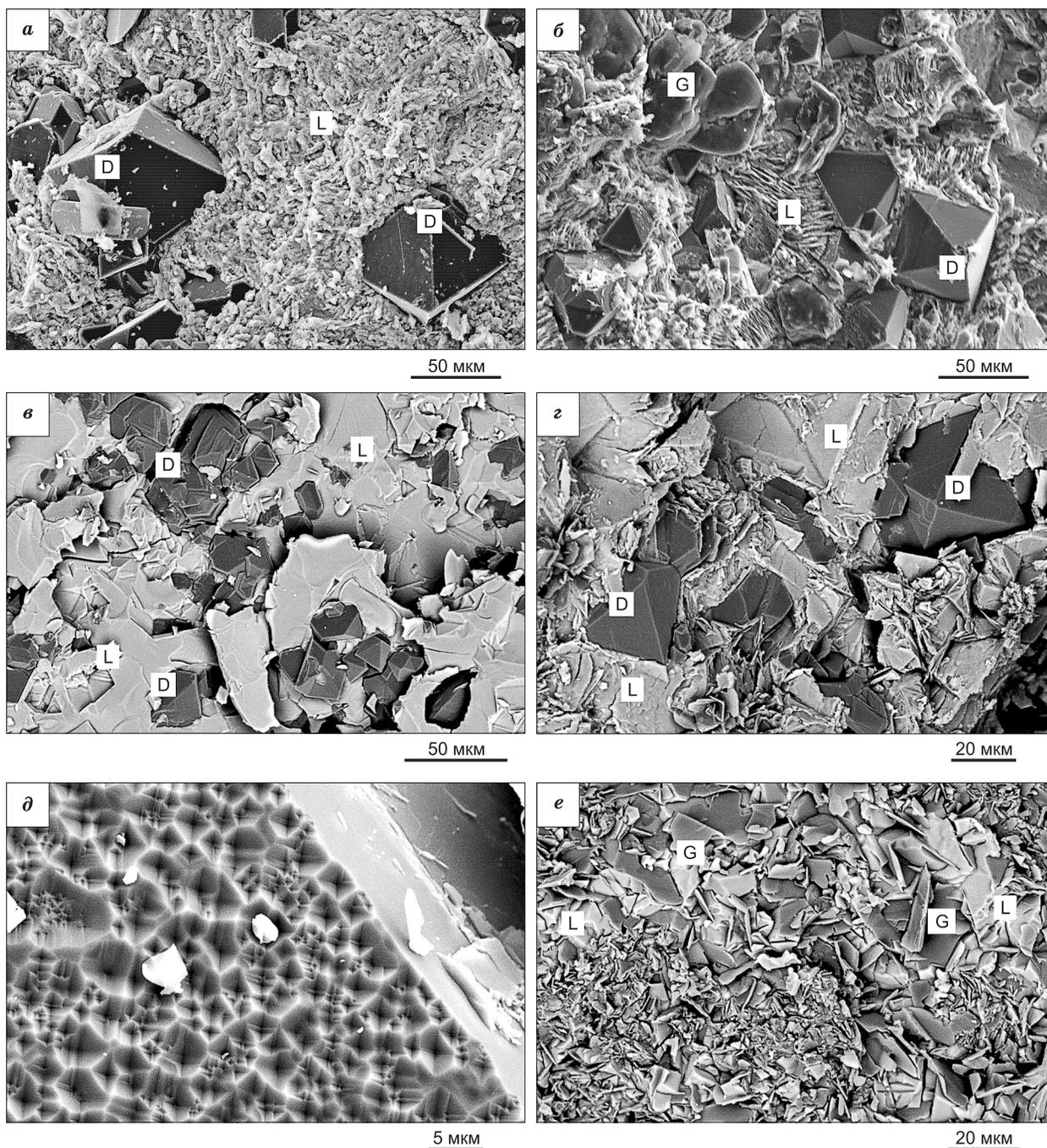


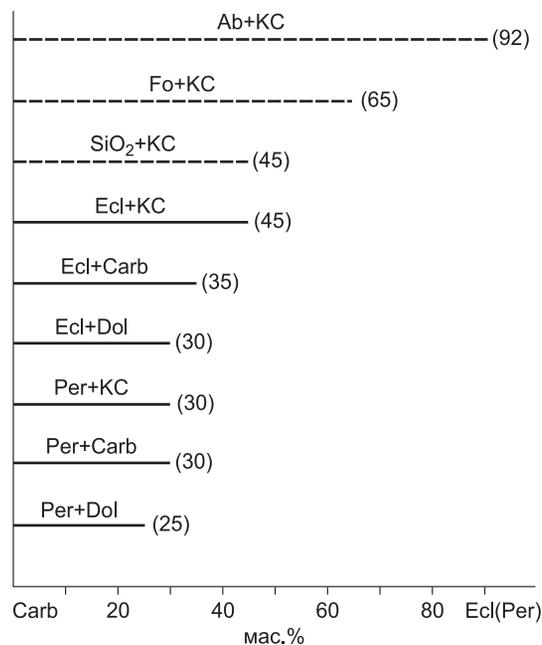
Рис. 3. Результаты экспериментального изучения концентрационного барьера нуклеации алмазной фазы в перидотит-карбонатных и эклогит-карбонатных системах с растворенным углеродом при 8.5 ГПа.

Изображения во вторичных электронах. *a* — кристаллы алмаза (D) в закалочном силикатно-карбонатном расплаве (L) состава $\text{Per}_{20}(\text{K}_2\text{CO}_3)_{80}$, обр. 1544, 1800 °С; *b* — совместная кристаллизация алмаза и термодинамически нестабильного графита (G) в расплаве состава $\text{Per}_{25}\text{Carb}_{75}$, обр. 1549, 1750 °С; *в* — массовая кристаллизация алмаза в расплаве состава $\text{Ecl}_{30}\text{Carb}_{70}$, обр. 1698, 1820 °С; *г* — кристаллы алмаза в силикатно-карбонатном расплаве состава $\text{Ecl}_{40}(\text{K}_2\text{CO}_3)_{60}$, обр. 1703, 1800 °С; *д* — микропирамидальный рост алмаза на грани затравки (100) в силикатно-карбонатном расплаве состава $\text{Ecl}_{50}(\text{K}_2\text{CO}_3)_{50}$, обр. 1704, 1780 °С; *е* — кристаллизация термодинамически нестабильного графита в расплаве состава $\text{Ecl}_{50}(\text{K}_2\text{CO}_3)_{50}$, обр. 1704, 1780 °С.

иногда — сферул), нуклеации алмаза нет, но происходит рост алмаза на гранях затравочных кристаллов — как слоисто-ступенчатый по грани (111), так и шероховато-микропирамидальный по грани (100). Это показывает, что в силикатно-карбонатных расплавах, обогащенных силикатными компонентами, растворимость углерода также высока. Однако концентрация углерода в таком растворе ниже уровня

Рис. 4. Схематическая диаграмма относительных положений концентрационного барьера нуклеации алмазной фазы в зависимости от химического состава ростовых углеродсодержащих перидотит-карбонатных и эклогит-карбонатных расплавов (сплошные линии) в сопоставлении с данными [Литвин, Литвин, 2008] по модельным системам (альбит, SiO_2 , форстерит) с участием K_2CO_3 (штриховые линии) при 8.5 ГПа и 1700—1800 °С.

Цифры в скобках — содержание (мас.%) силикатных компонентов в силикатно-карбонатных расплавах на соответствующих концентрационных барьерах нуклеации. Ecl — эклогит; Per — перидотит; Dol — карбонат доломитового состава $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$; Carb — многокомпонентный K-Na-Mg-Ca-Fe-карбонатит; KC — K_2CO_3 ; Ab — альбит; Fo — форстерит.



