ISSN 0204-3548

MINERALOGICAL JOURNAL (UKRAINE)

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ

35 том volume 2

2013

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ • MINERALOGICAL JOURNAL (UKRAINE) • Том (Volume) 35 • № 2 • 2013

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ

ТОМ 35 • 2 • 2013

КВІТЕНЬ—ЧЕРВЕНЬ

НАУКОВО-ТЕОРЕТИЧНИЙ ЖУРНАЛ • ЗАСНОВАНИЙ У ВЕРЕСНІ 1979 р. • ВИХОДИТЬ 4 РАЗИ НА РІК • КИЇВ

ЗМІСТ

ЛИТВИН Ю.А. Физико-химические условия сингенезиса алмаза и гетерогенных включений в карбонатно-силикатных материнских расплавах (экспериментальное исследование) 5

БОЖКО Н.А. Геотектонические факторы локализации коренных источников алмаза и их роль в оценке перспектив алмазоносности Украинского щита 24

ЛОГВИНОВА А.М., ЗЕДГЕНИЗОВ Д.А., СОБОЛЕВ Н.В. Генетическая интерпретация минеральных и кристаллофлюидных включений в алмазах 39

ВОЗНЯК Д.К., КВАСНИЦА В.Н. Обоснование генетического типа минеральных включений в кристаллах эндогенного алмаза 49

КВАСНИЦА В.Н. Очерк минералогической кристаллографии природного алмаза 56

АФАНАСЬЕВ В.П. Полигенез алмазов и их коренных источников на Сибирской платформе 64

СПИВАК А.В., СОЛОПОВА Н.А., ЛИТВИН Ю.А., ДУБРОВИНСКИЙ Л.С. Карбонатные расплавы в условиях нижней мантии: к генезису сверхглубинных алмазов 73

SHUMILOVA T.G., ISAENKO S.I., DIVAEV F.K. Mineralogical Features of Diamond, Amorphous Diamond-Like Carbon and Graphite from Chagatay Carbonatites (Uzbekistan) 81

НОВИКОВ Н.В., ИЛЬНИЦКАЯ Г.Д., ИСОНКИН А.М., БОГАТЫРЕВА Г.П., ЗАЙЦЕВА И.Н. Элитные шлифпорошки из синтетических алмазов для породоразрушающего инструмента 90

МАЙСТРЕНКО А.Л., ОЛЕЙНИК Н.А., СИЗОНЕНКО О.Н., БАЗАЛИЙ Г.А. Практика и перспективы применения физических методов раскрытия продуктов синтеза алмаза 97

БОРИМСКИЙ А.И., ИЛЬНИЦКАЯ Г.Д., ЛАВРИНЕНКО В.И., ТКАЧ В.Н., СМОКВИНА В.В. Свойства низкопрочных алмазов, синтезированных в системах Ni—Mn—C, Fe—Si—C 104

Наші автори 110

© Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, 2013

NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF UKRAINE

MINERALOGICAL JOURNAL (UKRAINE)

VOL. 35 • 2 • 2013

APRIL—JUNE

SCIENTIFIC-THEORETICAL JOURNAL • FOUNDED IN SEPTEMBER, 1979 • 4 ISSUES PER YEAR • KYIV

CONTENTS

LITVIN YU. A. Physicochemical Conditions of Syngenesis of Diamond and Heterogeneous Inclusions in the Carbonate-Silicate Parental Melts (Experimental Study) 5

BOZHKO N.A. Geotectonic Factors of the Spatial Distribution of Primary Sources of Diamonds in the Light of Prospects of Diamond Deposits in the Ukrainian Shield 24

LOGVINOVA A.M., ZEDGENIZOV D.A., SOBOLEV N.V. Genetic Interpretation of Mineral and Crystal-Fluid Inclusions in Diamonds 39

VOZNYAK D.K., KVASNYTSYA V.M. Grounding of Genetic Type of Mineral Inclusions in Endogenous Diamond Crystals 49

KVASNYTSYA V.N. Synopsis of Mineralogical Crystallography of the Native Diamond 56

AFANAS'EV V.P. Polygenesis of Diamonds and Their Native Sources on the Siberian Platform 64

SPIVAK A.V., SOLOPOVA N.A., LITVIN YU.A., DUBROVINSKY L.S. Carbonate Melts at Lower Mantle Conditions: to Superdeep Diamonds Genesis 73

SHUMILOVA T.G., ISAENKO S.I., DIVAEV F.K. Mineralogical Features of Diamond, Amorphous Diamond-Like Carbon and Graphite from Chagatay Carbonatites (Uzbekistan) 81

NOVIKOV N.V., ILNITSKAYA G.D., ISONKIN A.M., BOGATYREVA G.P., ZAITSEVA I.N. Elite Grinding Powders of Synthetic Diamonds for Rock Cutting Tool 90

MAYSTRENKO A.L., OLIINYK N.A., SIZONENKO O.N., BAZALIY G.A. Practice and Prospects of Using the Physical Methods of Diamond Synthesis Product Opening 97

BORIMSKIY A.I, ILNITSKAYA G.D., LAVRINENKO V.I., TKACH V.N., SMOKVINA V.V. Properties of Low-Strength Diamonds Synthesized in the Systems Ni—Mn—C, Fe—Si—C 104

Our Authors 110

© M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2013

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

Головний редактор
О.М. ПОНОМАРЕНКО (Україна)

О.Б. Бобров (Україна)
Е.Я. Жовинський (Україна)
В.М. Загнітко (Україна)
В.М. Квасниця (Україна)
С.Г. Кривдік
заступник головного редактора (Україна)
Г.О. Кульчицька
відповідальний секретар (Україна)
А.А. Маракушев (Росія)
І.М. Наумко (Україна)
В.І. Павлишин
заступник головного редактора (Україна)
О.М. Платонов (Україна)
Е.В. Соботович (Україна)
Л.М. Степанюк (Україна)
Г. Удубаша (Румунія)
В.С. Урусов (Росія)
В.М. Хоменко (Україна)
Є.Ф. Шнюков (Україна)
Р.Д. Шхаулін (Нідерланди)
М.П. Щербак
заступник головного редактора (Україна)

Відповідальний науковий редактор випуску
В.М. Квасниця

Завідуюча редакцією
Н.Р. Калмикова

Редактори
А.І. Радченко, В.В. Матросова

EDITORIAL BOARD

Editor-in-Chief
O.M. PONOMARENKO (Ukraine)

O.B. Bobrov (Ukraine)
V.M. Khomenko (Ukraine)
S.G. Kryvdik
Deputy Editor-in-Chief (Ukraine)
G.O. Kulchytska
Secretary-in-Chief (Ukraine)
V.M. Kvasnytsya (Ukraine)
A.A. Marakushev (Russia)
I.M. Naumko (Ukraine)
V.I. Pavlyshyn
Deputy Editor-in-Chief (Ukraine)
O.M. Platonov (Ukraine)
R.D. Schuiling (The Netherlands)
M.P. Shcherbak
Deputy Editor-in-Chief (Ukraine)
E.F. Shnyukov (Ukraine)
E.V. Sobotovych (Ukraine)
L.M. Stepanyuk (Ukraine)
G. Udubaşa (Rumania)
V.S. Urusov (Russia)
V.M. Zagnitko (Ukraine)
Ed.Ya. Zhovynsky (Ukraine)

Responsible Scientific Editor of Issue
V.M. Kvasnytsya

Head of the Editorial Staff
N.R. Kalmykova

Editors
A.I. Radchenko, V.V. Matrosova

АДРЕСА РЕДАКЦІЇ

03680, Київ-142, проспект Академіка Палладіна, 34
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
редакція "Мінералогічного журналу"
тел. (38044) 424-02-42
Факс (38044) 424-12-70
E-mail: igmr@igmof.gov.ua

EDITORSHIP ADDRESS

34, Palladina Prospect, 03680, Kyiv-142,
Ukraine
Tel. (38044) 424-02-42
Fax (38044) 424-12-70
E-mail: igmr@igmof.gov.ua

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації
видане Міністерством юстиції України Серія КВ № 12859-1743 ПР від 16.06.2007 р.

Друкується за постановою редакційної колегії журналу

Технічний редактор *Т.М. Шендерович* Комп'ютерна верстка *В.Г. Веденської*

Здано до набору 21.05.2013. Підп. до друку 10.06.2013. Формат 60×84/8. Папір. офс. № 1. Гарн. Ньютон.
Друк офсетний. Умов. друк. арк. 12,79. Обл.-вид. арк. 13,01. Тираж 246 прим. Зам. 3610.

Оригінал-макет виготовлено та тираж видрукувано ВД "Академперіодика" НАН України,
01004, м. Київ-4, вул. Терещенківська, 4

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи серії ДК № 544 від 27.07.2001 р.

Они (алмазы — авт.), несомненно, выпадают в этих полях высокого давления из расплавленной силикатной магмы в очень своеобразных условиях, связанных с движениями и химизмом основных пород и с образованием диатрем. К этому типу относятся главные изученные месторождения алмаза. Но это не единственный тип его генезиса.

*В.И. ВЕРНАДСКИЙ**

Почти 90 лет тому назад В.И. Вернадский писал о не единственном типе генезиса алмаза, подразумевая его нахождение в разных коренных породах. И ныне эта мысль является актуальной, хотя достигнуты громадные успехи в познании природы алмаза. С тех пор алмазы были открыты в самых разных кристаллических породах и геологических ситуациях, а главное, существенно изменилось представление о непосредственной среде кристаллизации мантийного алмаза.

Природный алмаз несет важную информацию о составе материнской среды кристаллизации и термодинамических условиях в глубинных зонах континентальной литосферы, поэтому в современной минералогии он является объектом интенсивных исследований с помощью самых разных новейших методов. За последние годы появилось много публикаций, в которых обосновывается важная роль мантийных флюидов/расплавов как среды кристаллизации алмаза. Особенно уникальная информация о составе алмазообразующих сред получена при изучении так называемых флюидных нано-микровключений в алмазах. Эти включения представляют фрагменты среды кристаллизации алмазов — высокоплотные флюиды или насыщенные летучими расплавы, захваченные ими во время роста и в дальнейшем раскристаллизованные в виде многофазных ассоциаций дочерних минералов/фаз. Ныне уже создана база данных по составу нано-микровключений в природных алмазах из разных месторождений мира, которая позволяет рассматривать несколько процессов образования и эволюции алмазообразующих сред.

Не менее важные данные о материнской среде кристаллизации природного алмаза получены в результате физико-химических экспериментов при высоких значениях давления и температуры. Сочетание данных минералого-геохимических исследований флюидных нано-микровключений в алмазах и результатов экспериментального моделирования позволило разработать мантийно-карбонатитовую концепцию материнской среды кристаллизации алмаза.

При анализе перспективных алмазоносных территорий важное значение приобретает разработка палеодинамических и палеотектонических критериев коренной алмазоносности. За последние годы создан ряд геодинамических моделей, позволяющих по-новому оценивать перспективы коренной алмазоносности той или иной территории.

Очерченные выше вопросы были одними из ключевых на Международной научной конференции "Модели образования алмаза и его коренных источников. Перспективы алмазоносности Украинского щита и сопредельных террито-

* Вернадский В.И. История минералов земной коры // Избр. соч. Т. I (1925—1927). — М. : Изд-во АН СССР, 1959. — С. 593.

рий", проведенной в Институте геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семененко НАН Украины 11—13 сентября 2012 г.

Уже стало традицией "Мінералогічного журналу" откликаться на такие важные научные форумы и издавать специальные выпуски, освещающие определенные минералогические, петрологические и другие геологические проблемы. Настоящий выпуск посвящен проблеме коренной и россыпной алмазоносности. Это уже четвертый "алмазный" выпуск "Мінералогічного журналу", первые три были изданы в 1999 (№ 2/3), 2003 (№ 5/6) и 2004 гг. (№ 1).

В этом номере изложена часть докладов указанной выше конференции, которые были посвящены общим вопросам природного и экспериментального алмазообразования, перспективам алмазоносности отдельных регионов Восточно-Европейской и Сибирской платформ, а также синтезу алмазов определенных марок и свойств. Соответственно, представленные в журнал статьи отражают эти три главные научные направления конференции.

Большинство статей посвящено проблеме природного алмазообразования. В них освещены проблемы минералогии и кристаллогенезиса алмаза: минералогическая кристаллография эндо- и экзогенного алмаза, природа минеральных включений в кристаллах алмаза, флюидные включения в кристаллах алмаза, полигенез алмазов и их коренных источников Сибирской и Восточно-Европейской платформ, кристаллические формы углерода в карбонатитах Узбекистана. Две статьи посвящены экспериментальному алмазообразованию. В этих работах приведены результаты экспериментальных исследований физико-химических условий кристаллизации алмаза, отвечающих мантийным глубинам. В одной статье рассмотрены геотектонические факторы локализации алмазоносных кимберлитов и их роль в оценке перспектив коренной алмазоносности Восточно-Европейской платформы. Три статьи освещают проблемы синтеза порошков алмаза для изготовления разного разрушающего инструмента.

Необходимость издания специального "алмазного" выпуска "Мінералогічного журналу" определена стремлением донести широкой геологической общественности Украины новые веяния в алмазной геологии, прозвучавшие на конференции, и определить проблемные вопросы по изучению алмазоносности ее территории и пути их решения, перспективы и стратегию проведения дальнейших геологических исследований.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

УДК 549.211

Ю.А. Литвин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
"Институт экспериментальной минералогии РАН"
143432, Моск. обл., г. Черноголовка, Россия, ул. Акад. Осипьяна, 4
E-mai: litvin@iem.ac.ru

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ СИНГЕНЕЗИСА АЛМАЗА И ГЕТЕРОГЕННЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КАРБОНАТНО-СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИНСКИХ РАСПЛАВАХ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ)

Способность карбонат-силикат-углеродных материнских сред алмаза кимберлитовых месторождений обеспечить его сингенезис с минералами первичных включений раскрывается в физико-химическом эксперименте, если состав исследуемых многокомпонентных систем и гетерогенных включений согласован. Экспериментально при давлении 7 ГПа изучены фазовые отношения при плавлении гетерогенной системы перидотит — карбонатит — алмаз, контролирующей эволюцию материнских сред в условиях перидотитового парагенезиса. Определена "диаграмма сингенезиса", которая характеризует физико-химические условия образования алмаза совместно с силикатными и карбонатными перидотитовыми минералами. В физико-химическом эксперименте при давлении 7 ГПа также исследована система перидотит$_{30}$карбонатит$_{70}$ — эклогит$_{35}$карбонатит$_{65}$. Она ограничивает состав материнских сред по линии концентрационного барьера нуклеации алмазной фазы. Обнаруживаются процессы карбонатизации магнезиальных компонентов перидотитов, с чем связан перидотит-эклогитовый парагенетический переход в материнских расплавах. Экспериментальные данные позволяют построить схематическую "диаграмму сингенезиса" алмаза и первичных включений обоих парагенезисов в режиме фракционной кристаллизации. Переход от перидотитового к эклогитовому парагенезису закономерный и последовательный, что минимизирует одновременный захват растущими алмазами фаз разных парагенезисов. На физико-химической основе рассмотрены особенности химической и парагенетической эволюции материнских сред и процессов образования алмазов и фаз-включений в мантийных очагах карбонатно-силикатных (карбонатитовых) магм.

Введение. В мантийно-карбонатитовой теории генезиса алмаза [7, 12, 31] результаты физико-химических экспериментальных исследований алмазообразующих систем сочетаются с данными аналитической минералогии сингенетических включений в алмазах кимберлитовых месторождений [3, 22, 24, 28—30, 35, 42]. В физико-химическом эксперименте граничный состав систем задан на основе многокомпонентного состава гетерогенных фаз герметических включений в алмазах верхнемантийного генезиса. В результате обнаруживается, что основу химически и парагенетически изменчивых материнских сред алмазов составляют полностью смесимые карбонатно-силикатные (карбонатитовые) расплавы с растворенным углеродом. Материнские среды содержат все компоненты и фазы минералов, расплавов и летучих соединений, захваченных растущими алмазами. Одни из них растворимы в материнских расплавах и кристаллизуются в них, другие, физико-химически инертные, лишь механически проникают в них. Физико-химический эксперимент в *PT*-условиях стабильности алмаза раскрывает закономерности изменения химического состава и фазового состояния многокомпонентных материнских сред и обусловленные ими процессы образования алмаза и сингенетических включений. Первостепенными для проблемы генезиса алмаза становятся экспериментальные и аналитические исследования физико-химических факторов образования в материнских средах совместно с алмазами минераль-

© Ю.А. ЛИТВИН, 2013

ных ассоциаций перидотит-пироксенитового и эклогит-гроспидитового парагенезисов. Эти ассоциации служат источниками первичных включений в алмазах. Обобщенная оценка состава первичных включений дает отчетливое представление о химических условиях генезиса алмазов и их сингенетических включений.

Первые тестовые эксперименты по кристаллизации алмаза в многокомпонентных карбонат-углеродных системах $K_2Mg(CO_3)_2$ — C и K_2O — Na_2O — CaO — MgO — FeO — CO_2 — C [13, 17] были интерпретированы как показатель того, что карбонатсодержащие расплавы имеют определяющее значение в происхождении алмаза. Этот вывод поддерживался тем, что в эксперименте был воспроизведен состав многокомпонентной карбонатитовой составляющей карбонат-силикат-флюидных включений в алмазах Ботсваны [42]. Затем была показана высокая алмазообразующая эффективность расплавов с составом четырех характерных карбонат-силикатных включений (с вариацией содержания SiO_2 в пределах 13,6—45,1 мас. %) [14]. По сути, включения в алмазах Ботсваны были раскрыты как фрагменты затвердевших алмазообразующих расплавов гетерогенных материнских сред (что согласуется с выводами по результатам последующих физико-химических экспериментов [7, 12, 31]). В дальнейшем выяснилось [15], что силикатные компоненты материнских расплавов влияют на кинетику кристаллизации алмаза как ингибиторы нуклеации алмазной фазы в карбонатно-силикатных расплавах. В связи с этим при определенных предельных содержаниях силикатных составляющих возникают концентрационные барьеры нуклеации алмаза (КБНА). Их значения определены в многокомпонентных расплавах ключевых перидотит- и эклогит-карбонатитовых систем [1, 10].

В тестовых экспериментах по критерию нуклеации алмазной фазы раскрывается алмазообразующая эффективность расплава любого вещества, ассоциированного с природными алмазами (обзоры в [7, 12, 20, 31]). Кинетически эффективными оказались карбонатные, карбонатно-силикатные, хлоридные, сульфидные, металлические, некоторые щелочно-силикатные растворители углерода. Нуклеация алмазной фазы в них происходит на первых минутах и даже секундах [16] выдержки заданных *PT*-параметров, как только в экспериментальных образцах формируются расплавы. Для нуклеации алмазной фазы с флюидными растворителями H_2O, CO_2 и их смесями требовались суточные выдержки (более 5 сут [20]). Благодаря тестовым экспериментам обнаружена нуклеация алмазной фазы в расплавах многих химически разных фаз-включений. Однако при этом не возникает оснований для достоверного выбора из них единственного вещества, которое можно было бы соотнести с природной материнской средой [6]. В этом ограниченность тестовых экспериментов. Неопределенность в интерпретации их результатов, как и в случае использования лишь минералогических фактов, ведет к малообоснованным предположениям о химическом и фазовом составе природных материнских сред алмазов и фаз-включений.

Методологической основой физико-химического эксперимента служит критерий сингенезиса алмазов и фаз-включений [7, 12, 31], которым, соответственно, поглощается критерий нуклеации алмазной фазы. По критерию сингенезиса требуется, чтобы физико-химические свойства материнской среды обеспечивали ей способность к образованию не только алмазов, но и всего разнообразия минералов, расплавов и летучих компонентов, первично включаемых в них. Остаточное давление в герметических включениях карбонатно-силикатных расплавов [37] и минеральных фаз [23] (как фрагментах гетерогенных материнских сред) свидетельствует о ростовом механизме захвата алмазами фаз-включений в гетерогенной материнской среде. Физико-химический эксперимент на основе критерия сингенезиса обеспечивает объективное обоснование мантийно-карбонатитовой теории генезиса алмаза.

В настоящей работе раскрыты новые особенности обобщенной диаграммы состава материнской среды алмазов и первичных фаз-включений [12], в том числе ее применимость к условиям фракционной кристаллизации материнских расплавов. Впервые экспериментально исследованы фазовые отношения при плавлении системы перидотит — карбонатит — алмаз и построена "диаграмма сингенезиса" алмаза и минеральных фаз перидотитового парагенезиса. На основе данных физико-химического эксперимента рассматривается проблема перидотит-эклогитового парагенетического перехода [8] в материнских карбо-

натно-силикатных расплавах. Выполненное впервые исследование фазовых отношений в системе перидотит$_{30}$карбонатит$_{70}$ — эклогит$_{35}$карбонатит$_{65}$ дает основание для построения диаграммы, раскрывающей физико-химические условия эволюции ультрабазит-базитовых материнских расплавов в режиме их фракционной кристаллизации. Это позволяет построить универсальную "диаграмму сингенезиса" алмаза и минеральных фаз перидотитового и эклогитового парагенезисов. Экспериментальные результаты приложены к характеристике физико-химической эволюции мантийных очагов алмазообразующих карбонатитовых магм, что было начато ранее [7, 9, 12].

Классификация включений и диаграмма материнской среды. Генетическая классификация сингенетических включений в алмазах [7] определяет физико-химические связи между первично включенными фазами и алмазом. В материнских средах, основой которых служат полностью смесимые карбонатно-силикатные (карбонатитовые) расплавы с растворенным углеродом, содержатся главные и второстепенные фазы и компоненты.

Главные фазы и компоненты создают саму возможность генезиса алмаза. Ими определяются химический состав и фазовое состояние материнских сред, их способность к образованию доминирующей массы алмазов и характеристических минералов перидотит-пироксенитового и эклогит-гроспидитового парагенезисов. К главным фазам и компонентам отнесены карбонаты K, Na, Ca, Mg, Fe, силикаты (оливин, орто-, клинопироксен), алюмосиликаты (гранат, жадеит), оксиды (кварц, коэсит, корунд, кианит) и углерод (алмаз, метастабильный графит, растворенные формы углерода). Возникновение материнских сред обеспечивается следующими физико-химическими эффектами: конгруэнтным плавлением карбонатов, полной жидкостной смесимостью карбонатно-силикатных расплавов и достаточно высокой растворимостью в них элементарного углерода. На этой равновесной по своей природе основе в определенных физических условиях возникают неравновесные лабильно пересыщенные расплавы-растворы углерода к алмазу как главный фактор нуклеации алмазной фазы. В этих же расплавах совместно с алмазами кристаллизуются парагенные силикатные, карбонатные и оксидные фазы-включения. Необходимо отметить, что в физико-химическом эксперименте начаты исследования происхождения самих материнских сред в веществе верхней мантии [32, 33].

Второстепенные фазы и компоненты, содержание которых в материнских средах относительно невысоко, имеют ограниченное влияние на образование алмазов и фаз-включений. К ним принадлежат: 1 — парагенные с алмазом и растворимые в карбонатно-силикатных расплавах и характеристических фазах оксиды ($FeFe_2O$, $FeCr_2O_4$, $FeTiO_3$ и др.), силикаты ($ZrSiO_4$, $NaCrSi_2O_6$, $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ и др.), соли (фосфат Ca, хлориды Na, K, Ca, карбонаты Ba, Sr), летучие (H_2O, CO_2, N_2, CH_4, H_2); 2 — ксеногенные — нерастворимые и несмесимые с карбонатно-силикатными расплавами, т. е. физико-химически инертные к главным и парагенным растворимым: сульфиды (FeS, $(Fe, Ni)_9S_8$, $CuFeS_2$, расплавы), металлы (Fe, Ni) и др.

На рис. 1 представлена обобщенная диаграмма состава материнских сред алмаза и фаз-включений. В ней учтено базовое значение многокомпонентной гетерогенной и химически изменчивой системы карбонатит — перидотит — эклогит — растворимые компоненты — нерастворимые компоненты — углерод [12]. Несущим элементом диаграммы состава служит главный тетраэдр с вершинами в виде светлых кружков. Эти вершины лежат на вспомогательных тетраэдрах (с черными кружками), которыми представлены как главные компоненты материнской среды — карбонатитовые, перидотитовые и эклогитовые, так и второстепенные растворимые. Главный тетраэдр — это диаграмма состава всех парагенных фаз и компонентов. Символ углерода как компонента, общего для всех вспомогательных тетраэдров, вынесен за пределы диаграммы для упрощения рисунка. Вспомогательный тетраэдр второстепенных нерастворимых компонентов отделен от главного символической границей полной жидкостной несмесимости (г. п. ж. н.) и представляет ксеногенные фазы и компоненты. Таким образом, в обобщенной диаграмме учтены классификационные признаки всех сингенетических включений, в том числе второстепенных растворимых и нерастворимых компонентов.

Точки состава материнской среды в проекции на граничный треугольник карбонатит — перидотит — эклогит находятся в об-

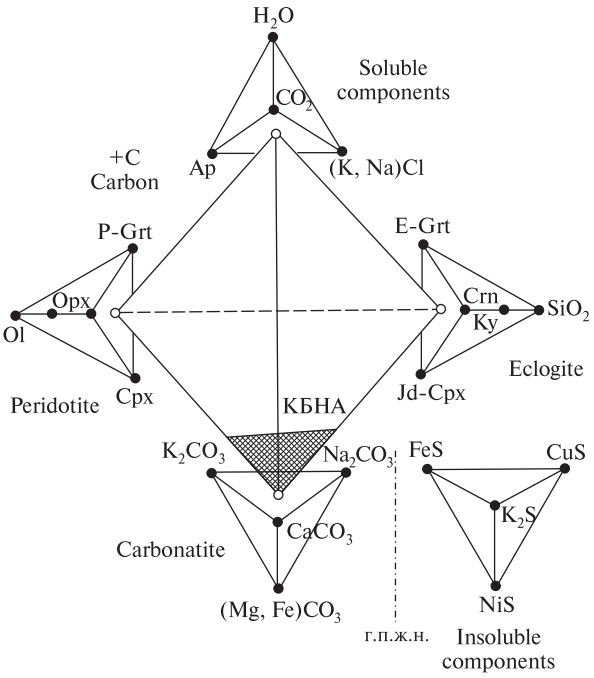

Рис. 1. Обобщенная диаграмма состава многокомпонентной материнской среды для алмаза и гетерогенного вещества сингенетических включений в *PT*-условиях верхней мантии Земли: *перидотит*: Cpx — клинопироксен, Ol — оливин, Opx — ортопироксен, P-Grt — гранат перидотитового парагенезиса; *эклогит*: Crn — корунд, E-Grt — гранат эклогитового парагенезиса, Jd-Cpx — омфацитовый богатый жадеитовым компонентом клинопироксен, Ky — кианит; *растворимые компоненты*: Ap — апатит; КБНА — концентрационный барьер нуклеации алмаза; г. п. ж. н. — условная граница полной жидкостной несмесимости

Fig. 1. Generalized composition diagram for diamond and heterogeneous syngenetic inclusions under *PT*-conditions at the Earth's upper mantle: *peridotite*: Cpx — clinopyroxene, Ol — olivine, Opx — orthopyroxene, P-Grt — garnet of peridotite paragenesis; *eclogite*: Crn — corundum, E-Grt — garnet of eclogite paragenesis, Jd-Cpx — jadeite-rich clinopyroxene (omphacite), Ky — kyanite; *soluble components*: Ap — apatite; КБНА — concentration barrier of diamond nucleation; г. п. ж. н. — complete liquid immiscibility boundary

ласти состава, обогащенного карбонатитовой составляющей (обозначена штриховкой). Предельный по содержанию силикатной компоненты состав определен экспериментально [1, 10, 15] как КБНА. Он соответствует 30 мас. % перидотита для перидотит-карбонатитовых расплавов и 35 — эклогита для эклогит-карбонатитовых расплавов, т. е. состав материнских сред относится к концентрационному интервалу карбонатитов по существующим классификациям.

