

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ГЕНЕЗИСЕ АЛМАЗА

© 2021 г. Ф. В. Каминский<sup>а</sup>, \*, С. А. Воропаев<sup>а</sup>, \*\*

<sup>а</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,  
ул. Косыгина, 19, Москва 119991 Россия

\*e-mail: kaminsky@geokhi.ru

\*\*e-mail: voropaev@geokhi.ru

Поступила в редакцию 14.04.2021 г.

После доработки 20.04.2021 г.

Принята к публикации 22.04.2021 г.

Наиболее известны и хорошо изучены алмазы из кимберлитов и лампроитов, детально разработаны вопросы их источников и образования. Вместе с тем, в природе имеются иные алмазоносные породы: импактиты, метаморфические породы, офиолиты, современные вулканические образования. Алмазы из этих пород отличаются от кимберлитовых по своим размерам, морфологии, примесном и изотопном составе, физическим свойствам. Это является следствием их генезиса, отличного от образования в кимберлитах и лампроитах. В некоторых случаях алмазы могут образоваться в “метастабильных” условиях, отличных от равновесных термодинамических параметров. Это позволяет сделать заключение о том, что алмаз является полигенным минералом, образующимся в природе в различных физико-химических и геодинамических условиях. Согласно термодинамическим построениям и расчетам, одним из решающих факторов реализации “метастабильной” кристаллизации алмаза является размерность образующихся кристаллитов. Для наноразмерных алмазов главную роль в снижении энергетического барьера нуклеации играют поверхностное напряжение и связанная с этим поверхностная энергия.

**Ключевые слова:** алмаз, генезис, кимберлиты, лампроиты, офиолиты, хромититы, импактиты, фазовые переходы

DOI: 10.31857/S0016752521110030

### ВВЕДЕНИЕ

90 лет назад вышла из печати двухтомная монография Вильямса “Генезис алмаза” (Williams, 1932), которая, вместе с опубликованной ранее книгой Вагнера “Алмазные поля Южной Африки” (Wagner, 1914), была руководством в области геологии и генезиса алмазов на протяжении нескольких десятилетий. Впоследствии появились научные публикации об алмазах из россыпных месторождений в Индии, Индонезии, Юго-Восточной Австралии, Бразилии, Урала, в которых они были известны раньше южноафриканских, но не связывались с кимберлитами. Несколько обобщающих монографий, включающих эти данные, появились в СССР (Соболев, 1951; Кухаренко, 1955; Трофимов, 1980) и во Франции (Bardet, 1973, 1974, 1977). В период 1950–1990-х годов алмазоносные кимберлиты были открыты на всех континентах, практически на всех древних кратонах: в Сибири, Северной Америке, Австралии, Китае, Бразилии (рис. 1). Научные исследования показали, что алмазы в кимберлитах образуются на больших глубинах в мантии в условиях высоких температур и давлений. Представления о ге-

незисе алмаза на этом этапе были суммированы в известной статье В.С. Соболева (1960), которая на многие годы стала основой для дальнейших научных разработок.

Особое значение получили исследования включений глубинных минералов, захваченных в процессе образования алмазов, характеризующих их материнские породы мантии и позволяющих определять условия, при которых образовались алмазы (Соболев, 1974; Meyer, 1987). Было установлено, что алмазы образуются в верхней мантии на глубинах, превышающих 150 км, и это впервые позволило, вместе с данными по ксенолитам в щелочных базальтоидах, изучать вещество верхней мантии. При этом было определено, что первичными источниками алмазов являются не сами кимберлиты, а алмазоносные перидотиты и эклогиты, слагающие глубокие горизонты в мантии Земли и при своем разрушении поставляющие алмазы в кимберлиты, зарождающиеся в этих породах.

Большое значение также приобрели геохимические исследования, в первую очередь определения изотопного состава углерода в алмазах. Выпол-

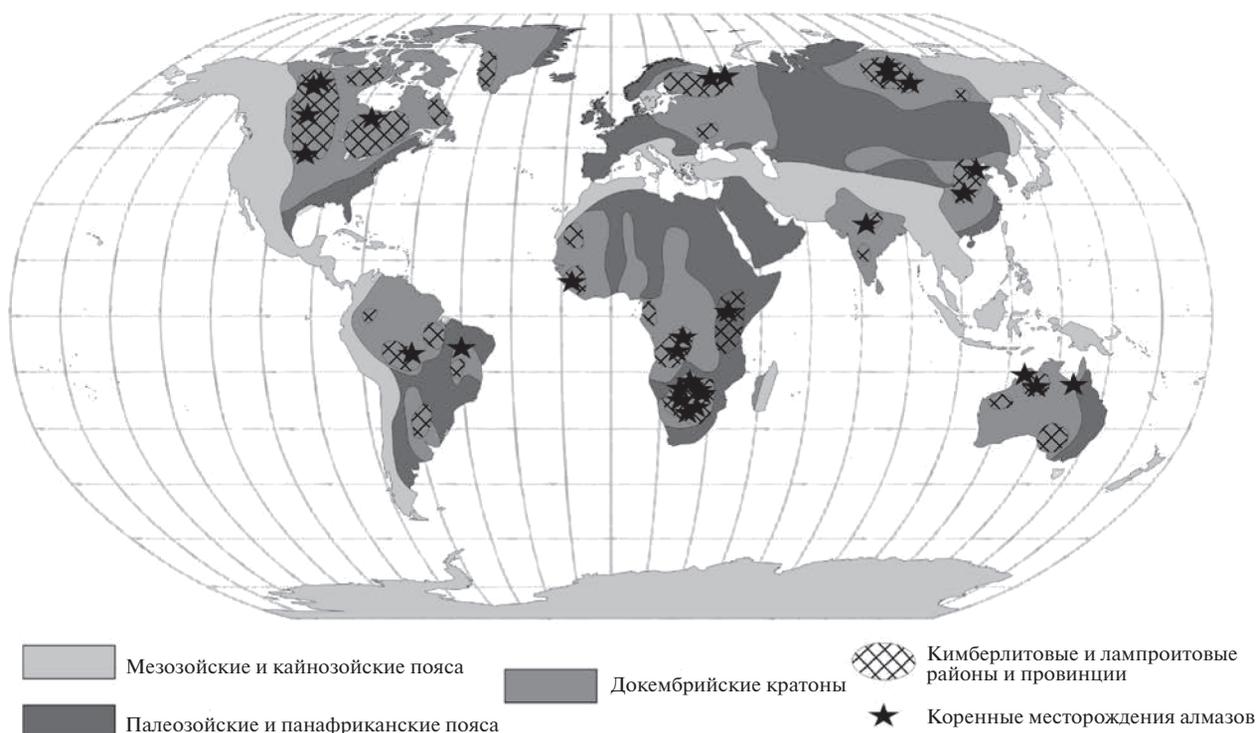


Рис. 1. Распространение кимберлитов и лампроитов на Земле.

ненные впервые на единичных образцах Г. Крейгом, Ф.Е. Викманом и А.П. Виноградовым, они были в полной мере реализованы Э.М. Галимовым (Галимов и др., 1978). Исследования Э.М. Галимова с соавторами впервые выявили зональность и широкие вариации изотопного состава углерода в кристаллах алмаза (Галимов, 1984). Изучение изотопного состава углерода алмазов явилось мощным методом исследования алмазов; оно позволило определить их генетические особенности (Соболев и др., 1979; Галимов, 1984).

Следующим этапом явилось обнаружение алмазов в некимберлитовых изверженных породах: щелочных базальтоидах, пикритах, ультраосновных лампрофирах; причем многочисленность таких находок, в том числе *in situ* в различных породах, позволили считать их закономерным явлением (Каминский, 1984). В Западной Австралии, в районах Аргайл и Эллендейл были открыты промышленные месторождения алмазов в лампроитах (Jaques et al., 1986), некоторые известные месторождения в Северной Америке и Индии также оказались лампроитовыми (Scott-Smith, 1989). Эти открытия позволили значительно расширить области поисков алмазных месторождений, поскольку алмазоносные лампроиты и другие породы встречаются не только в пределах древних кратонов (как кимберлиты), но также в древних складчатых зонах. В настоящее время известны десятки алмазопоявлений в некимберлитовых

вулканитах (Kaminsky, 2007). В то же время как сами алмазы из некимберлитовых пород, так и минеральные включения в них оказались такими же, как в кимберлитовых, и способ их образования оказался аналогичным: в результате разрушения мантийных ультраосновных пород при образовании лампроитов и других некимберлитовых пород. Как кимберлиты, так и другие вулканические породы, являются лишь транспортером алмазов.

В этот же период были открыты алмазы, иногда в промышленных концентрациях, в породах, еще более отличных от кимберлитов по составу и генезису: в импактитах, метаморфических породах, офиолитах, продуктах извержения современных вулканов. Алмазы в импактитах из некоторых астроблем (Масайтис и др., 1972; Masaitis, 1998; Масайтис, 2013) и из метаморфических пород (Dobrzhinetskaya, 2012) образуют очень высокие концентрации, на порядок превышающие их содержания в кимберлитах. Алмазы в хромититах, впервые обнаруженные в 1980-х годах в Китае (Fang, Bai, 1981), ныне известны во многих офиолитовых поясах (Yang et al., 2021). Недавно обнаруженные алмазы в продуктах современных вулканических извержений на Камчатке (Гордеев и др., 2014; Карпов и др., 2014; Galimov et al., 2020) показывают еще одну группу алмазоносных пород. За исключением импактных алмазов, образование которых определено связано с метеоритным

ударом, генезис остальных типов алмаза (метаморфических, офиолитовых, вулканических) остается дискуссионным. Во всяком случае, несомненно, что высокобарическая кристаллизация алмаза в мантии является не единственным способом его образования. Ясно, что *алмаз является полигенным минералом*, и исследование всех возможных способов и обстановок его образования имеет большое научное и практическое значение.

В рамках журнальной статьи невозможно охватить все стороны и детали современных представлений о генезисе алмаза. Ниже мы остановимся на основных итогах последних десятилетий и проблемах полигенеза природного алмаза. По этой же причине мы не имеем возможности привести полные библиографические данные по данному вопросу и ограничиваемся лишь наиболее значимыми публикациями.

