

УДК 549.211:549.086

РАСТВОРЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ В РАСПЛАВЕ Fe–S ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

© 2020 г. В. М. Сонин^а, *, Е. И. Жимулев^а, А. А. Чепуров^а, Е. С. Линденблот^а, А. М. Логвинова^а,
Д. В. Щеглов^б, Б. С. Помазанский^с, В. П. Афанасьев^а, А. И. Чепуров^а

^аИнститут геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева, пр. Коптюга, Новосибирск, 3630090 Россия

^бИнститут физики полупроводников СО РАН им. А.В. Ржанова, пр. Лаврентьева, Новосибирск, 13630090 Россия

^сНаучно-исследовательское геологоразведочное предприятие (НИГП) АК “АЛРОСА” (ПАО),
Чернышевское шоссе, Мирный, 7678170 Россия

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

Поступила в редакцию 24.07.2019 г.

После доработки 03.12.2019 г.

Принята к публикации 27.07.2020 г.

Проведено экспериментальное исследование процесса растворения природных октаэдрических алмазов из кимберлитовых трубок Интернациональная и Юбилейная (Якутия) в расплаве Fe–S при 4 ГПа и 1450–1500°C при разном содержании серы (10–25 мас. %). Установлено, что при увеличении содержания серы в расплаве железа степень растворения алмазов резко падает. Стационарная (конечная) форма растворения кристаллов алмаза в реализованных условиях соответствует октаэдроиду с тригональными слоями травления, что подтверждено методом фотогониометрии. Алмазы с подобной морфологией распространены в кимберлитовых трубках, особенно в мантийных ксенолитах из кимберлитов. Сделан вывод, что алмазы такой формы не испытывали естественное растворение в кимберлитовой магме, а подобно плоскогранным октаэдрам, вероятно, были изолированы от нее в ксенолитах. Поэтому чем выше содержание алмазов с формой октаэдроид с тригональными слоями в месторождении, тем меньше степень непосредственного влияния агрессивной кимберлитовой магмы на алмазоносность.

Ключевые слова: алмаз, высокие давления и температуры, растворение, металл-сульфидный расплав

DOI: 10.31857/S0016777020060076

ВВЕДЕНИЕ

Кристалломорфология остается одним из самых востребованных типоморфных признаков природных алмазов при поиске месторождений и изучении их генезиса. С целью морфологической таксономизации алмазов созданы разные классификации (Кухаренко, 1955; Орлов, 1984; Бартошинский, Квасница, 1991; Афанасьев и др., 2000; Harris et al., 1975; Sunagawa, 1984). В отечественной научной литературе по природным алмазам наиболее используемой остается классификация Ю.Л. Орлова (1984), при этом считается, что она является генетической. Специфика данной классификации – неравнозначность таксонов. Так, количество кристаллов алмаза I разновидности, по классификации Ю.Л. Орлова, в месторождениях кимберлитового типа может достигать 98–99% (Афанасьев и др. 2000). Напомним, к I разновидности относятся алмазы морфологического ряда октаэдр – октаэдроид – ромбододекаэдроид – тетрагексаэдроид. Форма кристаллов алмаза с

окончанием “-оид” означает “не строго геометрическую характеристику, а внешнюю близость к той или иной плоскогранной форме” (Бартошинский, Квасница, 1991).

Плоскогранные кристаллы природного алмаза из кимберлитов относятся исключительно к кристаллографической форме октаэдра. Тем не менее, собственно плоскогранные октаэдрические алмазы встречаются достаточно редко. Более часто кристаллографическая форма {111} на алмазах присутствует совместно с искривленными или грубо скульптурированными поверхностями ромбододекаэдра и куба, которые в кристаллографическом понимании не являются ростовыми гранями, а относятся к граням торможения или поверхностям растворения (Квасница, 1985; Траутман и др., 1997). В детальной классификации (Бартошинский, Квасница, 1991) выделяется группа плоскогранных октаэдров, но при этом указывается, что на месте ребер “всегда развиты узкие притупления или желобчатые поверхности, скульптурированные

тончайшей параллельной, чаще сноповидной штриховкой”. К группе плоскогранных октаэдров отнесены также кристаллы с незначительными ромбододекаэдрическими поверхностями, которые, “образуют хорошо заметные притупления ребер” (Бартошинский, Квасница, 1991). Например, в южной части Якутской алмазоносной провинции кристаллов этого типа встречается до 20%, в центральной части – до 10%, в северной – до 7% (Бартошинский, Квасница, 1991). В кимберлитовых телах Мирнинского поля доля таких алмазов находится в интервале 60–80% (Зинчук, Коптиль, 2003).

В работе (Чепуров и др., 2017) природные плоскогранные октаэдры с параллельной (тригональной) или сноповидной (дитригональной) штриховкой у ребер из кимберлитовой трубки Удачная-восточная (Якутия) изучены методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии. Было установлено, что на микро- и наноуровне эти поверхностные скульптуры подобны и характеризуются волнообразным профилем поперек слоистости с отсутствием плоских участков. На визуально плоских гранях {111} обнаружены отрицательные тригоны, подавляющее большинство которых не превышает размер 500 нм. Тригоны – треугольные углубления, обратно ориентированные относительно контуров октаэдрических граней, являются прямым признаком растворения. То есть, эти алмазы испытали незначительное растворение.

Широкое распространение алмазов I разновидности по классификации Ю.Л. Орлова способствует реконструкции условий их выноса кимберлитовой магмой. Ранее нами выявлено три типа морфологической эволюции природных алмазов из кимберлитов, два из которых связаны с глубинными процессами растворения (Сонин и др., 2002). Различие между двумя типами глубинного морфогенеза связано с растворением октаэдрических кристаллов алмаза посредством тригональных или дитригональных слоев. В первом случае формируются элементы травления, строго параллельные контурам граней. Во втором случае на ромбододекаэдрических псевдогранях возникает субпараллельная направлению $\langle 110 \rangle$ штриховка, при сочленении элементов которой образуется так называемый “гранный шов” – перегиб ромбододекаэдрической псевдограницы по короткой диагонали (Кухаренко, 1955). Таким образом, образуется кристаллографическая форма тетрагексаэдроид. Дитригональную штриховку разделяют на два типа: сноповидную, представляющую собой непрерывную штриховку (Кухаренко, 1955), и занозистую, представляющую прерывистую штриховку с кулисообразным наложением торцов слоев – от-

дельных элементов штриховки (Гневушев, Бартошинский, 1959). В Якутской алмазоносной провинции преобладают полуокруглые алмазы с кривогранными поверхностями, скульптурированными сноповидно-занозистой штриховкой (Бартошинский, Квасница, 1991).

Растворение октаэдрических кристаллов алмаза посредством дитригональных слоев в силикатном расплаве при высоком давлении происходит в присутствии водного флюида, окисляющего алмазы. Это явление было экспериментально установлено с привлечением метода газовой хроматографии (Сонин и др., 1997). В кимберлитовом расплаве при растворении также образуются полуокруглые и округлые алмазы с гранным швом на ромбододекаэдрических псевдогранях (Сонин и др., 2004; Kozai, Arima, 2005; Fedortchouk et al., 2007; Khokhryakov, Pal'yanov, 2007; Arima, Kozai, 2008). Это определяется присутствием H_2O в образцах кимберлита. Считается, что стационарной (конечной) формой растворения в кимберлитовом расплаве является тетрагексаэдроид (Khokhryakov, Pal'yanov, 2007). Присутствие полуокруглых алмазов переходной от октаэдрической к ромбододекаэдрической формы и округлых алмазов ромбододекаэдрического габитуса можно объяснить большими скоростями подъема кимберлитовой магмы и высоким содержанием в ней углекислоты, поскольку степень перегиба по гранному шву зависит от отношения H_2O/CO_2 в системе (Сонин и др., 2001).