Изменчивость состава природной материнской среды алмазов и фаз-включений учтена на диаграмме тем, что каждая вершина главного тетраэдра не закреплена, а способна изменять положение на поверхности и в объеме "своего" вспомогательного тетраэдра. Это ведет к изменению соответствующего граничного состава, что корректирует состав материнской среды согласно последствиям ее плавления и кристаллизации. Естественно, в условиях верхней мантии адаптация природной материнской среды к граничному составу базовой системы происходит "автоматически". Учет изменчивости материнской среды — особенность обобщенной диаграммы ее состава. Это важно для планирования эксперимента по изучению закономерностей эволюции фазового состояния алмазообразующей системы в режиме фракционной кристаллизации. Фракционное удаление образующихся минералов из расплава ведет к непрерывному изменению общего состава системы. При этом изменяющийся состав системы и состав остаточных полных расплавов совпадают. В перитектической системе механизм фракционной кристаллизации способен радикально изменить состав расплавов. Наибольший интерес представляет непрерывный переход от ультрабазитовых к базитовым расплавам и, соответственно, от перидотитовых парагенезисов к эклогитовым. Напротив, равновесная кристаллизация сохраняет исходный состав постоянным от начала до конца кристаллизации (не выходя за границы диаграммы-симплекса состава данной системы, например, перидотитовой). Это делает парагенетический переход такого рода невозможным.

Прямое изучение фракционной кристаллизации в эксперименте при высоких значениях давления и температуры методически затруднено. Так, невозможно *in situ* удалить кристаллизующиеся фазы из образца. Однако результаты равновесного эксперимента могут быть приложены к интерпретации физико-химического поведения системы в условиях фракционной кристаллизации [36]. В этом плане большой интерес представляет проблема перидотит-эклогитового парагенетического перехода [8, 34] в материнских для алмазов карбонат-силикатных расплавах.

Методы физико-химического эксперимента. В физико-химическом эксперименте с *PT*-условиями верхней мантии исследованы фазо-

вые отношения в ходе плавления многокомпонентного гетерогенного вещества. В результате построены фазовые диаграммы в координатах температура — состав (при постоянном давлении). Такие диаграммы раскрывают закономерности плавления мантийных пород и эволюции мантийных магм. Методология физико-химического эксперимента охарактеризована в работах [12, 15]. При выполнении эксперимента комбинированная ячейка с нагревателем и исследуемым образцом сжимается в тороидном аппарате "наковальня с лункой". Ячейка с центральным отверстием диаметром 8 мм изготовлена из известняка Алгети, Грузия (*Georgia*). В отверстие вставлена втулка (внешний и внутренний диаметры 8 и 6 мм) из спрессованной смеси MgO : BN = = 75 : 25 (мас. %). Внутри нее размещен графитовый нагреватель диаметром 6 и высотой 7,2 мм. Нагреватель защищен спрессованной втулкой от карбонатных расплавов, образующихся при плавлении известняка при температуре более 1400 °С и давлении 7 ГПа. Рабочая камера для исследуемого образца — это соосная полость в нагревателе диаметром и высотой по 2,0 мм. В экспериментальных режимах в образце возникает достаточно однородное распределение температуры, поскольку он попадает в центральную практически изотермическую зону высотой 2,5—3,0 мм ячейки и нагревателя. Спаи измерительных термопар $Pt_{70}Rh_{30}/Pt_{94}Rh_{06}$ располагаются в центре исследуемого образца. При этом термоэлектроды диаметром 0,3 или 0,5 мм защищены трубчатой корундовой керамикой с внешним диаметром 1,5 мм. Статистическая погрешность температурных измерений составляет ±20 °С. После выдержки при заданных *PT*-параметрах осуществляется кратковременная закалка со скоростью около 300 °С/сек. Давление в образце при комнатной температуре определяется по реперным полиморфным превращениям в Bi (2,55, 2,70 и 7,70 ГПа) и Ba (5,50 ГПа) [27]; статистическая погрешность ±0,1 ГПа. При высокой температуре отклонение давления от "комнатного" — в пределах погрешности.

Как стартовые материалы использованы синтетические гранатовый лерцолит и биминеральный эклогит (табл. 1), а также модельный многокомпонентный карбонатит $(K_2CO_3)_{25}(MgCO_3)_{50}(CaCO_3)_{25}$. В составе карбонатита учтены химические особенности включений в алмазах Ботсваны [13, 42]. Источником углерода служит особочистый графит МГОСЧ — термодинамически метастабильная, но кинетически устойчивая фаза в *PT*-условиях эксперимента, что позволяет имитировать им алмаз как граничный компонент (см. [12]).

Препараты для микрорентгеноспектрального анализа приготовлены *in situ*-полиров-

Таблица 1. **Силикатные стартовые вещества в физико-химических экспериментах**
Table 1. **Silicate starting materials for the physicochemical experiments**

Оксид	Гранатовый лерцолит [33]					Биминеральный эклогит [3]		
	Ol	Opx	Cpx	Grt	Per	Jd-Cpx	Grt	Ecl
SiO_2	40,02	57,80	55,90	42,55	45,07	54,94	39,96	47,45
Al_2O_3		0,49	4,28	24,07	3,48	9,79	21,77	15,78
MgO	45,63	33,34	16,88	20,93	37,25	8,86	8,90	8,88
FeO	14,35	7,26	4,68	8,48	11,35	6,43	21,13	13,78
CaO	—	0,81	15,66	3,97	2,49	13,02	8,07	10,54
Na_2O	—	0,30	2,60	—	0,36	6,66	0,17	3,42
K_2O	—	—	—	—	—	0,30	—	0,15

Примечание. *Символы минералов и пород*: Cpx — клинопироксен, Ecl — биминеральный эклогит Jd-$Cpx_{50}Grt_{50}$, мас. %, Grt — гранат, Jd-Cpx — жадеитсодержащий клинопироксен (омфацит), Ol — оливин, Opx — ортопироксен, Per — модельный перидотит (гранатовый лерцолит $Ol_{60}Opx_{16}Cpx_{12}Grt_{12}$, мас. %). Содержание компонентов и фаз, мас. %. Сумма каждого состава приведена к 100 мас. %.

Note. *Symbols of minerals and rocks*: Cpx — clinopyroxene, Ecl — bimineraleclogite Jd-$Cpx_{50}Grt_{50}$, wt. %, Grt — garnet, Jd-Cpx — jadeite-bearing clinopyroxene (omphacite), Ol — olivine, Opx — orthopyroxene, Per — model peridotite (garnet lherzolite $Ol_{60}Opx_{16}Cpx_{12}Grt_{12}$, wt. %). All contents of components and phases are given in wt. %. Sums of all compositions are reduced to 100 wt. %.

Таблица 2. **Условия и результаты экспериментов в системе перидотит — карбонатит — алмаз при давлении 7 ГПа (представительный состав экспериментальных фаз)**

Table 2. **Conditions and results of experiments in the system peridotite — carbonatite — diamond at 7 GPa (representative composition of the experimental phases)**

Номер опыта	Стартовый состав	Температура, *T*, °C	Выдержка, τ, мин	Фаза	Состав экспериментальных фаз								Фазовая ассоциация
					SiO_2	Al_2O_3	MgO	FeO	CaO	Na_2O	K_2O	CO_2	
2045	$Per_{30}Carb_{70}$	1700	30	L	13,87	0,99	17,05	14,22	11,01	1,03	12,22	29,61	L, Ol
				Ol	42,17	—	55,84	1,99	—	—	—	—	
2044	"	1600	30	L	14,64	4,26	28,79	2,15	4,40	0,21	2,99	42,56	L, Ol, Opx
				Ol	42,40	—	55,65	1,95	—	—	—	—	
				Opx	58,02	0,95	37,98	1,18	1,38	0,23	0,20	—	
2473	"	1550	30	L	5,27	3,35	12,84	1,39	39,29	0,26	2,99	34,41	L, Ol, Opx, Grt
				Ol	43,07	—	54,32	2,61	—	—	—	—	
				Opx	57,19	1,40	28,30	0,78	12,01	0,21	0,20	—	
				Grt	42,68	22,36	21,47	3,60	9,49	0,36	—	—	
2043	"	1500	40	L	13,14	1,95	7,78	10,47	12,91	0,97	9,86	45,92	L, Ol, Opx, Grt, Cpx
				Ol	40,69	—	55,08	4,23	—	—	—	—	
				Opx	58,32	1,20	37,55	1,27	1,94	0,23	—	—	
				Grt	43,75	21,79	20,73	10,87	2,57	0,30	—	—	
				Cpx	55,04	1,85	22,16	0,52	19,77	0,15	0,51		
2630	"	1440	15	L	8,00	1,09	13,92	14,50	11,97	1,36	15,02	34,14	L, Ol, Opx, Grt, Cpx, Carb*
				Ol	42,17	—	55,84	1,99	—	—	—	—	
				Opx	57,50	1,08	33,69	6,68	0,56	0,32	0,17	—	
				Grt	43,82	21,33	21,08	9,82	3,54	0,41		—	
				Cpx	54,41	2,61	16,91	0,91	23,67	1,05	0,44	—	
				Carb*	—	—	46,15	2,27	2,98	—	—	48,60	
2629	"	1400	20	L	13,48	1,74	8,69	10,63	12,30	1,17	9,71	42,28	L, Ol, Opx, Grt, Cpx, Carb*, D
				Ol	40,65	—	49,31	10,04	—	—	—	—	
				Opx	57,28	1,10	33,05	7,46	0,52	0,59	—	—	
				Grt	43,90	21,87	19,17	11,29	3,17	0,61	—	—	
				Cpx	54,61	2,69	16,22	1,37	23,65	1,12	0,34	—	
				Ms	—	—	47,89	13,08	1,99	0,29		36,75	
				Carb*	—	—	17,03	20,54	26,27	2,37	4,23	47,56	
2628	"	1300	30	Ol	41,89	—	46,23	11,88	—	—	—	—	Ol, Opx, Grt, Cpx, Carb*, D
				Opx	57,83	0,46	31,81	8,80	0,82	0,10	0,18	—	
				Grt	43,25	18,81	15,96	14,51	7,12	0,35	—	—	
				Cpx	52,62	2,16	18,48	2,23	21,74	2,14	0,63	—	
				Ms	1,17	0,30	28,23	19,77	16,08	0,50	—	—	
				Carb*	2,61	0,41	29,85	26,50	1,42	2,46	3,93	32,82	
2598	$Per_{18}Carb_{42}C_{40}$	1800	15	L	13,05	1,84	17,79	12,02	14,08	1,89	9,68	29,65	L, D
2597	"	1750	15	L	12,57	2,97	18,64	12,76	13,46	1,74	8,67	29,19	L, D
2596	"	1700	20	L	12,99	2,34	18,00	13,44	12,88	1,55	10,09	28,71	L, Ol, D
				Ol	42,17	—	—	1,99	—	—	—	—	
2595	"	1600	20	L	13,46	3,62	18,97	12,22	14,32	1,51	5,87	30,09	L, Ol, D
				Ol	42,40	—	—	1,95	—	—	—	—	
2594	"	1540	20	L	8,27	2,85	10,61	16,27	19,19	1,27	6,99	34,55	L, Ol, Opx, D
				Ol	42,66	—	—	4,51	—	—	—	—	
				Opx	57,19	1,40	28,30	0,78	12,01	0,21	0,20	—	
2593	"	1480	20	L	12,26	1,79	7,93	12,31	12,77	1,04	9,99	41,91	L, Ol, Opx, Grt, D
				Ol	41,24	—	53,37	5,39	—	—	—	—	
				Opx	57,14	1,29	35,84	2,71	2,59	0,43	—	—	
				Grt	42,58	21,04	21,89	10,97	3,17	0,35	—	—	

Окончание табл. 2
End of Table 2

Номер опыта	Стартовый состав	Температура, *T*, °C	Выдержка, τ, мин	Фаза	Состав экспериментальных фаз								Фазовая ассоциация
					SiO_2	Al_2O_3	MgO	FeO	CaO	Na_2O	K_2O	CO_2	
2620	$Per_{18}Carb_{42}C_{40}$	1440	30	L	11,46	1,38	8,17	19,97	13,11	1,87	10,06	33,98	L, Ol, Opx, Grt, Cpx, D
				Ol	40,83	—	52,86	6,31	—	—	—	—	
				Opx	56,38	1,17	34,41	3,77	3,34	0,93	—	—	
				Grt	41,70	20,38	21,57	11,53	4,50	0,32	—	—	
				Cpx	53,15	2,20	20,33	1,56	20,93	1,23	0,60	—	
2619	"	1400	30	L	13,51	1,32	7,60	10,56	13,02	0,99	10,51	42,79	L, Ol, Opx, Grt, Cpx, Carb*, D
				Ol	41,14	—	48,53	10,33	—	—	—	—	
				Opx	55,14	0,74	29,56	7,50	4,62	1,36	1,08	—	
				Grt	41,52	20,05	16,14	14,26	7,69	0,34	—	—	
				Cpx	53,04	2,24	18,08	2,13	21,67	2,48	0,36	—	
				Ms	—	—	39,17	8,37	4,09	—	—	48,37	
				Carb*	2,63	—	22,45	19,47	24,72	1,73	3,89	25,11	
2618	"	1350	40	Ol	40,54	—	50,02	9,44	—	—	—	—	Ol, Opx, Grt, Cpx, Carb*, D
				Opx	55,20	0,64	29,60	7,52	4,60	1,34	1,10	—	
				Grt	42,17	19,41	16,23	14,65	7,24	0,30	—	—	
				Cpx	52,40	2,12	18,68	2,32	21,94	2,11	0,43	—	
				Ms	—	—	38,83	7,74	3,89	—	—	49,54	
				Carb*	3,03	—	17,03	20,54	26,27	2,37	4,23	26,53	

П р и м е ч а н и е (тут и в табл. 3). *Символы расплавов, минералов и пород*: L — полностью смесимый карбонатно-силикатный расплав, Carb* — обобщенная карбонатная фаза (в обозначении фазовой ассоциации включает также магнезит), Cpx — клинопироксен, Ecl — биминеральный эклогит Jd-$Cpx_{50}Grt_{50}$, мас. %, Grt — гранат, Jd-Cpx — жадеитсодержащий клинопироксен (омфацит), Ms — магнезит, Ol — оливин, Opx — ортопироксен, Per — модельный перидотит (гранатовый лерцолит $Ol_{60}Opx_{16}Cpx_{12}Grt_{12}$, мас. %). CO_2* — расчетное значение. Содержание компонентов и фаз, мас. %. Сумма каждого состава приведена к 100 мас. %.

N o t e (here and in Table 3). *Symbols of melts, minerals and rocks*: L — completely miscible carbonate-silicate melt, Carb* — generalized carbonate phase (magnesite is also includedin designation of phase assemblage), Cpx — clinopyroxene, Ecl — bimineraleclogite Jd-$Cpx_{50}Grt_{50,}$ wt. %, Grt — garnet, Jd-Cpx — jadeite-bearing clinopyroxene (omphacite), Ms — magnesite, Ol — olivine, Opx — orthopyroxene, Per — model peridotite (garnet lherzolite $Ol_{60}Opx_{16}Cpx_{12}Grt_{12}$, wt. %). CO_2* — calculated value. All contents of components and phases are given in wt. %. Sums of all compositions are reduced to 100 wt. %.

кой [12] путем нанесения на исследуемое вещество зеркальноплоских отпечатков гранями алмазных монокристаллов размером 0,5—0,6 мм, помещаемых внутри образца в каждом опыте. Анализы выполнены на электронном микроскопе *CamScanMV*2300 (*VEGATS* 5130*MM*) с энергодисперсионным микроанализатором *INCA-Energy*-250 в Институте экспериментальной минералогии РАН.

Система перидотит — карбонатит — алмаз при давлении 7 ГПа: диаграмма сингенезиса. Считается, что сингенетические включения и захватывающие их минералы (в данном случае — алмаз) образованы одновременно и в результате одних и тех же физико-химических процессов. Одновременность роста фаз-включений и минералов-хозяев, вероятно, может быть оценена по внешним морфологическим признакам и некоторым особенностям состава фаз [22]. Однако такого рода критерии неоднозначны в отношении физико-химических связей включенных и включающих минералов. Например, октаэдрические формы сульфидных включений в алмазах (т. е. отрицательные формы включающих алмазов) были восприняты как свидетельства их сингенетичности в смысле физико-химической общности происхождения с алмазами [2]. Между тем, по данным физико-химического эксперимента [12, 43], включения сульфидных минералов и расплавов в алмазах следует отнести ко ксеногенным.

В настоящей работе под термином сингенетичность подразумеваем только одновременность захвата фаз-включений и роста кристаллов алмаза. Этим подчеркивается лишь первичность захвата включения независимо от его происхождения. В таком случае к син-

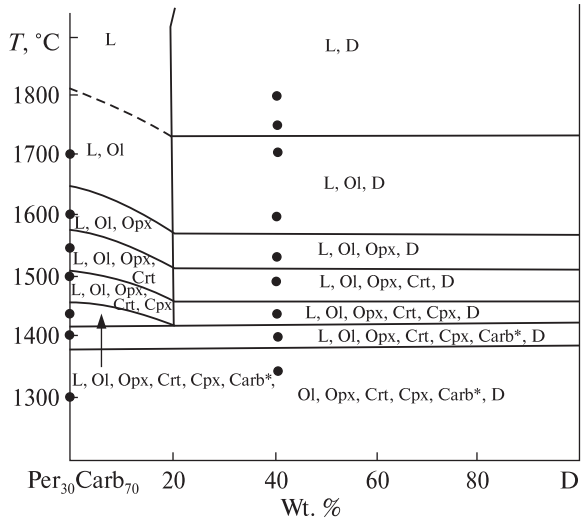

Рис. 2. Фазовая диаграмма сингенезиса алмаза и минеральных фаз перидотитового парагенезиса в политермическом сечении перидотит$_{30}$карбонатит$_{70}$ (Per_{30} × × $Carb_{70}$) — алмаз (D) при давлении 7,0 ГПа (усл. обозначения см. в табл. 2)

Fig. 2. Syngenesis diagram for diamond and mineral phases of peridotite paragenesis over the polythermal section peridotite$_{30}$carbonatite$_{70}$ ($Per_{30}Carb_{70}$) — diamond (D) at 7.0 GPa (symbols see in Table 2)

генетическим фазам могут принадлежать как парагенные, образованные в единых физико-химических процессах с алмазами, так и ксеногенные, проникшие в материнские расплавы как продукты независимых физико-химических процессов. Это учитывается также в генетической классификации сингенетических включений в алмазах [7] и определяет смысл терминов "критерий сингенезиса" и "диаграмма сингенезиса". Соответствие изменчивых природных материнских сред критерию сингенезиса раскрывают диаграммы сингенезиса. Способность материнских сред к сингенезису алмаза и определенной совокупности фаз-включений заложена в граничных условиях алмазообразующей системы. Эти граничные условия в физико-химическом эксперименте могут быть установлены с определенной степенью приближения к реальным (по минералогическим данным). Согласование состава, обоснованного минералогически, с граничным составом систем, исследуемых в физико-химическом эксперименте, ведет к достоверному решению проблемы генезиса алмаза.

Система перидотит — карбонатит — алмаз — это частное сечение обобщенной диаграммы состава материнской среды (рис. 1). В условиях образования алмаза карбонатные и силикатные расплавы полностью смесимы, т. е. образуют одну карбонатно-силикатную жидкую фазу. В табл. 2 указаны условия и результаты экспериментальных исследований системы перидотит — карбонатит — алмаз при давлении 7 ГПа. Ее фазовая диаграмма плавления в политермическом сечении перидотит$_{40}$карбонатит$_{60}$ ($Per_{40}Carb_{60}$) — алмаз (D) представлена на рис. 2 и является "диаграммой сингенезиса" алмазов и исключительно парагенных силикатных и карбонатных фаз-включений. Вместе с тем, ее несложно превратить в общую диаграмму сингенезиса алмаза с пара- и ксеногенными (сульфидными) фазами, воспользовавшись фазовой диаграммой системы сульфид (Sul) — алмаз (D), исследованной ранее [12]. В физико-химическом эксперименте установлено [43], что гомогенные карбонатно-силикатные расплавы полностью несмесимы с сульфидными при *PT*-параметрах стабильности алмаза. При этом сульфидные твердые фазы не растворимы в карбонатно-силикатных расплавах, а силикатные и карбонатные фазы в сульфидных расплавах. Это позволило раздельно исследовать эклогит-карбонатитовую $Ecl_{40}Carb_{60}$ — D и сульфидную Sul — D системы (где Sul — это смесь пирротина (Po), пентландита (Pn) и халькопирита (Ccp) с представительным составом $Po_{40}Pn_{40}Ccp_{40}$, мас. %). Затем полученные фазовые диаграммы были представлены в виде общей диаграммы сингенезиса эклогит-карбонатит-сульфид-алмазной системы $(Ecl_{40}Carb_{60})_{50}Sul_{50}$ — D [12]. Подобным образом может быть получена общая диаграмма сингенезиса перидотит-карбонатит-сульфид-алмазной системы $(Per_{40}Carb_{60})_{50}$ × × Sul_{50} — D с пара- и ксеногенными фазами. Поскольку физико-химическая роль сульфидов в генезисе алмаза раскрыта ранее [11, 12], в настоящей работе этот вопрос не рассматривается.

При полном или частичном плавлении перидотит-карбонатитового граничного состава формируются полностью смесимые карбонатно-силикатные расплавы (L). Закалка превращает их в гетерогенный твердый материал с закалочнымы карбонатными и силикатными фазами (рис. 3, *а*). Ликвидусная кривая состоит из двух участков L, Ol и L, Ol, D (алмаз). Рост содержания углерода в системе и, соответственно, растворенного углерода в

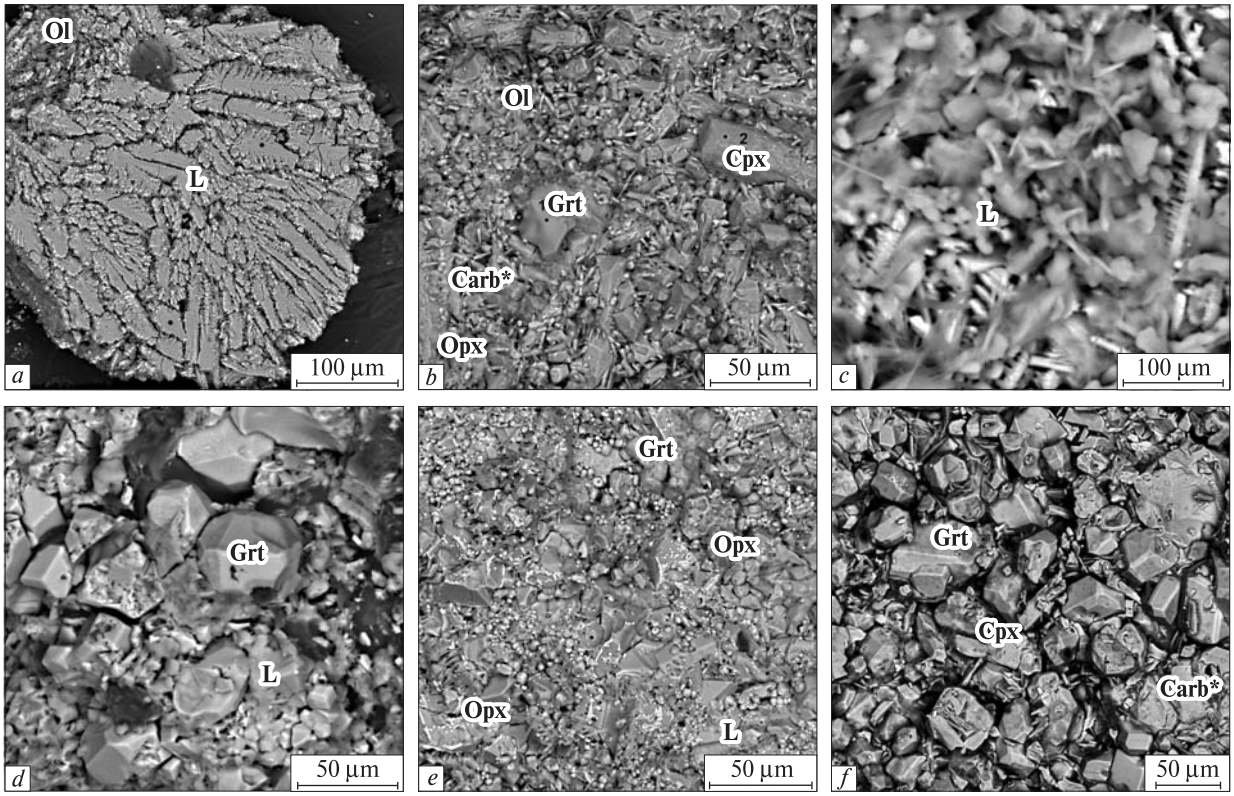

Рис. 3. СЭМ-снимки экспериментальных образцов систем $Per_{30}Carb_{70}$ — D и $Per_{30}Carb_{70}$ — $Ecl_{35}Carb_{65}$: *a* — полностью смесимый перидотит-карбонатитовый расплав после закалки превращается в тесно сросшиеся дендриты силикатных и карбонатных фаз (состав расплава определяется по микрозондовому анализу на площадке) — участок ассоциации L, Ol, обр. 2045, состав $Per_{30}Carb_{70}$, 7 ГПа, 1700 °С; *b* — субсолидусная ассоциация Ol, Opx, Grt, Cpx, Carb*, обр. 2628, состав $Per_{30}Carb_{70}$, 7 ГПа, 1300 °С; *c* — полностью смесимый эклогит-карбонатитовый расплав (поле L) после закалки — обр. 2486, состав $Ecl_{35}Carb_{65}$, 7 ГПа, 1720 °С; *d* — ликвидусный гранат в эклогит-карбонатитовом расплаве после закалки — ассоциация L, Grt, обр. 2503, состав $Ecl_{35}Carb_{65}$, 7 ГПа, 1680 °С; *e* — ассоциация L, Opx, Grt, обр. 2635, состав $Per_{16,5}Ecl_{16,5}Carb_{67}$, 7 ГПа, 1500 °С; *f* — ассоциация Grt, Cpx, Carb*, обр. 2428, состав $Per_6Ecl_{28}Carb_{66}$, 7 ГПа, 1300 °С

Fig. 3. SEM images of experimental samples for systems $Per_{30}Carb_{70}$ — D and $Per_{30}Carb_{70}$ — $Ecl_{35}Carb_{65}$: *a* — completely miscible peridotite-carbonatite melt after quenching is turned into closely intergrown dendrites of silicate and carbonate phases (the melt composition is determined by microprobe analysis over the sample area) — a section of the assemblage L, Ol, sample 2045, composition $Per_{30}Carb_{70}$, 7 GPa, 1700 °C; *b* — subsolidus assemblage Ol, Opx, Grt, Cpx, Carb*, sample 2628, composition $Per_{30}Carb_{70}$, 7 GPa, 1300 °C; *c* — completely miscible eclogite-carbonatite melt (field L) after quenching — sample 2486, composition $Ecl_{35}Carb_{65}$, 7 GPa, 1720 °C; *d* — liquidus garnet in eclogite-carbonatite melt after quenching — assemblage L, Grt, sample 2503, composition $Ecl_{35}Carb_{65}$, 7 GPa, 1680 °C; *e* — assemblage L, Opx, Grt, sample 2635, composition $Per_{16.5}Ecl_{16.5}Carb_{67}$, 7 GPa, 1500 °C; *f* — assemblage Grt, Cpx, Carb*, sample 2428, composition $Per_6Ecl_{28}Carb_{66}$, 7 GPa, 1300 °C

карбонатно-силикатном расплаве L понижает температуру ликвидусной кривой на участке L, Ol. Поскольку растворы не насыщены углеродом по отношению к алмазу, расположенные в контакте с ними монокристаллические алмазы-"индикаторы" растворяются. С другой стороны, на участке L, Ol, D на гранях алмазов-"индикаторов" появляются слои роста или приросшие монокристаллики как признак пересыщенных "алмазом" растворов [12]. Это позволяет определить положение кривой растворимости алмаза, т. е. состояние насыщения растворов углеродом в полностью смесимых карбонатно-силикатных расплавах (20—22 мас. %). В высокотемпературной области ее продолжением является участок ликвидусной кривой L, D. Таким образом, равновесной кривой растворимости алмаза создаются насыщенные углеродом карбонат-силикатные расплавы. Этим определяется сама возможность генезиса алмаза. С понижением температуры насыщенные углеродом расплавы превращаются в неравновесные лабильно пересыщенные расплавы-растворы углерода,

Таблица 3. **Условия и результаты экспериментов в системе перидотит — эклогит — карбонатит при давлении 7 ГПа (представительный состав экспериментальных фаз)**
Table 3. **Conditions and results of experiments in the system peridotite — eclogite — carbonatite at 7 GPa (representative composition of the experimental phases)**