## АЛМАЗЫ В КИМБЕРЛИТАХ И ЛАМПРОИТАХ

### *Распространение*

Алмазы из кимберлитов и лампроитов наиболее хорошо изучены. В настоящее время на земле известно около 2500 кимберлитовых трубок; только 8–10% из них алмазоносны, и лишь 25 из них являются в настоящее время промышленными месторождениями алмазов. Общая добыча алмазов из кимберлитов и лампроитов в мире в последнее время составляет 140–150 млн каратов в год (в начале XX века она была на уровне 1 млн каратов). Кимберлиты распространены на всех известных древних кратонах, за исключением Северо-Африканского и Аравийского, однако и в их пределах имеются проявления россыпных алмазов, свидетельствующие о возможном присутствии кимберлитов (рис. 1). При этом, согласно т.н. “правилу Клиффорда”, алмазоносные кимберлиты приурочены к древним, архейским кратонам, архонам по Б. Янсе (Janse, 1994).

### *Первоисточники алмазов в кимберлитах и лампроитах*

Согласно находкам алмазов в различных по составу включениях в кимберлитах и лампроитах, а также парагенетическим ассоциациям минералов-включений в алмазах, первичными источниками алмазов в них являются мантийные перидотиты и эклогиты (Соболев, 1974; Meyer, 1987), в меньшей степени пироксениты и вебстериты, откуда они, в результате частичного плавления, поступили в кимберлитовую или лампроитовую магму. Расчет равновесных условий показал, что образование этих алмазов происходило при температурах 900–1400°C на глубинах 150–230 км (Boyd, Finnerty, 1980; Stachel, Harris, 2008; Stachel, Luth, 2015; Stachel, 2014; Nimis et al., 2020). Алма-

зы перидотитового парагенезиса образуются непосредственно в мантии, алмазы эклогитового парагенезиса образуются как в результате кристаллизации магматических расплавов основного состава на больших глубинах, так и в процессе субдукции литосферных плит на глубины устойчивости алмаза. Следствием этого является различный изотопный состав углерода ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ ) в алмазах из различных источников.

### *Источники углерода. Изотопный состав углерода в алмазах*

Согласно наиболее принятым в настоящее время представлениям, источниками углерода большинства алмазов являются ювенильные углеродсодержащие С–О–Н флюиды. Свидетельством этому являются включения в алмазах высокоплотных карбонатсодержащих флюидов (Weiss et al., 2014), карбонатных минералов и расплавов (Kaminsky et al., 2016; Logvinova et al., 2019). Также, в меньшей степени, источниками углерода алмазов являются органические соединения погружающихся литосферных плит и металлические среды в нижних частях мантии.

Изотопный состав углерода в природных алмазах имеет решающее значение для расшифровки их генезиса. Важный вклад в решение этого вопроса был выполнен Э.М. Галимовым. Он впервые определил широкие вариации изотопного состава углерода в алмазах с вариациями величин  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  до  $-32\%$   $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  (Галимов, 1984); впервые, совместно с Н.В. Соболевым и сотрудниками, установил различные изотопные характеристики для алмазов перидотитовой и эклогитовой ассоциаций (Соболев и др., 1979). В настоящее время вариации изотопного состава углерода алмазов в кимберлитах и лампроитах охватывают весьма широкий интервал: от  $-41$  до  $+5\%$   $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  (Cartigny et al., 2014). При этом большинство значений заключены в пределах от  $-8$  до  $-2\%$   $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ , составляя в среднем  $-5 \pm 1\%$   $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ , что принимается за средний состав углерода в мантии. Эти значения соответствуют изотопному составу алмазов перидотитовой ассоциации. Небольшие вариации обусловлены фракционированием изотопов углерода при алмазообразовании. Согласно экспериментальным данным, фракционирование изотопов углерода при кристаллизации алмаза из карбонатного флюида составляет  $3.9\%$ , а в системе металл–углерод не превышает  $4.5\%$  (Retsky et al., 2015).

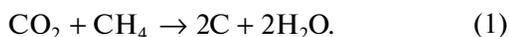
Алмазы эклогитового парагенезиса имеют значительно более широкие вариации  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ , охватывая весь интервал от  $+5$  до  $-42\%$ , с максимумом в области от  $-20$  до  $-28\%$ , что обусловлено различным составом карбонатных соединений, погружающихся в составе литосферных плит на

мантийный уровень и кристаллизующихся там в форме алмаза, практически не испытывая изотопного фракционирования.

Вместе с тем, более 1% перидотитовых алмазов из Южной Африки (Deines et al., 1993, 2009 и др.; Michael et al., 2010), Архангельской провинции (Галимов и др., 1994), Бразилии (Kaminsky et al., 2001; Bulanova et al., 2010), Канады (Cartigny et al., 2009) имеет аномальный изотопный состав углерода ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -12$  до  $-25\%$ ). Причина этого явления остается неясной. Некоторые из таких алмазов, по-видимому, связаны с глубокими горизонтами мантии, среди них имеются алмазы с включениями карбидов железа. Это ставит вопрос об исходном изотопном составе углерода Земли, учитывая, что  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  углерода хондритов находится в пределах от  $-14$  до  $-22\%$  (Wood et al., 2013), а углерод метеоритов, имеющих своими источниками Марс, Весту и Луну имеет  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -20 \pm 4\%$  (Grady et al., 2004). При этом изотопный состав алмазов из углеродсодержащих хондритов колеблется в пределах от  $-28.0$  до  $-40.2\%$   $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$  (Russel et al., 1996).

#### *Механизм образования алмаза в различных средах*

Большинство алмазов, поступающих в кимберлиты и лампроиты из ультраосновных пород мантии, образовались в этих породах в результате метасоматоза в субсолидусных условиях при участии ювенильных С–О–Н флюидов. Согласно исследованиям включений в алмазах, мантия характеризуется восстановительными условиями, с значениями  $\Delta \log f_{\text{O}_2}$  в пределах от фаялит-магнетит-кварцевого (FMQ) буфера до железо-вюститового (IW) буфера, а в некоторых участках (особенно в нижних, пограничных с ядром частях мантии) даже ниже (Kaminsky et al., 2015). В этих условиях флюиды С–Н–О богаты водой (90–99 мол. %) и содержат небольшую примесь  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  (Shirey et al., 2020). При подъеме мантийного материала к поверхности, сопровождаемом декомпрессией и охлаждением вдоль геотермы, выделение углерода и алмазообразование происходит изохимически, без необходимости кислородного обмена с вмещающими ультраосновными породами (Stachel, Luth, 2015). При значениях  $\Delta \log f_{\text{O}_2}$  (FMQ) =  $-1.5 \dots -2.4$ ,  $T = 1140^\circ\text{C}$ , и  $P = 5$  ГПа, происходит следующая реакция:



При более восстановительных условиях ( $\Delta \log f_{\text{O}_2}$  (FMQ)  $\leq -3$ ), из поднимающихся флюидов алмаз может кристаллизоваться в результате следующей редокс-нейтральной реакции:



Образование алмаза в карбонатной среде подтверждено экспериментальными методами в условиях верхней и нижней мантии (5.5–8.4 ГПа) (Palyanov et al., 2016; Солопова, 2014).

Некоторые кимберлитовые алмазы, включая наиболее крупные, содержат металлические включения Fe–Ni–C–S состава, что указывает на возможность их кристаллизации из металлического расплава с растворенным в нем углеродом (Smith et al., 2016a). Вместе с металлическими включениями, в этих алмазах найдены также включения CaSi-первоскита, что может свидетельствовать об их образовании в глубинной Земле. Алмазообразующие металлические расплавы могут существовать как участки и зоны в нижней мантии, в особенности в переходной зоне к ядру D'. Показательным является присутствие среди включений, вместе с металлом, когенита  $\text{Fe}_3\text{C}$ , что свидетельствует о локальных пересыщениях системы углеродом, а также наличие флюидов  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2$  вокруг металлических включений, которые могли способствовать кристаллизации алмаза.

Весьма интересны данные об изотопном составе углерода в этих алмазах. Наряду с обычными для мантийных алмазов значениями  $\delta^{13}\text{C} = -4$  до  $-9\%$ , имеются кристаллы с облегченным изотопным составом углерода,  $-25.1$  и  $-26.9\%$  (Smith et al., 2016a). Высказываются мнения о том, что это может служить свидетельством об участии в образовании таких алмазов углерода земной коры. Однако не исключено, что такие значения  $\delta^{13}\text{C}$  могут быть свойственны углероду ядра.

Механизм кристаллизации алмаза из Fe–Ni–C–S расплава реализован в экспериментах (Жимулев и др., 2012), в том числе с участием силикатной составляющей (Cherugov et al., 2020). При этом для синтетических алмазов, полученных из металлического расплава, характерно наличие флюидов  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2$ , окружающих металлические включения (Smith et al., 2016b), – как и в природных алмазах.

В ряде месторождений, наряду с обычными кристаллами алмаза, были встречены мелкие (0.25–0.5 мм) октаэдрические кристаллы с плоскими, гладкими гранями, обычно без каких-либо следов растворения. Они характеризуются низким общим содержанием примеси азота (по сравнению с остальными, более крупными алмазами) и преобладанием азота в форме А-дефектов (пара атомов азота). Доля агрегированного азота  $\%N_B$  в них невысока, около 20%. Такие алмазы были отмечены в кимберлитовых трубках Архангельской провинции (Палажченко, 2008) и в лампроитовой трубке Маджаван, Индия (наши наблюдения). Можно предположить, что мелкие октаэдры алмаза, не несущие следов окисления даже на гранях кристаллов, образовались на поздней стадии эволюции кимберлитовой магмы, уже в самой магме.