Экспериментальные исследования по растворению октаэдрических алмазов в карбонатных расплавах свидетельствуют о появлении на гранях положительных тригонов и штриховки, перпендикулярной ребрам кристаллов (Khokhryakov, Pal'yanov, 2010). Конечной формой растворения в данных условиях является тригон-триоктаэдроид – это очень редкий тип морфогенеза кристаллов алмаза из кимберлитов, связанный с окислением в приповерхностных условиях (Сонин и др., 2002). Но при добавлении H_2O в карбонатную систему при высоком давлении образуются округлые формы кристаллов типа тетрагексаэдроид, подобные природным аналогам из кимберлитовых трубок (Khokhryakov, Pal'yanov, 2010).

Сложнее объяснить присутствие в кимберлитах алмазов с тригональными элементами рельефа на октаэдрических гранях, особенно кристаллов переходной формы от октаэдра к ромбододекаэдру – типы П/1 и П/2 по классификации (Бартошинский, Квасница, 1991). Так как эти комбинационные многогранники не имеют гранного шва, они не могли сформироваться при рас-

творении в кимберлитовой магме, поэтому они являются либо формами роста, либо приобрели такую форму в результате растворения в абсолютно других условиях в мантии до процессов кимберлитобразования.

Недавно нами был получен фундаментальный результат (Сонин и др., 2018₁): методом фотогониометрии показано, что при растворении природных тетрагексаэдров и плоскогранных синтетических алмазов октаэдрического габитуса в расплаве Fe–S (20 мас. %) при высоком давлении образуются индивиды, соответствующие октаэдрам с параллельной (тригональной) штриховкой по классификации (Бартошинский, Квасница, 1991). В настоящем сообщении нами приводятся данные по растворению природных октаэдрических алмазов из кимберлитов в расплаве Fe–S с целью получения стационарной формы растворения при большой степени потери первоначальной массы кристаллов.

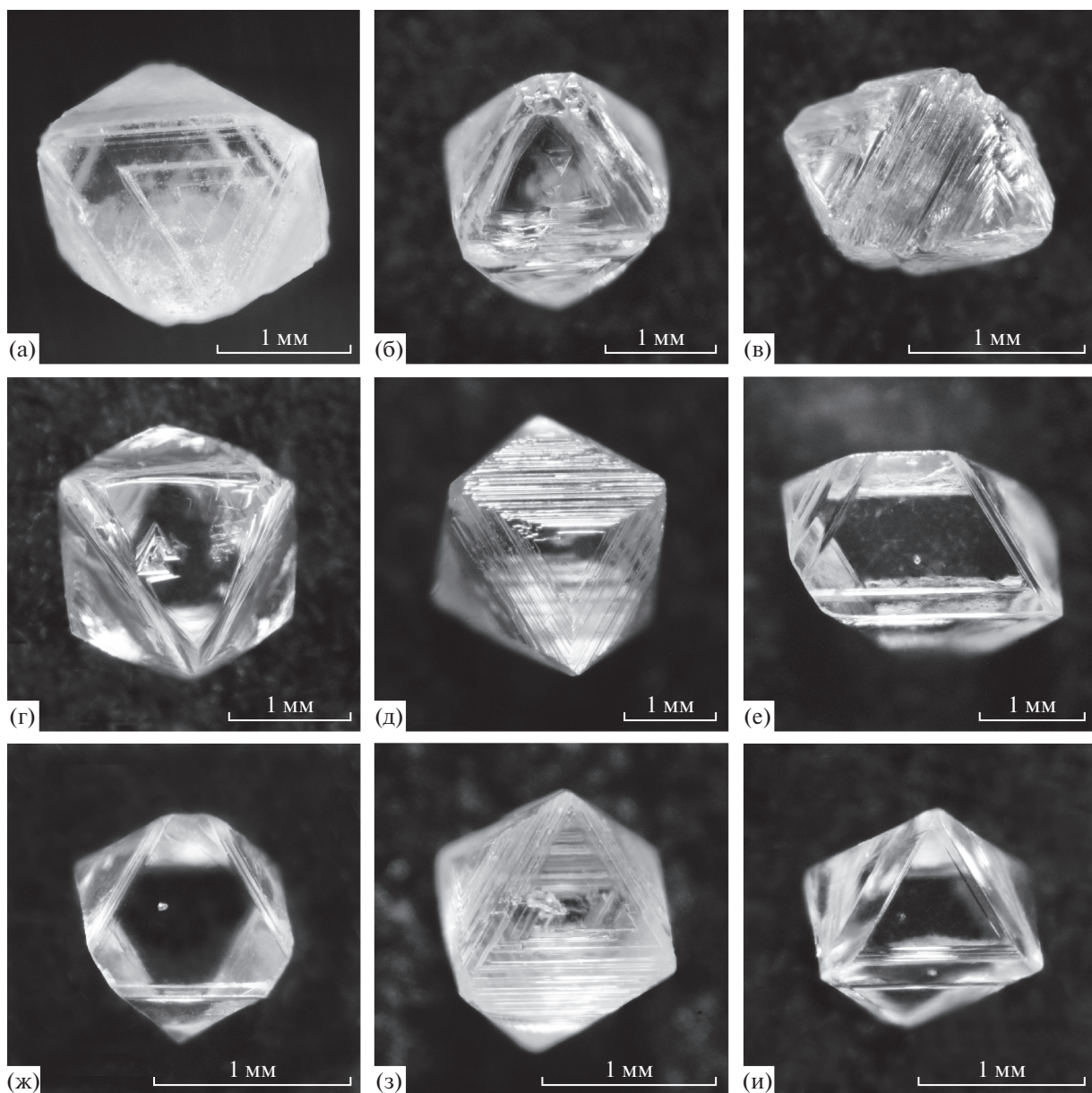
МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Алмазы октаэдрического габитуса (9 кристаллов) из кимберлитовых трубок Интернациональная и Юбилейная (Якутия) представляли собой плоскогранные индивиды со штриховкой вдоль ребер, формирующей ромбододекаэдрические псевдограницы. Фотографии алмазов приведены на фиг. 1. Кристаллы для исследования были отобраны таким образом, чтобы они представляли все три возможных типа природных октаэдрических алмазов по фотогониометрическим параметрам, а именно: алмазы с исключительно точечными засветами от плоскостей {111} (кристаллы O1, O12, O14), алмазы с одинарными дуговыми засветами (O5–O11, O13), алмазы с двойными дугообразными засветами (O2–O4). Примеры фотограмм кристаллов приведены на фиг. 2. Фотограммы с точечными засветами свидетельствуют, что алмазы огранены исключительно ростовыми плоскостями {111} и не осложнены скульптурами травления. Одинарные дугообразные засветы, отходящие от точечных рефлексов от плоскостей {111}, означают наличие на кристаллах тригональной штриховки, строго параллельной ребрам кристаллов. Двойные дугообразные засветы, отходящие от точечных рефлексов от плоскостей {111}, свидетельствуют о присутствии дитригональных слоев, образующих сноповидную или сноповидно-заноцистную штриховку. Наличие дитригональных слоев – признак, свидетельствующий о частичном растворении кристаллов вследствие окисления H₂O, например, в кимберлитовом расплаве. При прогрессирующем растворении по-

средством дитригональных слоев вдоль ребер формируются округлые поверхности с гранным швом.

Эксперименты проводили на беспрессовом многопуансонном аппарате типа “разрезная сфера” (БАРС) в твердофазной ячейке высокого давления, изготовленной из прессованных порошков тугоплавких оксидов ZrO₂, CaO, MgO, с цилиндрическим графитовым нагревателем в капсулах из MgO. Методика экспериментов опубликована в работах (Жимулев и др., 2012; 2016; Сонин и др., 2018₁). Параметры экспериментов соответствовали термодинамической стабильности графита: 4 ГПа, 1450–1500°C, длительность 30–60 мин. Погрешность определения давления в образцах составляла ±0.2 ГПа, температуры в центре реакционного объема – ±25°C. Охлаждение образцов осуществляли отключением электроток на нагревателе (закалкой) без снятия давления. В качестве среды для растворения алмазов применяли смесь карбонильного железа и молекулярной серы в разных отношениях (табл. 1). В некоторых экспериментах серу в реакционный объем добавляли в виде сульфида FeS₂ – природного минерала пирита с Джидинского месторождения. Общий вес компонентов растворителя в опытах составлял 1200 мг. Алмазы (1 кристалл в опыт) помещали в порошокобразную смесь из компонентов растворителя и опрессовывали в специальной прессформе таким образом, чтобы алмазы находились в центре образца-растворителя. Полученный образец цилиндрической формы вставляли в центральную зону внутри нагревателя в ячейке высокого давления.