Номер опыта	Стартовый состав	Температура, T, °C	Выдержка, τ, мин	Фаза	Состав экспериментальных фаз								Фазовая ассоциация
					SiO_2	Al_2O_3	MgO	FeO	CaO	Na_2O	K_2O	CO_2*	
2517	$Per_{19,5}Ecl_{12,25}Carb_{68,25}$	1700	10	L	18,03	3,14	9,87	13,00	13,31	2,04	9,93	30,68	L
2516	"	1650	10	L	17,90	3,37	9,11	12,35	13,28	1,70	11,03	31,26	L, Ol
				Ol	41,43	—	45,69	12,88	—	—	—	—	
2515	"	1600	15	L	17,49	3,29	9,21	12,83	13,02	1,84	10,65	31,67	L, Ol, Opx
				Ol	40,95	—	44,96	14,09	—	—	—	—	
				Opx	58,13	1,16	33,25	3,43	3,23	0,80	—	—	
2581	"	1450	20	L	17,82	3,42	9,39	12,53	13,19	1,95	—	—	L, Ol, Opx,
				Ol	39,30	0,05	44,58	15,93	0,14		—	—	Grt, Cpx
				Opx	56,42	1,14	35,82	2,14	3,86	0,62	—	—	
				Gr	42,97	22,11	21,54	3,25	9,84	0,29	—	—	
				Cpx	53,94	2,07	18,92	1,13	22,78	0,87	0,29	—	
2582	"	1400	20	Ol	41,29	—	45,28	13,43	—	—	—	—	Ol, Opx,
				Opx	58,03	1,16	34,76	3,89	1,91	0,25	—	—	Grt, Cpx,
				Grt	40,95	20,88	20,55	13,18	4,27	0,17	—	—	Carb*
				Cpx	55,73	1,19	17,94	2,05	21,62	1,09	0,34		
				Carb*	10,52	0,82	46,76	12,56	5,98	3,30	25,48	37,81	
2477	$Per_{16,5}Ecl_{16,5}Carb_{67}$	1650	30	L	17,08	3,45	8,08	10,13	15,16	1,61	7,92	36,57	L
2476	"	1600	20	L	15,87	3,19	8,25	12,23	11,67	1,88	9,31	39,20	L, Opx
				Opx	58,40	0,83	33,60	6,60	0,56	—	—	—	
2475	"	1550	30	L	13,46	3,60	10,04	8,88	13,20	1,36	11,90	37,56	L, Opx
				Opx	56,08	0,94	38,03	1,15	3,41	0,21	0,18		
2635	"	1500	15	L	5,76	0,62	20,35	14,20	20,86	0,32	4,02	43,58	L, Opx,
				Opx	57,28	1,12	29,51	9,70	1,73	0,48	0,18	—	Grt
				Grt	42,82	21,77	17,94	12,33	4,55	0,59		—	
2554	"	1450	30	L	10,52	0,82	9,82	12,56	5,98	3,30	25,48	—	L, Opx,
				Opx	57,09	1,18	34,77	3,89	2,84	0,23	—	—	Grt, Cpx
				Grt	41,22	22,27	20,01	11,17	5,14	0,14	—	—	
				Cpx	53,61	0,90	17,93	9,11	16,89	0,16	—	—	
2474	"	1400	40	L	8,18	1,51	4,29	7,98	14,97	0,35	8,68	54,04	L, Opx,
				Opx	56,18	0,85	35,64	4,26	3,07	—	—	—	Grt, Cpx,
				Grt	42,02	22,33	18,14	12,15	5,06	0,30	—	—	Carb*
				Cpx	53,61	2,44	16,33	11,85	14,93	0,84	—	—	
				Ms	7,26	—	36,38	7,37	2,31	0,31	—	53,63	
				Carb*	2,78	1,96	7,01	6,14	7,74	4,86	20,90	51,39	
2553	$Per_{16,5}Ecl_{16,5}Carb_{67}$	1350	60	Opx	56,03	1,30	34,97	4,43	3,25	—	—	—	Opx, Grt,
				Grt	41,76	21,19	17,81	14,30	4,73	0,21	—	—	Cpx,
				Cpx	52,77	1,36	14,75	12,43	17,67	0,58	—	—	Carb*
				Ms	—	—	36,14	8,17	2,14	—	—	53,55	
				Carb*	12,44	2,04	7,25	6,17	8,07	5,12	26,01	36,80	
2634	"	1300	30	Opx	57,24	1,51	33,37	4,23	3,44	0,21	—	—	Opx, Grt,
				Grt	42,48	20,25	16,23	15,60	5,00	0,42	—	—	Cpx, Carb*
				Cpx	54,30	1,70	16,88	7,43	17,76	1,30	0,64	—	
				Ms	—	—	36,50	7,26	3,49	—	—	52,75	
				Carb*	12,28	2,07	6,14	7,32	10,47	5,32	23,59	37,63	
2623	$Per_{10,5}Ecl_{22,75}Carb_{66,75}$	1450	30	L	11,38	1,16	4,15	15,15	9,66	1,40	25,07	33,19	L, Grt,
				Grt	42,01	17,71	10,40	21,18	8,37	0,33	—	—	Cpx
				Cpx	51,96	4,72	14,19	5,22	20,88	2,03	—	—	

Окончание табл. 3
End of Table 3

Номер опыта	Стартовый состав	Температура, T, °C	Выдержка, τ, мин	Фаза	Состав экспериментальных фаз								Фазовая ассоциация
					SiO_2	Al_2O_3	MgO	FeO	CaO	Na_2O	K_2O	CO_2*	
2552	"	1400	40	L	10,87	1,67	3,83	14,69	9,19	2,16	24,88	32,71	L, Grt, Cpx
				Grt	41,90	18,11	11,03	20,99	7,60	0,37	—	—	
				Cpx	52,13	5,16	15,04	5,05	21,07	2,21	—	—	
2622	"	1300	20	Grt	41,94	18,75	9,96	21,15	7,86	0,34	—	—	Grt, Cpx, Carb*
				Cpx	52,93	5,68	14,37	4,64	20,24	2,14	—	—	
				Ms	—	—	38,01	9,16	2,27	—	—	49,86	
				Carb*	3,21	0,60	4,56	8,11	9,76	3,08	15,04	55,64	
2485	$Per_6Ecl_{28}Carb_{66}$	1600	20	L	10,87	0,99	3,48	14,80	10,75	0,33	27,81	30,88	L, Grt
				Grt	41,58	16,55	9,32	24,78	8,40	0,31	—	—	
2431	"	1500	30	L	13,37	1,51	5,26	13,94	9,16	0,42	22,70	33,66	L, Grt, Cpx
				Grt	41,06	17,13	9,08	24,02	8,33	0,38	—	—	
				Cpx	54,51	21,97	7,31	10,60	4,59	1,02	—	—	
2432	"	1400	20	L	—	—	4,00	7,32	0,33	6,77	39,08	42,50	L, Grt, Cpx
				Grt	40,82	16,97	9,05	24,41	8,38	0,37	—	—	
				Cpx	53,73	5,91	14,62	3,57	19,62	2,07	—	—	
2533	"	1350	30	L	14,52	1,14	8,06	12,54	12,66	4,21	16,43	30,44	L, Grt, Cpx, Carb*
				Grt	41,31	18,18	9,55	23,12	7,44	0,40	—	—	
				Cpx	51,45	5,60	14,53	5,18	21,70	1,54	—	—	
				Ms	—	—	39,10	7,61	2,81	—	—	50,48	
				Carb*	3,89	0,66	3,66	7,81	8,97	2,61	15,55	56,85	
2428	"	1300	15	Grt	41,32	17,87	8,99	24,47	7,98	0,38	—	—	Grt, Cpx, Carb*
				Cpx	51,34	5,81	14,43	5,38	21,40	1,64	—	—	
				Ms	—	—	38,40	8,71	2,56	—	—	50,23	
				Carb*	4,24	0,58	4,05	7,52	9,36	2,35	14,71	57,19	
2486	$Ecl_{35}Carb_{65}$	1720	30	L	6,91	2,37	14,22	18,65	28,13	0,40	6,04	30,19	L
2503	"	1680	20	L	0,57	0,37	12,76	24,33	27,20	0,97	5,20	29,80	L, Grt
				Grt	43,45	18,53	9,33	22,17	6,07	0,45	—	—	
2556	"	1650		L	1,78	1,04	11,64	21,87	26,00	0,54	7,39	29,74	L, Grt
				Grt	42,43	19,55	9,87	21,13	6,54	0,48	—	—	
2493	"	1600	30	L	12,52	0,43	8,85	11,24	15,82	1,98	18,03	30,93	L, Grt, Cpx
				Grt	40,82	16,47	9,05	24,41	8,38	0,37	—	—	
				Cpx	56,33	2,74	18,53	3,63	16,83	1,88	—	—	
2501	"	1500	30	L	15,01	3,08	5,16	13,61	10,44	—	18,06	34,64	L, Grt, Cpx
				Grt	42,55	18,60	8,79	22,83	6,85	0,38	—	—	
				Cpx	55,86	7,26	10,67	5,71	15,44	4,96	—	—	
2518	"	1400	20	L	13,48	1,20	7,83	12,76	13,05	2,58	17,53	31,57	L, Grt, Cpx
				Grt	35,49	13,45	8,15	28,94	13,59	0,38	—	—	
				Cpx	47,34	1,76	11,14	21,29	16,83	1,64	—	—	
2502	"	1350	50	L	12,42	0,90	8,93	11,26	14,35	2,28	19,03	30,93	L, Grt, Cpx, Carb*
				Grt	42,76	19,08	10,02	21,02	6,81	0,31	—	—	
				Cpx	55,23	8,20	9,31	6,12	15,79	4,73	0,62	—	
				Ms	1,02	0,30	37,03	12,50	3,59	0,14	—	45,42	
				Carb*	14,51	3,58	6,16	12,11	11,44	1,50	20,56	34,64	
2484	"	1300	25	Grt	39,85	20,16	5,41	22,08	12,09	0,41	—	34,64	Grt, Cpx, Carb*
				Cpx	55,29	8,17	9,81	9,81	15,76	4,83	0,52	—	
				Ms	0,49	0,09	17,89	17,89	7,01	0,18	0,65	49,83	
				Carb*	9,33	0,72	7,35	7,35	14,11	1,12	18,15	37,14	

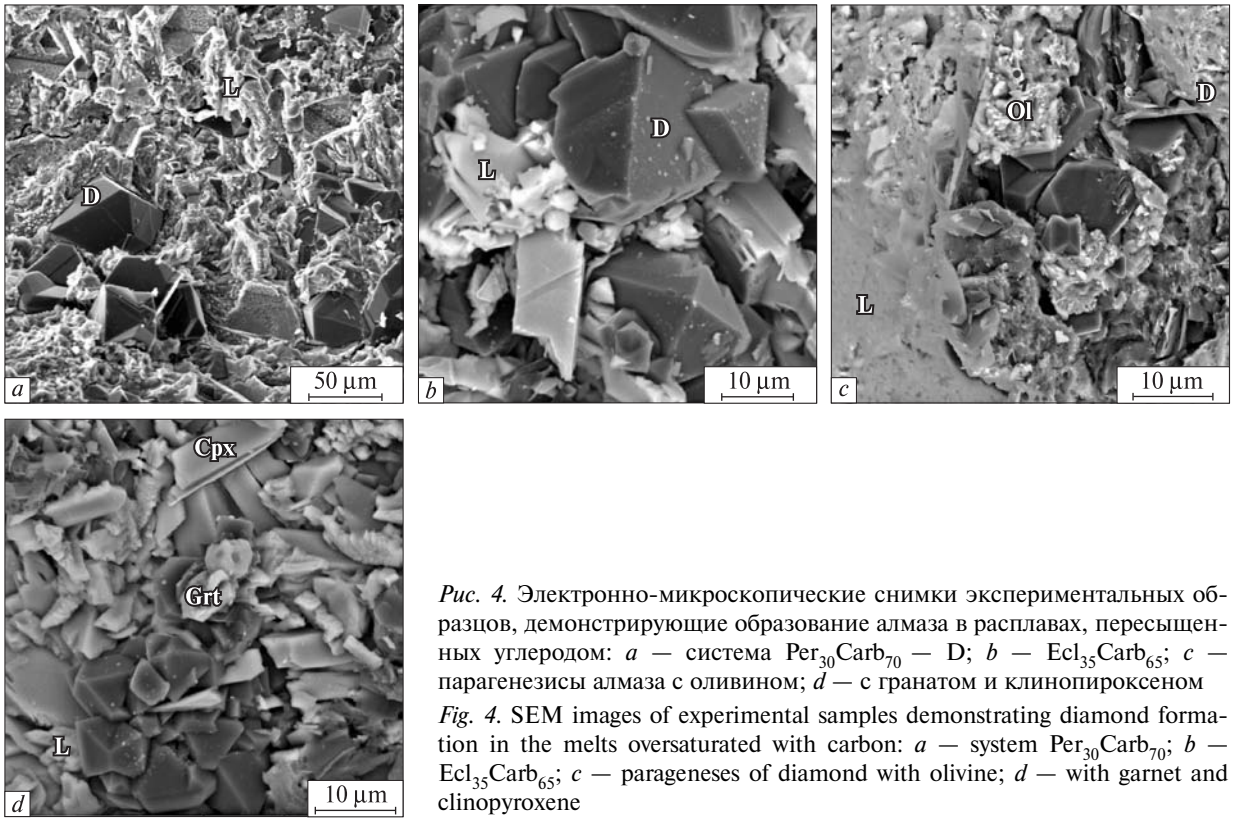

Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки экспериментальных образцов, демонстрирующие образование алмаза в расплавах, пересыщенных углеродом: *a* — система $Per_{30}Carb_{70}$ — D; *b* — $Ecl_{35}Carb_{65}$; *c* — парагенезисы алмаза с оливином; *d* — с гранатом и клинопироксеном

Fig. 4. SEM images of experimental samples demonstrating diamond formation in the melts oversaturated with carbon: *a* — system $Per_{30}Carb_{70}$; *b* — $Ecl_{35}Carb_{65}$; *c* — parageneses of diamond with olivine; *d* — with garnet and clinopyroxene

что обеспечивает его нуклеацию и массовую кристаллизацию алмазной фазы. Кривая растворимости алмаза пересекает все фазовые поля системы перидотит — карбонатит — алмаз. Она служит естественной границей между областями ненасыщенных "алмазом" карбонатно-силикатных расплавов (образование алмаза невозможно) и насыщенных, создающих пересыщение при понижении температуры (результат которого — кристаллизация алмазной фазы).

Диаграмма сингенезиса перидотит-карбонатит-алмазной системы (рис. 2) дает представление о последовательности формирования парагенных силикатных и карбонатных фаз с понижением температуры в областях ненасыщенных и пересыщенных углеродом карбонатно-силикатных расплавов, начиная от ликвидусных оливина и алмаза. Последовательно в фазовых ассоциациях появляются Opx, Grt, Cpx и Carb*, совместно с оливином создающие субсолидусную ассоциацию (на рис. 3, *b* дан пример для граничного состава $Per_{30}Carb_{70}$). Carb* — это объединяющий символ для всех твердых карбонатных фаз, который использован также в [12]. Так, карбонатный минерал магнезит (Ms) достаточно просто идентифицируется и представлен в табл. 2 и 3. Вместе с тем, на фазовой диаграмме он "поглощен" символом Carb*, что упрощает геометрию диаграммы, поскольку уменьшает число фазовых полей с карбонатами при постоянстве силикатной ассоциации. При этом не искажаются главные особенности фазовых отношений применительно к рассматриваемой проблеме генезиса алмаза. Солидусная ассоциация L, Ol, Opx, Grt, Cpx, Carb*, D в данном случае представлена узким фазовым полем. Оно создается "дивариантной точкой" (иногда употребляемый термин), т. е. коротким отрезком дивариантной кривой, что согласуется с правилом фаз Райнза—Палатника для многокомпонентных систем [19, 21]. Удобно мысленно сжать это поле в псевдолинию с "псевдононвариантной точкой". Это облегчает восприятие, поскольку создает аналогию с нонвариантными точками, которые соответствуют правилу фаз Гиббса в диаграммах бинарных систем. В поле L, Ol, Opx, Grt, Cpx, Carb* (с ненасыщенными углеродом карбонатно-силикатными расплавами) фигуративная точка состава расплава при понижении температуры перемещается вдоль верхней фазовой границы и выходит к псевдононва-

риантной точке L, Ol, Opx, Grt, Cpx, Carb*, D. В результате ассоциации солидуса (L, Ol, Opx, Grt, Cpx, Carb*, D) и субсолидуса (Ol, Opx, Grt, Cpx, Carb*, D) становятся одинаковыми для полей с ненасыщенными и насыщенными углеродом расплавами. Необходимо отметить, что положение кривой растворимости определено по эффектам растворения и роста монокристаллов алмаза в полностью смесимых перидотит-карбонатитовых расплавах. "Диаграмма сингенезиса" эклогит-карбонатит-алмазной системы исследована ранее [12] и воспроизводится на рис. 4. В ней работают те же физико-химические факторы, что и в перидотит-карбонатит-алмазной системе. На рис. 5, *a*, *b* приведены примеры кристаллизации алмаза в расплавах перидотит-карбонатит-углеродной системы, в том числе в парагенезисе с оливином (рис. 5, *b*). На рис. 5, *c*, *d* — примеры для расплавов эклогит-карбонатит-углеродной системы, включая парагенезис с гранатом и клинопироксеном (рис. 5, *d*).

На диаграммах сингенезиса перидотит — карбонатит — алмаз и эклогит — карбонатит — алмаз раскрываются физико-химические механизмы и *PT*-условия образования природного алмаза, формирования парагенных силикатных и карбонатных минералов. В этих же условиях происходит захват растущими алмазами парагенных фаз. В отношении ксеногенных фаз обе системы ведут себя физико-химически инертно, как это раскрыто на "диаграмме сингенезиса" системы $(Ecl_{40} \times \times Carb_{60})_{50}Sul_{50}$ — D с пара- и ксеногенными фазами [12].

Проблема перидотит-эклогитового парагенетического перехода. Обобщенная диаграмма материнской среды (рис. 1) характеризует источники ее компонентов и пределы изменчивого состава, обеспечивающих нуклеацию алмазной фазы. Диаграммы сингенезиса перидотит-карбонатит-алмазной (рис. 2) и эклогит-карбонатит-алмазной (рис. 4) систем раскрывают физико-химические условия формирования алмазов, а также образования и захвата алмазами первичных включений соответствующих парагенезисов. Дальнейшие задачи физико-химического эксперимента направлены на исследование состава материнских сред, переходных между граничными системами с перидотитовой и эклогитовой специализацией. Существенное значение приобретает изучение фазовых отношений при плавлении системы $перидотит_{30}карбонатит_{70}$ — $эклогит_{35}карбонатит_{65}$. Она разграничивает материнские среды с максимальным содержанием силикатных составляющих по линии КБНА. О возможности перидотит-эклогитового парагенетического перехода в генезисе алмаза и фаз-включений косвенно свидетельствуют некоторые минералогические данные. Так, характер распределения Mg и Fe между гранатами и клинопироксенами минералов мантийных перидотитов и эклогитов, а также включений в алмазах [22] может быть результатом непрерывной ультрабазит-базитовой эволюции материнских сред. В кимберлитах перидотитовые ксенолиты сосуществуют с эклогитовыми, причем состав гранатов и клинопироксенов свидетельствует о непрерывных переходах между ними [18]. Однако физико-химически это не очевидно. Известно [4, 34], что прямая связь нонвариантных пятифазовых перитектик мантийных перидотитов (Ol + + Opx + Cpx + Grt + L) и коэсит-энстатитовых эклогитов (Cs + Opx + Cpx + Grt + L) осу-

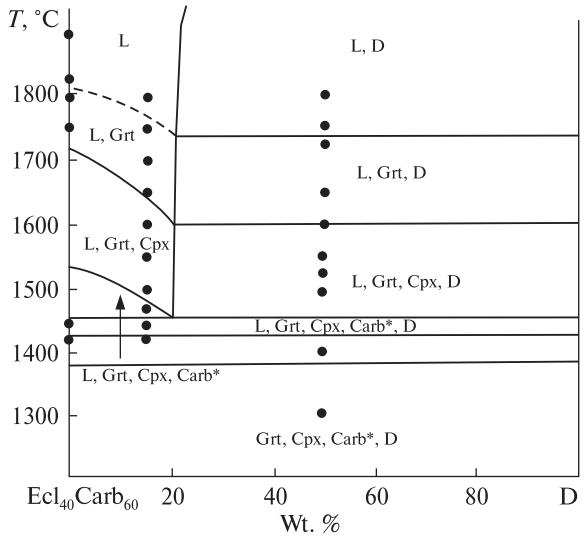

Рис. 5. Фазовая диаграмма сингенезиса алмаза и минеральных фаз эклогитового парагенезиса в гетерогенном политермическом сечении $эклогит_{40}карбонатит_{60}$ ($Ecl_{40}Carb_{60}$) — алмаз (D) при давлении 7,0 ГПа, по данным [3]. Условия опытов обозначены экспериментальными точками, стартовый состав — в табл. 1, состав фаз дан в [3]

Fig. 5. Phase diagram for syngenesis of diamond with mineral phases of eclogite paragenesis over heterogeneous polythermal section $eclogite_{40}carbonatite_{60}$ ($Ecl_{40}Carb_{60}$) — diamond (D) at 7.0 GPa by data of [3]. The terms of experiments are marked by experimental points, starting composition — in Table 1, composition of phases is given in [3]

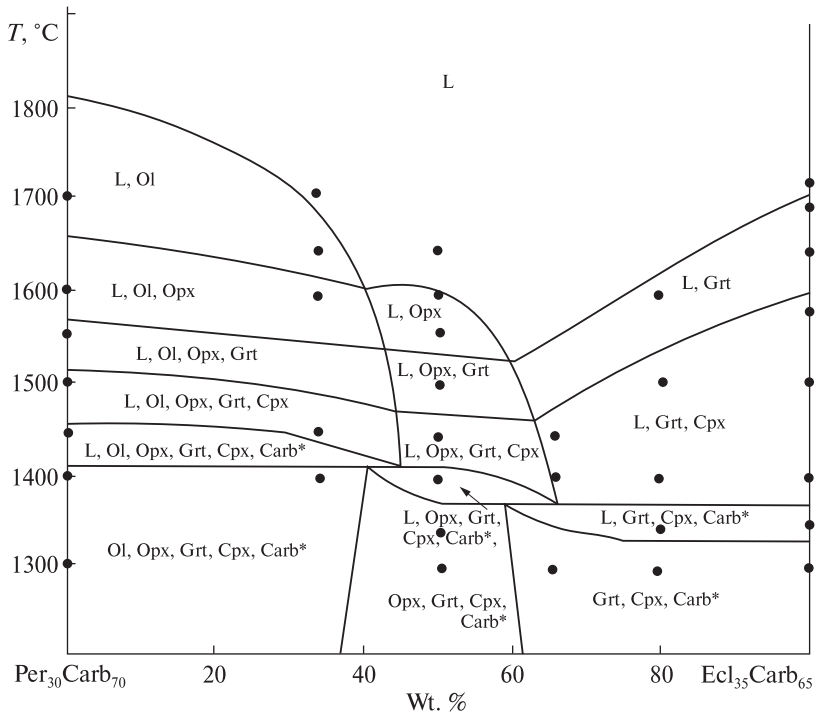

Рис. 6. Фазовые отношения при плавлении системы перидотит$_{30}$-карбонатит$_{70}$ — эклогит$_{35}$карбонатит$_{65}$ при давлении 7 ГПа (усл. обозначения см. в табл. 3)

Fig. 6. Melting phase relations for the system peridotite$_{30}$carbonatite$_{70}$ — eclogite$_{35}$carbonatite$_{65}$ at 7 GPa (legend see in Table 3)

ществляется моновариантной котектикой Opx + + Cpx + Grt + L. Но в точке прохождения (*piercing point*) сквозь плоскость системы Opx — Cpx — Grt, пограничной между перидотитовым (оливиннасыщенным) и эклогитовым (кремнеземнасыщенным) тетраэдрами-симплексами состава, котектическая кривая имеет температурный максимум. Этот максимум соответствует "эклогитовому термальному барьеру", установленному при исследовании базальтового магматизма [38]. Барьер — непреодолимое препятствие для непрерывной дифференциации ультрабазит-базитовых расплавов в условиях не только равновесной, но и фракционной кристаллизации. Реальность такого барьера повлияла на объяснение сосуществования перидотитов с эклогитами в кимберлитах, когда была предложена версия, что мантийные эклогиты — это продукты превращения океанической коры в зонах субдукции [41]. Вместе с тем, сомнения в справедливости такого объяснения оставались, поэтому не исключалось и множественное происхождение эклогитов, в том числе в процессах фракционирования мантийного вещества [40]. В физико-химическом эксперименте раскрыт механизм "перидотит-эклогитового тоннеля" [8, 34], которым в условиях фракционной кристаллизации (с возрастанием концентрации жадеитового компонента в остаточных расплавах) обеспечивается дифференциация ультрабазит-базитовых расплавов с формированием непрерывных серий мантийных перидотит-эклогитовых пород. Основу этого механизма образует эффект гранатизации оливина в реакции с жадеитовым компонентом, установленный экспериментально при давлении более 4,5 ГПа [25].

Система перидотит$_{30}$карбонатит$_{70}$ — эклогит$_{35}$карбонатит$_{65}$ при давлении 7,0 ГПа: реакции карбонатизации. Система $Per_{30}Carb_{70}$ — $Ecl_{35}Carb_{65}$ совпадает с линией КБНА (рис. 1), которая служит границей материнских сред с максимальным содержанием силикатных составляющих. Результаты ее исследования при давлении 7 ГПа в условиях равновесной кристаллизации приведены в табл. 3, по результатам которых построена фазовая диаграмма (рис. 6). Ликвидусные минералы — оливин, ортопироксен и гранат. Солидусные отношения исследуемой системы характеризуются перитектическими реакциями карбонатизации магнезиальных минералов перидотита. Эти реакции обеспечивают последовательно переход оливинсодержащих ассоциаций к ортопироксенсодержащим, а затем и к гранат-клинопироксеновым. Согласно предварительным данным, на дифференциацию материнских расплавов определенное влияние оказывает механизм "перидотит-эклогитового тоннеля". Однако возникает дополнительный фактор, связанный с эффектами карбонатизации Mg-

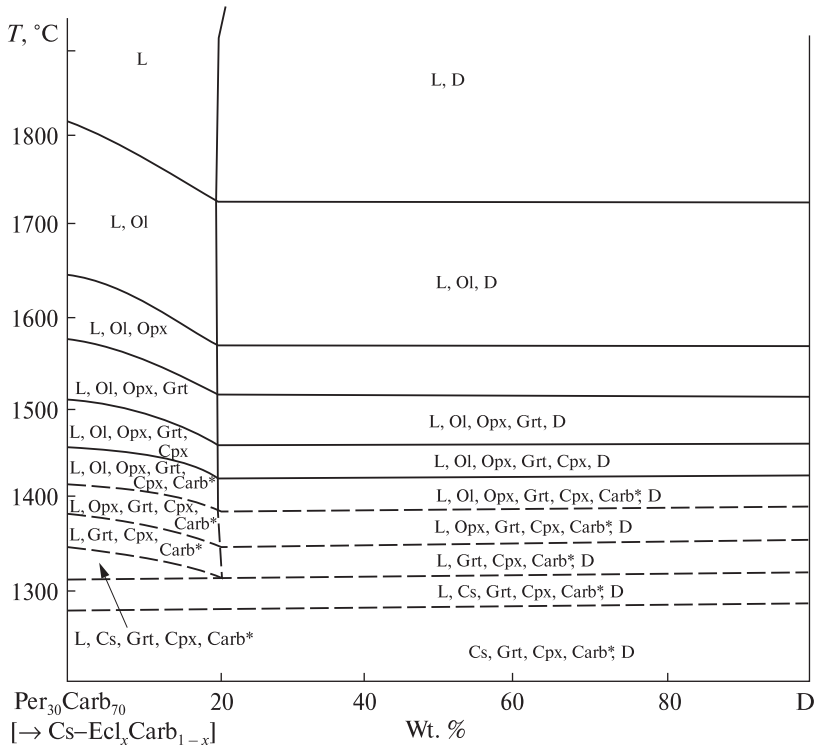

Рис. 7. Схематическая фазовая диаграмма сингенезиса алмаза и минеральных фаз перидотитового и эклогитового парагенезиса в условиях фракционной кристаллизации для гетерогенного политермического сечения перидотит$_{30}$карбонатит$_{70}$ ($Per_{30}Carb_{70}$)(→ Cs-Ecl_x × × $Carb_{1-x}$) — алмаз (D) при давлении 7,0 ГПа (условные обозначения: см. в табл. 3, а также: Cs — коэсит). Граничные условия в форме ($Per_{30}Carb_{70}$)(→ Cs-Ecl_xCarb_{1-x}) определяют стартовый состав (Per_{30} × × $Carb_{70}$) системы, испытывающей фракционную кристаллизацию (символизируется стрелкой); также представлен прогнозируемый итог — субсолидусная ассоциация коэситового эклогита (индекс x может быть определен только в эксперименте)

Fig. 7. Schematic phase diagram for syngenesis of diamond with mineral phases of peridotite and eclogite paragenesis in conditions of fractional crystallization over heterogeneous polythermal section peridotite$_{30}$carbonatite$_{70}$ ($Per_{30}Carb_{70}$)(→ Cs-Ecl_xCarb_{1-x}) — diamond (D) at 7.0 GPa (legend see in Table 3 and also: Cs — coesite). Boundary conditions in the form ($Per_{30}Carb_{70}$) (→ Cs-Ecl_xCarb_{1-x}) determine a starting composition $Per_{30}Carb_{70}$ for the system under fractional crystallization (that is symbolized by an arrow); a forecasted result — the subsolidus assemblage of coesite eclogite (index x may be only determined in the experiments)

компонентов перидотита. Действие процессов карбонатизации и гранатизации оливина и ортопироксена проявляется также в том, что ликвидусными фазами становятся оливин, ортопироксен и гранат. Для равновесного случая в первой солидусной перитектической точке теряется оливин, во второй — ортопироксен, в результате субсолидус представлен одной ассоциацией с оливином Ol + Opx + Cpx + + Grt + Carb* (рис. 3, *b*) и двумя ассоциациями без оливина — Opx + Cpx + Grt + Ms + + Carb* и Cpx + Grt + Carb* (рис. 3, *f*). Тем не менее, в случае равновесной кристаллизации клинопироксены и гранаты практически сохраняют перидотитовую специализацию (табл. 3) и, вероятно, приобретают выраженный эклогитовый состав только в условиях фракционной кристаллизации.