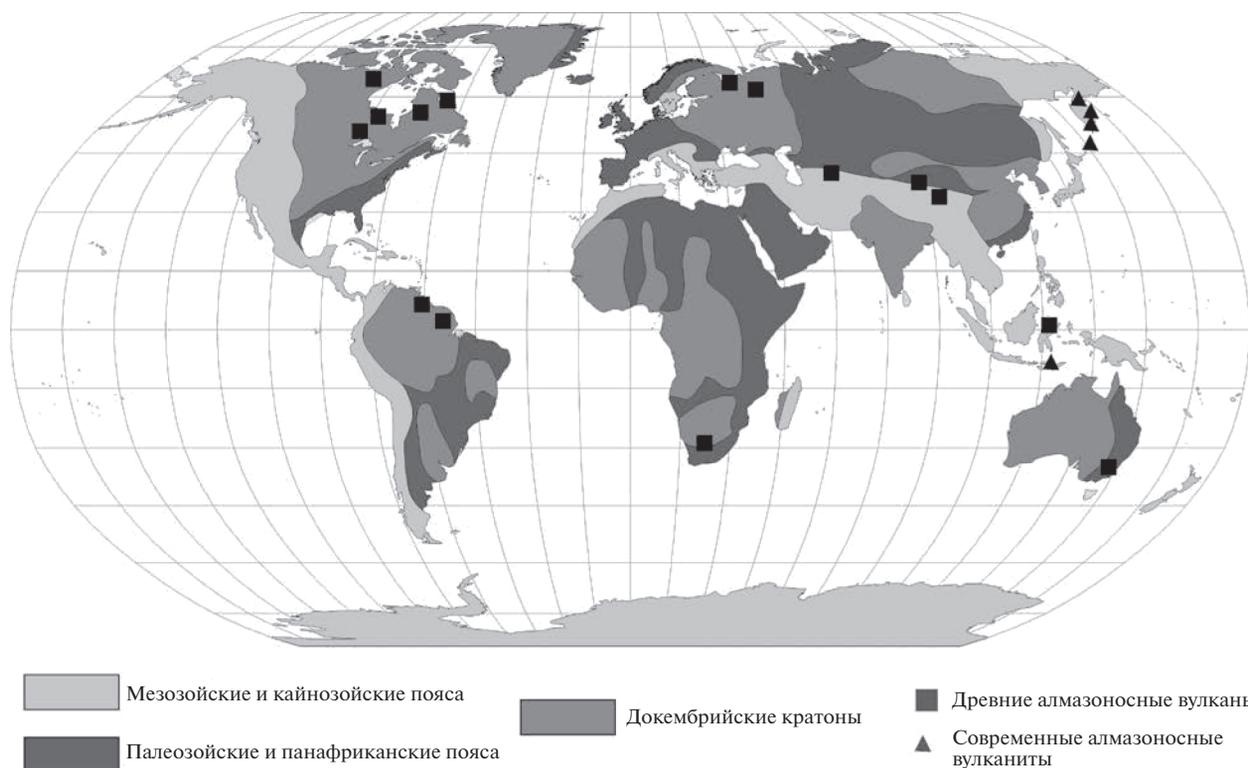


Рис. 2. Распространение алмазоносных некимберлитовых вулканитов.

Механизм кристаллизации алмаза в силикатной и силикатно-карбонатной среде экспериментально подтвержден и детально изучен в опытах (Литвин, 2009 и ссылки в этой работе).

ассоциации являются наиболее глубинными (Kaminsky, 2017), а алмазы с металлическими включениями могли кристаллизоваться в самых нижних горизонтах мантии (Smith et al., 2016a).

#### Глубина образования алмазов в кимберлитах

Около 90% алмазов образуются в субкратонной литосферной мантии (Stachel, Harris, 2008). Термобарометрические расчеты составов сосуществующих минералов-включений в них показали, что они кристаллизовались на глубинах 150–230 км, в среднем около 175–180 км (Stachel, 2014; Nimis et al., 2020), т.е. в верхней мантии. При этом алмазы из различных месторождений практически не различаются по глубине, однако температуры их образования отклоняются как вверх, так и вниз от геотермы.

В 1990-х годах в алмазах из Бразилии (Harte et al., 1999; Kaminsky et al., 2001) и Гвинеи (Stachel et al., 2000a, 2000b) были выявлены включения мэйджорита, бриджманита, CaSi-перовскита, ферропериклаза и других минералов, образование которых, согласно экспериментальным данным, относится к переходной зоне мантии (220–660 км глубины) и к нижней мантии (660–2900 км). Надежные геотермобарометры для этих ассоциаций в настоящее время отсутствуют, лишь качественно можно судить о том, что обогащенные железом

#### АЛМАЗЫ В НЕКИМБЕРЛИТОВЫХ ВУЛКАНИТАХ

Вызывавшие дискуссии несколько десятилетий назад находки алмазов в лампрофирах, пикритах и подобных им вулканитах, в настоящее время перестали быть необычными. В дополнение к нескольким десяткам известных проявлений (Kaminsky, 2007), за последние 15 лет к ним прибавились алмазоносные лампрофиры в канадских провинциях Нунавут (MacRae et al., 1996; Каминский, Саблуков, 2002), северном Онтарио (DeStephano et al., 2006; Wyman et al., 2015) и северном Квебеке (Birkett et al., 2004); коматииты Французской Гайны (Cartigny, 2010; Smith et al., 2016) и Суринама (Naipal et al., 2019), шошонит-абсарокит-пикриты Узбекистана (Golovko, Kaminsky, 2010), и другие (рис. 2). Многие из этих проявлений находятся не на древних кратонах, а в пределах древних складчатых поясов. Некоторые из них (во Французской Гвиане, в северном Квебеке) являются субэкономическими месторождениями.

Наиболее перспективными в экономическом отношении являются ультраосновные лампрофиры, среди которых различаются альнеиты (с мелилитом в основной массе), айлликиты (содержащие первичный карбонат), и дамтьерниты (с нефелином и/или щелочным полевым шпатом в основной массе) (Тарре et al., 2005). Во всех типах лампрофиров обнаружены алмазы. По своим минералогическим характеристикам они аналогичны алмазам из кимберлитов и лампроитов. Их образование, как в кимберлитах и лампроитах, происходило в условиях высоких температур и давлений в мантии. Наглядным свидетельством такого механизма является ксенолит мантийного перидотита с включением алмаза, обнаруженный в лампрофирах Северного Тимана (Каминский и др., 1986).

### АЛМАЗЫ В ИМПАКТИТАХ

В начале 1970-х годов в породах Попигайского метеоритного кратера, имеющего размер около 100 км в диаметре, были обнаружены своеобразные мелкие (размером менее 1 мм), “слоистые” кристаллы алмаза (Масайтис и др., 1972). Позднее такие алмазы были найдены в других астроблемах России, Украины, Германии, Финляндии, Канады (Rost et al., 1978; Вальтер и др., 1992; Масайтис, 2013, и др.), а также в россыпях Украины (Полканов и др., 1973) и Якутии, где они получили название “якутитов” (Каминский и др., 1985). Они были выделены в самостоятельную XI разновидность алмаза (Орлов, Каминский, 1981).

Импактные алмазы, помимо своих мелких размеров, существенно отличаются от кимберлитовых и лампроитовых своей пластинчатой формой, унаследованной от исходных зерен графита, микрокристаллической структурой, и – главное – примесью гексагональной модификации углерода лонсдейлита, составляющей от 5 до 70%. Именно примесь лонсдейлита придает импактным алмазам специфические свойства. Благодаря присутствию лонсдейлита и агрегированности, их абразивные свойства в полтора-два раза выше, чем у обычных монокристаллических алмазов, – как природных, так и синтетических (Масайтис, 2013).

Э.М. Галимов с сотрудниками (1980) исследовал изотопный состав углерода импактных алмазов. Он установил, что этот состав идентичен изотопному составу графита в породах мишени Попигайского кратера, доказав тем самым образование якутитов в результате перекристаллизации графита.

В мире известно около 150 астроблем; во многих найдены алмазы. В России, помимо Попигайской структуры, установлено около полутора десятков таких структур. Из них следует упомянуть довольно хорошо изученную крупную Карскую алмазоносную астроблему на Полярном Урале с

диаметром современного кратера около 65 км. В ней были обнаружены новые типы импактных алмазов, образованные в результате кристаллизации угля и органических остатков (Shumilova, 2021).

Импактные алмазы являются продуктом трансформации графита, содержащегося в графитсодержащих гнейсах (Попигай) или черных сланцах (Кара), претерпевших ударный метаморфизм. Они образовались в результате динамического сжатия при температурах более 1000°C и ударной нагрузке 35–60 ГПа, длившейся всего около полусекунды, и последующей релаксации (Masaitis, 1998). Содержание алмазов в импакти-тах может составлять промышленные концентрации (до 100 карат на тонну) при запасах в десятки и сотни миллиардов каратов, что во много раз превышает все мировые запасы обычных, “кимберлитовых” алмазов; однако в настоящее время экономическая рентабельность их добычи является сомнительной. Основной научной проблемой в изучении импактных алмазов является детальная реконструкция условий их образования. Она могла бы позволить осуществить промышленный синтез таких алмазов с их исключительными абразивными свойствами.

### АЛМАЗЫ В МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОДАХ

В 1970-х годах были также обнаружены алмазы в метаморфических породах Кокчетавского массива в Казахстане. В дальнейшем такие алмазы были выявлены во многих районах мира: в Дабьешане и Кайдам в Китае, в Норвегии, в Германии, на Сулавеси в Индонезии, в Греции, на Южном Урале, и в других местах (рис. 3). Наиболее хорошо изученным является месторождение Кумдыколь в Казахстане, где промышленные концентрации алмаза (около 20 кар/т) наблюдаются в различных по литологии породах, от силикатных до существенно карбонатных (Dobrzhinetskaya, 2012). При этом метаморфические микроалмазы часто заключены внутри зерен граната и циркона. Как и импактные алмазы, они обладают небольшими размерами (обычно 100–500 мкм), но лишены примеси лонсдейлита. Из-за этого метаморфические алмазы не обладают высокими абразивными свойствами и в настоящее время практического интереса не представляют, – хотя запасы этих алмазов, например, в Кокчетавском месторождении составляют миллиарды карат.