После экспериментов образцы обрабатывали кислотами для выделения алмазов (Сонин и др., 2018₁). Кристаллы изучали с помощью оптического микроскопа МБС-10 с фотоприставкой и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) во вторичных электронах (Jeol JSM-6510LV в ЦКП ИГМ СО РАН и 1540 XB Crossbeam, Carl Zeiss в ЦКП “Наноструктуры” СО РАН) по стандартной процедуре. Взвешивание кристаллов алмаза проводили на весах ВЛР-20 с точностью ±0.02 мг, а компонентов растворителя – на весах ACCULAB VIC-200 с точностью ±5 мг. Гониометрическое изучение кристаллов алмаза выполняли фотометодом в цилиндрической камере (Сонин и др., 2018₁). Юстировку кристаллов проводили таким образом, чтобы одна из осей кристалла L₄ совпадала с осью фотокамеры. При освещении кристалла параллельным пучком света на фотобумаге, расположенной на цилиндрической поверхности камеры, фиксировались рефлексы – отражения от поверхности кристалла, то есть фотограмма кристалла.



Фиг. 1. Кристаллы алмаза до экспериментов (оптические фотографии): а – О1; б – О2; в – О3; г – О4; д – О6; е – О7; ж – О12; з – О13; и – О14.

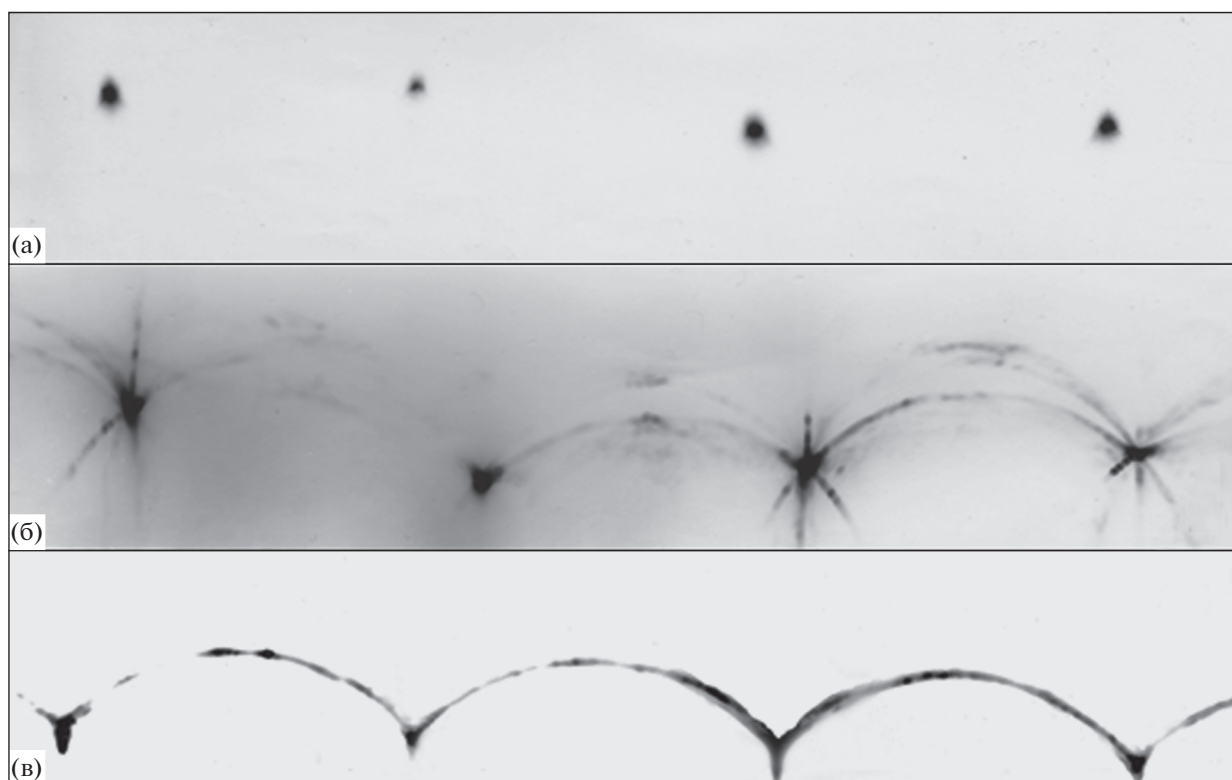
РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В течение экспериментов кристаллы алмаза всплывали относительно центра образцов, что свидетельствует о полном плавлении системы Fe–S. После закалки сплав растворителя состоял из фаз, соответствующих эвтектике γ -Fe + FeS (пирротин).

Как указывалось, основной целью экспериментов по растворению октаэдрических алмазов в расплаве Fe–S было получение стационарной (конечной) формы растворения, поэтому добива-

лись значительных степеней (до 50 мас. % и более) растворения кристаллов, что имело место при содержании серы 15–20 мас. % (табл. 1). При содержании серы в расплаве более 23 мас. % потери веса кристаллов в течение 1 ч не происходило. С другой стороны, при содержании серы 10 мас. % кристаллы алмаза растворялись полностью.

Для содержания серы 15–20 мас. % в расплаве-растворителе уменьшение исходного веса алмазов составило 29–90 мас. % (табл. 1). Оптические фотографии кристаллов после эксперимен-



Фиг. 2. Варианты фотограмм исходных кристаллов: а – О1; б – О2; в – О6.

тов представлены на фиг. 3. Фотограммы алмазов после экспериментов удалось сделать до потери веса в 68 мас. %. На фиг. 4 приведены фотограммы кристаллов О1, О2, О6 (исходные фотограммы изображены на фиг. 2). Считаем, что конечная форма растворения была получена. Конечная форма растворения природных октаэдрических алмазов из кимберлитов в расплаве Fe–S представляет собой грубоскульптурованный октаэдроид (фиг. 3, 5), поскольку кристаллы имели кривоугонные поверхности. Но по фотогониометрическим характеристикам (фиг. 4) форма кристаллов соответствует плоскогранному октаэдру с тригональной штриховкой вблизи ребер (Бартошинский, Квасница, 1991; Афанасьев и др., 2000). Основная форма полученных индивидов осложнена поверхностями тригон-триоктаэдров и в меньшей степени тетрагон-триоктаэдров и гексаоктаэдров.

В процессе растворения морфологическая эволюция формы плоскогранного и острореберного октаэдра заключалась в появлении вдоль ребер кристаллов тригональных слоев травления, приводящих к образованию шестоватых скульптур (штриховок), вытянутых в направлении $\langle 110 \rangle$,

и лесенковидного узора у вершин, преобразующегося при прогрессивном растворении в черепитчатую скульптуру (фиг. 5). Торцы, притупляющие элементы шестоватой скульптуры, дают отражения на фотограммах от геометрического местоположения тетрагон-триоктаэдров и гексаоктаэдров.