Диаграмма сингенезиса в режиме фракционной кристаллизации: система перидотит (→ Cs-эклогит) — карбонатит — алмаз. По результатам физико-химических экспериментов построена диаграмма сингенезиса алмаза и парагенных включений перидотит-карбонатитовой системы в условиях фракционной кристаллизации (рис. 7). При этом задан только исходный состав системы, который непрерывно изменяется в результате фракционной кристаллизации с удалением образующихся твердых фаз. Диаграммы фракционной кристаллизации становятся информативнее, если в них обозначены как начальный, так и конечный состав. Поэтому целесообразно использовать следующие обозначения как для самой системы, так и ее диаграммы (рис. 7): система перидотит$_{30}$карбонатит$_{70}$ (→ Cs-эклогит$_x$карбонатит$_{1-x}$) — алмаз, соответственно, $Per_{30}Carb_{70}$ (→ Cs-Ecl_xCarb_{1-x}]) — D. Экспериментально обоснованная информация, заложенная в диаграмме сингенезиса алмаза и фаз обоих парагенезисов при фракционной кристаллизации, непосредственно приложима к анализу процессов образования алмазов и включений в мантийных очагах материнских карбонатно-силикатных (карбонатитовых) магм в режиме постепенного охлаждения. Раскрывается непрерывный ультрабазит-базитовый переход ростовых карбонатитовых расплавов с последовательной заменой кристаллизации перидотитовых минералов эклогитовыми вплоть

до коэситсодержащих. В результате становится понятно, почему первичные включения минералов перидотитового и эклогитового парагенезисов в природных алмазах представлены контрастно, отдельно, не смешиваясь. Это обусловлено тем, что за формирование в алмазах минеральных включений как перидотитового, так и эклогитового парагенезисов ответственна фракционная кристаллизация. Закономерный переход сингенетических минералов от перидотитового парагенезиса к эклогитовому свидетельствует о последовательной смене соответствующих физико-химических условий. Это исключает суперпозицию различных условий и, как следствие, одновременный захват растущими алмазами фаз, принадлежащих к разным парагенезисам. Имеющиеся в литературе сообщения о включениях в одном и том же кристалле алмаза минералов разной парагенетической [39, 44] принадлежности следует относить к категории случайных явлений, не имеющих физико-химической основы. Вероятно, совмещенные включения разных парагенезисов возникают в условиях изменчивой материнской среды из-за локальных и случайных событий второстепенного значения.

Заключение. Гетерогенные карбонатно-силикатные материнские среды алмазов и включений представляют собой самостоятельные стационарные магматические тела, образовавшиеся во вмещающей перидотитовой верхней мантии [32, 33]. Вероятно, K-Na-Mg-Ca-Fe-карбонатитовые расплавы (основа материнских сред) возникли при воздействии на мантийный гранатовый лерцолит мобильного высокотемпературного "метасоматического агента", богатого CO_2, K-Na-щелочными карбонатами и силикатами, несовместимыми и редкими элементами [5, 26, 45]. В таких карбонатитовых расплавах растворялись минералы мантийного перидотита, рассеянный углерод и его твердые фазы, второстепенные растворимые минералы, а также в них проникали нерастворимые ксеногенные фазы. Продуктивностью мантийного резервуара метасоматических агентов контролировалось количество карбонатитовых расплавов и, соответственно, размеры очагов материнских магм алмазов и включений. Невысокая вязкость карбонатитовых магм — важный фактор их фракционной кристаллизации. Алмазообразующая способность очагов материнских магм приобретается при их охлаждении, когда достигается насыщение и затем пересыщение растворенным углеродом с нуклеацией алмазной фазы. Эти процессы в карбонат-силикат-углеродных расплавах контролируются кривой растворимости алмаза, которая имеет положительный наклон, во всем температурном интервале функционирования очага. Процесс кристаллизации алмаза в режиме фракционной кристаллизации материнских расплавов может начинаться при любой температуре (рис. 7) и сопровождать сопряженную эволюцию их фазового состояния. С охлаждением очага реализуется перидотит-эклогитовый парагенетический переход: сначала формируются минеральные ассоциации перидотитового парагенезиса, а затем — эклогитового. Сингенезис алмаза и фаз-включений — это результат процессов кристаллизации алмаза, совмещенных с образованием силикатных и карбонатных минералов в той же карбонат-силикат-углеродной материнской среде. При этом неизбежен захват растущими алмазами ксеногенных фаз, проникших в материнские среды извне. Время роста кристаллов алмаза не может превышать время функционирования магматического очага алмазообразующих расплавов.

Кристаллизующиеся из материнских сред минералы, естественно, подобны минералам вмещающих пород, растворенных в них на стадии формирования. Следует подчеркнуть, что алмазы захватывают в виде включений не минералы вмещающей мантии, а их аналоги, в которые они перекристаллизовались в карбонатитовых материнских расплавах. Таким образом, отождествлять минералы из включений в алмазах с минералами вмещающих пород верхней мантии нет оснований. Химическая и парагенетическая изменчивость материнских расплавов отражается в перидотит-пироксенитовых и эклогит-гроспидитовых парагенезисах включенных в них минеральных фаз. Два физико-химических механизма могут совместно контролировать перидотит-эклогитовый парагенетический переход в режиме фракционной эволюции материнских магм — карбонатизация магнезиальных минералов перидотита и гранатизация оливина в реакции с жадеитовым компонентом [8].

Автор благодарен Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку выполненных работ (грант № 11-05-00401).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бобров А.В., Литвин Ю.А.* Перидотит-эклогит-карбонатитовые системы при 7,0—8,5 ГПа : концентрационный барьер нуклеации алмаза и сингенезис его силикатных и карбонатных включений // Геология и геофизика. — 2009. — **50**, № 12. — С. 1571—1587.
2. *Ефимова Э.С., Соболев Н.В., Поспелова Л.Н.* Включения сульфидов в алмазах и особенности их парагенезиса // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. — 1983. — **92**, № 3. — С. 300—310.
3. *Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Шацкий В.С. и др.* Карбонатные и силикатные среды кристаллизации волокнистых алмазов из россыпей северо-востока Сибирской платформы // Геология и геофизика. — 2011. — **52**, № 11. — С. 1665—1666.
4. *Литвин Ю.А.* Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. — М. : Наука, 1991. — 312 с.
5. *Литвин Ю.А.* Горячие точки мантии и эксперимент до 10 ГПа : щелочные реакции, карбонатизация литосферы, новые алмазообразующие системы // Геология и геофизика. — 1998. — **39**, № 12. — С. 1772—1779.
6. *Литвин Ю.А.* Эксперимент в решении проблемы генезиса алмаза // Зап. Рос. минерал. об-ва. — 2007. — **136**, № 7. — С. 138—158.
7. *Литвин Ю.А.* Экспериментальные исследования физико-химических условий образования алмаза в мантийном веществе // Геология и геофизика. — 2009. — **50**, № 12. — С. 1530—1546.
8. *Литвин Ю.А.* Перидотит-эклогитовый парагенетический переход в материнских для алмаза и включений карбонат-силикатных расплавах // Годичное собрание РМО и Федоровская сессия 2012 "Минералогия во всем пространстве сего слова" : Материалы конф. — СПб., 2012. — С. 175—178. http : //www.minsoc.ru/2012-1-63-0.
9. *Литвин Ю.А.* Экспериментальные исследования физико-химических условий образования природного алмаза // Геология руд. месторождений. — 2012. — **54**, № 6. — С. 523—539.
10. *Литвин Ю.А., Бобров А.В.* Экспериментальные исследования кристаллизации алмаза в карбонатно-перидотитовых расплавах при 8,5 ГПа // Докл. Акад. наук. — 2008. — № 4. — С. 528—532.
11. *Литвин Ю.А., Бутвина В.Г., Бобров А.В., Жариков В.А.* Первые синтезы алмаза в сульфид-углеродных системах : роль сульфидов в генезисе алмаза // Там же. — 2002. — **382**, № 1. — С. 106—109.
12. *Литвин Ю.А., Васильев П.Г., Бобров А.В. и др.* Материнские среды природных алмазов и первичных минеральных включений в них по данным физико-химического эксперимента // Геохимия. — 2012. — **50**, № 9. — С. 811—847.
13. *Литвин Ю.А., Жариков В.А.* Первичные флюид-карбонатитовые включения в алмазе, моделируемые системой K_2O — Na_2O — CaO — MgO — FeO — CO_2, как среда алмазообразования в эксперименте при 7—9 ГПа // Докл. Акад. наук. — 1999. — **367**, № 3. — С. 397—401.
14. *Литвин Ю.А., Жариков В.А.* Экспериментальное моделирование генезиса алмаза : кристаллизация алмаза в многокомпонентных карбонат-силикатных расплавах при 5—7 ГПа и 1200—1570 °С // Там же. — 2000. — **372**, № 6. — С. 808—811.
15. *Литвин Ю.А., Литвин В.Ю., Кадик А.А.* Особенности кристаллизации алмаза в расплавах мантийных силикат-карбонат-углеродных систем по данным экспериментов при 7,0—8.5 ГПа // Геохимия. — 2008. — № 6. — С. 579—602.
16. *Литвин Ю.А., Спивак А.В.* Алмазиты : быстрый рост в контакте графита и карбонатных расплавов (опыты при 7,5—8,5 ГПа) // Докл. Акад. наук. — 2003. — **391**, № 5. — С. 673—677.
17. *Литвин Ю.А., Чудиновских Л.Т., Жариков В.А.* Кристаллизация алмаза и графита в мантийных щелочно-карбонатных расплавах в эксперименте при 7—11 ГПа // Там же. — 1997. — **335**, № 5. — С. 669—672.
18. *Маракушев А.А.* Нодули перидотитов в кимберлитах как показатели глубинного строения литосферы // Докл. сов. геологов на XXVII сес. Междунар. геол. конгресса. Петрология. — М. : Наука, 1985. — Вып. 13. — С. 5—13.
19. *Палатник Л.С., Ландау А.И.* Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. — Харьков : Изд-во Харьков. гос. ун-та, 1961. — 405 с.
20. *Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Соболев Н.В.* Экспериментальное моделирование мантийных алмазообразующих процессов // Геология и геофизика. — 2005. — **46**, № 12. — С. 1290—1303.
21. *Райнз Ф.* Диаграммы фазового равновесия в металлургии. — М. : Металлургиздат, 1960. — 376 с.
22. *Соболев Н.В.* Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. — Новосибирск : Наука, 1974. — 264 с.
23. *Фурсенко Б.А., Горяйнов С.Б., Соболев Н.В.* Высокие давления во включениях коэсита в алмазе : спектроскопия комбинационного рассеяния // Докл. Акад. наук. — 2001. — **379**, № 6. — С. 812—815.
24. *Футергендлер С.И., Франк-Каменецкий В.А.* Ориентированные вростки оливина, граната и хромдиопсида в алмазах // Зап. Всес. минерал. об-ва. — 1961. — **90**, № 2. — С. 230—236.
25. *Gasparik T., Litvin Yu.A.* Stability of $Na_2Mg_2Si_2O_7$ and melting relations on the forsterite-jadeite join at pressures up to 22 GPa // Eur. J. Miner. — 1997. — **9**, No 2. — P. 311—326.
26. *Gasparik T., Litvin Yu.A.* Experimental investigation of the effect of metasomatism by carbonatic melt on the composition and structure of the deep mantle // Lithos. — 2002. — **60**. — P. 129—143.
27. *Hall H.T.* Fixed points near room temperature // National Bureau of Standard US Special Publication No 326 "Accurate Characterization of the High Pressure Environment". — Washington, DC, 1971. — 313 p.

28. *Harris J.W.* The recognition of diamond inclusions // Industrial Diamond Review (Pt. 1 and 2). — 1968. — **28**, No 334—335.
29. *Klein-BenDavid O., Israeli E.S., Hauru E., Navon O.* Fluid inclusions in diamonds from the Diavik mine, Canada and the evolution of diamond-forming fuids // Geochim. et cosmochim. acta. — 2007. — **71**. — P. 723—724.
30. *Kvasnytsya V.M., Wirth R.* Nanoinclusions in microdiamonds from neogenic sands of the Ukraine (Samotkan' placer : a TEM study) // Lithos. — 2009. — **113**. — P. 454—464.
31. *Litvin Yu.A.* High-pressure mineralogy of diamond genesis // Advances in High-pressure Mineralogy / Ed. E. Ohtani. — 2007. — P. 83—1033. — (Geol. Soc. of America. Spec. Pap. ; No 421).
32. *Litvin Yu.A.* Mantle origin of diamond-parent carbonatite magma : experimental approaches. Geophysical Research Abstracts. — Vol. 13. — EGU2011-3627. — 2011. — EGU General Assembly 2011. European Geosciences Union General Assembly, Vienna, Austria, 2—7 April 2011.
33. *Litvin Yu.A.* Origin and evolution of carbonatite magma parental for diamond and syngenetic inclusions. Goldschmidt Conference Abstracts // Miner. Mag. — 2011. — **75**, No 3. — P. 1336.
34. *Litvin Yu.A., Anashkina N.E.* Ultrabasic-basic differentiation of mantle magmas and natural diamond-parental melts by evidence of physico-chemical experiments // Vestnik Otdelenia nauk o Zemle RAN. — 2012. — **4**. — NZ9001, doi : 10.2205/2012NZ_ASEMPG.
35. *Logvinova A.M., Wirth R., Fedorova E.N., Sobolev N.V.* Nanometre-sized mineral and fluid inclusions in cloudy Siberian diamonds : new insights on diamond formation // Eur. J. Miner. — 2008. — **20**. — P. 317—331.
36. *Maaløe S.* Principles of Igneous Petrology. — Berlin : Springer, 1985. — 374 p.
37. *Navon O.* Infrared determination of high internal pressures in diamond fluid inclusions // Nature. — 1991. — **353**. — P. 746—748.
38. *O'Hara M.* The bearing of phase equilibria in synthetic and natural systems on the origin and evolution of basic and ultrabasic rocks // Earth-Sci. Rev. — 1968. — **4**. — P. 69—133.
39. *Prinz M., Manson D.V., Hlava P.F., Kiel K.* Inclusions in diamonds : garnet lherzolite and eclogite assemblages // Phys. and Chem. Earth. — 1975. — **9**. — P. 797—815.
40. *Ringwood A.E.* Composition and Petrology of the Earth's Mantle. — New York : McGraw-Hill, 1975.
41. *Ringwood A.E., Green D.H.* An experimental investigation of the gabbro-eclogite transformation and some geophysical consequences // Tectonophysics. — 1966. — **3**. — P. 383—427.
42. *Schrauder M., Navon O.* Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana // Geochim. et cosmochim. acta. — 1994. — **58**, No 2. — P. 761—771.
43. *Shushkanova A.V., Litvin Yu.A.* Experimental evidence for liquid immiscibility in the model system $CaCO_3$-pyrope-pyrrhotite at 7.0 GPa : the role of carbonatite and sulfide melts in diamond genesis // Can. Miner. — 2008. — **46**. — P. 991—1005.
45. *Wang W.* Formation of diamond with mineral inclusions of "mixed" eclogite and peridotite paragenesis // Earth and Planet. Sci. Let. — 1998. — **160**. — P. 831—843.
45. *Wyllie P.J.* Metasomatism and fluid generation in mantle xenoliths // Mantle Xenoliths / Ed. P.H. Nixon. — N. Y. : John Wiley & Sons, 1987. — P. 609—621.

Поступила 31.01.2013

Ю.А. Літвін

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ УМОВИ СИНГЕНЕЗИСУ АЛМАЗУ І ГЕТЕРОГЕННИХ ВКЛЮЧЕНЬ У КАРБОНАТНО-СИЛІКАТНИХ МАТЕРИНСЬКИХ РОЗПЛАВАХ (ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ)

Основою хімічно та парагенетично мінливих материнських розплавів алмазів кімберлітових родовищ є повністю змішувані карбонатно-силікатні (карбонатитові) розплави з розчиненим вуглецем. Це відповідає мантійно-карбонатитовій теорії генезису алмазу. У материнських середовищах містяться всі компоненти і фази мінералів, розплавів і летких сполук, що їх первинно захоплюють алмази під час зростання. Здатність карбонат-силікат-вуглецевих материнських середовищ алмазу забезпечити його сингенезис з мінералами первинних включень розкривається у фізико-хімічному експерименті, якщо склад досліджуваних багатокомпонентних систем і гетерогенних включень злагоджені. Експериментально за 7 ГПа вивчено фазові взаємодії у ході плавлення гетерогенної системи перидотит — карбонатит — алмаз, що контролює еволюцію материнських середовищ в умовах перидотитового парагенезису. Визначена "діаграма сингенезису", яка розкриває фізико-хімічні умови утворення алмазу спільно з силікатними і карбонатними перидотитовими мінералами. У фізико-хімічному експерименті за 7 ГПа також досліджена система $перидотит_{30}карбонатит_{70}$ — $еклогіт_{35}карбонатит_{65}$. Вона обмежує склад материнських середовищ по лінії концентраційного бар'єру нуклеації алмазної фази. Зафіксовано процеси карбонатизації магнезіальних компонентів перидотитів, що призводить до перидотит-еклогітового парагенетичного переходу в материнських розплавах. Експериментальні дані дозволяють побудувати схематичну "діаграму сингенезису алмазу" і первинних включень обох парагенезисів у режимі фракційної кристалізації. Перехід від перидотитового до еклогітового парагенезису є закономірним і послідовним, що мінімізує одночасне захоплення алмазами фаз різних парагенезисів, які ростуть. На фізико-хімічній основі розглянуті особливості хімічної та парагенетичної еволюції материнських середовищ і процесів утворення алмазів і фаз-включень у мантійних осередках карбонатно-силікатної (карбонатитової) магми.

Yu.A. Litvin

PHYSICOCHEMICAL CONDITIONS OF SYNGENESIS OF DIAMOND AND HETEROGENEOUS INCLUSIONS IN THE CARBONATE-SILICATE PARENTAL MELTS (EXPERIMENTAL STUDY)

Completely miscible carbonate-silicate (carbonatite) melts with dissolved carbon serve as a basis for chemically and paragenetically changeable parental media of diamonds from kimberlitic deposits. This is consistent with the mantle-carbonatite theory of diamond genesis. All components and phases of the minerals, melts and volatiles which are primarily trapped by growing diamonds are present in the parental media. The ability of carbonate-silicate-carbon parental media to provide syngenesis of diamond and primary included minerals is revealed in physicochemical experiments. In this case the compositions of the multicomponent systems under study and of heterogeneous inclusions must be agreed. Melting phase relations of multicomponent heterogeneous system peridotite-carbonatite-sulphide-diamond were experimentally studied at 7 GPa. Model compositions of natural diamond parental medium under conditions of the peridotite paragenesis are presented by the system. A "syngenesis diagram" that reveals physicochemical conditions of a paragenetic formation of diamond and silicate and carbonate minerals is constructed. The diagram also characterizes a primary trapping of the paragenetic minerals together with xenogenetic sulphide phases. Phase relations over the peridotite$_{30}$carbonatite$_{70}$ — eclogite$_{35}$carbonatite$_{65}$ section which is a boundary for the parental media at their generalized composition diagram are studied. A peridotite-to-eclogite paragenetic transition in conditions of the parental melts fractional crystallization is found. The experimental results are used to construct a syngenesis diagram for diamond and primary inclusions of peridotitic and eclogitic inclusions under fractional crystallization conditions. A regular and sequential transition from peridotitic to eclogitic paragenesis was observed. The transition minimizes a simultaneous capture of the phases from the dissimilar parageneses by the growing diamonds. The regularities were applied to analysis of diamond and inclusions formation in the mantle chambers of parental carbonatitic magma.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

УДК 552.323.6 : 551.2 : 549.211(477))

Н.А. Божко

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
"Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова"
119991, г. Москва, ГСП-1, Россия, Воробьевы горы
E-mail: bozhko@yandex.ru

ГЕОТЕКТОНИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ ЛОКАЛИЗАЦИИ КОРЕННЫХ ИСТОЧНИКОВ АЛМАЗА И ИХ РОЛЬ В ОЦЕНКЕ ПЕРСПЕКТИВ АЛМАЗОНОСНОСТИ УКРАИНСКОГО ЩИТА

В статье рассмотрены палеогеодинамические факторы локализации коренных источников алмаза в свете сравнительного анализа Украинского щита с алмазоносными провинциями. Приуроченность к архейским кратонам ("правило Клиффорда") остается важным, но не единственным тектоническим критерием оценки перспектив коренной алмазоносности. Промышленные месторождения алмазов известны за пределами архейских кратонов: в архейско-протерозойских гранулит-гнейсовых коллизионных поясах, во внешних зонах складчатых поясов, граничащих с кратонами, и палеопротерозойских аккреционно-коллизионных орогенах. Эти структуры вместе с архейским кратоном присутствуют в виде фрагментов в докембрии Украинского щита. Для них всех известны палеотектонические мировые аналоги с установленной крупной промышленной коренной алмазоносностью. Проведенный анализ в сочетании с известными фактами прямой алмазоносности подтверждает благоприятные теоретические предпосылки открытия источников коренных месторождений алмазов в пределах Украинского щита.

Введение. В оценке перспектив коренной алмазоносности крупных территорий факторы тектонического контроля пространственного размещения коренных источников алмаза играют существенную роль. Это же относится и к Украинскому щиту (УЩ), где в последние десятилетия проводятся прогнозно-поисковые работы на коренные месторождения алмазов, в результате которых уже выделены перспективные в этом отношении районы и площади [8].

Современные знания о тектонике УЩ основаны на работах В.И. Лучицкого, Я.Н. Белевцева, Г.И. Каляева, Н.П. Семененко. Е.М. Лазько, Н.П. Щербака, Е.Б. Глевасского, О.С. Ступки, В.П. Кирилюка и многих других геологов. В настоящее время для фундамента УЩ принято единое районирование на основе выделения мегаблоков и разделяющих их шовных зон. Такая картина просматривается на схемах всех авторов, различаясь лишь в деталях, что, по-видимому, указывает на ее достоверность. Отражая реальную структуру, "блоково-шовная" тектоника при всей ее значимости не раскрывает, однако, тектоническую природу конкретных блоков и шовных зон и, будучи лишена геодинамического содержания, не отвечает на многие вопросы эволюции УЩ. Вместе с тем геодинамический подход содержится в отдельных работах, посвященных тектонике Украины, а непосредственно в связи с алмазопрогнозированием — в работах Е.Б. Глевасского и др. [9, 12].

Условно геотектонические факторы локализации коренной алмазоносности можно разделить на палеогеодинамические и геолого-структурные.

В данной статье рассмотрены практически только палеогеодинамические критерии, тогда как другие изложены очень кратко. Статья не затрагивает вопросов внутриплитной тектоники и активизации. Геодинамическая ин-

© Н.А. БОЖКО, 2013

терпретация тектонического районирования УЩ проведена автором на фоне сравнения его элементов с однотипными структурами в разных частях мира, вмещающими промышленные месторождения алмазов.

Палеогеодинамические факторы. *Архейские кратоны и "правило Клиффорда".* Любые рассуждения на данную тему должны начинаться с известной эмпирической закономерности, ставшей хрестоматийной, — так называемого правила Клиффорда. Согласно современному звучанию этого правила, все промышленно-алмазоносные кимберлиты приурочены к стабильным архейским кратонам, тогда как окружающие их более молодые складчатые пояса могут содержать лишь неалмазоносные кимберлиты. Архейские кратоны или архоны, структурно соответствующие гранит-зеленокаменным областям, действительно остаются важнейшим тектоническим критерием алмазоносности. Они представляют собой тектонические структуры, вмещающие большинство промышленных месторождений алмазов мира, связанных с кимберлитами. Результаты сейсмотомографии и термобарометрии ксенолитов позволили создать теоретическое обоснование этой эмпирической закономерности. Алмазоносность архейских кратонов связывается с максимальной стабильностью термального состояния их литосферы, консервативностью развития, существенно более холодной и мощной литосферой, деплетированной мантией, общим высоким содержанием углерода в архейской мантии. Под архейскими кратонами литосфера может опускаться до 200 км и более. По сравнению с окружающей астеносферой на такой же глубине она более холодная, что определяет положение границы алмаз — графит и образование субкратонных алмазоносных мантийных корней (килей).

Вместе с тем здесь существует и ряд нерешенных проблем. Все еще отсутствует теория локализации алмазоносных кимберлитовых полей внутри архонов. Не вполне объяснима разная степень их промышленной алмазоносности; не выяснена критическая степень переработки, после которой архейские кратоны становятся стерильными в плане алмазоносности. Остается также открытым вопрос о зависимости алмазоносности от возраста раннедокембрийской коры: повышается ли она пропорционально древности отдельных участков кратонов и т. д. [5].

На УЩ имеется только один доказанный архейский кратон — Среднеприднепровский (Приднепровский), соответствующий одноименному блоку на существующих схемах тектонического районирования (рис. 1). Не исключена, впрочем, возможность, что к этой категории относится восточная часть Приазовского блока, переработанная анорогенным магматизмом, но испытавшая основную стабилизацию фундамента в архее. Среднеприднепровский кратон — самый древний на УЩ — принадлежит к древнейшей генерации архейских гранит-зеленокаменных областей мира. Преобладающая его часть сложена мигматитами, гранито-гнейсами и гранитами мезо- и палеоархея, слагающими нижний дозеленокаменный структурный этаж. Мезоархейские зеленокаменные пояса залегают в виде синформ между куполами гранитоидов возрастом от 3150 до 2800 млн лет [8, 25]. Среднеприднепровский кратон имеет мощность литосферы около 200 км. После стабилизации в архее он не подвергался существенной тектоно-термальной переработке, вполне соответствуя понятию "классического" архона. Согласно правилу Клиффорда, этот кратон теоретически наиболее перспективен на коренные источники алмаза. Имеющейся предпосылкой для этого служит присутствие в его пределах Самотканской титано-циркониевой россыпи, содержащей микроалмазы и находки кристаллов алмазов в аллювии. Отсутствие в настоящее время перспективных объектов коренной алмазоносности в пределах Среднеприднепровского кратона, по-видимому, объясняется плохой его изученностью.

Отдавая должное правилу Клиффорда как важнейшему тектоническому фактору алмазоносности, отметим, что в настоящее время известны примеры локализации не только лампроитов, но и алмазоносных кимберлитов за пределами архейских кратонов, в орогенических поясах протерозоя, что противоречит этому правилу. Поскольку на УЩ имеется только один архейский кратон, рассмотрение исключений из "правила Клиффорда" представляется особенно важным. Их можно разделить на отдельные группы.