В настоящее время имеется несколько гипотез образования метаморфических алмазов: мантийная, корово-мантийная и коровая. Наиболее принятой является модель метаморфизма при сверхвысоких давлениях, согласно которой породы земной коры в составе субдукционных плит погружаются глубоко в мантию (до 120–150 км и глубже), достигая области стабильного существо-

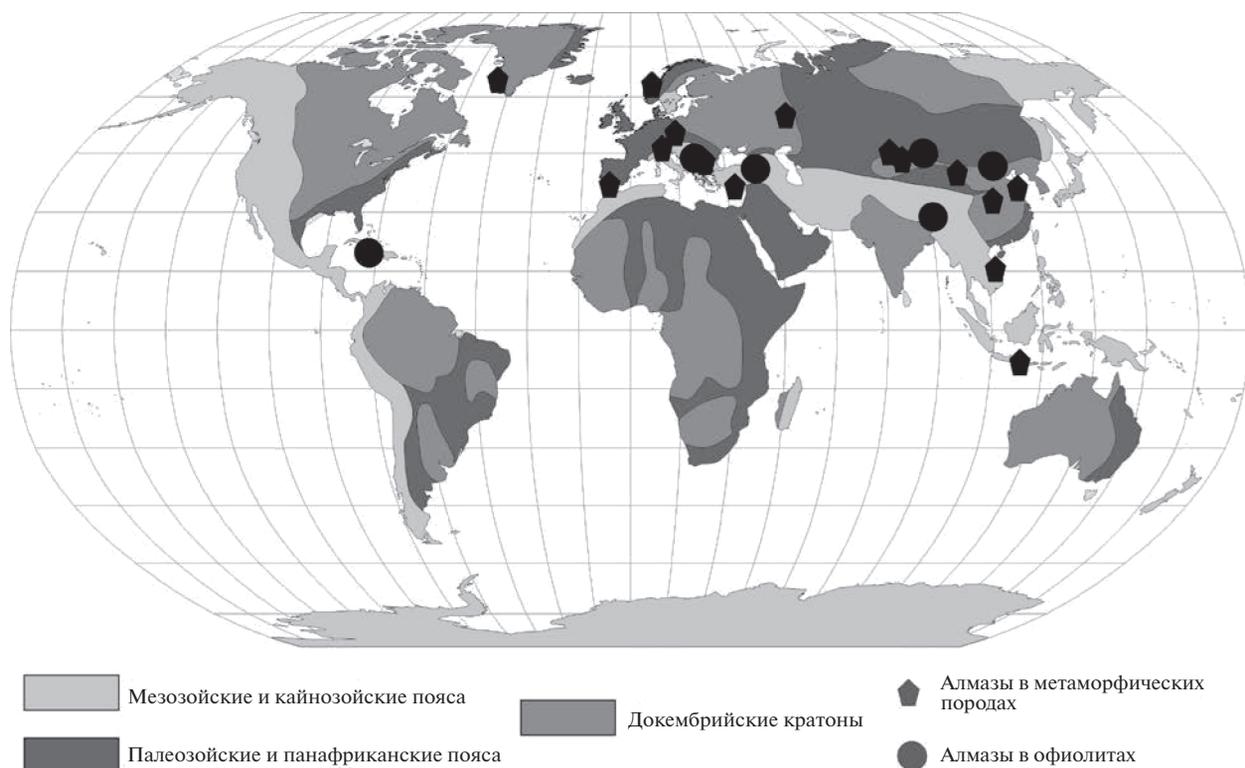


Рис. 3. Распространение алмазоносных метаморфических пород и офиолитов.

вания алмаза, где происходит его кристаллизация из углеродсодержащих осадков, а в дальнейшем, в результате тектонических подвижек, эти метаморфизованные алмазоносные образования выводятся на поверхность (Sobolev et al., 2003; Liou et al., 2007, 2014; Dobrzhinetskaya et al., 2011). Существуют альтернативные модели, основанные на механизме метастабильной кристаллизации алмаза в близповерхностных условиях под воздействием флюидов различного состава (Pechnikov and Kaminsky, 2008).

### АЛМАЗЫ В ОФИОЛИТАХ

Алмазы в офиолитах были впервые установлены в Тибете (Fang, Vai, 1981) и в дальнейшем найдены в разных районах мира: во Внутренней Монголии в Китае, на Полярном Урале в России, в Турции, Армении, Мьянме, Индии, Албании, на Кубе, и др. (рис. 3). В этих комплексах алмазы, как правило, приурочены к хромититам (Yang et al., 2021).

В отношении генезиса этих алмазов в настоящее время нет единого мнения. Так, при изучении минералов, содержащихся в перидотитах из офиолитов Дингкинг (Тибет, Китай), исследователи пришли к выводу, что алмазы, инкапсулированные в зерна хромита, были принесены с глубин более 380 км (Xiong et al., 2017). Некоторые

ученые полагают, что для реализации столь высокого давления перидотиты, содержащие хромит, а также минералы высокого давления и минералы, требующие глубоко восстановительной обстановки своего образования, сформировались в срединно-океанических хребтах (Zhou et al., 2014). Другие исследователи считают, что присутствие таких минералов как циркон, рутил, апатит, иногда включенных в состав хромититов, свидетельствует об их происхождении из погружающейся плиты в процессе субдукции (Robinson et al., 2015). В то же время, имеются гипотезы, согласно которым образование хромититов происходит на глубинах порядка 5–10 км, при температурах в интервале 1050–1200°C и давлениях 1–1.7 ГПа (Ridley, 2013).

Э.М. Галимовым предложена новая модель образования алмазов в хромититах. Согласно этой модели, зарождение офиолитовых наноалмазов происходит в глубокой мантии. В дальнейшем, в составе мантийных потоков, эти зародыши поднимаются к зонам срединно-океанических хребтов, являясь центрами кристаллизации более крупных алмазов, которые локализуются в хромититах в результате реакции между расплавом срединно-океанического базальта (MORB) и вмещающим мантийным перидотитом (Галимов, Каминский, 2021). В дальнейшем, в результате спрединга и обдукции, эти алмазы выводятся на поверхность в составе офиолитовых комплексов.

## АЛМАЗЫ В СОВРЕМЕННЫХ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПОРОДАХ

Имеются исторические сведения о находках небольших алмазов в лавах современных извержений в Индонезии (о-в Гунунг-Руанг), однако для них нет полного научного подтверждения. В последние десятилетия такие находки были зафиксированы на Камчатке. Начавшись в 1970-х годах на вулкане Ича (Кутыев, Кутыева, 1975), они были повторены в вулканических образованиях вулканов Авача, Корякском, Ключевском, Алаид (на севере Курильской гряды), а в последние годы неоднократно в продуктах извержения вулкана Толбачик (Гордев и др., 2014; Карпов и др., 2014, и др.) (рис. 2).

Среди вулканических алмазов Камчатки имеются монокристаллы, схожие по морфологии, размерам и физическим свойствам с алмазами из хромититов, и поликристаллические агрегаты (“камчатиты”). Э.М. Галимов с сотрудниками провел детальные комплексные исследования алмазов Толбачика и показал их природное происхождение (Галимов и др., 2016, 2020; Galimov et al., 2020). Он установил, что в этих алмазах азот находится в неагрегированном состоянии, среди минеральных включений в них присутствуют уникальные по составу силициды, а также имеются повышенные концентрации примесей галогенов (F, Cl), распределение которых аналогично их распределению в вулканических газах. Это может служить основанием для гипотезы об образовании вулканогенных алмазов в составе единого процесса формирования алмазов в океанической литосфере (Галимов, Каминский, 2021). Не исключено также образование поликристаллических вулканогенных алмазов в процессе извержения, в условиях близких к атмосферному давлению, при реализации механизма химического осаждения из газовой фазы (CVD процесс, успешно реализуемый при производстве синтетических алмазов) (Kaminsky et al., 2016).

Применение методики извлечения алмазов из продуктов современных извержений в других вулканических провинциях может конкретизировать условия и механизмы их образования.

## НАХОДКИ АЛМАЗОВ В ДРУГИХ ПОРОДАХ И УСЛОВИЯХ

Находки алмазов в природе не ограничиваются приведенными выше случаями. Известны, например, микроалмазы в минеттовых дайках Аклуилак (территория Нунавут, Канада) (Каминский, Саблуков, 2002) и в докембрийских зеленокаменных породах и дайках района Вава (Северный Онтарио, Канада) (De Stefano et al., 2006), которые могут являться алмазными зародышами в алмазоносных корнях древнего континента (Stachel et al., 2006). Наноалмазы были обнаружены в пи-

роксеновых ксенолитах из продуктов Гавайского плюма (Wirth, Rocholl, 2003). Они также могут являться алмазными зародышами, но уже из океанических сублитосферных образований. Более двух веков остаются неизвестными источники и генезис специфических поликристаллических образований алмаза, карбонадо (Kaminsky, 1994). Эти проявления свидетельствуют о том, что разнообразие находок алмазов далеко не исчерпано, и с расширением геолого-поисковых работ, научных исследований и аналитической техники можно ожидать открытий новых, неожиданных источников алмазов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АЛМАЗООБРАЗОВАНИЯ

Вышеприведенные примеры образования алмаза указывают на то, что при его кристаллизации в земных условиях могут быть реализованы различные механизмы. До последнего времени единственным механизмом считалась модель образования при высокой температуре и высоком давлении, реализуемая в кимберлитах и лампроитах и хорошо изученная теоретически и экспериментально. На рис. 4 приведена фазовая диаграмма углерода в  $P$ – $T$  координатах Банди с соавторами (Bundy, 1996), на которую чаще всего ссылаются при характеристике фазового состояния углерода.

На этой диаграмме отражены равновесные отношения термодинамически стабильных фаз: графита, алмаза и расплава для однокомпонентной системы “углерод”, т.е. равновесные границы графит/алмаз, графит/расплав и алмаз/расплав (сплошные линиями). Положение основной границы графит/алмаз определяется уравнением:

$$P(T) = (2.73T + 2.02 \times 10^3) \text{ МПа.} \quad (3)$$

Однако в реальности, кинетически алмаз не превращается в графит в  $P$ – $T$  условиях поля графита, а становится термодинамически метастабильной фазой в  $P$ – $T$  поле графита в пределах до короткой пунктирной границы, а при более высоких температурах за этой границей метастабильный алмаз превращается в стабильный графит вплоть до  $P$ – $T$  условий плавления графита. Таким образом, в реальности метастабильный алмаз и стабильный графит могут сосуществовать. Такой же кинетический процесс наблюдается для метастабильного графита в поле стабильности алмаза.