лабильного пересыщения по отношению к алмазу, так что необходимые для нуклеации алмазной фазы режимы не создаются. По результатам опытов (см. табл. 2) нами было принято значение КБНА 30 мас.% перидотитовой составляющей. В системах с участием щелочного карбоната K_2CO_3 (см. рис. 3, а) и доломита ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) положение КБНА оказалось также сильно смещено в сторону карбонатов, так что множественная нуклеация алмаза осуществлялась вплоть до 30 и 25 мас.% силикатных компонентов, соответственно (см. табл. 2).

Система эклогит—карбонат—С. В расплавах, обогащенных карбонатными компонентами, массовая нуклеация и кристаллизация алмаза при 8.5 ГПа (см. рис. 3, в, з) наблюдается вплоть до составов $\text{Ecl}_{35}\text{Carb}_{65}$, $\text{Ecl}_{45}(\text{K}_2\text{CO}_3)_{55}$ и $\text{Ecl}_{30}\text{Dol}_{70}$, что соответствует принятым нами значениям КБНА в этих системах. При увеличении содержания силикатных компонентов спонтанная нуклеация алмаза не происходит, но образуется нестабильный графит в форме уплощенных монокристаллов и их сростков (см. рис. 3, е), иногда сферул. При этом образование нестабильного графита сопровождается ростом алмаза на затравке — на кубических гранях формируются слои тесно сростшихся пирамидок (см. рис. 3, д), на октаэдрических наблюдается слоисто-ступенчатый рост.

Эти наблюдения показывают, что существование КБНА обусловлено тем, что с ростом содержания перидотитовых и эклогитовых составляющих в силикатно-карбонатных расплавах концентрация пересыщенного по отношению к алмазу лабильного раствора постепенно понижается, а сразу за барьером нуклеация алмаза прекращается. При этом раствор становится метастабильно пересыщенным и способен обеспечить только рост алмаза на затравке, сопровождаемый кинетическим феноменом — нуклеацией нестабильной графитовой фазы. Важно отметить, что в изученных силикатно-карбонатных системах все эффективные для нуклеации алмаза составы и КБНА (25—30 мас.% перидотитовых компонентов и 30—45 мас.% эклогитовых компонентов) приурочены исключительно к карбонатитовым участкам, а барьер находится на заметном удалении от классификационной карбонатитовой границы, которая отвечает 50 мас.%. Это свидетельствует о том, что ингибиторное воздействие совокупности силикатных компонентов на нуклеацию алмазной фазы проявляется при достаточно низких их концентрациях в карбонатитовых расплавах. Отсюда следует, что нуклеация алмаза в перидотит-карбонатитовых и эклогит-карбонатитовых расплавах с достаточно высокими содержаниями силикатных компонентов (более 50 мас.%) не может происходить.

На рис. 4 показаны относительные положения КБНА в изученных системах в сопоставлении с данными по упрощенным модельным системам альбит— K_2CO_3 —С, форстерит— K_2CO_3 —С и SiO_2 — K_2CO_3 —С. Из диаграммы следует, что ингибиторное влияние эклогитовых компонентов на нуклеацию алмазной фазы в щелочных карбонатно-силикатных алмазообразующих расплавах оказывается немного ниже, чем перидотитовых компонентов. В этом плане самыми высокоэффективными алмазообразующими средами являются щелочные алюмосиликатно-карбонатные системы (например, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — K_2CO_3 —С [Литвин, Литвин, 2008]). Различия в положении КБНА указывают на то, что граничные химические условия природного алмазообразования, определяемые способностью материнских сред к нуклеации алмазной фазы, могут существенно изменяться с парагенетическими вариациями содержаний силикатных компонентов в материнской среде. Состав карбонатных компонентов, как следует из рис. 4, также оказывает влияние на КБНА: щелочной K-карбонат и многокомпонентный K-Na-Ca-Mg-Fe-карбонатит [Schrauder, Navon, 1994] оказываются более эффективными для нуклеации алмаза по сравнению с Ca—Mg-карбонатом.

ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ В СИЛИКАТНО-КАРБОНАТНЫХ АЛМАЗООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМАХ

Появление в рассматриваемых алмазообразующих **перидотит-карбонатных системах** сингенетических алмазу силикатных минералов было определено в специальных сериях экспериментов при $P = 7.0$ ГПа и $T = 1200\text{—}1600$ °С для составов Per_{30} —многокомпонентный K-Na-Ca-Mg-Fe-Carb₇₀ (мас.%), отвечающих выявленным положениям КБНА. Фазой ликвидуса в этой системе является ОI, который впервые зафиксирован при температуре 1550 °С. При снижении температуры к нему последовательно присоединяются Сrx (1450 °С), Grt (1350 °С, рис. 5, а) и карбонат. На схеме фазовых отношений в этой системе (рис. 6, а), построенной для сечения $[\text{Ol}_{68}\text{Orx}_{18}\text{Crx}_{14}]_{30}\text{Carb}_{70}$ — $[\text{Ol}_{68}\text{Orx}_{18}\text{Grt}_{14}]_{30}\text{Carb}_{70}$, обращает на себя внимание отсутствие Орх, что находится в соответствии с результатами изучения плавления модельного гранатового лерцолита [Литвин, 1991], согласно которым Орх и Сrx находятся в перитектических отношениях, в результате чего Орх практически не реализуется как самостоятельная фаза солидуса.

На основе диаграммы фазовых отношений в системе перидотит—карбонат (см. рис. 6, а) построена схематическая фазовая T — X диаграмма нового типа (см. рис. 6, б), иллюстрирующая возможность сингенезиса алмаза и его силикатных и карбонатных включений (диаграмма сингенезиса). Плавление в этих углеродсодержащих силикатно-карбонатных системах контролируется эвтектическими фазовыми отношениями (положение эвтектики соответствует 15—20 мас.% С) и кривой температурной зависимости растворимости углерода в карбонатитовых расплавах, что было впервые показано в работе [Спивак и др., 2008]. Область алмазообразования (см. рис. 6, б) охватывает все составы, для которых концентрация углерода оказывается выше уровня его растворимости. Контрольные опыты в перидотит-карбонатных системах с растворенным углеродом при $P = 7$ ГПа и $T = 1350\text{—}1550$ °С установили сингенетическое образование алмаза и минералов перидотитовой ассоциации, тем самым подтвердив реалистичность диаграммы сингенезиса. Диаграмма наглядно демонстрирует физико-химические условия магматической кристаллизации как самого алмаза, так и широкого набора силикатных минералов в однородных карбонатно-силикатных расплавах с растворенным углеродом. Кроме того, она объясняет относительную редкость встречаемости карбонатов в качестве включений в кристаллах алмаза [Wang et al., 1996; Sobolev et al., 1997; McDade, Harris, 1999; Leost et al., 2003].

В системе с участием $(\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3)$ ликвидусной фазой является ОI, ниже 1600 °С устойчива ассоциация Сrx + ОI + карбонатно-силикатный расплав (L), к которой при ~1500 °С присоединяется Grt. Для этой системы устанавливается преобладание Сrx среди силикатов, а Орх не был обнаружен ни в одном из опытов. Предполагается, что в богатых CaCO_3 составляющей системах Орх вступает в реакцию типа $2\text{MgSiO}_3 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + \text{MgCO}_3$. Оливин также интенсивно реагирует с расплавом, о чем свидетельствует резкое снижение его содержания в экспериментальных образцах (до 10—15 об.%). В системе перидотит—щелочной карбонат (K_2CO_3) устанавливаются следующие ассоциации: Орх(ОI) + L (1540 °С; см. рис. 5, б), Орх + фаза X [Bindi et al., 2007] + L (1500 °С), Орх + ОI + карбонат + L (1300 °С), Орх + ОI + Si-вадеит + карбонат (1200 °С). В отличие от систем с участием многокомпонентного K-Na-Ca-Mg-Fe-карбонатита и Ca-Mg-карбоната, Орх кристаллизуется на ликвидусе и устойчив в широком диапазоне температур, что находится в соответствии с результатами экспериментального изучения низкокальциевых кимберлитовых расплавов при 6 ГПа [Рябчиков, Гирнис, 2005]. Данное наблюдение показывает, что и в системе с участием многокомпонентного K-Na-Ca-Mg-Fe-карбонатита в принципе возможно появление Орх (показано штриховой линией на рис. 6, а, б), однако лишь при условии, что исходный перидотит богат этим компонентом, а среди карбонатных фаз щелочной карбонат (K_2CO_3) существенно преобладает над CaCO_3 .