Обстановки локализации коренных источников алмазов за пределами архейских кратонов. Орогенические пояса на границе с архейскими кратонами. Общая особенность этих окраинных частей протерозойских

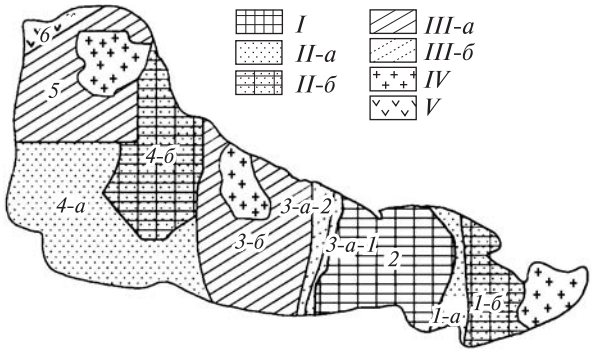

Рис. 1. Палеогеодинамическая схема Украинского щита (на основе схем тектонического районирования Г.И. Каляева, В.П. Кирилюка, П.Г. Пигулевского и др.): *I* — архейский кратон (архон); *II* — архейско-палеопротерозойские межконтинентальные коллизионные гранулит-гнейсовые пояса (*II-а* — зоны, выполненные гранулитовыми гнейсами, *II-б* — гранит-зеленокаменные комплексы архонов, переработанные коллизионным гранулитовым метаморфизмом и деформациями); *III* — палеопротерозойские аккреционно-коллизионные орогены (*III-а* — внутренние зоны, *III-б* — внешние зоны (пассивные палеоокраины)); *IV* — анорогенные интрузии; *V* — краевой вулкано-плутонический пояс (активная палеоокраина андийского типа). *Структура*: *1* —Приазовский гранулит-гнейсовый пояс (*1-а* — Орехово-Павлоградская зона, *1-б* — Западно-Приазовская зона); *2* — Среднеприднепровский кратон; *3* — Ингуло-Криворожский ороген (*3-а* — Западно-Ингулецко-Криворожская мегазона, *3-а-1* — Криворожская зона, *3-а-2* — Западно-Ингулецкая зона, *3-б* — Ингулецкая мегазона); *4* — Западно-Украинский гранулит-гнейсовый пояс (*4-а* — Днестровско-Бугская (Подольская зона), *4-б* — Белоцерковская (Росинско-Тикичская зона)); *5* — Волынский ороген; *6* — Волыно-Полесский пояс

Fig. 1. Paleogeodynamic scheme of the Ukrainian Shield (on the basis of tectonic schemes of G.I. Kalyaev, V.P. Kirilyuk, P.G. Pigulevsky et al.): *I* — Archean craton (archon); *II* — Archean-Paleoproterozoic intercontinental-collisional granulite belts (*II-а* — zones composed of granulite-gneisses, *II-б* — granite-greenstone complexes of archones reworked by deformations and collisional granulite metamorphism); *III* — Paleoproterozoic accretion-collisional orogens (*III-а* — interior zones, *III-б* — peripheral zones (ancient passive margins)); *IV* — anorogenic intrusions; *V* — marginal volcano-plutonic belt (ancient continental margin of the Andian type). *Structural feature*: *1* — Peri-Azov granulite-gneiss belt (*1-а* — Orekhovo-Pavlograd zone, *1-б* — West-Peri-Azov zone); *2* — Middle Dnieper craton; *3* — Ingul-Kryvoy Rog orogen (*3-а* — West-Ingulets-Kryvoy Rog megazone, *3-а-1* — Kryvoy Rog zone, *3-а-2* — West-Ingulets zone, *3-б* — Ingulets megazone); *4* — West-Ukrainian granulite-gneiss belt (*4-а* — Dniester-Bug (Podolie zone), *4-б* — Belotserkovsk (Ros-Tikitch zone)); *5* — Volyn orogen; *6* — Volyn-Polessie belt

и даже фанерозойских орогенов, вмещающих алмазоносные кимберлиты и лампроиты, — то, что они развиваются на литосфере архейского кратона. По существу, правило Клиффорда проявляется здесь в косвенном виде [5].

К обстановкам такого рода относятся аллохтонные перекрытия окраин архейских кратонов и их ответвлений. Очевидно, что свойства литосферной мантии под участками кратонов, перекрытых надвигами и покровами, остаются неизмененными, т. е. благоприятными в плане их возможной алмазоносности. Примерами могут служить алмазоносные кимберлиты Лесото, прорывающие аллохтон, сложенный протерозойскими образованиями орогена Наталь, обдуцированными на южный край кратона Каапвааль в Южной Африке [38]; алмазоносные кимберлиты группы Каави и Куопио в Финляндии, находящиеся в зоне сочленения Карельского кратона и надвинутых на него образований свекофеннского пояса [36]; алмазоносные кимберлиты Летлхакейн на территории Ботсваны, интрудированные в породы палеопротерозойского пояса Магонди, надвинутые на ответвление кратона Зимбабве [40].

Внешние зоны (пассивные окраины) орогенов в геодинамическом плане соответствуют древним пассивным окраинам, формируются на континентальной коре прилегающих кратонов и обладают почти в равной степени перспективами алмазоносности последних. Примерами алмазоносных кимберлитов, залегающих в пределах внешних зон орогенов, служат кимберлиты Британской Колумбии Западной Канады [39]; кимберлиты Еурела в Восточной Австралии [35]; лампроиты и кимберлиты района Коромандел, Бразилия [41].

На УЩ к подобным окраиннократонным структурам, на мой взгляд, относится Западно-Ингулецко-Криворожская мегазона, которая рассматривается ниже, в разделе, посвященном палеопротерозойским орогенам.

Архейско-протерозойские коллизионные гранулит-гнейсовые пояса. Эти структуры выделены нами также под названием гранулитовые пояса и зоны тектонотермальной переработки [22]. Они появились в архее, достигли расцвета в палеопротерозое, но многие из них продолжали развиваться до начала палеозоя. Для них характерны высокая степень метаморфизма с развитием гранулитовых гнейсов высокого давления, сложная

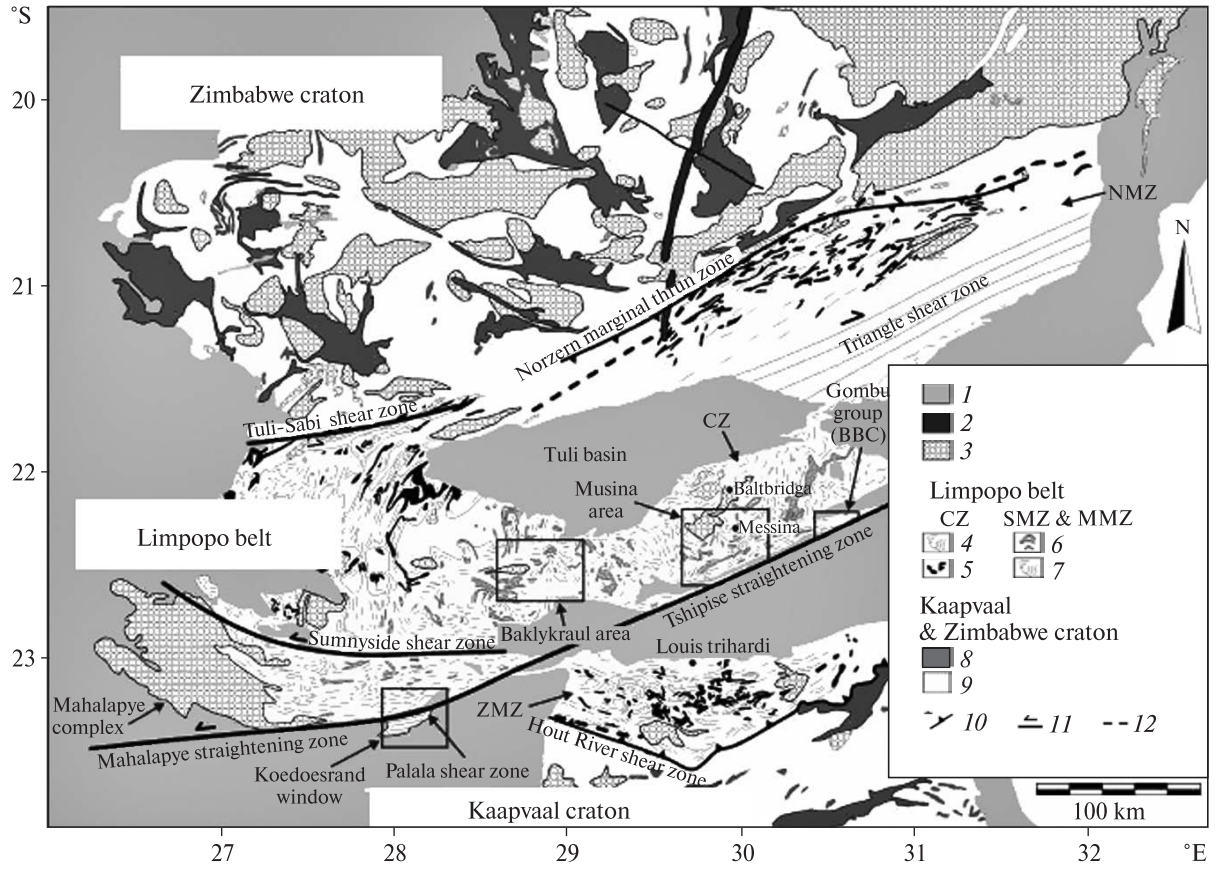

Рис. 2. Гранулит-гнейсовый пояс Лимпопо (по Ван Ринен и др.): *1* — осадочные породы чехла, *2* — Великая дайка (2579 млн лет); *3* — интрузии гранитов (разного возраста), *4* — ортогнейсы, *5* — зеленокаменные образования в гранулитовой фации, *6* — расслоенная интрузия Мессина (габбро-анортозиты), *7* — парагнейсы с прослоями ортогнейсов (комплекс Бейт-Бридж), *8* — зеленокаменные образования, *9* — ортогнейсы, *10* — главные зоны надвигов, *11* — главные зоны сдвигов, *12* — ортопироксеновые (СКЗ) и ортоамфиболовая (ЮКЗ) изограды

Fig. 2. Granulite-gneiss Limpopo Belt (after Van Reenen et al.): *1* — younger cover rocks, *2* — Great dike (2579 Ma); *3* — intrusive granites (various ages), *4* — orthogneisses, *5* — greenstone lithologies at granulite facies, *6* — Messinu layered intrusion (anorthositic gabbro), *7* — paragneisses and intercalated orthogneisses (Beit Bridge complex), *8* — greenstone lithologies, *9* — orthogneisses, *10* — major thrust zone, *11* — major strike slip zone, *12* — Opx-isograd (NMZ) and ortho-amphibole isograd (SMZ)

шарьяжная внутренняя структура, надвиговые соотношения с гранит-зеленокаменными областями, полиметаморфизм и полициклизм, длительность существования и перманентная мобильность, тектоно-термальная переработка древнего субстрата. Это, несомненно, коллизионные структуры, возникавшие в процессе поддвига одного архейского кратона под другим и удвоения мощности коры [6, 22].

Типичный пример их — гранулитовый пояс Лимпопо в Южной Африке, возникший в результате коллизии кратонов Каапваальского и Зимбабве (рис. 2, 3). Этот пояс вмещает ряд всемирно известных месторождений алмазов, связанных с кимберлитами — Венеция, Ривер-Рэнг, Марнитц и Орапа. Литосферная мантия пояса Лимпопо имеет мощность 120—180 км и крайне деплетирована. Обнаруженные алмазы различны по составу, содержат преимущественно эклогитовые включения. Многие из них, согласно Re-Os определениям, имеют протерозойский возраст.

В строении пояса выделены три зоны: краевая северная, центральная и краевая южная, при этом краевые представляют собой переработанные гранулитовые эквиваленты гранит-зеленокаменных комплексов сопряженных кратонов — Каапвааль и Зимбабве [28, 30, 42, 44]. Месторождение Орапа располагается в северо-восточной Ботсване в пределах Северной зоны на пересечении пояса Лимпопо со складчатым поясом Магонди, Венеция и дру-

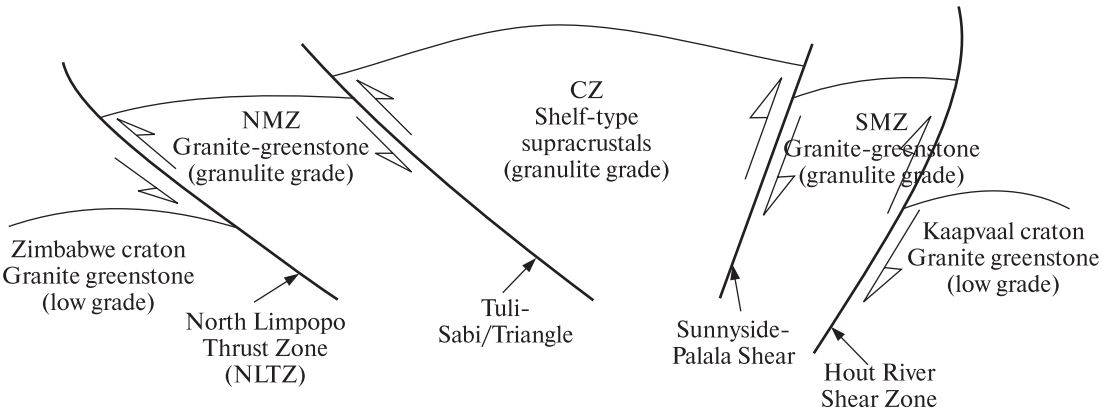

Рис. 3. Генерализованный профиль через пояс Лимпопо (по Чимода и др.)
Fig. 3. Generalised profile across the Limpopo belt (after Chimoda et al.)

гие локализованы в Центральной зоне близ Мессины (ЮАР).

Границы пояса Лимпопо представляют собой системы мощных зон пластических деформаций, по которым гранулиты надвинуты на породы кратонов Зимбабве и Каапвааль, подвергавшиеся при этом тектоническому и термальному воздействию.

Породы всех зон испытали высокобарный гранулитовый метаморфизм с трендом по часовой стрелке и давлением 9,5 кбар [44]. Относительно времени проявления главных тектоно-метаморфических событий в поясе нет единого мнения. Одни исследователи придают главное значение рубежу ~2 млрд лет, другие относят проявление главной фазы гранулитового метаморфизма к уровню ~2,7 млрд лет. Между тем, имеются данные о еще более древнем метаморфизме возрастом 3,2 млрд лет.

Для объяснения тектонической природы пояса Лимпопо была предложена модель континентальной коллизии (коллизия в системе континент — континент) гималайского типа, при которой имело место надвигание Каапвааль-ского кратона на кратон Зимбабве. Данная модель предполагает при этом значительное переутолщение коры, высокобарический метаморфизм и последующую изотермальную декомпрессию при эксгумации с характерными коллизионными трендами [31, 42].

Отмеченные черты строения пояса Лимпопо свойственны и другим коллизионным гранулитовым поясам всех возрастов: Беломорско-Лапландскому, Гренвильскому, Мозамбикскому, Восточно-Гатскому, Транс-Северокитайскому, Атлантическому и др. Применительно к ним коллизионная модель континент — континент гималайского типа остается наиболее распространенной.

На УЩ, на мой взгляд, к структурам типа гранулитового пояса Лимпопо относится Приазовский гранулит-гнейсовый пояс (точнее его обнаженный фрагмент) в составе Орехово-Павлоградской зоны, Западно-Приазовского блока и, возможно, прилегающей части Среднеприднепровского блока (рис. 1). Здесь наблюдаются свойственные коллизионным гранулитовым поясам черты строения, отмеченные выше.

1. Зональность. Орехово-Павлоградская зона, сложенная гранулитовым комплексом, справедливо рассматривается многими как палеопротерозойская коллизионная зона, возникшая при поддвигании Среднеприднепровской провинции под Приазовскую в востоко-юго-восточном направлении [1, 16]. По возрасту и структурному положению она может коррелировать с Центральной зоной пояса Лимпопо.

Присутствие зеленокаменных поясов в Западно-Приазовском "гранулит-зеленокаменном" блоке позволяет рассматривать его как архейский кратон, фронтальная часть которого вовлечена в гранулитовый коллизионный метаморфизм (подобно Северной или Южной зонам пояса Лимпопо, представляющим собой переработанные края кратонов).

В литературе встречаются краткие указания на отличие в строении самой восточной окраины Среднеприднепровского блока, прилегающей к Орехово-Павлоградской зоне, от его центральной части. Эти сведения заслуживают изучения в плане возможного выявления трехзонального строения Приазовского гра-

нулитового пояса и его полной аналогии с поясом Лимпопо.

2. Полициклизм и полиметаморфизм. Н.П. Щербак и соавторы впервые отметили полиметаморфизм Приазовского блока УЩ и выделили в нем три тектоно-термальные (метаморфические) события возрастом 3,45, 2,9—2,8 и 2,3—2,2 млрд лет [25]. Результаты последних работ в Орехово-Павлоградской зоне практически подтвердили эти данные, были выделены три этапа высокого метаморфизма и деформаций на уровне 3,4, 2,86 и 2,1 млрд лет [16, 26].

3. Высокобарический гранулитовый метаморфизм. По данным С.М. Пилюгина и соавторов [20], условия гранулитового метаморфизма для пород Приазовского блока УЩ оцениваются в пределах P — 8,5—10 кбар и T — 830—930 °С, т. е. породы были метаморфизованы на глубине не менее 32—36 км. Указанные авторы совершенно справедливо приходят к выводу, что такое погружение не могло быть следствием простого погребения железистых пород под мощной толщей осадков. Полученные данные свидетельствуют о тектонических механизмах транспортировки их к основанию земной коры, где они претерпели высокий метаморфизм. Таким тектоническим механизмом для высокобарических гранулитов может быть коллизия и переутолщение коры по модели гималайского типа.

4. Внутренняя коллизионная структура. Коллизионная природа Орехово-Павлоградской зоны общепризнана. Так, ее северная часть (по данным бурения и изучения обнажений в Васильковском районе) представляет собой чередование субмеридионально ориентированных различных по литологии пластин [1, 16].

Все сказанное дает основание рассматривать Приазовский гранулитовый пояс в качестве единой зональной коллизионной структуры. Восточная граница этого пояса выражена неотчетливо вследствие переработки под действием анорогенного магматизма этой части Приазовского мегаблока. Можно предположить, что восточная часть Приазовского блока представляет собой незатронутую коллизионным гранулитовым метаморфизмом часть архона. Косвенно в пользу этого свидетельствует присутствие в его пределах, возможно, по правилу Клиффорда, кимберлитовых трубок девонского возраста [8].

Аналогичную схему можно применить и к гранулитовой ассоциации западной части УЩ и выделить фрагмент Западно-Украинского гранулитового пояса (рис. 1) в составе Днестровско-Бугской и Белоцерковской зон, именуемых блоками на схемах тектонического районирования. Во всех этих доменах присутствуют полиметаморфические гранулитовые комплексы, становление которых происходило на разных уровнях архея и палеопротерозоя. Следует отметить, что Н.П. Щербак с соавторами отмечали сходство Орехово-Павлоградской и Днестровско-Бугской тектонических структур, относя их к одному типу и называя "долгоживущими или подвижными тектоническими поясами, выполненными ассоциациями пород высоких ступеней метаморфизма". Эта трактовка весьма близка к предлагаемой в этой статье, однако отличается от нее в том числе и тем, что в состав указанных поясов не включены переработанные части архейских кратонов, как это делается при описании всех гранулитовых поясов, например, при районировании пояса Лимпопо.

Днестровско-Бугская зона объединяет в своем составе Подольский блок и Голованевскую зону, выделенные на большинстве современных схем.

Подольский блок традиционно считают гранулитовым. Обобщение всех данных свидетельствует о том, что в строении Побужья и Днестровско-Бугского междуречья принимает участие одна гранитно-метаморфическая гранулитовая ассоциация, которая была выделена Е.М. Лазько под названием побужского комплекса.

В разрезе Днестровско-Бугского мегаблока установлены нижнеархейские гнейсы и кристаллосланцы днестровско-бугской серии и верхнеархейские кварциты и биотитовые гнейсы бугской серии. Условия метаморфизма и ультраметаморфизма пород соответствуют гранулитовой фации повышенного давления [4], при этом минеральные высокобарические ассоциации накладываются на ранние парагенезисы, сформированные в условиях умеренного давления [4, 8].

Площадь распространения пород зоны характеризуется напряженными складчатыми и разломными деформациями, в том числе и пластово-линзовой формы.

Изотопно-геохронологические исследования побужского гранулитового комплекса по-

казали наличие среди них достоверных "реперных" датировок в широком временном диапазоне от палеоархея до палеопротерозоя, в течение которого происходили неоднократные тектоно-термальные события. Исследователи приходят к выводу о не менее чем трехкратном метаморфическом преобразовании исходных пород в условиях гранулитовой фации, что обусловило возникновение практически неотличимых друг от друга эндербитоидов, принадлежащих к якобы разновозрастным гайворонскому, литинскому и бердичевскому ультраметаморфическим комплексам [4].

Образования Голованевской зоны, метаморфизованные в гранулитовой фации, логично рассматривать совместно с западными прилегающими частями гранулитовой ассоциации, а не выделять в самостоятельную структуру первого порядка. Эта зона выделена в Стратиграфической схеме Украины (2004). В предыдущих схемах она входила в состав Днестровско-Бугского мегаблока и, согласно И.Б. Щербакову, представляла собой крайнюю восточную часть Подольского геоблока [24]. Такой же подход видим и в других схемах районирования [19].

Данные глубинной геофизики показывают, что к юго-западу от Голованевской зоны устанавливается фемическая кора, представленная на поверхности метаморфитами гранулитовой фации. К северо-востоку от нее вблизи поверхности докембрийского среза развиты образования амфиболитовой фации [3]. Внутренняя структура Голованевской зоны описана как нагромождение тектонических пластин гетерогенного состава [17] или как линзовидно-слоистый меланж [8], где развиты образования днестровско-бугской, бугской и росинско-тикичской серий.

Белоцерковская зона соседняя к северо-западу, как бы вложена в общую структуру Западно-Украинского гранулитового пояса. Она напоминает по структурному рисунку положение Лапландского пояса в Беломорско-Лапландском гранулитовом поясе Балтийского щита. На схемах районирования эта зона выделяется как блок с разными наименованиями: Бугско-Росинский, Росинско-Тикичский, Белоцерковский. Территориальное выделение ее также неоднозначно. На одних схемах Росинско-Тикичский блок протягивается на юг, выходя за границу щита и отсекая с запада Днестровско-Бугский (Подольский) мегаблок [8, 13 и др.]. На других [20] ограничивается на юге структурами этого блока, который протягивается на восток до Голованевской зоны. В строении Росинско-Тикичского мегаблока принимают участие породы, метаморфизованные в гранулитовой и амфиболитовой фациях. Представляется важным одно обстоятельство, отмеченное почти всеми исследователями: присутствие в пределах рассматриваемой структуры гранит-тикичского "серогнейсового" комплекса и метабазальтоидов росинско-тикичской серии неоархея (2700—2800 млн лет), которые считаются реликтами пород зеленокаменных ассоциаций. Это дает основание рассматривать значительную часть блока, по аналогии с Западно-Приазовским блоком, в качестве архейской гранит-зеленокаменной области или архейского кратона, переработанного в результате коллизионных событий и гранулитового метаморфизма и впоследствии подвергнутого диафторезу.

Таким образом, и внутри западной гранулитовой ассоциации УЩ просматриваются такие черты, как зональность, высокобарический полиметаморфизм, коллизионная тектоническая структура, что позволяет отнести ее к единому коллизионному гранулитовому поясу, но более сложного строения, чем Приазовский.

Межконтинентальная коллизионная природа гранулитовых поясов (в системе континент — континент) предполагает присутствие в их составе палеоокеанических комплексов. В этом плане представляет интерес работа И.М. Лесной, в которой утверждается, что древняя гранулитовая кора УЩ почти наполовину сложена андезитами [15]. Можно предположить островодужное субдукционное происхождение, по крайней мере, части из них.

На Балтийском щите к рассматриваемому типу структур относится Беломорско-Лапландский пояс. Кимберлиты обнаружены пока лишь на продолжении лапландской части, в пределах Терского берега, однако, как показали недавние исследования, размещение алмазоносных кимберлитов Архангельской алмазоносной провинции контролируется, вопреки правилу Клиффорда, продолжением осевой зоны палеопротерозойского Лапландско-Кольского коллизионного орогена [21]. В

сочетании с указанными выше месторождениями пояса Лимпопо, эти данные свидетельствуют о перспективах гранулитовых поясов в плане их потенциальной алмазоносности. Это важно для УЩ, где такие структуры занимают значительную площадь. Прямыми предпосылками перспективности является развитие щелочно-ультраосновного магматизма в западной части Приазовского блока, выделение Побужского алмазоперспективного района и Бердичевско-Винницкой площади [8].

Теоретическое обоснование коренной алмазоносности гранулит-гнейсовых коллизионных поясов еще отсутствует, однако представляется, что при его разработке следует иметь в виду высокую перманентную мобильность этих долгоживущих структур, проявлявшуюся неоднократно в разных циклах. Исходя из их межконтинентальной коллизионной природы и полицикличности можно предположить, что в их развитии периоды растяжения чередовались с периодами сжатия и эти пояса представляют собой "расшатанные" ослабленные зоны, благоприятные для проникновения глубинных магматических расплавов. В этом плане повышенная проницаемость Приазовского блока, установленная В.И. Алехиным [2], находит свое объяснение.

Палеопротерозойские аккреционно-коллизионные орогены. В раннем протерозое на смену архейским зеленокаменным областям и в дополнение к продолжавшим существовать гранулитовым поясам возник новый тип структур — орогенические пояса, в которых обнаруживается почти полный набор признаков плитно-тектонических процессов. В частности, в них четко проявлена поперечная зональность с внешними зонами, вполне аналогичными современным пассивным окраинам континентов, и внутренними, развивавшимися на океанической коре в субдукционно-коллизионом режиме. При этом среди них выделяются внутри- и окраинно-континентальные аккреционно-коллизионные орогены. В нескольких из них обнаружены промышленные коренные месторождения алмазов.

Примером локализации алмазоносных кимберлитов в пределах структур первого типа могут служить 73 алмазоносных тела кимберлитового поля Форт а ля Корн в Центральном Саскачеване, Канада. Эти тела внедрены в осадочные отложения, залегающие на кристаллическом фундаменте, представленном образованиями Трансгудзонского пояса, сложенного здесь палеопротерозойскими островодужными вулканитами и архейскими породами "кратона" Саск, игравшего роль микроконтинента в процессе аккреции, завершившейся коллизией с кратоном Сьюпериор в интервале 1810—1800 млн лет. Наличие алмазоносных кимберлитов Форт а ля Корн предполагает сохранение мантийных корней "кратона" Саск неповрежденными в процессе Гудзонской орогении [37].

Известным примером локализации алмазоносных кимберлитов в палеопротерозойском аккреционном орогеническом поясе служит алмазоносная провинция Колорадо-Вайоминг США, расположенная на границе пояса Центральных равнин и кратона Вайоминг. К ней принадлежит крупный алмазоносный район Стейт Лайн, приуроченный к зоне коллизии островной дуги с кратоном Вайоминг, которая произошла 1,7 млрд лет назад. Район содержит около 40 проявлений кимберлитов девонского возраста. Из этого района добыто 130000 алмазов, включая ювелирные массой более 28 карат [32]. Поля алмазоносных кимберлитов Мали, Кот ди Вуара, Гвинеи в пределах Бирримского пояса Западной Африки, провинции Северной Альберты, кимберлиты Мерлин в Австралии и другие также расположены на фундаменте палеопротерозойских аккреционно-коллизионных поясов [5].

На УЩ к фрагментам палеопротерозойских орогенов, по-видимому, принадлежат Волынский и Кировоградский (Ингулецкий) блоки, характеризующиеся сходством геологического строения, а также примыкающая к Кировоградскому блоку Криворожская зона, которая, на мой взгляд, образует вместе с ним единый Ингулецко-Криворожский орогенический пояс.

Подвижный пояс в центральной части УЩ выделялся и ранее под названием Центрально-Украинского (А.В. Синицин), геосинклинальной системы Большого Кривого Рога (Г.И. Каляев), Кировоградского (В.М. Клочков и др.). Существенным отличием предлагаемого варианта от названных выше является то, что в его состав в качестве внешней включена Западно-Ингулецко-Криворожская мегазона (рис. 1).