Гексагональные знаки показывают области  $P$ – $T$  условий, при которых было выполнено экспериментально образование лонсдейлита в результате импульсного нагрева в статическом эксперимен-

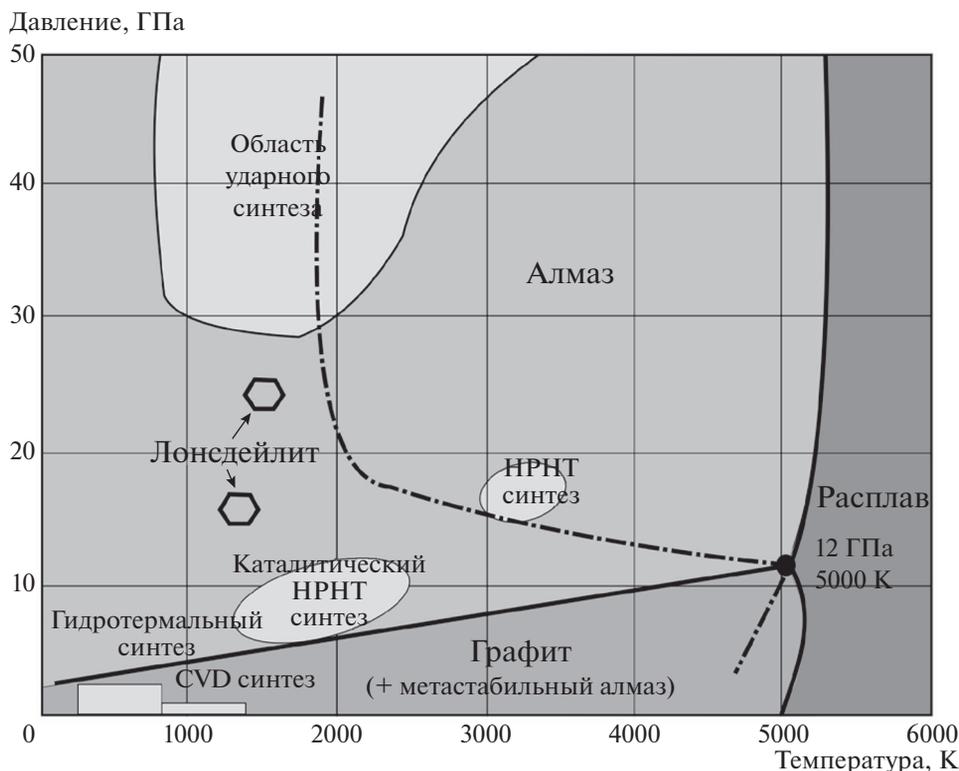


Рис. 4. Фазовая диаграмма углерода в  $P$ – $T$  координатах. Пояснения в тексте.

те, либо при взрывном эксперименте, – т.е. при импульсном воздействии давления и температуры. Таким образом, “гексагональный алмаз” (лонсдейлит) – это “кинетический” продукт пластической деформации алмаза, образующийся в природе в результате импактного процесса. По термодинамическим критериям он представляет собой метастабильную фазу, в определенной степени кинетически устойчивую. Поэтому своего места в термодинамически равновесной диаграмме он не имеет.

Известно, что энтальпия перехода 1 моля атомов углерода из кристаллических структур алмаза и графита в состояние газообразных изолированных атомов (энтальпия атомизации) составляет 713 и 715 кДж/моль соответственно. Благодаря тому, что мольная энергия алмазной решетки всего на 2 кДж меньше графитовой, алмаз может расти в метастабильной  $P$ – $T$  области вместе с графитом, в особенности если для этого имеется мельчайшая затравка, служащая центром кристаллизации. Размеры кристаллизующихся в метастабильной области кристаллов алмаза невелики (нанометры), поэтому их обнаружение является случайным, – как, например, в расплавленном включении из гранатового перидотита, вынесенного на поверхность вулканическими продуктами Гавайского плюма на острове Оаху (Wirth, Rocholl, 2003).

В области наноразмеров, от 3 до 15 нм, зародыш алмаза оказывается более выгодной кристаллической организацией атомов углерода, чем графит. В неравновесных условиях, при “закалке”, алмаз становится метастабильной формой, но изменение кристаллической решетки может занять миллиарды лет; при этом алмаз сохраняет устойчивость к внешним механическим воздействиям. Впервые наноалмаз, графит и карбид кремния были обнаружены как реликтовые зерна–включения в углистых хондритах (Lewis et al., 1989) и позже детально исследованы Лаврухиной А.К. (Лаврухина, 2004). На их звездное происхождение указывает экстремально аномальные изотопные составы нуклеогенного происхождения и оригинальные составы инертных газов, а о концентрации наноалмаза в космическом пространстве можно судить по табл. 1.

Это явление объясняется термодинамическими расчетами, использующими разработанный ранее аппарат изучения наночастиц (Jiang, Chen, 2006). Хорошо известны три кристаллических полиморфа углерода: алмаз (D), графит (G) и фуллерены (F). Связь атомов углерода в алмазе имеет  $sp^3$  (тетраэдрическую) гибридизацию, в то время как гибридизация в графите является  $sp^2$  (тригональной). В результате алмаз имеет трехмерную структуру, тогда как графит состоит из двумерных углеродных слоев, уложенных в по-

**Таблица 1.** Основные характеристики межзвездных зерен фаз углерода в хондрите Murchison CM (по Лаврухиной, 2004)

Фаза	Содержание, мкг/г	Размеры, мкм	Изотопные аномалии
Графит (G)	<1	1–6	C, N, O, Mg(Al), Si
Алмаз (D)	~400	~0.002	N, Sr, Ba, инертные газы
SiC	~5	~0.2–10	C,N, Mg(Al), Si, Ca

следовательность АВ. Эта последовательность отличается от последовательности АВ в гексагональной плотно упакованной структуре (НСП) и связана слабым ван-дер-ваальсовым *s*-взаимодействием делокализованной  $\pi$ -орбитали. При нормальных условиях и макро-размерах (*d*) графит является стабильной формой углерода, и G → D переход происходит только при высокой температуре и высоком давлении в соответствии с равновесной фазовой диаграммой *P–T* углерода (Bundy et al., 1994):

По мере того, как *d* уменьшается до нанометров, алмаз может быть получен при более низких температурах и существенно меньшем давлении (Sundqvist, 2021). При этом было замечено, что алмаз, первоначально образующийся при *d* < 3 нм, по мере роста превращался в графит, что означало зависящий от размера фазовый переход 1-го рода. Кроме того, по мере дальнейшего снижения *d* до 2 нм, более стабильной формой углерода может оказаться фуллерен, что наблюдалось экспериментально. Это явление теоретически моделировалось с различным уровнем сложности, от квантово-механических расчетов *ab initio* до термодинамических (Barnard et al., 2003). Несмотря на известные ограничения термодинамических построений, результаты показали хорошее совпадение с экспериментальными данными, и мы будем на них в дальнейшем опираться.

Вышеуказанные фазовые переходы углерода можно описать с помощью следующих термодинамических величин: молярной свободной энергии поверхности  $G_S$ , вызванной наличием поверхностной энергии  $\gamma$ ; молярной свободной упругой энергии  $G_E$ , вызванной поверхностным напряжением  $f$ ; и молярной свободной объемной энергии Гиббса  $G_V$ . Поскольку для твердых частиц разность свободных энергий фаз *i* и *j* –  $\Delta G^{i-j}(T, d)$  имеет сложную зависимость от температуры *T* и размера *d*, упрощенно представим ее в виде суммы отдельных членов:  $\Delta G_V^{i-j}(T)$  – разность молярной свободной объемной энергии Гиббса, зависящая только от температуры;  $\Delta G_S^{i-j}(d)$  – разность молярной свободной энергии поверхности; и  $\Delta G_E^{i-j}(d)$  – разность молярной свободной упругой энергии, обе зависящие только от размера (Yang, Li, 2008). Соответственно,

$$\Delta G^{i-j}(T, d) = \Delta G_V^{i-j}(T) + \Delta G_S^{i-j}(d) + \Delta G_E^{i-j}(d), \quad (4)$$

и полагаем для простоты, что частица углерода с молярным объемом  $V_m$  имеет сферическую форму и изотропна.

Разность молярной свободной энергии поверхности двух фаз,  $\Delta G_S^{i-j}(d)$ , можно представить, согласно Чжао и др. (Zhao et al., 2002), в следующем виде:

$$\Delta G_S^{i-j}(d) = A_m^i \gamma_m^i - A_m^j \gamma_m^j, \quad (5)$$

где  $A_m$  – площадь молярной поверхности фазы, которая может быть выражена через молярный объем  $V_m$  как  $A_m = 6V_m/d$ .

Разность молярной свободной упругой энергии,  $\Delta G_E^{i-j}(d)$ , может быть представлена как:

$$\Delta G_E^{i-j}(d) = P_m^j V_m^j - P_m^i V_m^i \quad (6)$$

и определяется различным поверхностным напряжением у двух фаз. Согласно уравнению Лапласа–Юнга  $P_m = f/d$ , где для кристаллических форм углерода *f* определяется выражением (Jiang et al., 2001)

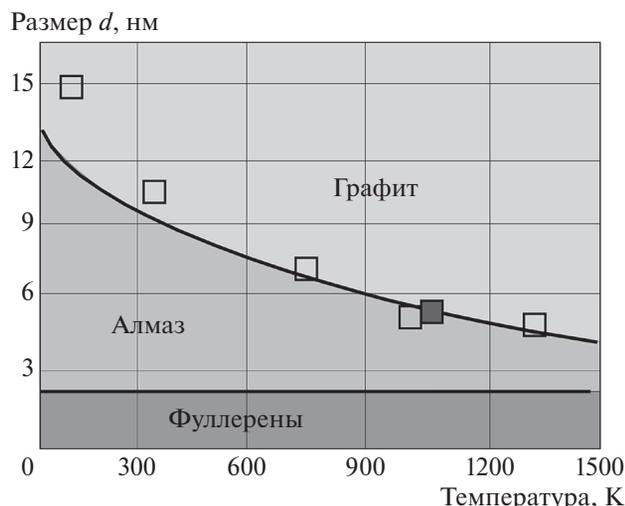
$$f = h[(S_{vib} H_m)/(2k V_m R)]^{1/2}. \quad (7)$$

В формуле (7) используются следующие величины: *R* – газовая постоянная;  $H_m$  – молярная энтальпия плавления;  $S_{vib}$  – колебательная часть общей молярной энтропии плавления  $S_m$ ; *k* – сжимаемость; *h* – атомный диаметр. Данное выражение было проверено численным моделированием свойств фуллерена C<sub>60</sub>, для которого получена оценка  $f = 2.36 - 4.02$  Дж/м<sup>2</sup>. Формула (7) дает величину  $f = 3.54$  Дж/м<sup>2</sup> (табл. 2), находящуюся в хорошем согласии с данным интервалом.

При равновесии двух фаз,  $\Delta G^{i-j}(T, d) = 0$ , и соответствующий критический размер частицы углерода  $d_c^{i-j}(T)$  по выражению (4) определяется как:

$$d_c^{i-j}(T) = [4(f^i V_m^i - f^j V_m^j) + 6(\gamma^i V_m^i - \gamma^j V_m^j)] / G_V^{i-j}(T). \quad (8)$$

Величина  $\Delta G_V^{i-j}(T)$  может быть определена отдельно для различных пар фаз углерода: алмаз-графит (D-G), алмаз-фуллерен (D-F), и графит-фуллерен (G-F). В частности,  $\Delta G_V^{G-D}(T)$  для фазового перехода G → D может быть оценена по фа-



**Рис. 5.**  $d$ – $T$  фазовая диаграмма наночастиц углерода ( $P \approx 0$ ). Полые квадраты – теоретические расчеты (Hegmann et al., 2001); заштрихованный – экспериментальные исследования (Yan et al., 2019).