Составы минералов, синтезированных в ходе опытов (табл. 3), оказались достаточно близки к составам исходных фаз гранатового лерцолита. Обращает на себя внимания наличие признаков (примеси Na в Grt и K в Сrx), типичных для включений в алмазе [Соболев и др., 1991]. Наличие таких примесей не только свидетельствует о высоком давлении, но и подчеркивает роль щелочных компонентов в силикатно-карбонатных расплавах при алмазообразовании [Perchuk et al., 2002; Сафонов и др., 2004; Vobrov et al., 2008].

Изучение фазовых отношений в алмазообразующей **эклогит-карбонатной системе** было проведено для состава $\text{Ecl}_{35}\text{Carb}_{65}$, отвечающего КБНА, при $P = 7.0$ ГПа и $T = 1200\text{—}1700$ °С (см. рис. 6, в), составы минералов представлены в табл. 3. В богатой клинопироксеном части системы при температуре выше 1600 °С в экспериментах наблюдается мелкозернистый агрегат скелетных кристаллов пироксена, карбоната и флогопита, который был интерпретирован нами как закалочный силикатно-карбонатный расплав. При 1600 °С начинает кристаллизоваться ликвидусный минерал — Сrx, к которому при дальнейшем снижении температуры (около 1380 °С) присоединяется карбонат. При температуре 1200 °С и ниже в образцах устанавливается агрегат субидиоморфных кристаллов пироксена, карбоната и в редких случаях граната без признаков закалочных структур, что указывает на достижение солидуса системы. С увеличением доли граната в стартовых смесях происходит снижение температуры ликвидуса, так что

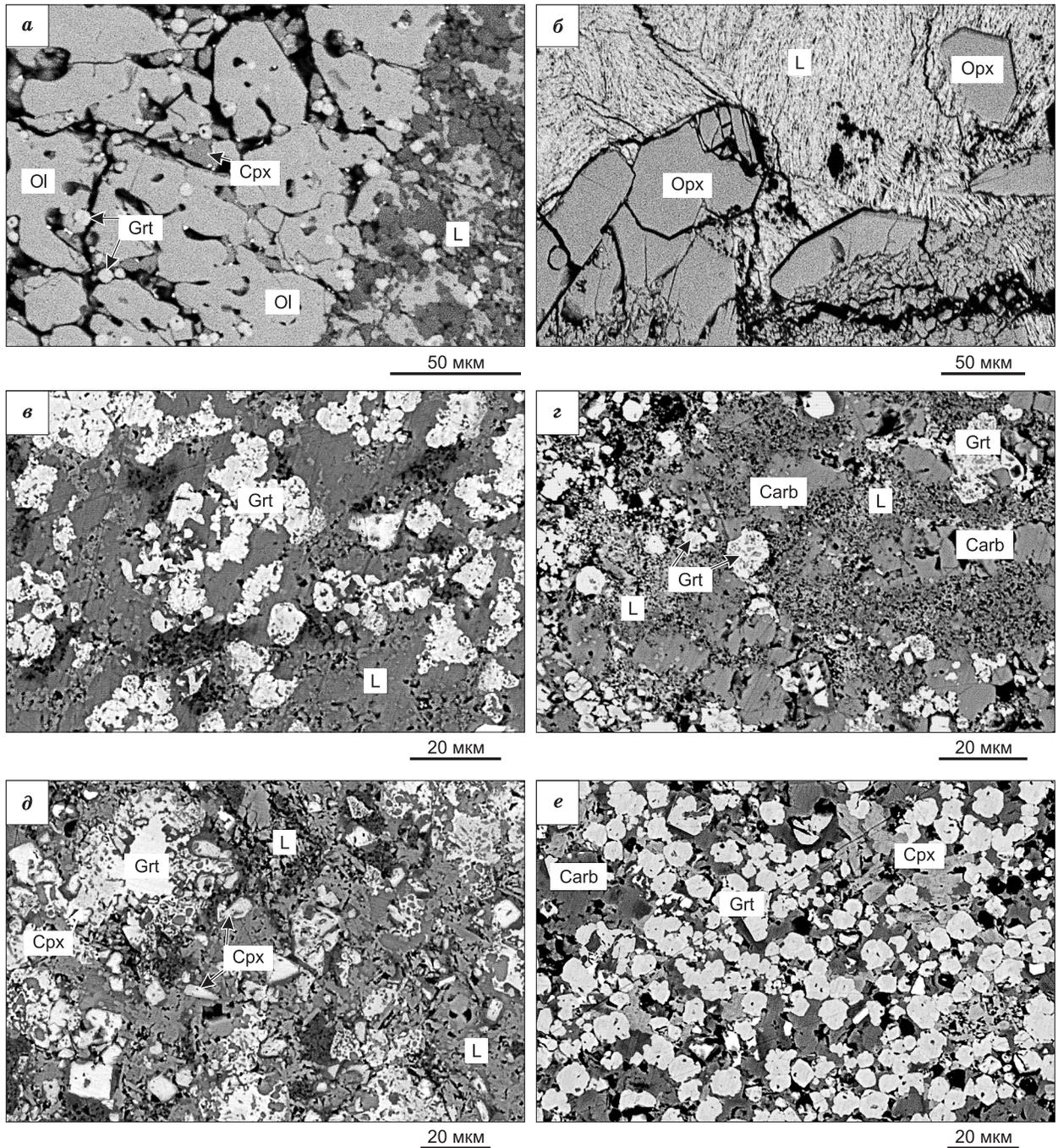


Рис. 5. Результаты экспериментального изучения фазовых отношений в перидотит-карбонатных и эклогит-карбонатных системах при 7 ГПа для составов, отвечающих выявленным положениям концентрационного барьера нуклеации алмаза в соответствующих расплавах.

Изображения в отраженных электронах. *a* — четырехфазовая ассоциация оливина (Ol), клинопироксена (Cpx), граната (Grt) и близэвтектического закалочного расплава (L), $\text{Per}_{30}\text{Carb}_{70}$, обр. 1381, 1330 °C, 90 мин; *b* — порфиристые включения ортопироксена (Opx) в закалочном карбонатно-силикатном расплаве, $\text{Per}_{30}(\text{K}_2\text{CO}_3)_{70}$, обр. 1336, 1540 °C, 50 мин; *c* — многочисленные зерна граната в закалочном эклогит-силикатном расплаве, $\text{Ecl}_{15}\text{Carb}_{65}$, обр. 1456, 1340 °C, 90 мин; *d* — близэвтектическая трехфазовая ассоциация граната, карбоната и закалочного расплава в богатой гранатом части системы, $\text{Ecl}_{15}\text{Carb}_{65}$, обр. 1455, 1320 °C, 90 мин; *e* — субсолидусная ассоциация граната, клинопироксена и карбоната, $\text{Ecl}_{15}\text{Carb}_{65}$, обр. 1421, 1310 °C, 90 мин; *f* — субсолидусная ассоциация граната, клинопироксена и карбоната, $\text{Ecl}_{15}\text{Carb}_{65}$, обр. 1454, 1200 °C, 120 мин.