Внешняя Западно-Ингулецко-Криворожская (Западно-Ингулецко-Криворожско-Кременчугская) мегазона охватывает две зоны из

общепринятых схем: восточную — Криворожская и западную — Западно-Ингулецкая.

Криворожская зона представляет собой одноименный асимметричный синклинорий, выполненный нижнепротерозойскими отложениями. В восточном пологом крыле синклинория эти отложения залегают трансгрессивно, с грубообломочными осадками и вулканитами в основании на архейских гранитоидах и зеленокаменных породах архея.

В строении постзеленокаменной части разреза Криворожской структуры принимают участие отложения трех породных комплексов (снизу вверх): метатерригенно-железистый (криворожская серия), карбонатно-углеродисто-метатерригенный (фрунзенская серия) и моласоидный метатерригенный (глееватская свита) [18].

Петрохимические особенности пород новокриворожской свиты, залегающей в основании криворожской серии, и характер их распространения, по мнению М.Н Коржнева, "свидетельствуют об их формировании в условиях рифтогенного бассейна, тогда как накопление осадков скелеватской и саксаганской свит происходило в наложенных геосинклинальных прогибах в спокойной тектонической обстановке. На диаграммах М.Р. Бхатия метапесчаники скелеватской свиты криворожской серии располагаются вблизи поля песчаников пассивных окраин континентов. Их петрохимические особенности свидетельствуют об очень спокойной тектонической обстановке, способствующей длительному пребыванию осадочного материала в условиях выветривания и его хорошей сортировке. В отличие от них, метапесчаники гданцевской и глееватской свит, по соотношению породообразующих компонентов, соответствуют песчаникам активных континентальных окраин, что свидетельствует об активизации тектонического режима после накопления основной продуктивной железорудной толщи саксаганской свиты" [14].

Таким образом, в выполнении Криворожской зоны можно выделить литодинамические комплексы пассивной окраины в составе Криворожской, включая рифтогенный подкомплекс (новокриворожская свита). Развитие классической пассивной окраины начинается с рифтовой стадии, что определяет присутствие в ее строении двух этажей — рифтового и "чехольного". Коллизионный литодинамический комплекс представлен моласоидной глееватской серией. Литодинамическое значение фрунзенской серии не вполне ясно: отражает ли ее состав режим активной окраины западно-тихоокеанского или андийского типа либо Криворожская зона продолжала оставаться пассивной даже в то время, когда внутренняя часть пояса вступила в зрелую стадию развития с возникновением зон субдукции. Подобная обстановка, например, выдерживалась в мезозое на южной окраине океана Тетис, тогда как его северная окраина превратилась в активную. Возможно, также она отражает постепенный переход к общей коллизии, если рассматривать гданцевскую свиту (фрунзенскую серию) нижней моласcой. Как бы то ни было, М.Н. Коржнев прав в своих выводах об активизации тектонического режима после накопления саксаганской свиты.

Криворожская зона характеризуется коллизионной структурой и представляет собой моноклиналь, усложненную серией блоко-чешуй, складок высших порядков и разноранговых разрывных нарушений. При этом существенную роль в ней играют надвиги [23].

Западно-Ингулецкая зона расположена непосредственно к западу от Криворожской между крупными зонами разломов — Западно-Ингулецкой и Криворожско-Кременчугской. Выделение в пределах восточной части Ингульского (Кировоградского) блока образований верхнего архея, аналогичных зеленокаменному комплексу Среднего Приднепровья и конкской серии, а также результаты изотопных исследований, подтвердивших архейский возраст плагиогранитоидов Ингулецкого вала, приводят к выводу об идентичности фундамента Западно-Ингулецкой зоны и образований Среднеприднепровского кратона, о проведении его западной границы вдоль Западно-Ингулецкого разлома [24]. Важным является и то обстоятельство, что в Западно-Ингулецкой зоне сохранились метаморфизованные фрагменты пород криворожской серии [11].

Структурное единство рассматриваемых зон подтверждается и геофизическими исследованиями. По сейсмическим данным "буферная Западно-Ингулецко-Криворожско-Кременчугская шовная зона" характеризуется повышенной расслоенностью земной коры [19].

Здесь уместно вспомнить построения Г.И. Каляева [11]: он также объединял эти зоны в одну структуру, считая Криворожский прогиб

внутренней зоной краевого прогиба, а Западно-Ингулецкую зону — внешней зоной этого прогиба. Соглашаясь в данном случае с принципами районирования, следует отметить, однако, что отнесению этой структуры к краевым прогибам противоречат данные о ее возрасте и характере выполнения, далеком от моласс.

В свете приведенных данных, Западно-Ингулецкая зона может быть рассмотрена как поднятие фундамента внутри единой внешней зоны орогена, выдвинутое в процессе складчатости и надвигания на восток в сторону кратона. Вовлечение пород фундамента в надвиго- и покровообразование — обычная картина в строении внешних зон коллизионных поясов. Обе же рассматриваемые зоны будут входить как элементы в единую Западно-Ингулецко-Криворожскую мегазону Ингулецко-Криворожского орогена, служившую до коллизии его пассивной окраиной.

Внутренняя Ингулецкая мегазона соответствует Кировоградскому блоку (на принятых схемах). Наличие в палеопротерозое Западно-Ингулецко-Криворожской пассивной окраины уже само по себе предполагает существование палеоокеана к западу от нее. Независимо от этой интерпретации и несмотря на отсутствие прямых данных, например, офиолитов, многие исследователи приходили к такому выводу на основании обобщения имеющегося материала. Так, В.Н. Квасница с соавторами [12] сравнили в палеотектоническом отношении территорию к западу от Среднеприднепровского блока с современной областью развития окраинных морей и островных дуг, где в результате субдукционно-коллизионных событий в палеопротерозое был сформирован аккреционный ороген.

В настоящее время доминирует мнение о том, что в протерозойских структурах Кировоградского и Волынского блоков возможно присутствие ядер древней (архейской) стабилизации в качестве отдельных блоков II—III [8] или фрагментов архейского основания (Ингулецкая глыба и меньшие фрагменты) [27]. Вероятно, эти блоки представляют собой фрагменты древних микроконтинентов (типа упомянутого выше "кратона" Саск в Саскачеване) среди океанических и островодужных комплексов раннего протерозоя.

Признание палеогеодинамической аккреционно-колизионной природы поясов, фрагментами которых служат Кировоградский и Волынский блоки, позволяет сравнивать их с аналогичными поясами типа орогена в юго-восточной части США, содержащего алмазоносную кимберлитовую провинцию Колорадо-Вайоминг, и другими подобными протерозойскими поясами.

В этом плане заслуживает внимания предложенное А.А. Калашник сравнение Кировоградского блока и орогена Холлс Крик Западной Австралии, вмещающего месторождение лампроитов Аргайл, которое обеспечивает треть объема мировой продукции алмазов. Оно базируется в основном на исключительной, как пишет автор, близости возрастных характеристик главных тектоно-магматических циклов и пространственной сопряженности гидротермальных месторождений урана и щелочных магматитов калиевой специализации [10]. Представляется, что данное сравнение будет выглядеть более убедительно, если в своей первой части оно будет опираться не на геохронологию событий, что в данном случае не имеет принципиального значения, а на сходство строения и геодинамической эволюции этих поясов. Для этого рассмотрим кратко данные о геологии орогена Холлс Крик (рис. 4).

Палеопротерозойский орогенический пояс Холлс Крик в Западной Австралии расположен между архейскими кратонами Кимберли и Северо-Австралийским. Длительное время господствовала интракратонная энсиалическая модель развития пояса на утоненной архейской коре, однако впоследствии была предложена плитно-тектоническая модель, основанная на современных геолого-геофизических данных. Внутри орогена выделяются три параллельные зоны северо-северо-восточного направления, разделенные тектоническими нарушениями [29, 43].

Восточная зона сложена метаморфическими вулканогенно-осадочными отложениями группы Холлс Крик (1880—1845 млн лет), залегающими несогласно на вулканитах возрастом 1910 млн лет. Породы группы отлагались в условиях пассивной окраины Северо-Австралийского кратона, о чем в частности свидетельствуют результаты петрохимических исследований содержащихся в ней основных вулканитов Бискей. Переход этой пассивной окраины в активную завершился коллизией с Центральной зоной. Центральная зона сложе-

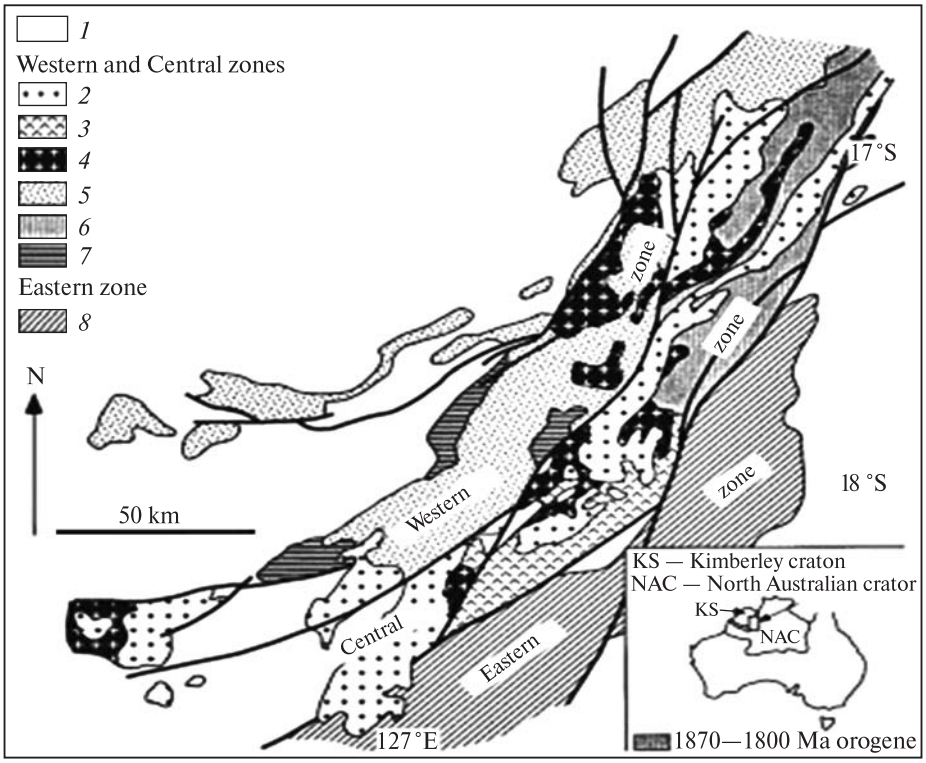

Рис. 4. Строение палеопротерозойского орогена Холлс Крик (по Бодоркос и др.): *1* — осадочные впадины (<1820 млн лет); *Западная и Центральная зоны*: *2* — граниты Салли Даунс (1835—1800 млн лет), *3* — формация Кунги Парк (1845 млн лет), *4* — основные интрузии (1860—1820 млн лет), *5* — граниты Папербек (1865—1850 млн лет), *6* — метаморфиты Тикалара (1865 млн лет), *7* — формация Марбу (1870 млн лет); *Восточная зона*: *8* — группа Холлс Крик и более древние породы (1915—1845 млн лет)

Fig. 4. Major Paleoproterozoic elements of the Halls Creek orogen (after Bodorkos et al.): *1* — younger sedimentary basins (<1820 Ma); *Western and Central zones*: *2* — Sally Downs granites (1835—1800 Ma), *3* — Koongle Park formation (1845 Ma), *4* — mafic intrusions (1860—1820 Ma), *5* — Paperbark granites (1865—1850 Ma), *6* — Tickalara metamorphics (1865 Ma), *7* — Marboo formation (1870 Ma); *Eastern zone*: *8* — Halls Creek group and older rocks (1915—1845 Ma)

на метавулканитами и метатурбидитами Тикалара, протолиты которых накапливались в островодужной обстановке в интервале 1865—1863 млн лет, о чем также свидетельствуют петрохимические данные. Западная зона выполнена осадочными породами и кислыми вулканитами, формировавшимися в рифте на краю кратона Кимберли в интервале 1870—1850 млн лет.

Палеопротерозойская эволюция орогена Холлс Крик объясняется аккрецией террейнов в интервале между 2500 и 1850, завершившаяся коллизией между кратоном Кимберли и Северо-Австралийским кратоном в течение орогении Холлс Крик (1835—1805 млн лет). В мезопротерозое образования северной части пояса Холлс Крик были перекрыты платформенными дельтовыми отложениями группы Керр Бойд. Их формирование совпало по времени (1200 млн лет) с интрузией лампроитов Аргайл, внедрявшихся в неконсолидированные осадки в 7 км западнее восточного края орогена, т. е. в его внешнюю Восточную зону.

Западно-Ингулецко-Криворожская мегазона, согласно приведенной выше интерпретации, может быть сравнима по строению и эволюции с Восточной зоной орогена Холлс Крик, а внутренняя Ингулецкая мегазона — с Центральной и Западной.

Таким образом, последние данные о геологии орогена Холлс Крик, несмотря на выявление некоторого несоответствия геохронологических данных с Кировоградским поясом, усиливают сходство их между собой в плане строения и эволюции за счет сравнения Восточной зоны пояса Холлс Крик с Западно-Ингулецко-Криворожской мегазоной и рассмотрения ее в качестве пассивной окраины. Важным аргументом в пользу такого сравнения остается близость пространственной со-

пряженности месторождений урана и щелочных магматитов калиевой специализации в этих поясах, отмеченная А.А. Калашник.

Сравнение палеопротерозойских орогенов УЩ с аналогичными структурами за его пределами, вмещающими промышленные месторождения алмазов, является благоприятным фактором для алмазопрогнозирования, что находит подтверждение в виде установленных перспективных районов и площадей на территории Волынского и Кировоградского мегаблоков [8].

Теоретическое обоснование присутствия алмазоносных кимберлитов за пределами архонов еще не создано в полной мере. Здесь важны данные Re-Os геохронологии, которые показывают, что процесс природного алмазообразования имел место не только в архее. Так, известны "эклогитовые" алмазы протерозойского возраста из кимберлитов трубки Премьер, меловых кимберлитов Орапа, Финч и др. Образование эклогитовых алмазов — это, по-видимому, результат тектоно-термальной переработки, затронувшей литосферу во время протерозойских эпизодов образования алмазов, в том числе и в процессе субдукции [34].

Приведенные данные об алмазоносных кимберлитах за пределами архейских кратонов расширяют количество тектонических факторов алмазоносности, выводя их за рамки классических схем. Учет этих данных благоприятно сказывается на оценке перспектив алмазоносности УЩ, опровергая мнение некоторых исследователей о том, что за пределами Среднеприднепровского блока можно рассчитывать на находки только некимберлитовых источников алмазов.

Геодинамическая модель. Оценка перспектив коренной алмазоносности любой территории в определенной степени зависит от принимаемой геодинамической модели формирования структуры первого ранга, в состав которой она входит. Применительно к УЩ важны представления об эволюции фундамента Восточно-Европейской платформы. Автор придерживается ранее опубликованной геодинамической модели, которая несколько отличается от распространенных взглядов на данную проблему [7]. Ключевым положением предлагаемой модели служит объединение одновозрастных образований ладожской серии Балтийского щита и воронцовской серии Воронежского массива в состав единой пассивной окраины эпиархейского Волго-Карельского кратона, граничащего с палеопротерозойским Свеко-Воронежским аккреционным орогеном. Внутренняя зона этого орогена включает свекофенниды Финляндии, Швеции, Белоруссии, Прибалтики и Сарматский макротеррейн, бывший микроконтинет, объединяющий Воронежский кристаллический массив и УЩ.

Данная геодинамическая модель предполагает "инородность" Украинско-Воронежского террейна по отношению к структуре Волго-Карельского кратона, что подтверждается различием в возрасте и строении гранит-зеленокаменных областей и гранулитовых поясов, складчатых систем палеопротерозоя и анортозит-рапакиви-гранитных формаций и т. д. В этом отношении напрашиваются аналогии скорее с Западной Австралией и Южной Африкой, чем с Балтийским щитом. В плане возможной коренной алмазоносности такое сравнение косвенно повышает перспективы УЩ.

Геолого-структурные факторы носят универсальный характер и хорошо описаны многими авторами. Среди них — пространственная сопряженность кимберлитового и траппового магматизма, приуроченность региональных кимберлитоконтролирующих зон к флангам авлакогенов, развитие осадочного чехла как возможный благоприятный фактор локализации и сохранения кимберлитов, структурный контроль крупных нарушений и линеаментов. Эти важные факторы учитываются исследователями при алмазопрогнозировании на территории Украины и заслуживают отдельного самостоятельного рассмотрения.

Остановимся кратко лишь на одном критерии локализации алмазоносных кимберлитов, получившем в последние годы широкое распространение, во многом благодаря геологам Южной Африки [33, 45]. Речь идет о так называемых трансконтинентальных (транслитосферных) кимберлитовых коридорах — широких и весьма протяженных полосах определенного простирания, содержащих алмазоносные кимберлиты внутри кратонов и неалмазоносные кимберлиты и карбонатиты за их пределами. Структурный контроль размещения кимберлитов коридорами можно наблюдать на примере Южной Австралии, Северной Америки, Бразилии и других регионов. Наиболее интересны с точки зрения алмазопрогнозиро-

вания места пересечения кимберлитовых коридоров. Природа этих направлений и их ограничений не вполне ясна. Коридоры кимберлитов часто не совпадают с главными разломами, но могут быть параллельны им.

Некоторые кимберлитовые коридоры приурочены к продолжениям трансформных разломов (Ангола, Намибия, Западная Африка). Образование этих линеаментов южноафриканские геологи связывают с распадом мегаконтинента Гондвана, вызвавшим реорганизацию напряжений внутри Африканского континента и возникновение глубинных литосферных ослабленных зон. Эпизодически они становились зонами растяжений, обеспечивая подъем кимберлитовых флюидов.

Выводы. Рассмотрение тектонических факторов локализации алмазоносных кимберлитов показывает их сравнительно широкий спектр и необходимость использования в прогнозах.

Приуроченность к архейским кратонам ("правило Клиффорда") остается важным, но не единственным тектоническим фактором локализации коренной алмазоносности. Промышленные месторождения алмазов известны во внешних частях (древних пассивных окраинах) протерозойских и фанерозойских складчатых поясов, примыкающих к архейским кратонам, в коллизионных гранулит-гнейсовых архей-протерозойских поясах, в пределах палеопротерозойских аккреционно-коллизионных орогенов.

В докембрии УЩ в виде фрагментов представлены следующие палеотектонические элементы: Среднеприднепровский кратон, Приазовский и Западно-Украинский гранулит-гнейсовые пояса, Ингульско-Криворожский и Волынский орогены. Для них всех имеются мировые аналоги с присутствием в них крупных промышленных коренных алмазоносных источников. Таким образом, проведенный сравнительный палеотектонический анализ в сочетании с известными установленными фактами прямой алмазоносности подтверждает благоприятные научные предпосылки открытия источников коренных месторождений алмазов в пределах УЩ.

В процессе алмазопрогнозирования палеогеодинамические факторы контроля размещения алмазоносных кимберлитов и лампроитов должны дополняться геолого-структурными факторами, в числе которых все большее значение приобретают транслитосферные кимберлитовые коридоры.

Современная картина установленных проявлений алмазоносности на УЩ при всей своей огромной значимости во многом обусловлена разной изученностью отдельных его регионов и не отражает в полной мере реальный потенциал и перспективы, для раскрытия которых требуется проведение комплексных прогнозно-поисковых исследований, в том числе и на территориях, где к настоящему времени не обнаружены прямые признаки алмазоносности.

Автор выражает благодарность академику НАН Украины Н.П. Щербаку, доктору геол. наук В.Н. Квасница, канд. геол.-минерал. наук С.Н. Цымбалу за содержательное обсуждение некоторых проблем геологии Украинского щита и его алмазоносности.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Азаров Н.Я., Анциферов А.В., Шеремет Е.М. и др.* Геоэлектрическая модель Орехово-Павлоградской шовной зоны. — Киев : Наук. думка, 2005. — 190 с.
2. *Алехин В.И.* Проницаемость и неотектоническая активность разломов Приазовского блока Украинского щита в связи с оценкой их рудоносности // Науч. тр. Донец. гос. техн. ун-та. Сер. Горно-геол. — 2002. — Вып. 45. — С. 38—44.
3. *Анциферов А.В., Шеремет Е.М., Глевасский Е.Б. и др.* Геолого-геофизическая модель Голованевской шовной зоны Украинского щита. — Донецк : Вебер, 2008. — 305 с.
4. *Бобров А.Б., Кирилюк В.П., Гошовский С.В. и др.* Гранулитовые структурно-формационные комплексы Украинского щита — европейский эталон. — Львов : ЗУКЦ, 2010. — 160 с.
5. *Божко Н.А.* Геотектонические факторы локализации алмазоносных кимберлитов в свете современных данных // Проблемы прогнозирования поисков и изучения месторождений полезных ископаемых на пороге XXI века : Сб. науч. тр. Воронеж. гос. ун-та. — Воронеж, 2003. — С. 360—365.
6. *Божко Н.А.* Беломорско-Лапландский пояс в ряду перманентно-мобильных гранулито-гнейсовых поясов Земли // Беломорский подвижный пояс и его аналоги : геология, геохронология, геодинамика, минералогия. — Петрозаводск, 2005. — С. 119—121.
7. *Божко Н.А., Постников А.В., Щипанский А.А.* Геодинамическая модель формирования фундамента Восточно-Европейской платформы // Докл. Акад. наук. — 2002. — **386**, № 5. — С. 651—655.
8. *Гейко Ю.В., Гурский Д.С., Лыков Л.И. и др.* Перспективы коренной алмазоносности Украины. — Львов : Центр Европы, 2006. — 200 с.
9. *Глевасский Е.Б.* Геодинамические критерии прогнозно-поисковой оценки алмазоносности Украин-

ского щита и прилегающих территорий // Минерал. журн. — 1995. — **17**, № 2. — С. 3—12.
10. *Калашник А.А.* Влияние мантийных процессов на формирование гидротермальных месторождений урана Кировоградского рудного района Украинского щита // Наук. вісн. НГУ. — 2011. — № 1. — С. 10—18.
11. *Каляєв Г.І., Крутиховська З.О., Жуков В.Г. та ін.* Тектоніка Українського щита. — К. : Наук. думка, 1972. — 240 с.
12. *Квасниця В.М., Глеваський Є.Б., Кривдік С.Г.* Палеотектонічні, петрологічні та мінералогічні критерії алмазоносності Українського щита // Мінерал. журн. — 2003. — **25**, № 5/6. — С. 24—39.
13. *Кирилюк В.П.* Основные черты тектоники и эволюции фундамента Украинского щита // Материалы XIV Междунар. конф. "Связь поверхностных структур земной коры с глубинными". — Петрозаводск, 2008. — Ч. 1. — С. 252—255.
14. *Коржнев М.Н.* Геология и условия накопления толщ раннепротерозойских железорудных бассейнов : Автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. — Киев, 1993.
15. *Лесная И.М.* Геохронология чарнокитоидов Побужья. — Киев : Наук. думка, 1988. — 136 с.
16. *Лобач-Жученко С.Б., Бибикова Е.В., Балаганский В.В. и др.* Палеоархейские тоналиты в палеопротерозойской Орехово-Павлоградской коллизионной зоне Украинского щита // Докл. Акад. наук. — 2010. — **433**, № 2. — С. 1—7.
17. *Нечаев С.В.* Минерагеническая зональность центральной части Украинского щита и некоторые общегеологические следствия ее изучения // Зб. наук. пр. УкрДГРІ. — 2012. — № 2. — С. 38—57.
18. *Паранько И.С., Бобров А.Б.* Расчленение и корреляция постзеленокаменных метатерригенных комплексов Украинского щита : Тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф. "Стратиграфия, геохронология и корреляция нижнедокембрийских породных комплексов фундамента Восточно-Европейской платформы" / УкрГГРИ. — Киев, 2010. — С. 172—175.
19. *Пигулевский П.И.* Сейсмогеологическая модель строения земной коры центральной и восточной частей Украинского щита // Наук. вісн. НГУ. — 2010. — № 4. — С. 76—82.
20. *Пилюгин С.М., Савко К.А., Новикова М.А.*. Физико-химические условия метаморфизма железисто-кремнистой формации Приазовского блока Украинского щита // Вестн. ВГУ. Сер. Геол. — 2010. — № 1. — С. 121—134.
21. *Самсонов А.В., Третяченко В.В., Носова А.А. и др.* Разрез коры палеопротерозойского коллизионного орогена : данные по ксенолитам и ксенокристам из кимберлитов Зимнего Берега (Архангельская алмазоносная провинция) // Проблемы плейт- и плюм-тектоники в докембрии : Материалы III Рос. конф. по проблемам геологии и геодинамики докембрия / ИГГД РАН. — СПб., 2011. — С. 159—162.
22. *Хаин В.Е., Божко Н.А.* Историческая геотектоника. Докембрий. — М. : Недра, 1988. — 382 с.
23. *Худур Дж.* Основные тектонические элементы Криворожской структуры и их роль в формировании залежей богатых железных руд // Геол.-мінерал. вісн. — 2005. — № 2. — С. 58—66.
24. *Щербак Н.П., Артеменко Г.В., Лесная И.М. и др.* Геохронология раннего докембрия Украинского щита. Протерозой / Отв. ред. Н.П. Щербак. — Киев : Наук. думка, 2008. — 239 с.
25. *Щербак Н.П., Бартницкий Е.Н., Бибикова Е.В., Бойко В.Л.* Эволюция континентальной коры Украинского щита в раннем докембрии // Изв. АН СССР. Сер. Геол. — 1984. — **37**. — С. 73—83.
26. *Щербак Н.П., Бибикова Е.В., Лобач-Жученко С.Б. и др.* Палеоархей Восточной части Украинского щита по данным U-Pb метода (3,6—3,2 млрд лет) // Мінерал. журн. — 2009. — **31**, № 3. — С. 3—10.
27. *Яценко Г.М., Бекеша С.Н., Гайовский О.В., Яценко И.Г.* Эпохи активизации, рудоносные структуры и формации лампроитового типа в архейских и протерозойских блоках Украинского щита. Ст. 2. Кировоградский блок // Мінер. ресурси України. — 2011. — № 2. — С. 25—29.
28. *Barton J.M., Barnett Jr.W.P., Barton 3.-E.S. et al.* The geology of the area surrounding the Venetia kimberlite pipes, Limpopo Belt, South Africa : A complex interplay of nappe tectonics and granitoid magmatism // South. Afr. J. Geol. — 2003. — **106**, No 2—3. — P. 109—128.
29. *Bodorkos S., Sandiford M., Oliver N.H.S., Cawood P.A.* High-T, low-P metamorphism in the Paleoproterozoic Halls Creek Orogen, Northern Australia : the middle crust response to a mantle-related transient thermal pulse // J. Metamorphic Geol. — 2002. — **20**. — P. 217—237.
30. *Chinoda G., Matura N., Moyce W., Owen R.* Baseline Report on the Geology of the Limpopo Basin Area // A contribution to the Challenge Program on Water and Food Project 17 WaterNet. Working Paper 7. WaterNet, Harare. — 2009. — 44 p.
31. *England P.C., Thompson A.B.* Pressure-temperature-time paths of regional metamorphism. I. Heat transfer during the evolution of regions of thickened continental crust // J. Petrol. — 1984. — **25**. — P. 894—928.
32. *Colorado* Geological Survey // ROCKTALK. — 1993. — **2**, No 3.
33. *Jelsma H., Barnett W., Richards S., Lister G.* Tectonic setting of kimberlites // Lithos. — 2009. — **1125**. — P. 155—165.
34. *Mitchell R.N.* Kimberlites and Lamproites : Primary Sources of diamonds // Geosci. Can. — 1991. — **18**, No 1. — P. 16.
35. *Morris B.J., Townsend I.J.* Eurelia kimberlite province — a diamondiferous dyke swarm // MESA J. — 2003. — **15**. — P. 18—19.
36. *O'Brien H., Lehtonen M., Spencer R., Birnie A.* Lithospheric mantle in Eastern Finland : a 250 km 3D Transect // 8th Intern. Kimberlite Conf. : Long Abstr. — 2003. — P. 1—4.
37. *Robertshaw P.* Report on the Diamonds Exploration Potential of Five Properties in the Fort a la Corne area, Saskatchewan // On behalf of Fort a la Corne Diamond Fields Inc. — Oct. 28, 2002.