При неполном исчезновении граней $\{111\}$ на их реликтовых участках присутствовали отрицательные тригоны – треугольные ямки (углубления) травления в обратной ориентации относительно контуров октаэдрических граней. Такая комбинационная форма кристаллов алмаза в отечественной научной литературе по морфологии природных алмазов классифицируется как переходная форма от октаэдра к ромбододекаэдру. При полном исчезновении плоских участков исходных октаэдрических граней форма алмазов преобразуется в ламинарный додекаэдроид, поскольку визуально новообразованные поверхности по положению близки к граням $\{110\}$. Но реально данные поверхности, подчеркнем, являются грубоскульптурованными кривоугонными поверхностями, то есть псевдогранями, представ-

Таблица 1. Условия и результаты экспериментов по растворению алмазов (4 ГПа)

№ опыта	Состав растворителя, мас. %	T, °C	Время опыта, мин	№ кристалла (исходный вес, мг)	Вес кристалла после опыта, мг	Потеря веса, мг (мас. %)
4-36-17	Fe–S (10)	1450	60	O13 (5.3)	0	5.3 (100)
4-37-17	Fe–S (10)	1450	30	O14 (6.0)	0	6.0 (100)
4-16-17	Fe–S (15)	1450	60	O1 (14.6)	10.3	4.3 (29)
4-4-18	Fe–S (15)	1500	60	O4 (13.2)	1.3	11.9 (90)
4-5-18	Fe–S (15)	1500	60	O2 (15.4)	4.9	10.5 (68)
4-8-18	Fe–S (15 в виде FeS ₂)	1500	60	O6 (23.2)	7.7	15.5 (67)
4-3-18	Fe–S (20 в виде FeS ₂)	1450	60	O3 (5.8)	1.2	4.6 (79)
4-10-18	Fe–S (20 в виде FeS ₂)	1500	60	O7 (23.1)	11.3	11.8 (51)
4-7-18	Fe–S (25)	1450	60	O12 (4.0)	4.0	0 (0)

Примечание. Потери веса алмазов в мас. % округлены до целых значений.

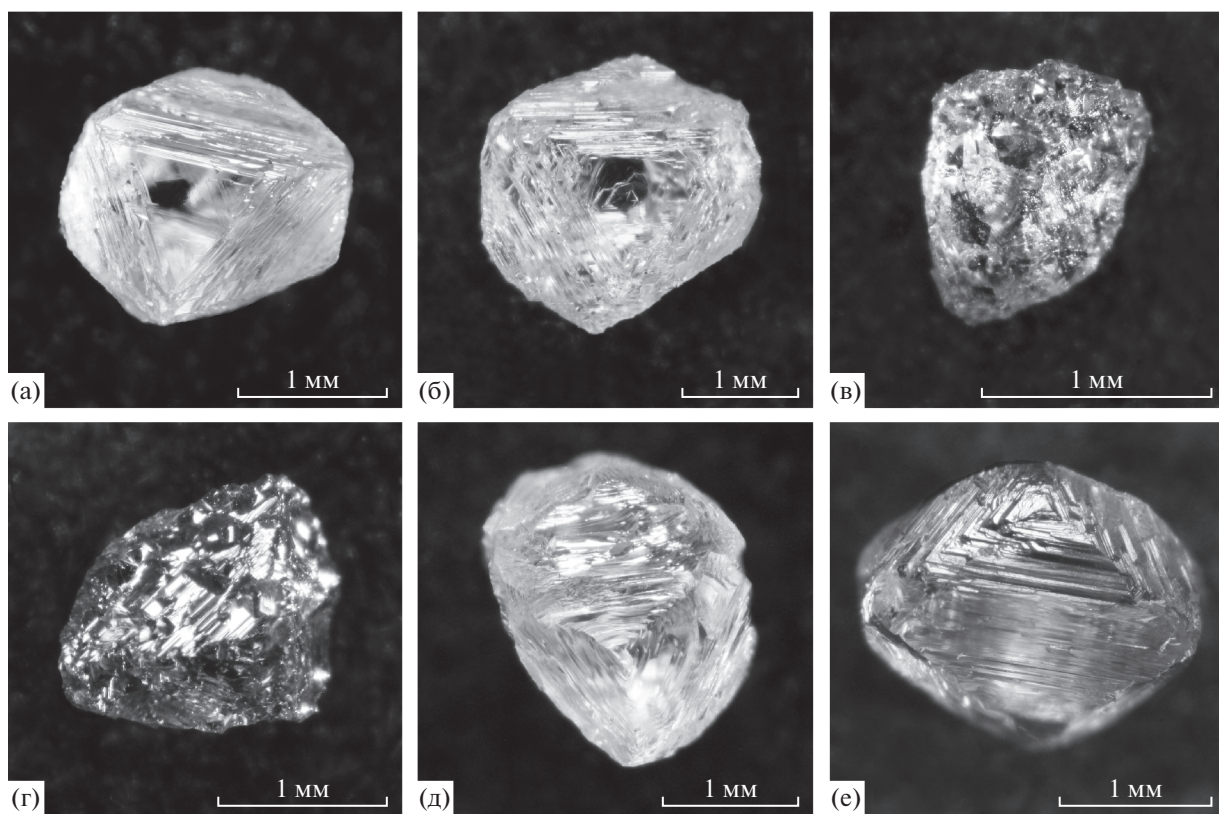
ляющими геометрическое место различных тригон-триоктаэдров.

Полученные частично растворенные алмазы по макроморфологии и микроморфологии полностью соответствуют природным алмазам из кимберлитов: группам П/1 и П/2 по классификации (Бартошинский, Квасница, 1991), хотя в большей степени они характерны для мантийных ксенолитов из кимберлитов. При потере исходного веса более 70% кристаллы алмаза теряли геометрически правильную форму, но выше перечисленные микроморфологические особенности оставались. Это касается шестовато-черепитчатой скульптуры и конусообразных бугорков травления визуальнo октаэдрической формы (фиг. 5е, з).

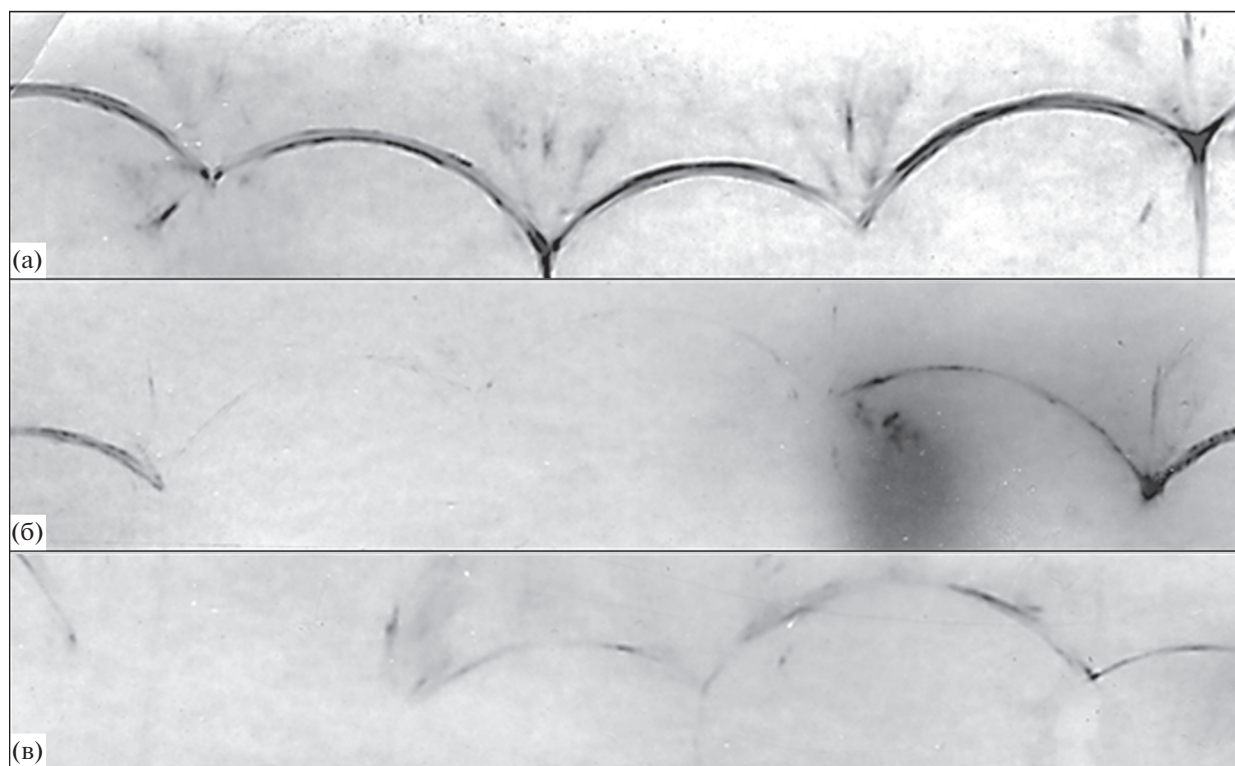
Как ранее указывалось, серу в расплав железа добавляли в молекулярной форме и в виде суль-

фида FeS₂. Установлено, что это не влияет на морфологическую эволюцию алмазов и конечную форму растворения. Возможно только, что при добавлении серы в молекулярной форме в начальную стадию процесса она экранировала кристаллы алмаза (пока не растворилась в расплаве железа), поэтому степень растворения в этом случае несколько меньше, чем при использовании FeS₂ (табл. 1).