Таблица 3. Представительные анализы фаз, синтезированных в модельных перидотит-карбонатитовой и эклогит-карбонатитовой системах при 7 ГПа

Компонент	1374			1358			1367			1336			1421			1419			1458		1456		1489	
	Ol	Срх	L	Ol	Срх	L	Ol	Срх	L	Ol	Срх	L	Grt	Срх	L	Grt	Срх	L	Grt	Срх	Grt	Срх	Grt	
SiO ₂	39.25	54.15	7.00	39.26	53.79	41.70	4.47	54.04	57.97	39.91	54.64	10.34	39.70	54.88	8.48	39.50	54.88	8.48	39.50	54.88	39.13	55.17	39.13	55.17
Al ₂ O ₃	0.15	1.87	0.08	0.20	2.21	22.13	0.29	2.24	0.90	21.36	8.37	2.22	20.80	9.27	1.51	21.19	9.27	1.51	21.19	9.27	20.86	8.49	20.86	8.49
FeO	17.66	6.58	14.70	16.80	6.77	12.30	13.68	7.73	5.58	20.76	5.40	13.76	22.32	5.66	12.42	20.71	5.66	12.42	20.71	5.66	21.40	5.41	21.40	5.41
MgO	42.66	15.11	14.04	43.00	15.29	17.90	11.18	14.44	35.61	8.18	7.78	14.29	7.60	7.00	3.54	9.63	7.00	3.54	9.63	7.00	8.21	8.28	8.21	8.28
CaO	0.11	20.66	11.61	0.24	18.58	4.90	12.33	18.64	0.03	9.93	17.03	10.14	9.02	16.27	15.12	8.48	16.27	15.12	8.48	16.27	10.08	16.45	10.08	16.45
Na ₂ O	—	1.07	1.46	—	2.22	0.25	1.42	1.86	—	0.22	5.85	2.15	0.38	6.18	1.39	—	6.18	1.39	—	6.18	0.15	5.31	0.15	5.31
K ₂ O	—	0.68	15.33	—	0.43	—	15.70	0.79	0.14	—	0.44	14.43	—	0.51	18.01	—	0.51	18.01	—	0.51	—	0.31	—	0.31
Сумма	99.83	100.12	64.22	99.50	99.29	99.18	59.07	99.75	100.23	100.36	99.51	67.33	99.82	99.77	60.47	99.51	99.77	60.47	99.51	99.77	99.83	99.42	99.83	99.42

Формульные единицы, рассчитанные на данное количество атомов O																																			
O		Si		Al		Fe		Mg		Ca		Na		K		Сумма		O		Si		Al		Fe		Mg		Ca		Na		K		Сумма	
4	4	6	6	4	4	6	6	6	6	4	4	6	6	6	6	4	4	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6		
0.999	0.999	1.991	1.991	0.999	0.999	1.989	1.989	3.034	3.034	0.999	0.999	1.989	1.989	1.998	1.998	0.999	0.999	1.989	1.989	3.032	3.032	1.994	1.994	1.983	1.983	3.051	3.051	1.995	1.995	3.015	3.015	3.006	3.006		
0.004	0.004	0.081	0.081	0.006	0.006	0.096	0.096	1.897	1.897	0.006	0.006	0.096	0.096	0.097	0.097	0.006	0.006	0.096	0.096	1.912	1.912	0.360	0.360	0.036	0.036	1.883	1.883	0.397	0.397	1.906	1.906	1.889	1.889		
0.376	0.376	0.202	0.202	0.357	0.357	0.209	0.209	0.748	0.748	0.357	0.357	0.209	0.209	0.239	0.239	0.160	0.160	0.239	0.239	1.318	1.318	0.165	0.165	0.160	0.160	1.434	1.434	0.172	0.172	1.322	1.322	1.374	1.374		
1.617	1.617	0.828	0.828	1.630	1.630	0.842	0.842	1.940	1.940	1.630	1.630	0.842	0.842	0.795	0.795	1.815	1.815	0.795	0.795	0.926	0.926	0.423	0.423	0.870	0.870	0.870	0.870	0.379	0.379	1.095	1.095	0.940	0.940		
0.003	0.003	0.813	0.813	0.007	0.007	0.736	0.736	0.382	0.382	0.007	0.007	0.736	0.736	0.738	0.738	0.001	0.001	0.738	0.738	0.808	0.808	0.666	0.666	0.743	0.743	0.633	0.633	0.693	0.693	0.829	0.829	0.640	0.640		
—	—	0.076	0.076	—	—	0.159	0.159	0.035	0.035	—	—	0.134	0.134	0.134	0.134	—	—	0.134	0.134	0.032	0.032	0.413	0.413	—	—	0.057	0.057	0.435	0.435	—	—	0.023	0.023		
—	—	0.032	0.032	—	—	0.020	0.020	—	—	—	—	0.037	0.037	0.037	0.037	0.006	0.006	0.037	0.037	—	—	0.021	0.021	—	—	—	—	0.024	0.024	—	—	—	—		
2.999	2.999	4.023	4.023	2.999	2.999	4.051	4.051	8.036	8.036	4.051	4.051	8.028	8.028	4.038	4.038	4.001	4.001	4.038	4.038	8.028	8.028	4.043	4.043	8.036	8.036	8.036	8.036	4.031	4.031	8.061	8.061	4.008	4.008		

Примечание. Обр. 1374 — [Ol₆₈Orx₁₈Срх₁₆]₃₀Carb₇₀, 1400 °С, 90 мин; обр. 1358 — [Ol₆₈Orx₁₈Grt₁₆]₃₀Carb₇₀, 1300 °С, 90 мин; обр. 1367 — [Ol₆₀Orx₁₆Срх₁₂Grt₁₂]₃₀Carb₇₀, 1260 °С, 90 мин; обр. 1336 — [Ol₆₀Orx₁₆Срх₁₂Grt₁₂]₃₀(K₂CO₃)₇₀, 50 мин, 1540 °С; обр. 1421 — [Grt₅₀Срх₃₀]₃₅Carb₆₅, 1310 °С, 90 мин; обр. 1419 — [Grt₅₀Срх₅₀]₃₅Carb₆₅, 1250 °С; 120 мин; обр. 1458 — [Grt₇₀Срх₃₀]₃₅Carb₆₅, 1500 °С, 60 мин; обр. 1456 — [Grt₇₀Срх₃₀]₃₅Carb₆₅, 1340 °С, 90 мин; обр. 1489 — [Grt₃₀Срх₇₀]₃₅Carb₆₅, 1430 °С, 90 мин.