зовой диаграмме углерода Банди (Bundy et al., 1994) в виде:

$$\Delta G_V^{G-D}(T) = P(T) \Delta V_n^{G-D}. \quad (9)$$

Поскольку фуллерен можно рассматривать как конечный двумерный аналог графита без межслойного притяжения и оборванных краевых связей,

$$\Delta G_V^{D-F}(T) = \Delta G_V^{D-G}(T) + \Delta E_C^{G-F}(T), \quad (10)$$

где  $\Delta E_C^{G-F}(T)$  – разность энергии когезии между графитом и фуллереном. Заметим, что многие изолированные структуры – пентагоны у сложных фуллеренов отклоняются от сферы, и соответствующие термодинамические параметры для большинства из них недоступны, в отличие от

**Таблица 2.** Термодинамические параметры наночастиц углерода (по Zhao et al., 2002)

Величина	Алмаз (D)	Графит (G)	Фуллерен (F)
$h$ , нм	0.154	0.142	0.157
$V_m$ , см <sup>3</sup> /моль	3.417	5.398	$2.7d$
$H_m$ , кДж/моль	125	120	53
$T_m$ , К	3723	4800	1600
$S_m$ , Дж/моль К	33.58	25.00	33.12
$S_{vib}$ , Дж/моль К	6.37	4.75	6.29
$k$ , $10^{-10}$ 1/Па	0.088	1.000	0.212
$E_c$ , кДж/моль	–	–714	–675
$f$ , Дж/м <sup>2</sup>	6.10	1.10	$2/98/d^{1/2}$
$\gamma$ , Дж/м <sup>2</sup>	3.70	3.27	0

$C_{60}$ . Также, разность энтропий образования графита и фуллерена  $C_{60}$  может быть в первом приближении проигнорирована, поскольку обе фазы имеют одинаковую гибридизацию связей атомов углерода  $sp^2$ .

Таким образом, термодинамическое построение позволяет выделить перечень физических величин различных форм углерода, необходимых для уточнения его фазовой диаграммы в области наноразмеров. Результаты ряд экспериментальных исследований (Zhao et al., 2002) представлены в табл.2.

Результаты расчетов  $T$ – $d$  диаграммы наночастиц углерода, по уравнению (8) и других связанных с ним уравнений, приведены на рис. 5, где использованы параметры, перечисленные в табл. 2. При вычислении значения  $d$  различных структур углерода использовалась нормировка на алмаз (D), таким образом чтобы кластеры графита (G) фуллеренов (F) имели одинаковое с алмазом число атомов.

Представленная термодинамическая полуклассическая модель, несмотря на ряд упрощений, корректно описывает фазовые переходы наночастиц углерода в зависимости от их размера и температуры. Главную роль в снижении энергетического барьера нуклеации алмаза играют поверхностное напряжение и связанная с этим поверхностная энергия. Для перехода  $G \rightarrow D$  движущей силой является внутреннее давление, вызванное поверхностным напряжением ( $f$ ), что для наноразмерных частиц углерода приводит к образованию фазы высокого давления, алмаза. В свою очередь, переход алмаза в фуллерен  $D \rightarrow F$  можно объяснить уменьшением поверхностной энергии ( $\gamma$ ). Таким образом, с уменьшением размера ( $d$ ), кластеры углерода претерпевают переходы в последовательности  $G \rightarrow D \rightarrow F$  или по гибридизации связей  $sp^2 \rightarrow sp^3 \rightarrow sp^2$ . В целом, выводы термодинамической модели согласуются с имеющимися геологическими, экспериментальными и теоретическими результатами.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненная работа показывает разнообразие проявлений алмаза в различных породах и тектонических условиях и свидетельствует о том, что его образование не ограничивается высокопараметрическими условиями в кимберлитовых трубках на древних кратонах, как это представлялось 50 лет тому назад. За эти годы была установлена промышленная алмазоносность лампроитов, лампрофиров, импактитов и метаморфических пород. Обнаружены алмазы в офиолитах и вулканических породах современных извержений, практическую ценность которых еще предстоит оценить. Имеются другие, еще более загадочные находки алмазов. Не исключены новые

открытия алмазов в новых типах пород и новых геотектонических условиях.

Образование алмаза в новых типах пород не всегда обусловлено их кристаллизацией в стабильных условиях высоких температур и давлений. Оно остается по крайней мере сомнительным как для метаморфических, так и для офиолитовых и вулканических алмазов, для которых возможны нетрадиционные модели алмазообразования. Ряд геологических и экспериментальных данных указывает на возможность кристаллизации алмаза вне поля стабильного существования алмаза в  $P$ – $T$  координатах.

Термодинамические построения и расчеты подтверждают эту возможность. Одним из решающих факторов реализации “метастабильной” кристаллизации алмаза является размерность образующихся кристаллитов. Для наноразмерных алмазов главную роль в снижении энергетического барьера нуклеации играют поверхностное напряжение и связанная с этим поверхностная энергия. В результате для перехода графита в алмаз движущей силой является внутреннее давление, вызванное поверхностным напряжением, что для наноразмерных частиц углерода приводит к образованию фазы высокого давления, алмаза. В дальнейшем нанокристаллы алмаза могут являться “затравками”, центрами кристаллизации более крупных алмазов.

Таким образом, геологические и экспериментальные данные, подтвержденные термодинамическими построениями, свидетельствуют о том, что алмаз является полигенным минералом, образующимся в результате различных физико-химических условий в различных геотектонических условиях. Расшифровка этих условий – главная задача современных научных исследований. Она поможет поискам новых алмазных месторождений и совершенствованию методов синтеза алмаза.

*Авторы благодарны Л.Н. Когарко и О.А. Луканина за ценные замечания, способствовавшие улучшению текста, Ю.А. Литвину за консультации по синтезу алмаза, а также А.П. Кривенко и В.С. Федулову за помощь в оформлении текста и графики.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Министерства науки и высшего образования РФ № 13.1902.21.0018 (Соглашение № 750-15-2020-802).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Вальтер А.А., Еременко Г.К., Квасница В.Н., Полканов Ю.А. (1992) *Импактно-метаморфические минералы углерода*. Киев: Наукова Думка, 172 с.

Галимов Э.М. (1984) Вариации изотопного состава алмазов и связь их с условиями алмазообразования. *Геохимия*. (8), 1091-1117.

Галимов Э.М., Каминский Ф.В. (2021) Алмазы в океанической литосфере. Вулканические алмазы и алмазы в офиолитах. *Геохимия*. **66**(1), 3-14.

Galimov E.M., Kaminsky F.V. (2021) Diamonds in the oceanic lithosphere. Volcanic diamonds and diamonds in ophiolites. *Geochem. Int.* **59**(1), 1-12.

Галимов Э.М., Каминский Ф.В., Ивановская И.Н. (1978) Исследование изотопного состава углерода алмазов Урала, Тимана, Саян, Украины, и других районов. *Геохимия*. (3), 340-349.

Галимов Э.М., Ивановская И.Н., Ключев Ю.А. и др. (1980) Изотопный состав и особенности кристаллической структуры природных поликристаллов алмаза с лонсдейлитом. *Геохимия*. (4), 533-539.

Галимов Э.М., Захарченко О.Д., Мальцев К.А., Махин А.И., Павленко Т.А. (1994) Изотопный состав углерода алмазов из кимберлитовых трубок Архангельской области. *Геохимия*. (1), 67-73.

Галимов Э.М., Карпов Г.А., Севастьянов В.С., Шилобрева С.Н., Максимов А.П. (2016) Алмазы в продуктах извержения вулкана Толбачик (Камчатка, 2012–2012) и механизм их образования. *Геохимия*. (10), 868-872.

Galimov E.M., Sevast'yanov V.S., Shilobreeva S.N., Karпов G.A., Maksimov A.P. (2016) Diamonds in the products of the 2012–2013 Tolbachik eruption (Kamchatka) and mechanism of their formation. *Geochem. Int.* **54**(10), 829-833.

Галимов Э.М., Каминский Ф.В., Карпов Г.А., Шилобрева С.Н., Севастьянов В.С., Воропаев С.А., Аникин Л.П., Вирт Р., Хачатрян Г.К., Сарайкин В.В. (2020) Об особенностях состава и природе вулканогенных алмазов. *Геология и Геофизика*. **61**, 1303-1315.

Гаранин В.К. (2017) Полигенность и дискретность – фундаментальные основы генезиса природного алмаза. *Проблемы минералогии, экономической геологии и минеральных ресурсов: Научно-литературный альманах* (Под ред. Старостина В.И.). М.: ООО “МАКС Пресс”, 88-127.

Гордеев Е.И., Карпов Г.А., Аникин Л.П., Кривовичев С.В., Филатов С.К., Антонов А.В., Овсянников А.А. (2014) Алмазы в лавах трещинного Толбачинского извержения на Камчатке. *ДАН*. **454**, 204-206.

Жимулев Е.И., Чепуров А.И., Синякова Е.Ф., Сонин В.М., Чепуров А.А., Похиленко Н.П. (2012) Кристаллизация алмаза в системах Fe–Co–S–C и Fe–Ni–S–C и роль металл-сульфидных расплавов в генезисе алмазов. *Геохимия*. (3), 227-239.

Zhimulev E.I., Chepurov A.I., Sinyakova E.F., Sonin V.M., Chepurov A.A., Pokhilenko N.P. (2012) Diamond crystallization in the Fe–Co–S–C and Fe–Ni–S–C systems and the role of sulfide metal melts in the genesis of diamond. *Geochem. Int.* **50** (3), 205-216.

Каминский Ф.В. (1984) *Алмазоносность некимберлитовых изверженных пород*. М.: Недра, 173 с.

Каминский Ф.В., Саблуков С.М. (2002) Нетрадиционные месторождения алмазов. *Наука в России*. (1), 4-12.

Каминский Ф.В., Блинова Г.К., Галимов Э.М., Гуркина Г.А., Ключев Ю.А., Кодина Л.А., Коптиль В.И., Кривонос В.Ф., Фролова Л.Н., Хренов А.Я. (1985) Поликристаллические агрегаты алмаза с лонсдейлитом из россыпей Якутии. *Минералогический журнал*. **7**(1), 27-36.