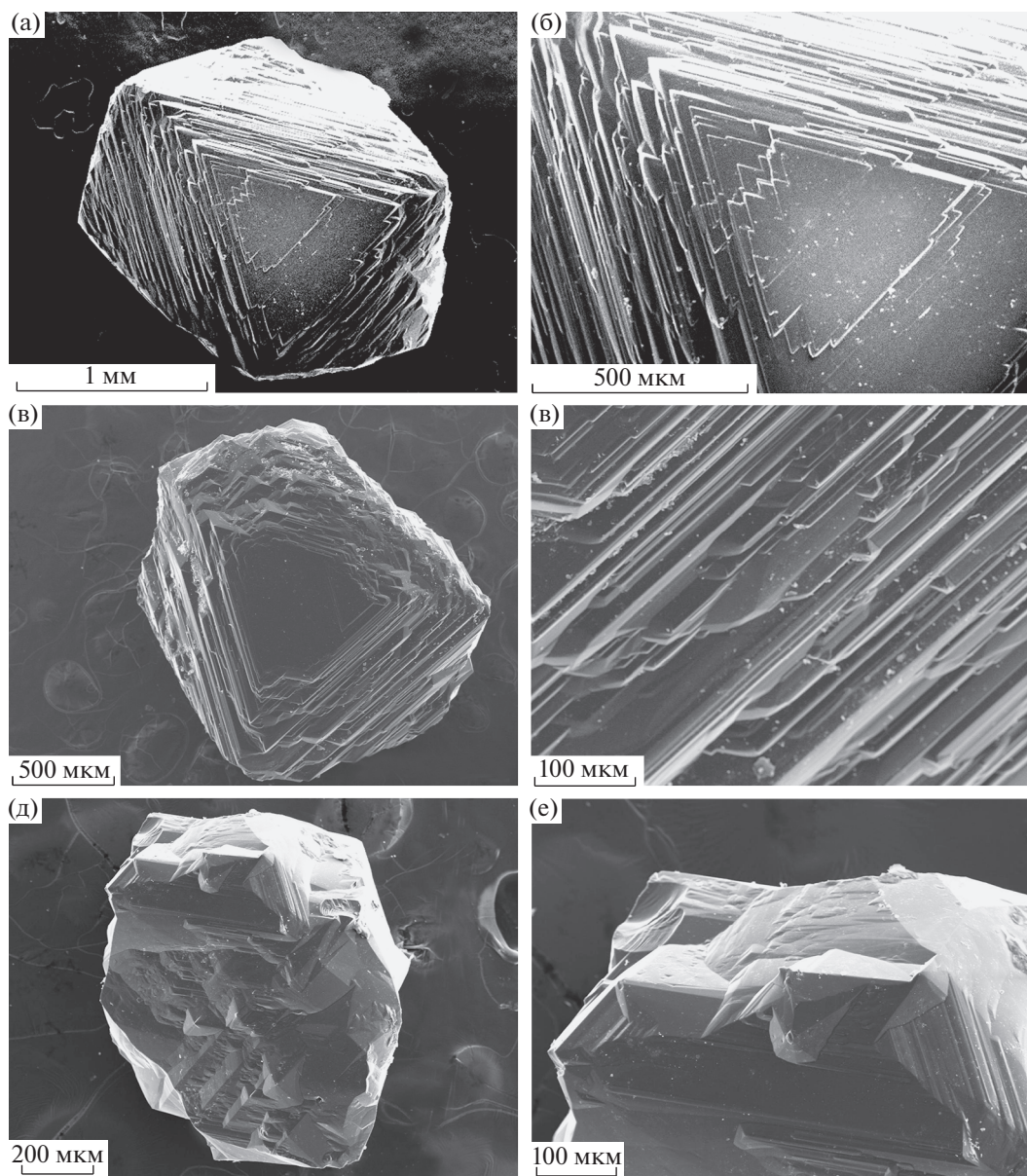
При содержании серы более 23 мас. % кристаллы алмаза морфологически не изменились за время опытов, не изменились и их фотограммы. Это свидетельствует об очень резкой зависимости степени растворения алмазов от содержания серы, что, в свою очередь, определяется влиянием количества серы в расплаве железа на растворимость углерода.



Фиг. 3. Кристаллы алмаза после экспериментов по растворению в расплаве Fe–S при высоком давлении (оптические фотографии): а – О1; б – О2; в – О3; г – О4; д – О6; е – О7.



Фиг. 4. Фотограммы кристаллов алмаза после экспериментов по растворению в расплаве Fe–S: а – О1; б – О2; в – О6.