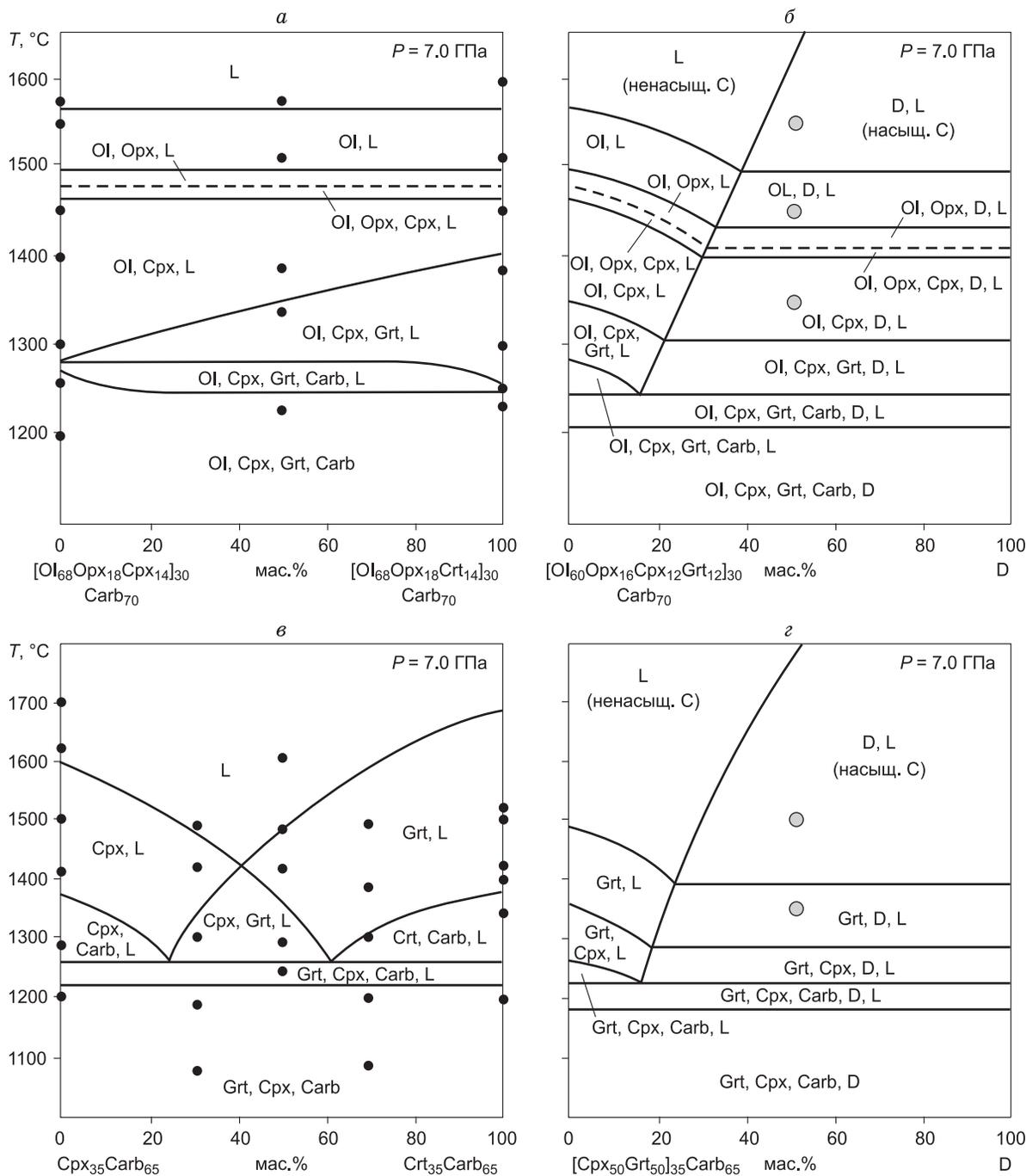


Рис. 6. Схемы фазовых отношений (*а, в*) и диаграммы сингенезиса алмаза и его силикатных и карбонатных включений (*б, г*) в перидотит-карбонатных (*а, б*) и эклогит-карбонатных (*в, г*) системах, отвечающих экспериментально выявленному положению концентрационного барьера нуклеации алмаза.

Залитыми кружками показаны результаты опытов без добавления графита, полыми — результаты контрольных опытов с добавлением графита, в ходе которых было установлено появление алмаза.

при содержании граната 30 мас.% пироксен впервые был обнаружен при температуре 1420 °С. С дальнейшим ростом содержания граната в исходных образцах наблюдается смена минерала на ликвидусе: при 50 мас.% граната из карбонатно-силикатных расплавов начинает кристаллизоваться гранат (см. рис. 5, в). Ликвидусное поле граната на схеме (см. рис. 6, в) является достаточно широким и охватывает составы от ~40 до 100 мас.% граната в системе в диапазоне температур от ~1600 до 1250 °С. При этом снижение температуры приводит к увеличению количества граната в образцах от 5 до 20—25 об.%. В

близколиквидусной области появляются трехфазовые ассоциации $\text{Grt} + \text{Carb} + \text{L}$ (см. рис. 5, *з*) и $\text{Cpx} + \text{Grt} + \text{L}$ (см. рис. 5, *д*), сменяющиеся четырехфазовой ассоциацией $\text{Grt} + \text{Cpx} + \text{Carb} + \text{L}$, которая является типичной для многокомпонентных систем и показана на схеме (см. рис. 6, *в*) в виде узкого поля. Ниже этого поля для всех составов характерно присутствие субсолидусного минерального агрегата $\text{Grt} + \text{Cpx} + \text{Carb}$ (см. рис. 5, *е*).

На основе данных по фазовым отношениям в изученной эклогит-карбонатитовой системе (см. рис. 6, *в*) построена диаграмма сингенезиса алмаза и его силикатных (эклогитовых) и карбонатных включений (см. рис. 6, *з*). В контрольном опыте при $P = 7$ ГПа и $T = 1350$ °С совместно с алмазом было установлено появление граната.

Полученные результаты изучения фазовых отношений в карбонатно-силикатных системах указывают на принципиальную возможность кристаллизации сингенетических алмазу силикатных минералов перидотитового и эклогитового парагенезиса в силикатно-карбонатных расплавах при PT -параметрах стабильности алмаза. Конкретный набор минеральных включений определяется химизмом карбонатно-силикатных систем, в том числе в плане состава карбоната. Полученная экспериментально силикатная минерализация обладает признаками, характерными для включений в природных алмазах, к числу которых относится повышенная примесь K в Cpx и Na в Grt . Закалочные силикатно-карбонатные расплавы моделируют составы флюидных карбонатитовых включений в кристаллах алмаза. При этом для расплавов четко устанавливается тренд снижения концентрации силикатной составляющей (от 25—30 мас.% вблизи ликвидуса до 3—5 мас.% на солидусе систем).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные экспериментальные исследования свидетельствуют о возможности генерации щелочных алмазообразующих расплавов в процессах пограничного взаимодействия химически активных компонентов плюмов с веществом ультраосновной мантии [Green, Wallace, 1980; Hauri et al., 1993; Rudnick et al., 1993; Wyllie, 1996; Литвин, 1998; Gasparik, Litvin, 2002]. Возникающие в результате частичного плавления мантийного субстрата силикатно-карбонатные (карбонатитовые) и существенно силикатные (перидотитовые) расплавы отличаются полной жидкостной смесимостью их карбонатных и силикатных составляющих при PT -параметрах алмазообразования. В условиях формирования и эволюции подвижных, маловязких ультрабазитовых расплавов важное значение приобретают процессы фракционной кристаллизации и дифференциации расплавов в сторону накопления в их составе жадеитового компонента пироксенов, что ведет к реакционному переходу от форстерит-нормативных расплавов к SiO_2 -нормативным с преодолением ликвидусного перидотит-эклогитового барьера [Gasparik, Litvin, 1997]. В результате формируются эклогитовые магмы, которые также оказываются полностью смесимыми с карбонатитовыми расплавами.

Все эти явления отражаются в составах сингенетических включений в природных алмазах минералов, расплавов и флюидов, для которых характерны достаточно широкие колебания составов по карбонат-силикатному отношению, по кислотности (от перидотитовых до эклогитовых ассоциаций), по щелочности (с различными соотношениями калия и натрия или с низкими содержаниями щелочей), по окислительно-восстановительным условиям (в алмазах в примесных количествах встречаются свободные металлы, графит, карбиды, CO_2 и CH_4). Согласно разрабатываемой нами модели [Litvin, 2007], доминирующей средой образования природных алмазов являются карбонатно-силикатные расплавы, в различной степени флюидонасыщенные, силикатные составляющие которых изменчивы и отвечают компонентам мантийного ультрабазит-базитового ряда. Кроме главных (карбонатных и силикатных) составляющих, в составе материнских алмазообразующих сред выделяются примесные компоненты, в числе которых как растворимые в карбонатно-силикатных расплавах (оксиды, фосфаты, хлориды), так и нерастворимые (сульфиды, металлы, карбиды).