Каминский Ф.В., Черная И.П., Черный А.В. (1986) Находки алмазов в щелочных пикритах щелочно-уль-

- траосновной формации. *Минералогический журнал*. **8**(2), 39-44.
- Карпов Г.А., Силаев В.И., Аникин Л.П., Ракин В.И., Васильев Е.А., Филатов С.К. (2014) Алмазы и сопутствующие минералы в продуктах Трещинного Толбачинского извержения 2012–2013 гг. *Вулканология и сейсмология*. (6), 3–20.
- Кутыев Ф. Ш., Кутыева Г. В. (1975) Алмазы в базальтоидах Камчатки. *ДАН СССР*, **221**(1), 183–186.
- Кухаренко А.А. (1955) *Алмазы Урала*. М.: Госгеоллиздат, 515 с.
- Лаврухина А.К. (2004) Межзвездное вещество в хондритах. *Геохимия*. (8), 803–813.
- Lavrukina A.K. (2004) Interstellar Matter in Chondrites. *Geochem. Int.* **42**(8), 697–707.
- Литвин Ю.А. (2009) Экспериментальные исследования физико-химических условий образования алмаза в мантийном веществе. *Геология и Геофизика*. **50**, 1530–1546.
- Масайтис В.Л. (2013) Импактные алмазы Попигайской астроблемы: основные свойства и практическое применение. *Записки Российского Минералогического общества*. **142**(2), 1–10.
- Масайтис В.Л., Футергендлер С.И., Гневушев М.А. (1972) Алмазы в импактитах Попигайского метеоритного кратера. *Записки Всесоюзного Минералогического общества*. **101**(1), 108–112.
- Орлов Ю.Л., Каминский Ф.В. (1981) “Карбонадо” с лондейлитом – новая (XI) разновидность поликристаллических агрегатов алмаза. *ДАН СССР*. **259**, 459–461.
- Палажченко О.В. (2008) Алмаз из месторождений Архангельской алмазодобывающей провинции. Автореферат дис. ... канд. геол.-мин. наук. Москва: МГУ, 24 с.
- Полканов Ю.А., Еременко Г.К., Сохор М.И. (1973) Импактные алмазы в мелкозернистых россыпях Украины. *ДАН Украинской ССР. Серия Б: Геологические, химические и биологические науки*. (11), 989–990.
- Соболев В.С. (1951) *Геология алмазных месторождений Африки, Австралии, острова Борнео и Северной Америки*. М.: Госгеолтехиздат, 126 с.
- Соболев В.С. (1960) Условия образования месторождений алмазов. *Геология и Геофизика*. (1), 77–89.
- Соболев Н.В. (1974) *Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии*. Новосибирск: Наука, 273 с.
- Соболев Н.В., Галимов Э.М., Ивановская И.Н., Ефимова Э.С. (1979) Изотопный состав углерода алмазов, содержащих кристаллические включения. *ДАН СССР*. **249**, 1217–1220.
- Солопова Н.А. (2014) Кристаллизация алмаза в карбонатных расплавах минералогического значения (эксперимент при 5.5–84.0 ГПа). Автореферат дис. ... канд. геол.-мин. наук. Москва: МГУ, 13 с.
- Трофимов В.С. (1980) *Геология месторождений природных алмазов*. М.: Недра, 304 с.
- Bardet M.G. (1973) Gisements de diamants. Première partie: Généralités. Orléans: Bureau de Recherches Géologiques et Minières Memoire 83, t. 1, 226 p.
- Bardet, M.G. (1974) Gisements de diamants. Deuxième partie: Gisements du diamant d’Afrique. Orléans: Bureau de Recherches Géologiques et Minières Memoire 83, t. 2, 223 p.
- Bardet, M.G. (1977) Géologie du diamant. Troisième partie: Gisements de diamants d’Asie, d’Amérique, d’Europe et d’Australasie. Orléans: Bureau de Recherches Géologiques et Minières Memoire 83, t. 3, 169 p.
- Barnard A. S., Russo S. P., Snook I. K. (2003) Coexistence of bucky diamond with nanodiamond and fullerene carbon phases. *Phys Rev B*. **68**, Art.: 073406.
- Birkett T.C., McCandless T.E., Hood C.T. (2004) Petrology of the Renard igneous bodies: host rocks for diamond in the northern Otish Mountains region, Quebec. *Lithos*. **76**, 475–490.
- Boyd F.R., Finnerty A.A. (1980) Conditions of origin of natural diamonds of peridotite affinity. *J. Geophys. Res.: Solid Earth*. **85** (B12), 6911–6918.
- Bulanova G.P., Walter M.J., Smith C.B., Kohn S.C., Armstrong L.S., Blundy J., Gobbo L. (2010) Mineral inclusions in sublithospheric diamonds from Collier 4 kimberlite pipe, Juina, Brazil: subducted protoliths, carbonated melts and primary kimberlite magmatism. *Contrib. Mineral. Petrol.* **160**, 489–510.
- Bundy F.P., Bassett W.A., Weathers M.S., Hemley R.J., Mao H.K., Goncharov A.F. (1996) The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated to 1994. *Carbon*. **34**, 141–153.
- Cartigny P. (2010) Mantle-related carbonados? Geochemical insights from diamonds from the Dachine komatiite (French Guiana). *Earth Planet. Sci. Lett.* **296**, 329–339.
- Cartigny P., Farquar J., Thomassot E., Harris J.W., Wing B., Masterson A., McKeegan K., Stachel T. (2009) A mantle origin for Paleoproterozoic peridotite diamonds from the Panda kimberlite, Slave Province: evidence from <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N and <sup>33–34</sup>S stable isotope systematics. *Lithos*. **112**, 852–864.
- Cartigny P., Palot M., Thomassot E., Harris J.W. (2014) Diamond formation: a stable isotope perspective. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **42**, 699–732.
- Chepurov A., Sonin V., Dereppe J.-M., Zhimulev E., (2020) How do diamonds grow in metal melt together with silicate minerals? An experimental study of diamond morphology. *Eur. J. Mineral.* **32**, 41–55.
- Deines P., Harris J.W., Gurney J.J. (1993) Depth-related carbon isotope and nitrogen concentration variability in the mantle below the Orapa kimberlite, Botswana, Africa. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **57**, 2781–2796.
- Deines P., Stachel T., Harris J.W. (2009) Systematic regional variations in diamond carbon isotopic composition and inclusion chemistry beneath the Orapa kimberlite cluster, in Botswana. *Lithos*. **112**, 776–784.
- De Stefano A., Lefebvre N., Kopylova M. (2006) Enigmatic diamonds in Archean calc-alkaline lamprophyres of Wawa, southern Ontario, Canada. *Contrib. Mineral. Petrol.* **151**, 158–173.
- Dobrzhinetskaya L.F. (2012) Microdiamonds – Frontier of ultrahigh-pressure metamorphism: A review. *Gondwana Res.* **21**, 207–223.
- Dobrzhinetskaya L., Faryad S.W. (2011) Frontiers of ultrahigh-pressure metamorphism: view from field and laboratory. *Ultrahigh-Pressure Metamorphism: 25 Years After The Discovery of Coesite and Diamond* (Eds.: Dobrzhinetskaya, L.F., Faryad, S.W., Wallis, S., Cuthbert, S.). London: Elsevier, 1–39.