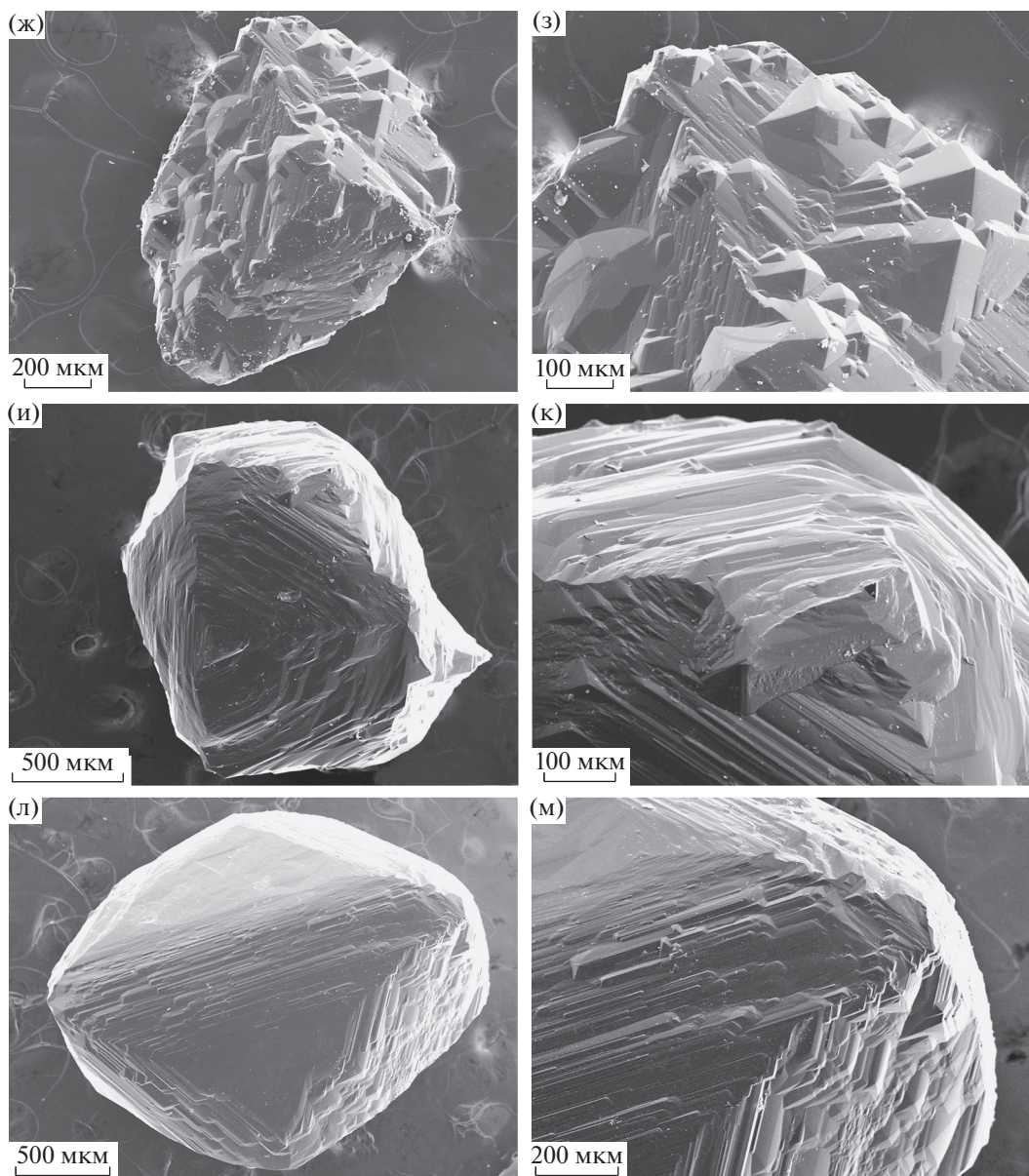


Фиг. 5. Морфологические особенности кристаллов алмаза после экспериментов по растворению в расплаве Fe–S при высоком давлении (СЭМ-фотографии): а – общий вид O1; б – фрагмент O1; в – общий вид O2; г – фрагмент O2; д – общий вид O3; е – фрагмент O3; ж – общий вид O4; з – фрагмент O4; и – общий вид O6; к – фрагмент O6; л – общий вид O7; м – фрагмент – O7.

ОБСУЖДЕНИЕ

При сравнении алмазов I разновидности из кимберлитов и мантийных ксенолитов в кимберлитах намечается существенное различие, заключающееся в значительном превалировании в ксенолитах октаэдров и переходных форм с тригональными слоями; октаэдры со сноповидно-заноозистой (дитригональной) штриховкой очень редки, а тетрагексаэдровиды не встречаются совсем (Буланова и др., 1993; Квасница и др., 1999; Афанасьев и др., 2000; Зинчук, Коптиль, 2003).

Напомним, фотограммы природных октаэдров алмаза с тригональными слоями состоят из одинарных дугообразных засветов (Бартошинский, Квасница, 1991). В работе (Бартошинский, 1960) приводится реальная фотограмма октаэдрического кристалла алмаза с пластинчато-ступенчатым строением граней из ксенолита эклогита из трубки “Мир”. На фотограмме отчетливо проявлены сплошные (не прерывистые) одинарные дуги, отходящие от мест положения плоскостей {111}. Эти рефлексы являются признаком раство-



Фиг. 5. Окончание

рения кристаллов посредством тригональных слоев травления.

Гипотетически такие алмазы могут быть следствием растворения в «сухом» силикатном расплаве до попадания в кимберлитовую магму. Но растворимость углерода в данном случае очень незначительна (менее 0.1 мас. %), поэтому можно допустить только образование небольших округлых поверхностей по ребрам (Сонин и др., 2001). По этой же причине еще менее вероятно появление таких кристаллов непосредственно в мантийных породах или в ксенолитах в кимберлитах. Алмазы переходной формы от октаэдра к ромбоде-

каэдру могли образоваться в процессе растворения только при значительной потере первоначальной массы кристаллов. Растворение алмазов в мантийных породах, отвечающих по составу ксенолитам в кимберлитах, до переходных форм, по нашему мнению, невозможно вследствие отсутствия растворимости углерода в твердых силикатных минералах (Kerpler et al., 2003; Shcheka et al., 2006) и близкого к равновесному с алмазом составу флюида, законсервированного в мантийных минералах, при незначительном его количестве (Жимулев и др., 2004).

Возможно, кристаллизация по крайней мере части природных алмазов происходила в относительно глубоких горизонтах мантии (более 250 км) в условиях стабильности металлического железа (Rohrbach et al., 2007; Frost, McCammon, 2008; Stagno, Frost, 2010; Stagno et al., 2013). В частности, по модели (Smith et al., 2016; 2017; Nestola, 2017), глубинные алмазы типа CLIPPIR кристаллизовались в металл-(Fe,Ni)-сульфидном расплаве, находившемся в виде карманов (капель) в силикатном субстрате. При этом источник углерода находился в субдущирующей плите. По современным представлениям, это могут быть карбонаты и CO₂ (Dasgupta, Hirschmann, 2010). Явление восстановления карбонатного углерода в присутствии металлического железа изучено экспериментально (Чепуров и др., 2011; Martirosyan et al., 2016). Исходя из валового состава металл-сульфидных включений в алмазах CLIPPIR, можно предположить, что среда кристаллизации алмазов содержала до 6–7 мас. % серы (Smith et al., 2016; 2017). Такие расплавы имеют очень высокую растворимость углерода (до 5.5 мас. %) при высоком давлении (Zhang et al., 2018). Кристаллизация алмазов в них подтверждена экспериментально (Жимулев и др., 2012; 2016). При увеличении содержания серы (до M/S ~1) образование алмаза маловероятно вследствие резкого уменьшения растворимости углерода (Zhang et al., 2015).

Тем не менее, синтез алмаза осуществлен в расплаве сульфида FeS, несмотря на низкую растворимость углерода (Shushkanova, Litvin, 2008). Этот факт требует продолжения исследований по растворению алмазов непосредственно в сульфидных расплавах. Роль серы в расплаве Fe–S заключается в уменьшении растворимости углерода и, следовательно, снижении агрессивности металлического расплава по отношению к алмазам, что способствует их сохранности в мантии Земли, особенно если содержание серы превышает “эвтектический” состав (Сонин и др., 2018₂).

Исходя из гипотезы (Smith et al., 2016; 2017), металл-сульфидные расплавы являлись материнскими средами кристаллизации алмазов CLIPPIR. При этом поступление углерода, связанное с субдукцией океанической плиты, возможно, было неравномерным: при пересыщении среды кристаллизации углеродом алмазы росли, в случае недосыщения они могли растворяться. Данный процесс прекращался только при попадании алмазов в матрицу из твердых силикатных минералов. Учитывая столь высокую растворимость углерода в металл-сульфидных расплавах с низким количеством серы и среднее содержание углерода в ман-

тии, алмазы могли сохраниться только в силикатных доменах мантии (Dasgupta, 2013).