Углерод растворяется в карбонатных и карбонатно-силикатных расплавах любого состава. При этом главное значение для генезиса алмаза имеет углерод, находящийся в атомарной (кластерно-атомарной) форме, о чем свидетельствует возникновение нанофаз графита и алмаза при закалке экспериментальных карбонатитовых расплавов, фиксируемое данными микрорамановской спектроскопии и изотопного состава углерода в закалочных карбонатных фазах [Litvin et al., 2005; Spivak et al., 2008]. Возможность наличия в мантии значительных количеств CO_2 и CH_4 , которые можно рассматривать в качестве потенциальных источников углерода при образовании алмаза [Pal'yanov et al., 2002a], относится к сильновосстановительным условиям. По экспериментальным данным, карбонаты в условиях стабильности алмаза плавятся конгруэнтно, без признаков разложения с образованием уголекислоты. Карбонатные минералы и расплавы не вступают в реакции окисления—восстановления с углеродом, что свидетельствует о возникновении устойчивых буферов типа карбонат—силикат—твердый углерод, которые поддерживают окислительно-восстановительный потенциал процесса алмазообразования на уровне буфера Fe/FeO [Литвин и др., 2008б]. Нуклеация алмаза в таких расплавах начинается при достижении лабильно пересыщенного состояния растворов углерода к алмазу.

Экспериментальные исследования многокомпонентных перидотит-карбонатитовых и эклогит-карбонатитовых систем при стандартизованном давлении 8.5 ГПа в узком температурном интервале 1760—1820 °С показали, что алмазообразующая эффективность их углеродсодержащих расплавов имеет концентрационные ограничения. Эффективные для нуклеации алмаза составы приурочены исключительно к существенно карбонатитовым частям систем и ограничены КБНА для случаев К-Na-Ca-Mg-Fe-карбонатитового, Ca-Mg- и К-карбонатных составов (при концентрациях 30, 25 и 30 мас.% перидотитовой составляющей и 35, 30 и 45 мас.% эклогитовой составляющей соответственно). Это означает, что ингибиторное влияние перидотитовых и эклогитовых составляющих, растворенных в углеродсодержащих карбонатитовых расплавах, на нуклеацию алмаза проявляется при относительно низких их содержаниях. Таким образом, экспериментальный метод определения КБНА, основанный на критерии нуклеации алмазной фазы, открывает возможность для изучения концентрационных границ мантийных расплавов с растворенным углеродом, которые являются материнскими для алмаза, в зависимости от их химического состава, как в отношении главных, так и примесных растворимых компонентов, а также от физических *PT*-условий в широком интервале глубин верхней мантии, переходной зоны и, возможно, нижней мантии. Определенное влияние на положение концентрационных границ алмазообразующих расплавов мантии оказывают растворимые в карбонатитовых расплавах компоненты флюидной системы C—O—H [Pal'yanov et al., 2002b, 2007], но для установления их роли в алмазообразовании требуется проведение дополнительных экспериментов.

Алмазообразующая эффективность силикатно-карбонатных расплавов четко соответствует важному критерию сингенезиса алмаза и его силикатных и карбонатных включений. Экспериментальные ассоциации высокого давления не только содержат весь набор минералов, характерных для включений в алмазах перидотитового (оливин, гранат, клино- и ортопироксены) и эклогитового (гранат, клинопироксен) типа, но также и демонстрируют признаки, типичные для минералов алмазного парагенезиса. К числу этих признаков относятся существенные примеси Na в гранатах и K в клинопироксенах, которые являются надежными индикаторами кристаллизации этих минералов из щелочных силикатно-карбонатных расплавов [Perchuk et al., 2002; Сафонов и др., 2004; Bobrov et al., 2008]. Закалочные расплавы, полученные в ходе экспериментов (см. табл. 3), по составу и температурным трендам близки к высокоплотным флюидным карбонатитовым включениям в алмазах (см. рис. 1). Так, составы карбонатно-силикатных включений в некоторых кристаллах алмаза Ботсваны варьируют от относительно богатых SiO₂ до бедных кремнеземом и богатых CaO [Schrauder, Navon, 1994]. По результатам изучения распределения редких элементов в субмикроскопических включениях в заирских алмазах [Tomlinson et al., 2006] также устанавливается главный тренд эволюции карбонатно-силикатных расплавов от богатых кремнеземом к существенно карбонатным жидкостям. А.А. Ширяев с соавторами [2005] наблюдали зональное распределение микровключений в одном из кристаллов алмаза (BR-5) Бразилии (см. рис. 1): включения в центральной зоне обогащены водой и силикатными компонентами, а во внешней зоне включения имеют преимущественно карбонатитовый состав с повышенными концентрациями хлора. Эти данные находятся в соответствии с температурным трендом, установленным в наших экспериментальных исследованиях, и отражают рост кристаллов алмаза на фоне снижения температуры.

Наши эксперименты, таким образом, моделируют природные потенциально алмазообразующие среды, в которых формируются первичные включения в мантийных алмазах. Важно отметить, что примененный нами подход, основанный на критериях нуклеации и сингенезиса алмаза и его включений, уже был успешно реализован на примере расплавов меланократовых карбонатитов чагатайского комплекса [Бобров и др., 2004; Литвин и др., 2005], для которых по результатам проведения экспериментов была установлена их высокая алмазообразующая эффективность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые экспериментально при 8.5 ГПа изучена кристаллизация алмаза в углеродсодержащих расплавах переменного состава, карбонатная часть которых представлена K₂CO₃, CaCO₃, MgCO₃ и К-Na-Ca-Mg-Fe-карбонатитами, а силикатная — модельными перидотитом и эклогитом. При давлении 8.5 ГПа для переменных отношений силикатных и карбонатных компонентов в ростовых расплавах определены концентрационные барьеры нуклеации алмазной фазы (КБНА), которые в перидотитовой системе отвечают соответственно для K₂CO₃, CaCO₃, MgCO₃ и карбонатита 30, 25 и 30 мас.% силикатных компонентов, а в эклогитовой их доля повышается до 45, 30 и 35 мас.%. Экспериментально для силикатно-карбонатных расплавов показана возможность сингенезиса алмаза и включений в нем, относящихся к перидотитовой (оливин, ортопироксен, клинопироксен, гранат) и эклогитовой (гранат, клинопироксен) ассоциациям. При этом конкретный набор минеральных включений определяется химизмом карбонатно-силикатных систем, в том числе в плане состава карбоната. Полученные результаты подтверждают карбонатитовую (карбонатно-силикатную) модель генезиса алмаза. Актуальной экспериментальной задачей становится выяснение физико-химической роли примесных растворимых и флюидных компонентов в

процессах образования алмаза в мантийных многокомпонентных карбонатно-силикатно-углеродных ростовых расплавах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 08-05-00110) и гранта INTAS 05-1000008-7927 «Алмаз и графит в карбонатных магмах».

ЛИТЕРАТУРА

Бобров А.В., Литвин Ю.А. Образование алмаза в перидотит-карбонат-углеродных расплавах при 7.0—8.5 ГПа: концентрационный барьер нуклеации и сингенезис силикатных включений // Вестн. Отделения наук о Земле РАН, 2007, № 1(25), URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2007/inform-bul-1_2007/term-10.pdf.

Бобров А.В., Литвин Ю.А., Диваев Ф.К. Фазовые отношения и синтез алмаза в карбонатно-силикатных породах чагатайского комплекса, Западный Узбекистан: результаты экспериментов при $P = 4—7$ ГПа и $T = 1200—1700$ °C // 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.

Буланова Г.П., Новгородов П.Г., Павлова Л.А. Первая находка расплавленного включения в алмазе из трубки «Мир» // Геохимия, 1988, № 5, с. 756—764.