38. *Schmitz M.D., Bowring S.A.* The significance of U-Pb zircon ages from lower crustal xenoliths of the southwestern margin, Kaapvaal Craton, Southern Africa // Chem. Geol. — 2000. — **172**. — P. 59—76.
39. *Simandl G.J.* Diamond Potential in British Columbia, Canada // 8th Intern. Kimberlite Conf., Victoria, BC, Canada (22—27th, June, 2003) : Extended abstr., CD ROM. — 2003. — 6 p.
40. *Stiefenhofer J., Viljoen K.S., Marsh J.S.* Petrology and geochemistry of peridotite xenoliths from the Letlhakane kimberlites, Botswana // Contribs Mineral. and Petrol. — 1997. — **127**, No 1—2. — P. 147—158.
41. *Tompkins L.A., Gonzaga G.M.* Diamonds in Brasil and a proposed model for the origin and distribution of diamonds in the Coromandel region, Minas Gerais, Brasil // Econ. Geol. — 1989. — **84**. — P. 591—602.
42. *Treloar P.J., Coward M.P., Harris N.B.W.* Himalayan-Tibetan analogies for the evolution of the Zimbabwe Craton and Limpopo belt // Precambr. Res. — 1992. — **55**. — P. 571—587.
43. *Tyler J.M., Hocking R.M., Haines P.W.* Geological evolution of the Kimberley region of Western Australia // Episodes. — 2012. — No 1. — P. 298—306.
44. *Van Reenen D.D., Smit C.A.* The Limpopo metamorphic belt, South Africa : 1. Geological setting and relationship of the granulite complex with the Kaapvaal and Zimbabwe cratons // Петрология. — 1996. — **4**, № 6. — С. 610—618.
45. *Vearncombe S., Vearncombe J.B.* Tectonic controls on kimberlite location, Southern Africa // J. Struct. Geol. — 2002. — **24**. — P. 1619—1625.

Поступила 12.03.2013

М.А. Божко

ГЕОТЕКТОНІЧНІ ЧИННИКИ ЛОКАЛІЗАЦІЇ КОРІННИХ ДЖЕРЕЛ АЛМАЗУ ТА ЇХ РОЛЬ В ОЦІНЦІ ПЕРСПЕКТИВ АЛМАЗОНОСНОСТІ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА

У статті розглянуто палеогеодинамічні чинники локалізації корінних джерел алмазу в світлі порівняльного аналізу Українського щита з алмазоносними провінціями. Приуроченість до архейських кратонів ("правило Кліффорда") залишається важливим, але не єдиним тектонічним критерієм оцінки перспектив корінної алмазоносності. Промислові родовища алмазів відомі за межами архейських кратонів: в архей-сько-протерозойських грануліт-гнейсових колізійних поясах, у зовнішніх зонах складчастих поясів, що межують з кратонами, і у палеопротерозойських акреційно-колізійних орогенах. Ці структури разом з архейським кратоном у вигляді фрагментів наявні в докембрії Українського щита. Для них всіх відомі палеотектонічні світові аналоги зі значними промисловими корінними алмазоносними джерелами. Проведений аналіз та описані факти прямої алмазоносності підтверджують сприятливі теоретичні передумови відкриття джерел корінних родовищ алмазів у межах Українського щита.

N.A. Bozhko

GEOTECTONIC FACTORS OF THE SPATIAL DISTRIBUTION OF PRIMARY SOURCES OF DIAMONDS IN THE LIGHT OF PROSPECTS OF DIAMOND DEPOSITS IN THE UKRAINIAN SHIELD

Geotectonic control of primary sources of diamonds is reviewed. It includes localization within the ancient cratons, off-cratonic diamondiferous kimberlites and lamproites paleotectonic environments. It has long been recognized that diamondiferous kimberlites are located in the ancient Archean cratons ("Clifford rule"). The cratons are underlain by deep-reaching mantle keels or roots which are significantly cooler than the mantle at similar depth. So the graphite-diamond transition is raised, creating a diamond stable window. However, diamondiferous lamproites and kimberlites which intrude Proterozoic terranes have been discovered as well. There are the following tectonic environments of manifestation of such off-craton kimberlites magmatism: epicratonic, essentially ensialic zones of orogenic belts. Generally they correspond to ancient passive margins of the belts; high-grade metamorphic granulite-gneiss belts formed as a result of continental collisions; accretionary-collisional orogenic belts. The following crustal tectonic units can be distinguished in the Precambrian of the Ukrainian Shield. These are the Middle Dnieper Archean craton; Peri-Azovian and West-Ukrainian Archean-Paleoproterozoic granulite-gneiss belts; Ingul-Krivoy Rog and Volyn Paleoproterozoic orogens. There are tectonically similar domains to these units in other parts of the World which contain well known commercial diamond deposits. Together with the known discoveries of diamonds this confirms the most promising prospects of diamond deposits in the Ukrainian Shield.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

УДК 549.211

А.М. Логвинова, Д.А. Зедгенизов, Н.В. Соболев

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН
630090, г. Новосибирск-90, Россия, пр. Акад. Коптюга, 3
E-mail: logv@igm.nsc.ru

ГЕНЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ И КРИСТАЛЛОФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В АЛМАЗАХ

Проведен сравнительный анализ минеральных и кристаллофлюидных включений в алмазах на примере трубки Интернациональная Мало-Ботуобинского района Якутской алмазоносной провинции. Показано, что минеральные включения захватываются на определенных стадиях роста алмаза-матрицы и образуются в результате взаимодействия насыщенного летучими компонентами карбонатсодержащего расплава с силикатными материнскими породами (протолитом). Кристаллофлюидные включения, локализованные в центральной части алмаза-матрицы, представляют собой полифазные наноразмерные образования, большинство фаз которых либо не встречены в виде индивидуальных включений в алмазе (апатит, клиногумит), либо отмечены в единичных случаях (карбонаты, флогопит, периклаз). Такие включения являются дочерними фазами алмазогенерирующего расплава/флюида и наиболее полно отражают его состав.

Введение. Алмазы в пределах Якутской алмазоносной провинции встречаются как в коренных месторождениях — кимберлитовых трубках, так и в аллювиальных отложениях. До сих пор многие аспекты генезиса природных алмазов остаются дискуссионными. Наиболее значимую информацию в этом вопросе несут захваченные алмазом в процессе роста включения. Геохимические исследования сингенетических минеральных и кристаллофлюидных включений в алмазах свидетельствуют о существовании многокомпонентного алмазообразующего субстрата, который формируется в мантии Земли. Многолетние комплексные исследования природных алмазов и целенаправленные экспериментальные работы в этой области привели большинство исследователей к выводам о том, что мантийная среда кристаллизации алмаза — это насыщенные летучими компонентами расплавы или флюиды [6, 10, 13—15, 20, 25, 30—32, 34, 37, 44—46]. Однако до сих пор вопрос о составе алмазообразующих сред остается неоднозначным. Практически единственным источником информации служат захваченные алмазом во время роста включения, из которых лучше всего изучены минеральные. К числу наиболее принципиальных и общепризнанных научных результатов, полученных еще в начальный период изучения минеральных включений в алмазах, принадлежит доказательство существования двух главных геохимических типов субстрата, в котором образуются природные алмазы: ультраосновного и эклогитового состава [10, 29, 31]. В качестве промежуточного, переходного типа рассматривается вебстерит-пироксенитовый парагенезис [11]. Большинством исследователей [10, 29, 31, 39, 45] показано, что основные сингенетические минералы-включения ультраосновного парагенезиса — это оливин, субкальциевый высокохромистый магнезиальный гранат (пироп), клинопироксен с низкой железистостью и примесью хрома, хромит, энстатит, сульфиды (пентландит, моносульфидный твердый раствор на основе пентландита Mss_{Ni}). Для эклогитовой минеральной ассоциации характерны не содержащие Cr минералы: омфацит, альмандиновый гранат, коэсит, рутил, сульфиды (пирротин, моносульфидный твердый раствор на основе пирротина Mss_{Fe}), ильменит, калие-

© А.М. ЛОГВИНОВА, Д.А. ЗЕДГЕНИЗОВ, Н.В. СОБОЛЕВ, 2013

вый полевой шпат, самородное железо, циркон [10, 13]. Минеральные включения встречаются в алмазах достаточно редко, причем частота встречаемости варьирует в зависимости от их генетического источника. По данным [2], в алмазах из кимберлитовых трубок Якутской алмазоносной провинции резко преобладают (более 90 %) включения ультраосновного парагенезиса, особенно выделяются оливин (около 50 %) и хромит (до 40 %). Обнаруженные в процессе исследований минеральные сростки флогопита и доломита, флогопита и пироксена [12, 35] свидетельствуют о присутствии флюида в алмазообразующем субстрате [40]. Однако флогопит в виде включения в алмазе встречен в единичных случаях [12, 20, 30, 35].

В последние годы внимание исследователей акцентируется на исследовании флюидных и флюидсодержащих включений в алмазах различного генезиса [17, 21, 23, 27, 28]. Такие исследования стали возможными лишь с появлением современной высокоточной аналитической аппаратуры, позволяющей идентифицировать отдельные фазы, не превышающие по размеру 200 нм. Проведенные нами ранее исследования показали, что такие кристаллофлюидные включения представляют собой полифазные образования и по составу отличаются от известных минеральных включений в алмазах из конкретного источника [6, 27, 28]. Предполагается, что ассоциации наноразмерных кристаллофлюидных включений — это набор дочерних фаз мантийных флюидов или насыщенных летучими расплавов, которые были захвачены алмазом в процессе роста. Таким образом, исследование флюидов, идеально сохранившихся в виде включений в алмазах, дает уникальную возможность для определения состава среды и реконструкции условий образования алмазов. В данной статье на примере алмазов из кимберлитовой трубки Интернациональная Якутской алмазоносной провинции мы попытаемся интерпретировать выявленные различия в составе минеральных и кристаллофлюидных включений.

Образцы и методы исследования. В основу работы положены результаты комплексных исследований алмазов, содержащих минеральные включения, из кимберлитовой трубки Интернациональная Мало-Ботуобинского кимберлитового района Якутской алмазоносной провинции и сравнение их с алмазами, содержащими кристаллофлюидные включения.

Для решения поставленной задачи была выбрана следующая последовательность проведения исследований. Из представительной выборки (около 10000 кристаллов) алмазов были отобраны 86 кристаллов, содержащих минеральные включения. В большинстве случаев кристаллы представлены прозрачными бесцветными острореберными октаэдрами либо кристаллами переходной формы. Однако встречены и алмазы с коричневым, лиловым нацветом, а также так называемые оболочечные кристаллы [8]. Предварительные исследования морфологии кристаллов проведены с помощью методов оптической и электронной сканирующей микроскопии. Для этого использовали стереоскопические микроскопы *Zeiss Stemi SV*-6 и поляризационный микроскоп *Zeiss Axiolab*, электронный сканирующий микроскоп *JEOL JSM*-6380*LA*.

Методом шлифовки и полировки минеральные включения были выведены на поверхность алмаза-матрицы. В десяти случаях были изготовлены плоскопараллельные пластинки толщиной около 300 мкм, вырезанные параллельно грани ромбододекаэдра. Электронные изображения включений в характеристических рентгеновских лучах получены на сканирующем электронном микроскопе *JSM*-6510 с энергодисперсионным спектрометром *INCA Energy*-350, на этом же приборе определено наличие (либо отсутствие) субмикроскопических фаз внутри каждого выявленного минерального включения.

Химический состав находящихся в единой полировке с алмазом-матрицей включений исследован с помощью микроанализатора с электронным зондом *JXA*-8100 *Jeol* (Япония). Исходя из того, что минеральные включения располагаются незакономерно в пределах захватившего их кристалла и вывести их на поверхность пластины одновременно не возможно, исследования по идентификации отдельных включений проводили на спектрометре комбинационного рассеяния *Horiba Jobin-Yvon LabRAM HR*800 с возбуждением лазерным излучением с длиной волны 514,5 или 325,03 нм. После подшлифовки кристаллов алмаза определялся химический состав включений.

С целью изучения распределения примесей азота, водорода, карбонатных и силикатных

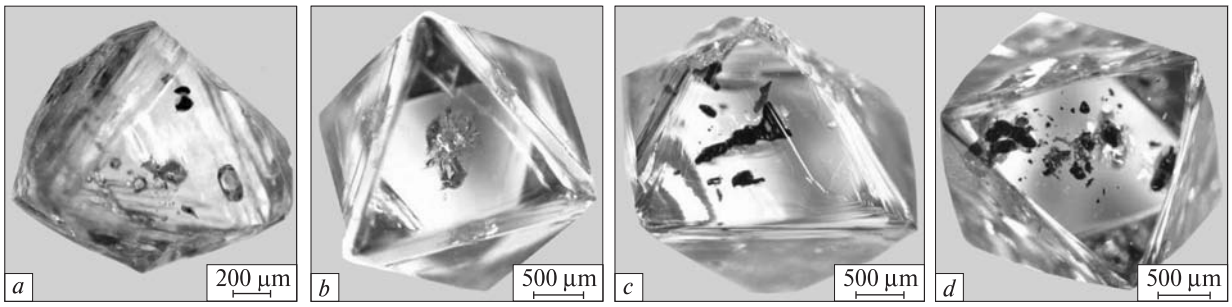

Рис. 1. Октаэдрические кристаллы алмаза из кимберлитовой трубки Интернациональная (Якутия), содержащие минеральные включения: *a* — оливин, хромит, пироп; *b* — омфацит; *c*, *d* — множественные включения хромита и оливина

Fig. 1. Octahedral crystals of diamond with mineral inclusions from kimberlite pipe Internatsionalnaya (Yakutia): *a* — olivine, chromite, pyrope; *b* — omphacite; *c*, *d* — chromite and olivine

включений на ИК-Фурье спектрометре (*FTIR*) *VERTEX* 70 (фирма *Bruker*), оснащенном микроскопом *HYPERION* 2000, были измерены спектры ИК-поглощения. Спектры с апертурой 50 мкм регистрировали для алмазов в диапазоне 7500—750 $см^{-1}$ при разрешении 2 $см^{-1}$. Отдельные зоны роста исследованных алмазов выявлены с помощью метода КЛ с использованием сканирующего электронного микроскопа *LEO*-1430 *VP* с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром.

Минеральные включения. Исследование включений в алмазах имеет особое значение, если доказана их сингенетичность алмазу-матрице. Критерии сингенетичности достаточно хорошо исследованы Н.В. Соболевым [10]. Однако даже в тех случаях, когда такие критерии не установлены или есть сомнения в сингенетическом характере включений [45], даже их протогенетический характер [30] свидетельствует о геохимическом типе алмазообразующей среды. Большинство минеральных включений в алмазах, при условии отсутствия трещин, доходящих до поверхности, относятся к сингенетическим. В качестве наиболее информативных для генетических заключений можно рассматривать только прото- и сингенетические включения.

Минеральные включения в алмазах редки. По опубликованным данным, средняя частота встречаемости включений в алмазах не превышает 1 % [36], хотя может быть существенно выше, как, например, для алмазов Венесуэлы [42]. В трубке Интернациональная, по нашим данным, минеральные включения обнаружены приблизительно в 0,8 % алмазов. Все включения имеют форму, не свойственную минералам при их свободном росте, а имеют "отрицательную форму" алмаза-матрицы. Наиболее распространенными включениями оказались оливин (рис. 1, *a*) и хромит (рис. 1, *c*, *d*). Гранат идентифицирован в десяти случаях, причем восемь из них относятся к ультраосновному парагенезису. В пяти алмазах зафиксированы включения энстатита. Клинопироксены отмечены в пяти образцах, в четырех из которых идентифицирован хромдиопсид (ультраосновной тип парагенезиса). Пироксен эклогитового типа представлен омфацитом (рис. 1, *b*). В двух алмазах диагностированы включения рутила. Минеральные включения встречаются как одиночные, так и группами (рис. 1) в одном алмазе-матрице. Хромшпинелиды часто образуют срастания с оливином. Пироксены, как правило, окружены системой трещин (рис. 1, *b*). Это служит, по-видимому, свидетельством того, что при снижении давления происходит его сброс. Размеры включений не превышали 200 мк. Исследования на сканирующем электронном микроскопе показали, что все минеральные включения такого типа однородны по составу. Состав 78 включений оливина из данной выборки алмазов опубликован [41]. Химический состав остальных исследованных включений приведен в таблице. Однотипные включения в одном алмазе-матрице могут несколько различаться по химическому составу. Например, в образцах *IR*-05-22, *IR*2-21 и *IR*2-22 содержание Cr_2O_3 в составе хромитов варьирует от 61 до 63 мас. % (таблица). Такие включения, по-видимому, были захвачены на разных стадиях роста алмаза-матрицы [26]. В девяти случаях зафиксированы включения разных минералов в пределах одного алмаза-матрицы (рис. 1, *a*, *c*, *d*; таблица).

Наряду с алмазами, содержащими относительно крупные минеральные включения, выделяется группа кристаллов, содержащих множественные минеральные микровключения, ассоциирующие, как правило, с сульфидами, KCl и вероятными флюидными включениями [7] (рис. 2). В трубке Интернациональная такие скопления включений представлены как эклогитовым, так и перидотитовым парагенезисами (рис. 3), причем, как и в большинстве алмазов, последний тип преобладает. В алмазе эклогитового типа сосуществуют рутил, омфацит (MgO — 10,5; CaO — 16,7; Na_2O — 3,7 мас. %), сульфид (пирротин) (рис. 2), а в алмазе ультраосновного типа выделяются ассоциации оливина (#Mg-92) с сульфидом (пентландит) и оливина с высокохромистой шпинелью (около 63 мас. % Cr_2O_3).

Химический состав минеральных включений в алмазах из трубки Интернациональная
Chemical composition of mineral inclusions in diamonds from pipe Internatsionalnaya

Sample	Incl	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	NiO	Na_2O	Total
					Гранат / Garnet							
IR-05-13	1	42,0	0,10	18,1	7,02	5,96	0,22	23,1	2,29	Не опр.	0,01	98,80
IR-05-16	1	41,6	0,05	17,1	8,17	6,83	0,34	22,6	1,97	" "	0,02	98,66
IR-05-20	1	41,9	0,18	21,1	2,24	8,04	0,33	20,1	5,37	" "	0,03	99,24
IR-4	1	42,3	0,28	22,0	1,64	9,55	0,42	19,5	4,75	" "	0,03	100,5
IR-6	1	41,5	0,32	22,2	0,04	15,90	0,34	15,7	4,04	" "	0,13	100,2
					Хромит / Chromite							
IR-05-17	1	0,05	0,08	7,06	63,9	16,1	0,15	11,9	Не опр.	0,08	Не опр	99,32
	2	0,06	0,08	6,99	63,6	16,3	0,18	12,0	" "	0,09	" "	99,30
	3	0,05	0,07	7,17	62,7	16,0	0,15	12,0	" "	0,06	" "	98,20
	4	0,05	0,08	7,04	62,3	16,2	0,14	11,9	" "	0,09	" "	97,80
	5	0,05	0,08	7,13	63,8	16,1	0,16	12,0	" "	0,07	" "	99,39
IR-05-21	1	0,06	0,10	6,92	63,5	16,0	0,14	11,9	" "	0,06	" "	98,68
IR-05-22	1	0,05	0,07	7,93	62,5	16,2	0,15	11,9	" "	0,08	" "	98,88
	2	0,04	0,07	6,75	64,2	16,1	0,19	11,9	" "	0,04	" "	99,29
IR-05-18	1	0,05	0,07	6,39	61,0	16,0	0,15	13,1	" "	0,08	" "	96,84
IR-05-14	1	0,05	0,11	7,92	62,6	16,3	0,16	12,1	" "	0,06	" "	99,30
*IR*2-14-2	1	0,08	0,14	7,95	62,1	16,0	0,26	12,9	" "	0,08	" "	99,51
*IR*2-17	1	0,05	0,10	7,20	63,3	15,8	0,26	12,8	" "	0,08	" "	99,59
	2	0,06	0,11	7,16	63,1	15,8	0,28	12,9	" "	0,09	" "	99,50
*IR*2-21	1	0,04	0,13	6,97	63,6	15,6	0,27	12,8	" "	0,09	" "	99,50
	2	0,06	0,13	7,61	61,6	15,7	0,27	12,9	" "	0,08	" "	98,35
*IR*2-22	1	0,08	0,08	6,82	63,8	15,7	0,27	12,7	" "	0,08	" "	99,53
	2	0,06	0,09	8,02	61,9	16,0	0,28	12,8	" "	0,07	" "	99,22
*IR*3-10		0,06	1,06	9,16	59,0	16,5	0,27	13,4	" "	0,11	" "	99,56
					Клинопироксен / Clinopyroxene							
IR-11	1	55,8	0,06	1,04	0,68	2,43	Не опр.	18,2	21,7	Не опр.	0,74	100,7
IR-17	1	55,3	0,09	0,91	1,01	2,86	" "	18,4	20,6	" "	0,83	100,0
	2	55,1	0,09	0,87	1,02	2,82	" "	18,4	20,4	" "	0,83	99,53
					Энстатит / Enstatite							
IR-05-4	1	57,9	0,02	0,54	0,35	4,67	0,11	34,6	0,31	" "	0,13	98,63
	2	58,1	0,03	0,56	0,34	4,70	0,11	35,0	0,33	" "	0,13	99,30
IR-05-12	1	57,7	0,03	0,70	0,30	4,69	0,10	35,0	0,34	" "	0,12	98,98
	2	57,9	0,02	0,70	0,29	4,60	0,08	35,2	0,35	" "	0,10	99,24
IR-3	1	58,0	0,02	0,69	0,45	4,08	0,10	36,8	0,33	" "	0,06	100,5
IR-9	1	58,1	0,03	0,48	0,10	5,61	0,14	35,2	0,41	" "	0,04	100,1
IR-10	1	58,0	0,02	0,63	0,43	4,02	0,10	37,0	0,27	" "	0,16	100,6

П р и м е ч а н и е. Не опр. — не определялось.

N o t e: Не опр. — not determined.

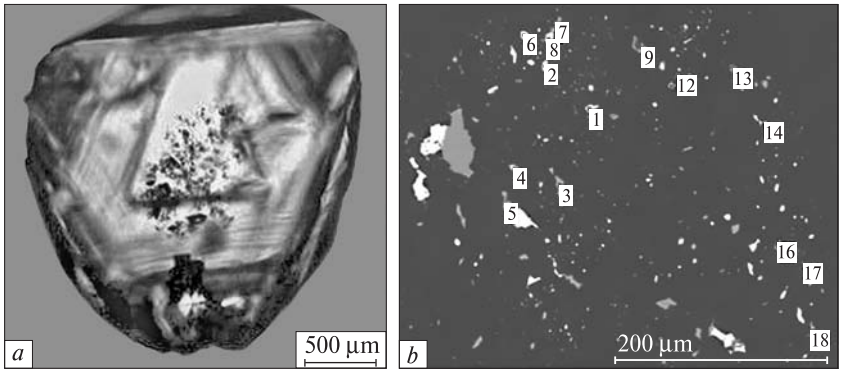

Рис. 2. Кристалл алмаза октаэдрического габитуса из трубки Интернациональная (Якутия), содержащий множественные микровключения (*a*); *b* — минеральные микровключения в обратно-рассеянных электронах: *1*, *4*, *12*, *17* — рутил; *2*, *6*, *11*, *14* — пирротин; *3*, *5*, *7*, *9*, *13*, *15*, *18* — омфацит

Fig. 2. Octahedral diamond crystal from pipe Internatsionalnaya (Yakutia) with multiple microinclusions (*a*); *b* — backscattered image of multiple mineral microinclusions: *1*, *4*, *12*, *17* — rutile; *2*, *6*, *11*, *14* — pyrrhotite; *3*, *5*, *7*, *9*, *13*, *15*, *18* — omphacite

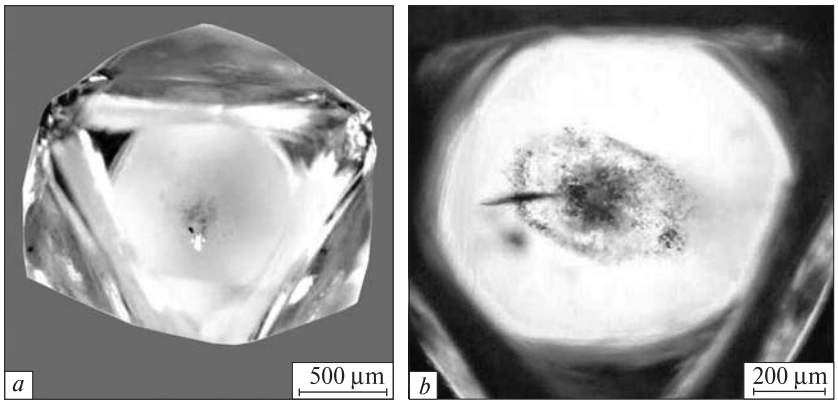

Рис. 3. Микрофотографии "облакоподобных" скоплений полифазных наноразмерных включений в центральной части кристаллов алмаза из трубки Интернациональная (Якутия)

Fig. 3. Optical micrographs of the cloudy diamonds from pipe Internatsionalnaya (Yakutia). There are many nanodimensional inclusions in the central core of diamond crystal

Анализ полученных по минеральным включениям данных свидетельствует о значительном преобладании ультраосновного парагенезиса в алмазах из трубки Интернациональная, что подтверждает общую закономерность для кимберлитов Якутии [2].

Кристаллофлюидные включения. В кимберлитовых трубках достаточно часто встречаются кристаллы алмаза различного габитуса, в центральной части которых находятся темноцветные скопления множественных наноразмерных включений — так называемые облакоподобные образования. Такие включения в центральной части алмаза дают уникальную информацию о стадиях его зарождения и роста. Подобные включения исследованы с применением методов ИК, КР-спектроскопии [18, 32, 47] и просвечивающей микроскопии [6, 27].

В результате проведенных ранее исследований алмазов из трубки Интернациональная выявлено, что индивидуальное включение в облакоподобном скоплении представляет собой полифазное образование, размеры которого не превышают 800 нм. Включение состоит из кристаллических фаз (карбонаты, силикаты, оксиды, сульфиды, галогениды) и флюида, а также аморфного нераскристаллизованного вещества [27]. В целом, в этой совокупности фаз преобладают карбонаты, ассоциирующие в большинстве случаев с флюидными пузырьками и галогенидами (KCl).

Карбонаты преимущественно были диагностированы как доломит, Fe-обогащенный доломит, реже — Ba, Sr-содержащие карбонаты [27]. Эти данные также подтверждены ИК-спектроскопическими исследованиями [4, 5, 9].

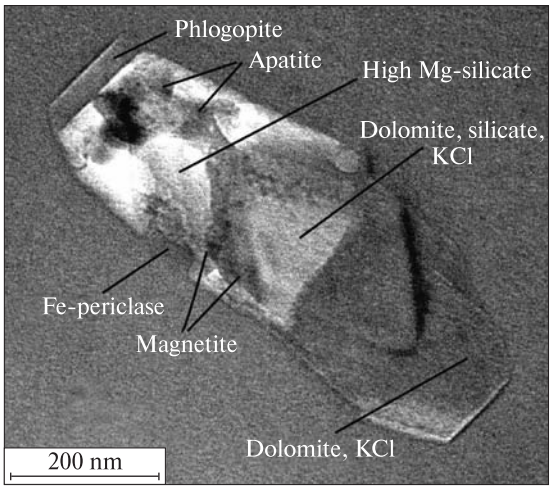

Рис. 4. Полифазное наноразмерное включение из "облакоподобного" скопления в алмазе из трубки Интернациональная (Якутия), по [27]

Fig. 4. TEM bright field image of the polyphase nanodimensional inclusion inside the diamond from pipe Internatsionalnaya (Yakutia) [27]

В исследованных образцах зафиксированы характерные для доломита [38] интенсивные полосы поглощения на 880 и 1448 $см^{-1}$, а также карбонатные полосы поглощения более сложного характера: наряду с полосами поглощения кальцита (877, 1435 $см^{-1}$), анкерита (877, 1430 $см^{-1}$) отмечены полосы (860—865 и 1435, 1455 $см^{-1}$) в области поглощения карбонатных фаз, содержащих Ba и Sr. Полученные данные показывают, что карбонатные микровключения в исследованных алмазах представлены широким рядом карбонатов: доломит, кальцит, анкерит, а также карбонатными фазами, содержащими Ba и Sr. Среди минеральных включений в микро- и макроалмазах Якутии, имеющих размеры более 50 мкм, из упомянутых фаз не обнаружен только доломит [11]. Дополнительно отмечено, что в составе перидотитового парагенезиса в алмазе трубки Мир отмечен магнезит [15].