Интерес представляет широкое распространение сульфидов в виде включений в алмазах из кимберлитов (Ефимова и др., 1983; Sharp, 1966; Meyer, 1987; Harris, 1992; и др.), причем в относительном количестве, значительно превышающем их содержание в мантийных ксенолитах (Буланова и др., 1990). Сульфидные включения присутствуют в алмазах как эклогитового, так и перидотитового парагенезисов. Постоянно увеличиваются находки металлического железа в виде включений в алмазах (Соболев и др., 1981; Буланова и др., 1990; Горшков и др., 1997; Титков и др., 2006; Meyer, McCallum, 1986; Garanin, Kudryavtseva, 1990; Bulanova et al., 1998, 2010; Stachel et al., 1998; Win et al., 2001; Hayman et al., 2005; Kaminsky, Wirth, 2011; Walter et al., 2011; Kaminsky, 2012; Kagi et al., 2016; и др.). Возможно, металл-сульфидные расплавы играли значительную роль в генезисе не только алмазов типа CLIPPIR, то есть это явление имело более широкое распространение, чем принято считать.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, морфология алмазов, формирующаяся в процессе растворения в Fe–S расплаве при высоком давлении, соответствует части природных алмазов из кимберлитов, а именно: группам II/1 и II/2 по классификации (Бартошинский, Квасница, 1991). Отсюда следует очень важный вывод, что алмазы данных групп не испытывали естественное растворение в кимберлитовой магме, а подобно плоскогранным октаэдрам (Орлов, 1984), вероятно, были изолированы от нее в ксенолитах. Поэтому, чем более высокое содержание алмазов вышеуказанных групп в месторождении, тем меньше степень непосредственного влияния агрессивной кимберлитовой магмы на алмазоносность.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят анонимных рецензентов за ознакомление с рукописью и высказанные ценные замечания.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИГМ СО РАН при финансовой поддержке АК “АПРОСА” (ПАО).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Афанасьев В.П., Ефимова Э.С., Зинчук Н.Н., Коптиль В.И.* Атлас морфологии алмазов России. Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 2000.
- Бартошинский З.В.* Об алмазах из эклогита кимберлитовой трубки “Мир” // Геология и геофизика. 1960. № 6. С. 129–131.
- Бартошинский З.В., Квасница В.Н.* Кристалломорфология алмаза из кимберлитов. Киев: Наук. Думка, 1991.
- Буланова Г.П., Барашков Ю.П., Тальникова С.Б., Смелова Г.Б.* Природный алмаз – генетические аспекты. Новосибирск: Наука, 1993.
- Буланова Г.П., Спеццус З.В., Лескова Н.В.* Сульфиды в алмазах и ксенолитах из кимберлитовых трубок Якутии // Новосибирск: Наука, 1990.
- Гневушев М.А., Бартошинский З.В.* К морфологии якутских алмазов // Материалы по геологии полезных ископаемых Якутии. Тр. Якутского ф-ла АН СССР. 1959. № 4. С. 74–92.
- Горшков А.И., Янь Нань Бао, Бершов Л.В., Рябчиков И.Д., Сивцов А.В., Лапина М.И.* Включения самородных металлов и других минеральных фаз в алмазах из кимберлитовой трубки № 50 провинции Ляонин (Китай) // Геохимия. 1997. № 8. С. 794–804.
- Ефимова Э.С., Соболев Н.В., Поспелова Л.Н.* Включения сульфидов в алмазах и особенности их парагенезиса // Зап. ВМО. 1983. Ч.112. Вып. 3. С. 300–310.
- Жимулев Е.И., Сонин В.М., Федоров И.И., Томиленко А.А., Похиленко Л.Н., Чепуров А.И.* Устойчивость алмаза к окислению в экспериментах с минералами из мантийных ксенолитов при высоких *PT*-параметрах // Геохимия. 2004. № 6. С. 604–610.
- Жимулев Е.И., Чепуров А.И., Синякова Е.Ф., Сонин В.М., Чепуров А.А., Похиленко Н.П.* Кристаллизация алмаза в системах Fe–Co–S–C и Fe–Ni–S–C и роль металл-сульфидных расплавов в генезисе алмазов. // Геохимия. 2012. № 3. С. 227–239.
<https://doi.org/10.1134/S0016702912030111>
- Жимулев Е.И., Сонин В.М., Миронов А.М., Чепуров А.И.* Влияние содержания серы на кристаллизацию алмаза в системе Fe–C–S при 5.3–5.5 ГПа и 1300–1370°C // Геохимия. 2016. № 5. С. 439–446.
<https://doi.org/10.1134/S0016702916050116>
- Зинчук Н.Н., Коптиль В.И.* Типоморфизм алмазов Сибирской платформы. М.: ООО “Недра-Бизнесцентр”, 2003.
- Квасница В.Н.* Мелкие алмазы. Киев: Наук. думка, 1985.
- Квасница В.Н., Зинчук Н.Н., Коптиль В.И.* Типоморфизм микрокристаллов алмаза. М.: ООО “Недра-Бизнесцентр”, 1999.
- Кухаренко А.А.* Алмазы Урала. М.: Госгеолтехиздат, 1955.
- Орлов Ю.Л.* Минералогия алмаза. М.: Наука, 1984.
- Соболев Н.В., Ефимова Э.С., Поспелова Л.Н.* Самородное железо в алмазах Якутии и его парагенезис // Геология и геофизика. 1981. Т. 22. № 12. С. 25–29.
- Сонин В.М., Жимулев Е.И., Федоров И.И., Осоргин Н.Ю.* Травление кристаллов алмаза в силикатном расплаве в присутствии существенно водного флюида при высоких *PT*-параметрах // Геохимия. 1997. № 4. С. 451–455.
- Сонин В.М., Жимулев Е.И., Федоров И.И., Томиленко А.А., Чепуров А.И.* Травление кристаллов алмаза в “сухом” силикатном расплаве при высоких *PT*-параметрах // Геохимия. 2001. № 3. С. 305–312.
- Сонин В.М., Жимулев Е.И., Афанасьев В.П., Чепуров А.И.* Генетические аспекты морфологии алмазов // Геология руд. месторождений. 2002. Т. 44. № 4. С. 331–341.
- Сонин В.М., Жимулев Е.И., Томиленко А.А., Чепуров С.А., Чепуров А.И.* Хроматографическое изучение процесса травления алмазов в расплаве кимберлита в связи с их устойчивостью в природных условиях // Геология руд. месторождений. 2004. Т. 46. № 3. С. 212–221.
- Сонин В.М., Жимулев Е.И., Помазанский Б.С., Земнухов А.Л., Чепуров А.А., Афанасьев В.П., Чепуров А.И.* Морфологические особенности растворения кристаллов алмаза в расплаве Fe_{0.7}S_{0.3} при 4 ГПа и 1400°C // Геология руд. месторождений. 2018₁. Т. 60. № 1. С. 91–102.
<https://doi.org/10.1134/S1075701518010051>
- Сонин В.М., Жимулев Е.И., Чепуров А.А., Чепуров А.И., Похиленко Н.П.* Влияние содержания серы в расплаве Fe–S на сохранность алмазов при *PT*-условиях мантии Земли // ДАН. 2018₂. Т. 481. № 2. С. 193–196.
<https://doi.org/10.1134/S1028334X1807019X>
- Титков С.В., Горшков А.И., Солодова Ю.П., Рябчиков И.Д., Магазина Л.О., Сивцов А.В., Гасанов М.Д., Седова Е.А., Саморосов Г.Г.* Минеральные микровключения в алмазах кубического габитуса из месторождений Якутии по данным аналитической электронной микроскопии // ДАН. 2006. Т. 410. № 2. С. 255–258.
- Траутман Р.Л., Гриффин Б.Дж., Тэйлор В.Р., Спеццус З.В., Смит К.Б., Ли Д.К.* Сравнение микроалмазов из кимберлитов и лампроитов Якутии и Австралии // Геология и геофизика. 1997. Т. 38. С. 341–355.
- Чепуров А.А., Косолобов С.С., Щеглов Д.В., Сонин В.М., Чепуров А.И., Латышев А.В.* Наноскульптуры на округлых поверхностях природных алмазов // Геология руд. месторождений. 2017. Т. 59. № 3. С. 251–260.
<https://doi.org/10.1134/S1075701517030023>
- Чепуров А.И., Сонин В.М., Жимулев Е.И., Чепуров А.А., Томиленко А.А.* Об образовании элементного углерода при разложении CaCO₃ в восстановительных условиях при высоких *PT*-параметрах // ДАН. 2011. Т. 441. № 6. С. 806–809.
<https://doi.org/10.1134/S1028334X11120233>
- Arima M., Kozai Y.* Diamond dissolution rates in kimberlitic melts at 1300–1500°C in the graphite stability field // Eur. J. Mineral. 2008. V. 20. P. 357–364.
<https://doi.org/10.1127/0935-1221/2008/0020-1820>