Буланова Г.П., Барашков Ю.П., Тальникова С.Б., Смелова Г.Б. Природный алмаз — генетические аспекты. Новосибирск, Наука, 1993, 167 с.

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

Литвин Ю.А. Горячие точки мантии и эксперимент до 10 ГПа: щелочные реакции, карбонатизация литосферы, новые алмазообразующие системы // Геология и геофизика, 1998, т. 39 (12), с. 1772—1779.

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 °C // Докл. РАН, 2000, т. 372, № 6, с. 808—811.

Литвин В.Ю., Литвин Ю.А. Эффективность образования алмаза в расплавах K_2CO_3 с альбитом, форстеритом и кремнеземом (опыты при 8.5 ГПа) // Докл. РАН, 2008, т. 419, № 4, с. 537—542.

Литвин Ю.А., Джонс А.П., Берд А.Д., Диваев Ф.К., Жариков В.А. Кристаллизация алмаза и сингенетических минералов в расплавах алмазоносных карбонатитов Чагатая, Узбекистан (эксперимент при 7.0 ГПа) // Докл. РАН, 2001, т. 381, № 4, с. 528—531.

Литвин Ю.А., Спивак А.В., Матвеев Ю.А. Экспериментальное изучение алмазообразования в расплавах карбонатно-силикатных пород кокчетавского метаморфического комплекса при 5.5—7.5 ГПа // Геохимия, 2003, № 11, с. 1191—1200.

Литвин Ю.А., Курат Г., Добоши Г. Экспериментальные исследования формирования алмазитов в карбонатно-силикатных расплавах: модельное приближение к природным процессам // Геология и геофизика, 2005, т. 46 (12), с. 1304—1317.

Литвин Ю.А., Литвин В.Ю., Кадик А.А. Исследование кристаллизации алмаза и графита в эклэгит-карбонатитовых расплавах при 8.5 ГПа: роль силикатов в генезисе алмаза // Докл. РАН, 2008а, т. 419, № 5, с. 670—676.

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, 2008б, № 6, с. 1—24.

Новгородов П.Г., Буланова Г.П., Павлова Л.А., Михайлов В.Н., Угаров В.В., Шебанин А.П., Аргунов К.П. Включения калиевых фаз, коэсита и омфацита в кристалле алмаза с оболочкой из трубки «Мир» // Докл. АН СССР, 1990, т. 310, № 2, с. 439—443.

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.

Рябчиков И.Д., Гирнис А.В. Происхождение низкокальциевых кимберлитовых магм // Геология и геофизика, 2005, т. 46 (12), с. 1223—1233.

Сафонов О.Г., Литвин Ю.А., Перчук Л.Л. Синтез омфацитов и особенности изоморфизма в клинопироксенах системы $CaMgSi_2O_6—NaAlSi_2O_6—KAlSi_2O_6$ // Петрология, 2004, т. 12, № 1, с. 84—97.

Соболев В.С. Условия образования месторождений алмаза // Геология и геофизика, 1960 (1), с. 7—22.

Соболев В.С., Соболев Н.В., Лаврентьев В.Г. Включения в алмазе из алмазоносного эклогита // Докл. АН СССР, 1972, т. 207, № 1, с. 172—178.

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

Соболев Н.В. Парагенезисы алмаза и проблема глубинного минералообразования // Зап. ВМО, 1983, ч. 112, вып. 4, с. 389—397.

Соболев Н.В., Бакуменко И.Т., Ефимова Э.С., Похиленко Н.П. Особенности морфологии микроалмазов, содержания примесей натрия в гранатах и калия в пироксенах двух ксенолитов эклогитов из кимберлитовой трубки «Удачная» (Якутия) // Докл. АН СССР, 1991, т. 321, № 3, с. 585—590.

Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н. Кристаллизация алмаза во флюидных и карбонатно-флюидных системах при мантийных P - T параметрах. Ч. 2. Особенности процессов алмазообразования (аналитический обзор экспериментальных данных) // Геохимия, 2004, № 11, с. 1157—1172.

Спивак А.В., Литвин Ю.А., Диваев Ф.К. Сингенетические отношения алмаза, силикатных и карбонатных минералов в системе карбонатит-углерод при 8.5 ГПа // Вестн. Отделения наук о Земле РАН, 2008, № 1(26), URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2008/informbul-1_2008/term-12.pdf.

Шацкий А.Ф., Борздов Ю.М., Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н. Особенности фазообразования и кристаллизации алмаза в ультракалийевых карбонат-силикатных системах с углеродом // Геология и геофизика, 2002, т. 43 (10), с. 940—950.

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

Akaishi M., Kumar M.S.D., Kanda H., Yamaoka S. Formation process of diamond from supercritical H_2O — CO_2 fluid under high pressure and high temperature conditions // *Diamond Relat. Materials*, 2000, v. 9, p. 1945—1950.

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

Bindi L., Bobrov A., Litvin Yu.A. Incorporation of Fe^{3+} in phase-X, $A_{2-x}M_2Si_2O_7H_x$, a potential high-pressure K-rich hydrous silicate in the mantle // *Miner. Mag.*, 2007, v. 71, № 3, p. 265—272.

Bobrov A.V., Litvin Yu.A., Bindi L., Dymshits A.M. Phase relations and formation of sodium-rich majoritic garnet in the system $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ — $Na_2MgSi_5O_{12}$ at 7.0 and 8.5 GPa // *Contr. Miner. Petrol.*, 2008, v. 156, p. 243—257.

Gasparik T., Litvin Yu.A. Stability of $Na_2Mg_2Si_2O_7$ and melting relations on the forsterite—jadeite join at pressures up to 22 GPa // *Eur. J. Miner.*, 1997, v. 9, p. 311—326.

Gasparik T., Litvin Yu.A. Experimental investigation of the effect of metasomatism by carbonatic melt on the composition and structure of the deep mantle // *Lithos*, 2002, v. 60, p. 129—143.

Green D.H., Wallace M.E. Mantle metasomatism by ephemeral carbonatite melts // *Nature*, 1980, v. 336, p. 459—462.

Haggerty S.E. Diamond genesis in a multiplied constrained model // *Nature*, 1986, v. 320, p. 34—38.

Harris J.W. Diamond geology // *The properties of natural diamond* / J.E. Field (ed). London, Academic Press, 1992, p. 345—393.

Harte B., Harris J.W., Hutchison M.T., Watt G.R., Wilding M.C. Lower mantle mineral associations in diamonds from Sao Luiz, Brazil // *Mantle petrology: field observations and high-pressure experimentation: a tribute to Francis R. (Joe) Boyd* / Y. Fei, C.M. Bertka, B.O. Mysen (eds.). *Geochem. Soc. Spec. Publ.* 6, USA, 1999, p. 125—153.

Hauri F.N., Shimizu N., Dieu J.J., Hart S.R. Evidence for hot-spot related carbonatite metasomatism in the oceanic upper mantle // *Nature*, 1993, v. 365, p. 221—227.

Homan C.G. Phase diagram of Bi up to 140 kbar // *J. Phys. Chem. Solids*, 1975, v. 36, p. 1249—1254.

Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O. Brine inclusions in diamonds: a new upper mantle fluid // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2001, v. 187, № 3—4, p. 323—332.

Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O. Fluid and mineral inclusions in cloudy diamonds from Koffiefontein, South Africa // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2004, v. 68, p. 2561—2575.

Kaminsky F.V., Zakharchenko O.D., Davies R., Griffin W.L., Khachatryan-Blinova G.K., Shiryaev A.A. Superdeep diamonds from the Juina area, Mato Grosso State, Brazil // *Contr. Miner. Petrol.*, 2001, v. 140, p. 734—753.

Kennedy C.S., Kennedy G.C. The equilibrium boundary between graphite and diamond // *J. Geophys. Res.*, 1976, v. 81, p. 2467—2470.