- Fang Q. S., Bai W. J. (1981). The discovery of alpine-type diamond bearing ultrabasic intrusions in Xizang (Tibet). *Geological Rev.* **27**, 455-457.
- Galimov E.M., Kaminsky F.V., Shilobreeva S.N., Sevastyanov V.S., Wirth R., Schreiber A., Saraykin V.V., Karpov G.A., Anikin L.P. (2020) Enigmatic diamonds from the Tolbachik volcano, Kamchatka. *Am. Mineral.* **105**, 498-509.
- Giuliani A., Pearson D.G. (2019) Kimberlites: From deep Earth to diamond mines. *Elements.* **15**, 377-380.
- Golovko A.V., Kaminsky F.V. (2010) The shoshonite-absarokite-picrite Karashoho pipe, Uzbekistan: An unusual diamond deposit in atypical tectonic environment. *Econ. Geol.* **105**, 825-840.
- Grady M.M.; Verchovsky A.V., Wright I.P. (2004) Magmatic carbon in Martian meteorites: attempts to constrain the carbon cycle on Mars. *Int. J. Astrobiol.* **3**, 117-124.
- Harte B., Harris J.W., Hutchison M.T., Watt G.R., Wilding M.C. (1999) Lower mantle mineral associations in diamonds from Sao Luiz, Brazil. *Mantle Petrology: Field Observations and High Pressure Experimentation* (Eds.: Y. Fei, C.M. Bertka, B.O. Mysen). Houston TX: Geochemical Society. (6), 125-153.
- Hermann H., Fugaciu F., Seifert G. (2001) Towards controlled production of specific carbon nanostructures – theoretical study on structural transformations of graphitic and diamond particles. *Appl Phys Lett.* **79**, 63.
- Janse A.J.A. (1994) Is Clifford's Rule still valid? Affirmative examples from around the world. *Proceedings of the Fifth International Kimberlite Conference 2, Diamonds: Characterization, Genesis, Exploration* (Eds.: H.O.A. Meyer, O. Leonardos). Brasilia: Departamento Nacional da Produção Mineral, 215-235.
- Jaques A.L., Kerr I.D., Smith C.B. (1986) The kimberlites and lamproites of Western Australia. *Bull. Geol. Surv. W. Aust.* **132**, 268 p.
- Jiang Q., Chen Z.P. (2006) Thermodynamic phase stabilities of nanocarbon. *Carbon.* **44**, 79-83.
- Jiang Q., Liang L.H., Zhao D.S. (2001) Lattice contraction and surface stress of FCC nanocrystals. *J Phys Chem B.* **105**, 6275-6277.
- Kaminsky F.V. (1994) Carbonado and yakutite: properties and possible genesis. *Proceedings of the Fifth International Kimberlite Conference, vol.2. Diamonds: Characterization, Genesis and Exploration* (Eds.: H.O.A. Meyer, O. Leonardos), 136-143.
- Kaminsky F.V. (2007) Non-kimberlitic diamondiferous igneous rocks: 25 years after. *J. Geol. Soc. India.* **259**, 557-575.
- Kaminsky F.V. (2017) *The Earth's Lower Mantle: Composition and Structure*. Springer. 331 p.
- Kaminsky F.V., Zakharchenko O.D., Davies R., Griffin W.L., Khachatryan-Blinova G.K., Shiryayev A.A. (2001) Superdeep diamonds from the Juina area, Mato Grosso State, Brazil. *Contrib. Mineral. Petrol.* **140**, 734-753.
- Kaminsky F.V., Ryabchikov I.D., McCammon C., Longo M., Abakumov A.M., Turner S., Heidari H. (2015) Oxidation potential in the Earth's lower mantle as recorded from ferropericase inclusions in diamond. *Earth Planet. Sci. Lett.* **417**, 49-56.
- Kaminsky F.V., Wirth R., Anikin L.P., Morales L., Schreiber A. (2016) Carbonado-like diamond from the Avacha active volcano in Kamchatka, Russia. *Lithos.* **265**, 222-236.
- Kaminsky F.V., Ryabchikov I.D., Wirth R. (2016) A primary natrocarbonatitic association in the Deep Earth. *Mineral. Petrol.* **110**, 387-398.
- Lewis R.S., Anders E., Draine B.T. (1989) Properties, detectability and origin of interstellar diamonds in meteorites. *Nature.* **339** (6220), 117-121.
- Liou J.G., Zhang R.Y., Ernst W.G. (2007) Very high-pressure orogenic garnet peridotites. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **104**, 9116-9121.
- Liou J.G., Tsujimori T., Yang J., Zhang R.Y., Ernst W.G. (2014) Recycling of Crustal Materials through Study of Ultra-high-pressure Minerals in Collisional Orogens, Ophiolites, and Xenoliths: A Review. *J. Asian Earth Sci.* **96**, 386-420.
- Logvinova A.M., Shatskiy A., Wirth R., Tomilenko A.A., Ugap'eva S.S., Sobolev N.V. (2019) Carbonatite melt in type Ia gem diamond. *Lithos.* **342-343**, 463-467.
- MacRae N.D., Armitage A.E., Miller A.R., Roddick J.C., Jones A.L., Mudry M.P. (1996) *The diamondiferous Akluilak lamprophyre dyke, Gibson Lake area, N.W.T. Geological Survey of Canada Open File 3228*, 101-108.
- Masaitis, V.L. (1998) Popigai crater: origin and distribution of diamond-bearing impactites. *Meteorit. Planet. Sci.* **33**, 349-359.
- Meyer H.O.A. (1987) Inclusions in diamond. *Mantle Xenoliths* (Ed. Nixon, P.H.), Chichester: Wiley. V. 1, 501-522.
- Mikhail S., Jones A.P., Hunt S.A., Guillermier C., Dobson D.P., Tomlinson E., Dan H., Milledge H., Franchi I., Wood I., Beard A., Verchovsky S. (2010) Carbon isotope fractionation between Fe-carbide and diamond; a light C isotope reservoir in the deep Earth and Core? *AGU Fall Meeting*, Abstract U21A-0001.
- Naipal R., Kroonenberg S., Mason P.R.D. (2019) Ultramafic rocks of the Paleoproterozoic greenstone belt in the Guiana Shield of Suriname, and their mineral potential. *Mededeling Geologisch Mijnbouwkundige Dienst Suriname* **29**, 143-146.
- Nimis P., Preston R., Perritt S.H., Chinn I.L. (2020) Diamond's depth distribution systematics. *Lithos.* **376-377**, Art.: 105729. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105729>
- Palyanov Y.N., Kupriyanov I.N., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Khokhryakov A.F. (2016) Effect of CO<sub>2</sub> on crystallization and properties of diamond from ultra-alkaline carbonate melt. *Lithos.* **265**, 339-350.
- Pechnikov V.A., Kaminsky F.V. (2008) Diamond potential of metamorphic rocks in the Kokchetav Massif, Northern Kazakhstan. *Eur. J. Mineral.* **20**, 395-413.
- Reutsky V., Borzdov Yu., Palyanov Yu., Sokol A., Izokh O. (2015) Carbon isotope fractionation during experimental crystallisation of diamond from carbonate fluid at mantle conditions. *Contrib. Mineral. Petrol.* **170**(5-6), Art.: 41. . <https://doi.org/10.1007/s00410-015-1197-5>
- Ridley J. (2013) *Ore Deposit Geology*. Cambridge University Press, 409 p.
- Robinson P.T., Trumbull R.B., Schmitt A., Yang J.S., Li J.W., Zhou M.F., Erzinger J., Dare S., Xiong F.H. (2015) The origin and significance of crustal minerals in ophiolitic chromitites and peridotites. *Gondwana Res.* **27**, 486-506.
- Russel S.R., Arden J.W., Pillinger C.T. (1996) A carbon and nitrogen isotope study of diamond from primitive chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **31**, 343-355.

- Scott-Smith B.H. (1989) Lamproites, kimberlites in India. *Neues Jahrb. Mineral.* **161**, 193-225.
- Shirey S.B., Smit K.V., Pearson D.G., Walter M.J., Aulbach S., Brenker F.E., Bureau H., Burnham A.D., Cartigny P., Chacko T., Frost D.J., Hauri E.H., Jacob D.E., Jacobsen S.D., Kohn S.C., Luth R.W., Mikhail S., Navon O., Nestola F., Nimis P., Palot M., Smith E.M., Stachel T., Stagno V., Steele A., Stern R.A., Thomassot E., Thomson A.R., Weiss Y. (2020) Diamonds and the mantle geodynamics of carbon deep mantle: carbon evolution from the diamond record. *Deep Carbon: Past to Present* (Eds. B.N. Orcutt, I. Daniel, R. Dasgupta), Cambridge University Press, 89-128. p.
- Shumilova T.G. (2021) Giant Kara astrobleme: Present state and future frontiers. *52nd Lunar Planet. Sci. Conf. Contrib.*, Abs.: 2548.
- Smith C.B., Walter M.J., Bulanova G.P., Mikhail S., Burnham A.D., Gobbo L., Kohn S.C. (2016) Diamonds from Dachine, French Guiana: A unique record of early Proterozoic subduction. *Lithos.* **265**, 82-95.
- Smith E.M., Shirey S.B., Nestola F., Bullock E.S., Wang J., Richardson S.H., Wang W. (2016a) Large gem diamonds from metallic liquid in Earth's deep mantle. *Science.* **354** (6318), 1403-1405.
- Smith E.M., Wang W. (2016b) Fluid CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> trapped around metallic inclusions in HPHT synthetic diamond. *Diam. Relat. Mater.* **68**, 10-12.
- Sobolev N.V., Shatsky V.S., Liou J.G., Zhang R.Y., Hwang S.L., Shen P., Chu H.T., Yui T.F., Zayachkovsky A.A., Kasymov M.A. (2003) US-Russian civilian research and development fund project: An origin of microdiamonds in metamorphic rocks of the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan. *Episodes.* **26**, 290-294.
- Stachel T. (2014) Diamonds. *Mineralogical Association of Canada Short Course.* **44**, 1-28.
- Stachel T., Harris J.W. (2008) The origin of cratonic diamonds—Constraints from mineral inclusions. *Ore Geol. Rev.* **34**, 5-32.
- Stachel T., Luth R.W. (2015) Diamond formation - where, when and how? *Lithos.* **220–223**, 200-220.
- Stachel T., Brey G.P., Harris J.W. (2000a) Kankan diamonds (Guinea) I: from the lithosphere down to the transition zone. *Contrib. Mineral. Petrol.* **140**, 1-15.
- Stachel T., Harris J.W., Brey G.P., Joswig W. (2000b) Kankan diamonds (Guinea) II: lower mantle inclusion parageneses. *Contrib. Mineral. Petrol.* **140**, 16-27.
- Stachel T., Banas A., Muehlenbachs K., Kurszlaukis S., Walker E.C. (2006) Archean diamonds from Wawa (Canada): samples from deep cratonic roots predating cratonization of the Superior Province. *Contrib. Mineral. Petrol.* **151**, 737-750.
- Sundqvist B. (2021) Carbon under pressure. *Physics Reports.* **906**, 1-53.
- Tappe S., Foley S.F., Jenner G.A., Kjarsgaard B. (2005) Integrating ultramafic lamprophyres into the IUGS classification of igneous rocks: Rationale and implications. *J. Petrol.* **46**(9), 1893-1900.
- Wagner P.A. (1914) The Diamond Fields of South Africa. Johannesburg: The Transwaal Leader, 347 p.
- Weiss Y., Kiflawi I., Davies N., Navon O. (2014) High density fluids and the growth of monocrystal in diamonds. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **141**, 145-159.
- Williams A.F. (1932) The Genesis of Diamond. London: Ernest Benn Ltd. 2 volumes, 636 p.
- Wirth R., Rocholl A. (2003) Nano-crystalline diamond from the Earth mantle underneath Hawaii. *Earth Planet. Sci. Lett.* **211**, 357-369.
- Wood B.J., Li J., Shahar A. (2013) Carbon in the core: Its influence on the properties of core and mantle. *Rev. Mineral. Geochem.* **75**, 231-250.
- Wyman D.A., Hollings P., Conceição R.V. (2015) Geochemistry and radiogenic isotope characteristics of xenoliths in Archean diamondiferous lamprophyres: Implications for the Superior Province cratonic keel. *Lithos.* **233**, 111-130.
- Xiong F., Yang J., Robinson P.T., Dilek Y., Milushi I., Xu X., Zhou W., Zhang Z., Rong H. (2017) Diamonds discovered from high-Cr podiform chromitites from Bulqiza, eastern Mirdita ophiolite, Albania. *Acta Geol. Sin.* **91**, 455-468.
- Yan X., He X., Li X., Wang X., Yan H., Xie X., Yang J. (2019) Kinetics of inverse graphitization of detonation sintered nano-diamond/alumina composites. *Ceram. Int.* **45**, 19596-19609.
- Yang C., Li S. (2008) Size-dependent temperature-pressure phase diagram of carbon. *J. Phys. Chem. C.* **112**, 1423-1426.
- Yang J., Wu W., Lian D., Rui H. (2021) Peridotites, chromitites and diamonds in ophiolites. *Nat. Rev. Earth Environ.* **2**, 198-212.
- Zhao D. S., Zhao M., Jiang Q. (2002) Size and temperature dependence of nanodiamond–nanographite transition related with surface stress. *Diam. Relat. Mater.* **11**, 234-236.
- Zhou M.F., Robinson P.T., Su B.X., Gao J.F., Li J.W., Yang J.S., Malpas J. (2014) Compositions of chromite, associated minerals, and parental magmas of podiform chromite deposits: The role of slab contamination of asthenospheric melts in suprasubduction zone environments. *Gondwana Res.* **26**, 262-283.