- Bulanova G.P., Griffin W.L., Ryan C.G.* Nucleation environment of diamonds from Yakutian kimberlites // *Mineral. Mag.* 1998. V. 62. P. 409–419.
- Bulanova G.P., Walter M.J., Smith C.B., Kohn S.C., Armstrong L.S., Blundy J., Gobbo L.* Mineral inclusions in sublithospheric diamonds from Collier 4 kimberlite pipe, Juina, Brazil: Subducted protoliths, carbonated melts and primary kimberlite magmatism // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2010. V. 160 (4). P. 489–510.
<https://doi.org/10.1007/s00410-010-0490-6>
- Dasgupta R.* Ingassing, storage, and outgassing of terrestrial carbon through geologic time // *Rev. Mineral. Geochem.* 2013. V. 75. P. 183–229. DOI: 102138/rmg.2013.75.7
- Dasgupta R., Hirschmann M.M.* The deep carbon cycle and melting in Earth's interior // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2010. V. 298. P. 1–13.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.06.039>
- Fedortchouk Y., Canil D., Semenets E.* Mechanism of diamond oxidation and their bearing on the fluid composition in kimberlitic magmas // *Am. Mineral.* 2007. V. 92. P. 1200–1212.
- Frost D.J., McCammon C.A.* The redox state of the Earth's mantle // *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 2008. V. 36. P. 389–420.
<https://doi.org/10.1146/annurev.earth.36.031207.124322>
- Garanin V.K., Kudryavtseva G.P.* Morphology, physical properties and paragenesis of inclusion-bearing diamonds from Yakutian kimberlites // *Lithos.* 1990. V. 25. P. 211–217.
- Harris J.W.* Diamond geology // *The properties of natural and synthetic diamond* / Ed. by Field J.E. – London: Academ. Press. 1992. P. 345–393.
- Harris J.W., Hawthorne J.B., Osterveld M.M., Wehmeyer E.* A classification scheme for diamond and a comparative study of South African diamond characteristics // *Physics and Chemistry of the Earth* / Ed. By Ahrens L.H., Dawson J.B., Duncan A.R., Erlank A.J. 1975. V. 9. P. 765–783.
- Hayman P., Kopylova M., Kaminsky F.* Lower mantle diamonds from Rio Soriso (Juina area, Mato Grosso, Brazil) // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2005. V. 149(4). P. 430–445.
<https://doi.org/10.1007/s00410-005-0657-8>
- Kagi H., Zedgenizov D.A., Ohfuji H., Ishibashi H.* Micro- and nano-inclusions in a superdeep diamond from São Luiz, Brazil. *Geochemistry International.* 2016. V. 54(10). P. 834–838.
<https://doi.org/10.1134/S0016702916100062>
- Kaminsky F.* Mineralogy of the lower mantle: A review of 'super-deep' mineral inclusions in diamond // *Earth-Science Reviews.* 2012. V. 110 (1–4) P. 127–147.
<https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2011.10.005>
- Kaminsky F.V., Wirth R.* Iron carbide inclusions in lower-mantle diamond from Juina, Brazil // *Can. Mineral.* 2011. V. 49. P. 555–572.
<https://doi.org/10.3749/canmin.49.2.555>
- Keppler H., Wiendenbeck M., Shcheka S.S.* Carbon solubility in olivine and the mode of carbon storage in the Earth's mantle // *Nature.* 2003. V. 424. P. 414–416.
- Khokhryakov A.F., Pal'yanov Yu.N.* The evolution of diamond morphology in the process of dissolution: Experimental data // *Am. Mineral.* 2007. V. 92. P. 909–917.
- Khokhryakov A.F., Pal'yanov Yu.N.* Influence of the fluid composition on diamond dissolution forms in carbonate melts // *Am. Mineral.* 2010. V. 95. P. 1508–1514.
- Kozai Y., Arima M.* Experimental study on diamond dissolution in kimberlitic and lamproitic melts at 1300–1420°C and 1 GPa with controlled oxygen partial pressure // *Am. Mineral.* 2005. V. 90. P. 1759–1766.
- Martirosyan N.S., Yoshino T., Shatskiy A., Chanyshv A.D., Litasov K.D.* The CaCO₃–Fe interaction: kinetic approach for carbonate subduction to the deep Earth's mantle // *Phys. Earth Planet. Inter.* 2016. V. 259. P. 1–9.
<https://doi.org/10.1016/j.pepi.2016.08.008>
- Meyer H.O.A.* Inclusions in diamond // *Mantle xenoliths.* Ed. by P.H. Nixon. Chichester: John Willy and Sons Ltd. 1987. P. 501–533.
- Meyer H.O.A., McCallum M.E.* Mineral inclusions in diamonds from the Sloan kimberlites, Colorado // *J. Geol.* 1986. V. 94. P. 600–612.
- Nestola F.* Inclusions in super-deep diamonds: windows on the very deep Earth // *Rend. Fis. Acc. Lincei.* 2017. V. 28. P. 595–604.
- Rohrbach A., Ballhaus C. Gola–Schindler U., Ulmer P., Kamenetsky V.S., Kuzmin D.V.* Metal saturation in the upper mantle // *Nature.* 2007. V. 449. P. 456–458.
<https://doi.org/10.1038/nature06183>
- Sharp W.E.* Pyrrhotite: a common inclusion in the South African diamonds // *Nature.* 1966. V. 211 (5047). P. 402–403.
- Shcheka S.S., Wiendenbeck M., Frost D.J., Keppler H.* Carbon solubility in mantle minerals // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2006. V. 245. P. 730–732.
- Shushkanova A.V., Litvin Y.A.* Diamond nucleation and growth in sulfide-carbon melts: an experimental study at 6.0–7.1 GPa // *Eur. J. Mineral.* 2008. V. 20. P. 349–355.
<https://doi.org/10.1127/0935-1221/2008/0020-1819>
- Smith E.M., Shirey S.B., Nestola F., Bullock E.S., Wang J., Richardson S.H., Wang W.* Large gem diamonds from metallic liquid in Earth's deep mantle // *Science.* 2016. V. 35. P. 1403–1405.
<https://doi.org/10.1126/science.aal1303>
- Smith E.M., Shirey, S.D., Wang W.* The very deep origin of the World's biggest diamond // *Gems & Gemology.* 2017. V. 53 (4). P. 388–403.
<https://doi.org/10.5741/GEMS.53.4.388>
- Stachel T., Harris J.W., Brey G.P.* Rare and unusual mineral inclusions in diamond from Mwadui, Tanzania // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1998. V. 132. P. 34–47.
- Stagno V., Frost D.J.* Carbon speciation in the asthenosphere: experimental measurements of the redox conditions at which carbonate-bearing melts coexist with graphite or diamond in peridotite assemblages // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2010. V. 300. P. 72–84.
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.09.038>

- Stagno V., Dickson O.O., McCammon C.A., Frost D.J.* The oxidation state of the mantle and the extraction of carbon from Earth's interior // *Nature*. 2013. V. 493. P. 84–88. <https://doi.org/10.1038/nature11679>
- Sunagawa I.* Morphology of natural and synthetic diamond crystals // *Materials Science of the Earth's Interior*. Tokyo: TERRAPUB, 1984. P. 303–330.
- Win T.T., Davies R.M., Griffin W.L., Wathanakhul P., Frenc D.H.* Distribution and characteristics of diamonds from Myanmar // *J. Asian Earth Sci.* 2001. V. 19. P. 563–577. [https://doi.org/10.1016/S1367-9120\(00\)00055-9](https://doi.org/10.1016/S1367-9120(00)00055-9)
- Walter M.J., Kohn S.C., Araujo D., Bulanova G.P., Smith C.B., Gaillou E., Wang J., Steele A., Shirey S.B.* Deep mantle cycling of oceanic crust: evidence from diamonds and their mineral inclusions // *Science*. 2011. V. 334. P. 54–57. <https://doi.org/10.1126/science.1209300>
- Zhang Z., Lentsch N., Hirschmann M.M.* Carbon-saturated monosulfide melting in shallow mantle: solubility and effect on solidus // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2015. V. 170. P. 47. <https://doi.org/10.1007/s00410-015-1202-z>
- Zhang Z., Hasting P., Von der Handt A. Hirschmann M.M.* Experimental determination of carbon solubility in Fe–Ni–S melts // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2018. V. 225. P. 66–79. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.01.009>