- Klein-BenDavid O., Izraeli E.S., Hauri E., Navon O.** Mantle fluid evolution — a tale of one diamond // *Lithos*, 2004, v. 77, p. 243—253.
- Klein-BenDavid O., Wirth R., Navon O.** TEM imaging and analysis of microinclusions in diamonds: a close look at diamond-bearing fluids // *Amer. Miner.*, 2006, v. 91, p. 353—356.
- Leost I., Stachel T., Brey G.P., Harris J.W., Ryabchikov I.D.** Diamond formation and source carbonation: mineral associations in diamonds from Namibia // *Contr. Miner. Petrol.*, 2003, v. 145, p. 15—24.
- Litvin Yu.A.** High-pressure mineralogy of diamond genesis // *Advances in high-pressure mineralogy* / E. Ohtani (ed). *Geol. Soc. Amer. Spec. Pap.* 421, 2007, p. 83—103.
- Litvin V.Yu., Litvin Yu.A., Kadik A.A.** Diamond syntheses from silicate-carbonate-carbon melts at 6—8.5 GPa: limits of diamond formation and forms of dissolved carbon // *Experiment in Geosciences*, 2003, v. 11, № 1, p. 28—31.
- Litvin Yu.A., Pineau F., Javoy M.** Carbon isotope fractionation on diamond synthesis in carbonate-carbon melts of natural chemistry (experiments at 6.5—7.5 GPa) // *Abstr. 6th Intern. Sympos. Appl. Isotope Geochem.* Prague, 2005, p. 143.
- Logvinova A.M., Klein-BenDavid O., Izraeli E.S., Navon O., Sobolev N.V.** Microinclusions in fibrous diamonds from Yubileynaya kimberlite pipe (Yakutia) // *Extended Abstr. 8th Inter. kimb. conf.* Victoria, Canada, 2003, CD-ROM, FLA_0025.
- Martinez I., Zhang J., Reeder R.J.** In situ X-ray diffraction of aragonite and dolomite at high temperature: evidence for dolomite breakdown to aragonite and magnesite // *Amer. Miner.*, 1996, v. 81, p. 611—624.
- Mathias M., Siebert J.C., Rickwood P.C.** Some aspects of mineralogy and petrology of ultramafic xenoliths in kimberlite // *Contr. Miner. Petrol.*, 1970, v. 26, p. 75—123.
- McDade P., Harris J.W.** Syngenetic inclusion bearing diamonds from the Letseng-la-Terai, Lesotho // *Proc. of the VIIth Int. kimb. conf.* / J.J. Gurney, J.L. Gurney, M.D. Pascoe, S.H. Richardson (eds.). *Red Roof Design*, Capetown, 1999, v. 2, p. 557—565.
- Meyer H.O.A.** Inclusions in diamond // *Mantle xenoliths* / P.H. Nixon (ed). Chichester, Wiley, 1987, p. 501—522.
- Moore R.O., Gurney J.J.** Pyroxene solid solution in garnets included in diamonds // *Nature*, 1985, v. 318, p. 553—555.
- Moore R.O., Gurney J.J., Griffin W.L., Shimizu N.** Ultra-high pressure garnet inclusions in Monastery diamonds: trace element abundance patterns and conditions of origin // *Eur. J. Miner.*, 1991, v. 3, p. 213—230.
- Navon O.** Diamond formation in the Earth's mantle // *Proc. VII Intern. kimb. conf.* / Eds. J.J. Gurney, J.L. Gurney, M.D. Pascoe, S.H. Richardson. V. 2, *Red Roof Design*, Cape Town, 1999, p. 584—604.
- Navon O., Hutcheon I.D., Rossman G.R., Wasserburg G.J.** Mantle-derived fluids in diamond microinclusions // *Nature*, 1988, v. 335, p. 784—789.
- Navon O., Izraeli E.S., Klein-BenDavid O.** Fluid inclusions in diamonds — the carbonatitic connection // *Extended Abstr. 8th Inter. kimb. conf.* Victoria, Canada, 2003, CD-ROM.
- Pal'yanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., Sobolev N.V.** Diamond formation from mantle carbonate fluids // *Nature*, 1999, v. 400, p. 417—418.
- Pal'yanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., Sobolev N.V.** Diamond formation through carbonate-silicate interaction // *Amer. Miner.*, 2002a, v. 87, № 7, p. 1009—1013.
- 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*, 2002b, v. 60, p. 145—159.
- Pal'yanov Yu.N., Shatsky V.S., Sobolev N.V., Sokol A.G.** The role of ultrapotassic fluids in diamond formation // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2007, v. 104, p. 9122—9127.
- Perchuk L.L., Safonov O.G., Yapaskurt V.O., Barton J.M. Jr.** Crystal-melt equilibria involving potassium-bearing clinopyroxene as indicators of mantle-derived ultrahigh-potassic liquids: an analytical review // *Lithos*, 2002, v. 60, p. 89—111.
- Rudnick R.L., McDonough W.F., Chappel B.W.** Carbonatite metasomatism in the northern Tanzanian mantle: petrographic and geochemical characteristics // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1993, v. 114, p. 463—475.
- Safonov O.G., Perchuk L.L., Litvin Yu.A.** Melting relations in the chloride-carbonate-silicate systems at high-pressure and the model for formation of alkalic diamond-forming liquids in the upper mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, v. 253, p. 112—128.
- Schrauder M., Navon O.** Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, v. 58, № 2, p. 761—771.
- Scott Smith B.H., Danchin R.V., Harris J.W., Stracke K.J.** Kimberlites near Orroroo, South Australia // *Kimberlites I: Kimberlites and related rocks* / J. Kornprobst (ed). Amsterdam, Elsevier, 1984, p. 121—142.

- Sobolev N.V., Shatsky V.S.** Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks // *Nature*, 1990, v. 343, p. 742—746.
- Sobolev N.V., Kaminsky F.V., Griffin W.L., Efimova E.S., Win T.T., Ryan C.G., Botkunov A.I.** Mineral inclusions in diamonds from the Sputnik kimberlite pipe, Yakutia Source // *Lithos*, 1997, v. 39, p. 135—157.
- Spivak A.V., Litvin Yu.A.** Diamond synthesis in multicomponent carbonate-carbon melts of natural chemistry: elementary process and properties // *Diamond Relat. Materials*, 2004, v. 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 // *Eur. J. Miner.*, 2008, v. 20, № 3, p. 341—347.
- Stachel T.** Diamonds from the asthenosphere and the transition zone // *Eur. J. Miner.*, 2001, v. 13, p. 883—892.
- Stachel T., Harris J.H., Brey G.P., Joswig W.** Kankan diamonds (Guinea) II: Lower mantle inclusion parageneses // *Contr. Miner. Petrol.*, 2000, v. 140, p. 16—27.
- Taylor L.A., Anand M.** Diamonds: time capsules from the Siberian mantle // *Chemie der Erde*, 2004, v. 64, p. 1—74.
- Tomlinson E.L., Jones A.P., Harris J.W.** Co-existing fluid and silicate inclusions in mantle diamond // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006, v. 250, p. 581—595.
- Wang A., Pasteris J.D., Meyer H.O.A., Dele-Dubois M.L.** Magnesite-bearing inclusions assemblage in natural diamond // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1996, v. 141, p. 293—306.
- Wyllie P.J.** Carbonate and carbonate-rich liquids in the Earth's interior and critical fluids in diamond inclusions // *Proc. 3rd NIRIM Inter. symp. on advanced mater. Tsukuba, Ibaraki, Japan*, 1996, p. 69—74.
- Yamaoka S., Kumar M.S.D., Kanda H., Akaishi M.** Thermal decomposition of glucose and diamond formation under diamond stable high pressure-high temperature conditions // *Diamond Relat. Materials*, 2002, v. 11, p. 118—124.

*Поступила в редакцию
8 августа 2008 г.*