Далее по распространенности в рассматриваемой совокупности фаз следуют силикаты: высококремниевая слюда и Al-содержащий высокомагнезиальный силикат. Как указано в работе [23], Si-обогащенная слюда — важный индикатор высококалиевой активности в алмазогенерирующем субстрате. Слюды с высоким содержанием Si в субмикроскопических включениях были также диагностированы в алмазах из кимберлитовой трубки Коффифонтейн (Ю. Африка) [18]. Флогопит также является редким включением в микро- и макроалмазах [11]. В работе [27] отмечено, что оксиды в полифазных наноразмерных включениях из алмазов трубки Интернациональная представлены ильменитом и магнетитом. Для ильменита характерна устойчивая примесь Nb и Mg, в магнетите присутствует Ti. Макровключения ильменита и магнетита весьма редки в алмазах [35] и устойчивое их присутствие в изолированных кристаллофлюидных включениях, имеющих негативную алмазную огранку, служит убедительным свидетельством их первичного характера. В каждом случае оксиды ассоциируют с апатитом, карбонатами и галогенидами. Апатит — обычная фаза в центральных микровключениях [24, 27].

В каждом наноразмерном включении фиксируется высокое содержание K и Cl. Большинство исследователей склоняются к факту присутствия в таких субмикроскопических включениях KCl [18, 23, 27]. Во всех образцах в облакоподобном скоплении микровключений отмечено резкое увеличение содержания водорода.

Полифазные наноразмерные включения в алмазах весьма трудно отнести к определенному типу парагенезиса из-за отсутствия реперных для ультраосновного или эклогитового типа минеральных фаз. Единственный путь к решению этого вопроса — изучение присутствующих в ассоциации сульфидов. Известно, что для ультраосновного типа характерно преобладание пентландита, а для эклогитового — пирротина [3]. Наличие фазы пирротина и отсутствие хрома и никеля в наноразмерных полифазных включениях позволяют предположить, что все изученные алмазы с облакоподобными включениями из трубки Интернациональная принадлежат к эклогитовому парагенезису (рис. 4) [27].

Обсуждение результатов. Сложная эволюция кристаллов алмаза сопровождается многократными процессами роста и растворения в изменяющихся термодинамических и химических условиях среды образования. Длительная история кристаллов алмаза от момента их зарождения особенно наглядно выявляется при изучении внутренней структуры и свойств алмаза, а также при изучении минеральных включений, расположенных в разных ростовых зонах, что свидетельствует о дискретности процессов природного минералообразования. Ранее нами продемонстрирована неоднородность состава пироповых гранатов в

пределах одного кристалла алмаза-матрицы, находящихся в разных зонах роста [26]. В настоящей работе также выявлены различия в составе однотипных включений в пределах одного образца. Вероятно, это можно объяснить изменением состава захватываемого алмазом-матрицей вещества в результате многостадийного взаимодействия насыщенного летучими расплава/флюида с мантийными породами ультраосновного и основного состава.

На этапе зарождения и развития зародышей, характеризующемся пересыщением среды минералообразования углеродом, высокими скоростью кристаллизации и дефектностью кристаллизующегося алмаза, происходит захват расплавного/флюидного вещества, продуцирующего углерод для образования алмаза. Именно этими причинами можно объяснить появление в зародышевой зоне алмаза скопления множественных наноразмерных включений, представляющих собой полифазные образования. В алмазах из кимберлитовой трубки Интернациональная подобные включения имеют однотипный набор фаз: флогопит, апатит, магнетит, карбонаты (доломит, кальцит, Sr, Ba-карбонаты), ильменит, Al-содержащий высокомагниевый силикат (клиногумит), KCl, пирротин, графит, нераскристаллизованное стекло и флюид, содержащий воду в молекулярном виде [33, 47]. Именно такие включения несут наиболее достоверную информацию о составе алмазогенерирующего расплава/раствора в каждом конкретном участке алмазоносной литосферной мантии.

Изучение алмазов из разных месторождений мира позволило выявить широкие вариации состава субмикроскопических включений [4, 16, 22, 33, 38, 47]. Постоянное присутствие высококалиевых фаз еще раз свидетельствует о важной роли K в алмазогенерирующем субстрате. В настоящее время в алмазах из разных месторождений мира описаны включения дочерних фаз мантийных жидкостей, основной характеристикой которых служит высокая концентрация K_2O вне зависимости от концентраций других компонентов. Например, в алмазах из кимберлитовой трубки Джваненг (Ботсвана) было отмечено, что валовый состав микровключений непрерывно варьирует между двумя крайними членами: карбонатитовым и водно-силикатным [38]. Карбонатитовый флюид обогащен такими компонентами, как CO_2, CaO, FeO, MgO и P_2O_5. Водные флюиды в большей мере насыщены SiO_2 и Al_2O_3. Важной характеристикой включений из алмазов кимберлитовой трубки Интернациональная является отношение K/Cl, достигающее в ряде образцов 3,6. Как показано в работе [19], величина этого соотношения для мантии значительно выше и составляет около 7. Это свидетельствует об обогащении состава среды кристаллизации указанных выше алмазов хлоридными рассолами. На рис. 5 показаны точки валового состава кристаллофлюидных включений в алмазах из кимберлитовых трубок Якутии (Интернациональная, Удачная, Юбилейная), а также из других месторождений мира [17, 22, 38]. Непрерывные переходы между параметрами состава водно-силикатных и карбонатитовых включений указывают на возможную смесимость этих жидкостей в условиях стабильности алмаза. Образование выделенных ассоциаций кристаллофлюидных включений в алмазах в каждом месторождении, вероятно, обусловлено эволюцией глубинного расплава, насыщенного летучими компонентами. Установлено, что состав такого расплава/раствора для трубки

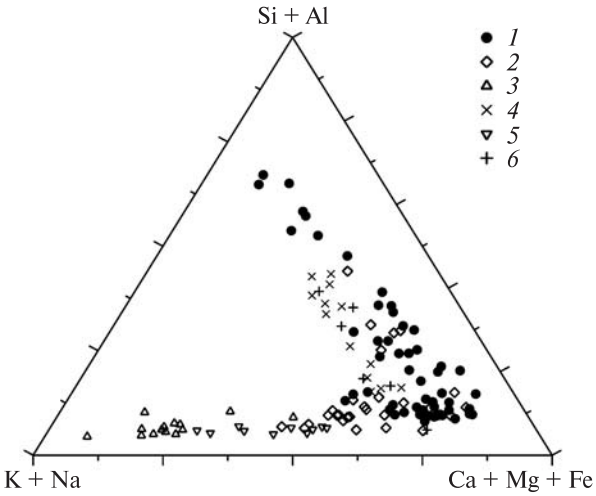

Рис. 5. Особенности состава микровключений минералообразующей среды в алмазах из разных месторождений мира [4]: *1* — трубка Интернациональная (Якутия), *2* — трубка Удачная (Якутия), *3* — Дайвик (Канада), *4* — Джеаненг (Ботсвана), *5* — Коффифонтейн (Ю. Африка), *6* — Бразилия

Fig. 5. Pecularities of composition of microinclusions of mineral-forming media for diamonds from various world mineral deposits [4]: *1* — pipe Internatsionalnaya (Yakutia), *2* — pipe Udachnaya (Yakutia), *3* — Dayvik (Canada), *4* — Dgeaneng (Botswana), *5* — Koffifonteyin (South Africa), *6* — Brazil

Интернациональная соответствует карбонатно-силикатному тренду, а для трубок Юбилейная и Удачная — хлоридно-карбонатному. Значительное перекрытие в области состава, обогащенного карбонатами, свидетельствует о том, что именно расплавы с повышенной карбонатитовой составляющей оказываются наиболее эффективной средой [4].

Для аллювиальных алмазов северо-востока Сибирской платформы, имеющих несколько генетических источников, "центральные" наноразмерные включения также, как и в указанных выше случаях, имеют определенный набор фаз. В одном типе алмазов полифазные наноразмерные включения состоят из магнезита, доломита, клиногумита, шпинели и флюидной фазы. В другом — из обогащенных Ba и Sr карбонатов, железистой шпинели, обогащенных Ti фаз, ферропериклаза и флюида [6]. Эти фазы практически не встречаются в виде индивидуальных минеральных включений в алмазах этого региона. Минеральные включения в алмазах северо-востока Сибирской платформы, как и во всех кимберлитовых телах, относятся к двум типам парагенезиса: ультраосновному и эклогитовому, и представлены всеми типичными для них фазами. Преобладает среди аллювиальных алмазов этого района эклогитовый тип [43].

Среди минеральных включений в алмазах из трубки Интернациональная идентифицированы пироповый гранат, оливин, хромшпинель, хромдиопсид, энстатит, омфацит, железистый альмандиновый гранат, рутил, коэсит, сульфиды (пирротин, пентландит, моносульфидный твердый раствор). В нескольких образцах зафиксированы включения сростков двух минералов. Преобладающее количество минеральных включений из указанной трубки относится к ультраосновному парагенезису.

Минеральные включения захватываются на последующих этапах кристаллизации алмаза-матрицы. Они, как правило, локализуются в определенной (промежуточной) ростовой зоне [26]. По данным [1], можно выделить промежуточный этап кристаллизации, отличающийся колебаниями физико-химических условий, проявляющийся в наличии многослойной тонкой зональности и колебаниях физических свойств, и заключительный этап, характеризующийся наиболее стабильными условиями среды минералообразования. Однако определить соотношение алмазного вещества, сформированного на каждом из этих этапов, весьма сложно. Мы считаем, что минеральные включения захватываются на определенных стадиях роста алмаза-матрицы и образуются в результате взаимодействия насыщенного летучими компонентами карбонатсодержащего расплава с силикатными материнскими породами ультраосновного и основного состава. В результате такого взаимодействия подплавленные зоны могут представлять собой гомогенное расплавленное вещество с вновь раскристаллизованными кристаллами минералов (оливин, гранат, шпинель, пироксены и т. д.). Алмаз в процессе роста может захватить как расплав, так и индивидуальные включения минералов. В первом случае включения кристаллизуются одновременно с алмазом-матрицей и являются сингенетическими. Часть минеральных включений в алмазах, по нашим предположениям, были захвачены уже в твердом состоянии и являются протогенетическими.

Заключение. На примере одной отдельно взятой кимберлитовой трубки выявлены различия между кристаллофлюидными и минеральными включениями в алмазах. Показано, что наноразмерные кристаллофлюидные полифазные включения были захвачены алмазом-матрицей на зародышевой стадии его образования и наиболее полно отражают состав алмазообразующего субстрата. Согласно полученным нами данным, такие включения относятся к эклогитовому типу парагенезиса. Минеральные же включения захватываются на следующей стадии кристаллизации алмаза-матрицы. Они образуются в результате взаимодействия насыщенного летучими карбонатсодержащего расплава с силикатными материнскими породами (протолитом). Около 80 % всех исследованных минеральных включений в алмазах из кимберлитовой трубки Интернациональная принадлежат к ультраосновному парагенезису, что подтверждает общую закономерность для кимберлитов Якутии. Различия в составе однотипных включений, заключенных в одном алмазе-матрице, свидетельствуют о важной роли метасоматических мантийных процессов в ходе кристаллизации алмаза.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 12-05-00508).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бескрованов В.В.* Онтогения алмаза. — М. : Наука, 1992. — 167 с.
2. *Ефимова Э.С., Соболев Н.В.* Распространенность кристаллических включений в алмазах Якутии // Докл. АН СССР. — 1977. — **237**, № 6. — С. 1475—1478.
3. *Ефимова Э.С., Соболев Н.В., Поспелова Л.Н.* Включения сульфидов в алмазах и особенности их парагенезиса // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. — 1983. — Ч. 112, вып. 3. — С. 300—310.
4. *Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Шацкий В.С.* Особенности состава среды алмазообразования : по данным изучения микровключений в природных алмазах // Зап. Рос. минерал. об-ва. — 2007. — Ч. 136. — С. 159—172.
5. *Логвинова А.М., Вирт Р., Федорова Е.Н., Соболев Н.В.* "Облакоподобные" наноразмерные включения в алмазах Якутии : особенности состава и парагенезиса // Там же. — С. 173—187.
6. *Логвинова А.М., Вирт Р., Томиленко А.А. и др.* Особенности фазового состава наноразмерных кристаллофлюидных включений в аллювиальных алмазах северо-востока Сибирской платформы // Геология и геофизика. — 2011. — **52**, № 11. — С. 1634—1648.
7. *Логвинова А.М., Зедгенизов Д.А., Соболев Н.В.* Пироксенитовый парагенезис многочисленных минеральных и вероятных флюидных включений в микроалмазе из кимберлитовой трубки Мир, Якутия // Докл. АН СССР. — 2001. — **380**. — С. 363—367.
8. *Орлов Ю.Л.* Минералогия алмаза. — М. : Наука, 1984. — 222 с.
9. *Скузоватов С.Ю., Зедгенизов Д.А., Шацкий В.С. и др.* Особенности состава облакоподобных микровключений в октаэдрических алмазах из кимберлитовой трубки Интернациональная (Якутия) // Геология и геофизика. — 2011. — **52**, № 1. — С. 107—121.
10. *Соболев Н.В.* Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. — Новосибирск : Наука, 1974. — 263 с.
11. *Соболев Н.В.* Парагенезисы алмазов и проблема глубинного минералообразования // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. — 1983. — Ч. 112, вып. 4. — С. 389—397.
12. *Соболев Н.В., Логвинова А.М., Ефимова Э.С.* Сингенетические включения флогопита в алмазах кимберлитов : свидетельство роли летучих в образовании алмазов // Геология и геофизика. — 2009. — **50**, № 12. — С. 1588—1606.
13. *Anand M., Taylor L.A., Misra K.C. et al.* Nature of diamonds in Yakutian eclogites : views from eclogite tomography and mineral inclusions in diamond // Lithos. — 2004. — **77**. — P. 333—348.
14. *Boyd F.R., Gurney J.J.* Diamonds and the African lithosphere // Science. — 1986. — **232**. — P. 472—477.
15. *Bulanova G.P.* The formation of diamond // J. Geochem. Explor. — 1995. — **53**. — P. 1—23.
16. *Guthrie G.D., Veblen D.R., Navon O., Rossman G.R.* Submicrometer fluid inclusions in turbid-diamond coats // Earth. and Planet. Sci. Lett. — 1991. — **105** (1—3). — P. 1—12.
17. *Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O.* Brine inclusions in diamonds : a new upper mantle fluid // Ibid. — 2001. — **187**. — P. 323—332.
18. *Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O.* Fluid and mineral inclusions in cloudy diamonds from Koffifontein, South African // Geochim. et cosmochim. acta. — 2004. — **68** (11). — P. 2561—2575.
19. *Jambon A., Deruelle B., Dreibus G., Pineau F.* Chlorine and bromine abundance in MORB : the contrasting behavior of Mid Atlantic Ridge and East Pacific Rise and implications for chlorine geodynamic cycle // Chem. Geol. — 1995. — **126**. — P. 101—117.
20. *Harris J.W.* Diamond geology // The Properties of Natural and Synthetic Diamonds / Ed. J.E. Field. — London : Acad. Press, 1992. — P. 345—393.
21. *Klein-BenDavid O., Izraeli E., Hauri E., Navon O.* Mantle fluid evolution — a tale of one diamond // Lithos. — 2004. — **77**. — P. 243—253.
22. *Klein-BenDavid O., Logvinova A.M., Schrauder M. et al.* High-Mg carbonatitic microinclusions in some Yakutian diamonds — a new type of diamond-forming fluid // Ibid. — 2009. — **112**, suppl. 2. — P. 648—659.
23. *Klein-BenDavid O., Wirth R., Nsavon O.* TEM imaging and analysis of microinclusions in diamonds : a close look at diamond-growing fluids // Amer. Miner. — 2006. — **91**. — P. 353—365.
24. *Lang A.R., Walmsley J.C.* Apatite inclusions in natural diamond coat // Phys. and Chem. Miner. — 1983. — **9**. — P. 6—8.
25. *Litvin Y.A.* High-pressure mineralogy of diamond genesis // Geol. Soc. Amer. Spec. Pap. — 2007. — P. 83—103.
26. *Logvinova A.M., Taylor L.A., Floss C., Sobolev N.V.* Geochemistry of multiple diamond inclusions of harzburgitic garnets as examined in situ // Intern. Geol. Rev. — 2005. — **47**. — P. 1223—1233.
27. *Logvinova A.M., Wirth R., Fedorova E.N., Sobolev N.V.* Nanometer-sized mineral and fluid inclusions in cloudy Siberian diamonds : new insights on diamond formation // Eur. J. Miner. — 2008. — **20**. — P. 317—331. — (Spec. Issue on Diamonds).
28. *Logvinova A.M., Wirth R., Sobolev N.V.* Black cluster and cloudy nanoinclusions in the core of Yakutian diamonds : TEM investigation // 9th Intern. Kimberlite Conf. : Extended Abstr. — 2008. — 9IKC-A-00380.
29. *Meyer H.O.A.* Chrome pyrope : an inclusion in natural diamond // Science. — 1968. — **160**. — C. 1446—1447.
30. *Meyer H.O.A.* Inclusions in diamonds // Mantle xenoliths : Chichester / Ed. P.H Nixon. — John Wiley and Sons, 1987. — P. 501—522.
31. *Meyer H.O.A., Boyd F.R.* Composition and origin of crystalline inclusions in natural diamonds // Geochim. et cosmochim. acta. — 1972. — **36**. — P. 1255—1273.
32. *Navon O.* Formation of diamonds in the Earth's mantle // Proc. of the 7th Intern. Kimberlite Conf. : Red Roof Designs / Eds J. Gurney, S. Richardson, D. Bell. — Cape Town, 1999. — P. 584—604.
33. *Navon O., Hutcheon I.D., Rossman G.R., Wasserburg G.J.* Mantle-derived fluids in diamond micro-inclusions // Nature. — 1988. — **335**. — P. 784—789.

34. *Palyanov Y.N., Shatsky V.S., Sobolev N.V., Sokol A.G.* The role of mantle ultrapotassic fluids in diamond formation // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. — 2007. — **104**, No 22. — P. 9122—9127.
35. *Prinz M., Manson O.V., Hlava P.F., Keil K.* Inclusions in diamonds : garnet lherzolite and eclogite assemblages // Phys. and Chem. Earth. — 1975. — **9**. — P. 797—815.
36. *Richardson S.H., Gurney J.J., Erlank A.J., Harris J.W.* Origin of diamonds in old enriched mantle // Nature. — 1984. — **310**. — P. 198—202.
37. *Safonov O.G., Perchuk L.L., Litvin Yu.A.* Melting relations in the chloride-carbonate-silicate systems at high pressure and the model for formation of alkalic diamomd-forming liquids in the upper mantle // Earth and Planet. Sci. Lett. — 2007. — **253**. — P. 112—128.
38. *Schrauder M., Navon O.* Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana // Geochim. et cosmochim. acta. — 1994. — **58**. — P. 761—771.
39. *Shirey S.B., Cartigny P., Frost D.J. et al.* Diamonds and the geology of mantle carbon // Revs Mineral. and Geochem. — 2013. — **75**. — P. 355—421.
40. *Sobolev N.V., Logvinova A.M., Zedgenizov D.A. et al.* Mineral inclusions in microdiamonds and macrodiamonds from Yakutian kimberlites : a comparative study / Lithos. — 2004. — **77**. — P. 225—242.
41. *Sobolev N.V., Logvinova A.M., Zedgenizov D.A. et al.* Petrogenetic significance of minor elements in olivines from diamonds and peridotite xenoliths from kimberlites of Yakutia // Ibid. — 2009. — **112**, suppl. 2. — P. 701—713.
42. *Sobolev N.V., Yefimova E.S., Channer D.M. et al.* Unusual upper mantle beneath Guaniamo Guyana Shield, Venezuela : evidence from diamond inclusions // Geology. — 1988. — **26**. — P. 971—974.
43. *Sobolev N.V., Yefimova E.S., Koptil V.I.* Mineral inclusions in diamonds in the Northeast of the Yakutian diamondiferous province // Proc. VII Intern. Kimberlite Conf. / Eds J.J. Gurney, J.L. Gurney, M.D. Paskoe, S.H. Richardson. — Cape Town, 1999. — **2**. — P. 816—822.
44. *Stachel T., Harris J.W.* The origin of cratonic diamonds — constraints from mineral inclusions // Ore Geol. Rew. — 2008. — **34**. — P. 5—32.
45. *Taylor L.A., Keller R.A., Snyder G.A. et al.* Diamonds and their mineral inclusions and what they tell us : A detailed "pull-apart" of a diamondiferous eclogite // Intern. Geol. Rev. — 2000. — **42**. — P. 959—983.
46. *Wyllie P.J., Ryabchikov I.D.* Volatile components, magmas, and critical fluids in upwelling mantle // J. Petrol. — 2000. — **41**. — P. 1195—1206.
47. *Zedgenizov D.A., Kagi H., Shatsky V.S., Sobolev N.V.* Carbonatitic melts in cuboid diamonds from Udachnaya kimberlite pipe (Yakutia) : evidence from vibrational spectroscopy // Miner. Mag. — 2004. — **68**. — P. 61—73.

Поступила 17.04.2013

А.М. Логвінова, Д.О. Зедгенізов, М.В. Соболев

ГЕНЕТИЧНА ІНТЕРПРЕТАЦІЯ МІНЕРАЛЬНИХ І КРИСТАЛОФЛЮЇДНИХ ВКЛЮЧЕНЬ У АЛМАЗАХ

Проведено порівняльний аналіз мінеральних і кристалофлюїдних включень у алмазах на прикладі трубки Інтернаціональна Мало-Ботуобінського району Якутської алмазоносної провінції. Показано, що мінеральні включення захоплюються на певних стадіях зростання алмазу-матриці й утворюються внаслідок взаємодії насиченого леткими компонентами карбонатвмісного розплаву з силікатними материнськими породами (протолітом). Кристалофлюїдні включення, локалізовані в центральній частині алмазу-матриці, є поліфазними нанорозмірними утвореннями, більшість фаз яких або не траплялися у вигляді індивідуальних включень у алмазі (апатит, клиногуміт), або зафіксовані в поодиноких випадках (карбонати, флогопіт, периклаз). Такі включення є дочірніми фазами алмазогенерувального розплаву/флюїду і якнайповніше характеризують його склад.

A.M. Logvinova, D.A. Zedgenizov, N.V. Sobolev

GENETIC INTERPRETATION OF MINERAL AND CRYSTAL-FLUID INCLUSIONS IN DIAMONDS

A comparative analysis of the mineral and crystal-fluid inclusions in diamonds from the kimberlite pipe Internatsionalnaya (Yakutia) revealed differences between them. It is shown that mineral inclusions are trapped at certain stages of the diamond-host growth. They are formed as a result of interaction of volatile carbonate-bearing rocks with silicate parent rocks (protolith). Typically, mineral inclusions are monomineral and homogeneous. About 80 % of all investigated mineral inclusions in diamonds from the pipe Internatsionalnaya belong to peridotite paragenesis, which confirms the general pattern for the Yakutian kimberlites. The nano-dimensional crystal-fluid inclusions are located in the center of the diamond-host and are composed of multiphase assemblages, which include solid phases (silicates, oxides, carbonates), halides and fluid bubbles, most of which do not occur as individual inclusions in diamond (apatite, clinohumite) or marked in a few cases (carbonates, phlogopite, periclase). They most completely characterize the composition of diamond-forming substrate. The obtained results on composition of mineral and crystal-fluid inclusions in diamonds testify to the significant role of deep metasomatic processes with the involvement of incompatible elements in diamond formation.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

УДК 549.211+548.4

Д.К. Возняк, В.Н. Квасница

Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семененко НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: voznyak@igmof.gov.ua

ОБОСНОВАНИЕ ГЕНЕТИЧЕСКОГО ТИПА МИНЕРАЛЬНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КРИСТАЛЛАХ ЭНДОГЕННОГО АЛМАЗА

В статье критически рассмотрен вопрос о сингенетичности минеральных включений в кристаллах алмаза из кимберлитов. На основании собственных исследований и обзора публикаций сделан вывод, что сингенетические включения в минералах различаются между собой типом огранки участка свободного роста. Во многих минералах она имеет форму, присущую веществу минерала-включения, а в кристаллах алмаза — алмазную огранку, т. е. минерала-хозяина. Такое различие в форме участка свободного роста сингенетических включений поясняется разными значениями свободной энергии граней минерала-включения и минерала-хозяина в минералообразующем флюиде. Алмазная форма присуща также включениям без типичных признаков совместного роста. На сингенетичность минеральных включений в кристаллах алмаза указывают лишь типичные признаки: наличие индукционных граней и ребер, псевдоребер и псевдограней. В алмазе из кимберлитов минеральные включения представлены преимущественно протогенетическим типом. Поэтому утверждение о кристаллизации алмаза из силикатной магмы перидотитового, пироксенитового и эклогитового состава ставится под сомнение, поскольку оно лишается доказательной базы: наличия соответствующих парагенетических ассоциаций минералов-включений, сингенетичных алмазу.

Со второй половины XX ст., времени первых определений химического состава включений в алмазе с помощью электронно-зондового метода, количество достоверно установленных минералов, заключенных в кристаллах алмаза, резко возросло. К настоящему времени накоплен большой фактический материал по диагностике и химическому составу минеральных включений в алмазе. Обобщающие результаты исследований обнаруженных минералов-включений в кристаллах алмаза из кимберлитов имеются в ряде работ [14, 17, 23, 26, 31, 32 и др.]. Поскольку в кристаллах алмаза преобладали определенные парагенетические ассоциации минералов-включений, был сделан вывод о кристаллизации алмаза на глубине мантии из силикатных магм перидотитового, пироксенитового, эклогитового состава. Обычно в кристаллах алмаза встречаются минералы-включения одного парагенезиса, преимущественно перидотитового или эклогитового, однако иногда некоторые кристаллы алмаза содержат включения обоих парагенезисов.

В кристаллах алмаза установлены включения алмаза, гранатов, оливина, энстатита, хромдиопсида, хромшпинелида, рутила, коэсита, магнетита, графита, пирита, пирротина, пентландита и других минералов. Определяющие минералы перидотитового парагенезиса: пироп, оливин, энстатит, хромит; эклогитового парагенезиса: пироп-альмандин, клинопироксен, рутил, дистен, корунд, коэсит. Появление таких парагенезисов минеральных включений в кристаллах алмаза обосновывают недостаточно аргументировано [4]. По некоторым минеральным включениям (ферропериклаз в ассоциации с Mg, Si- и Ca, Si-"перовскитом", мейджоритовым гранатом) стремятся даже установить более-менее точное место образования алмаза в мантии [22, 24, 27—29, 33].

Указанные находки имели бы однозначное толкование, если бы минералы-включения в

© Д.К. ВОЗНЯК, В.Н. КВАСНИЦА, 2013

алмазе были сингенетичными минералу-хозяину (алмазу) [5]. Сложность генетического разделения минералов-включений в алмазе показательна, поскольку информация о находках типичных (классических) почти отсутствует [8, 14, 23, 35]. Ю.Л. Орлов [14], вероятно, первым отметил, что лишь на включениях алмаза и граната в алмазе установлены типичные индукционные грани.

Осознавая значимость сингенетических включений для восстановления условий формирования эндогенных алмазов, исследователи стали расширять круг минералов-включений, сингенетичных алмазу. К ним отнесли и включения граната, оливина, орто- и клинопироксена, хромита и др., форма которых отвечала огранке алмаза (обычно октаэдру). В качестве доказательства одновременного роста включений и алмаза и обоснования парагенетических ассоциаций минералов стали привлекать и другие особенности включений, наиболее полно сгруппированных в работе [17]. Поэтому вопрос, каким образом использовать минеральные включения в алмазе для достоверной реконструкции условий образования эндогенного алмаза, и дальше остается актуальным.

Прежде чем непосредственно перейти к изложению материала, определим суть некоторых важных терминов, используемых в статье.

Включение — любой изолированный со всех сторон в процессе кристаллизации участок в теле кристалла, имеющий с ним фазовую границу [6, 7].

Флюид — термин используется нами в широком (обобщающем) значении как минералообразующая среда с малой динамической вязкостью, включающая расплав, жидкость и газ.

Генетическое разделение минеральных включений проводится согласно классификации В.А. Мокиевского и Ян Фэн-Дзюня [13], но с несущественной разницей: мы не используем термины (первичные — одновременные — вторичные), а отдаем предпочтение их синонимам (протогенетические — сингенетические — эпигенетические). Первый вариант терминов задействован и в генетической классификации флюидных включений, но имеет несколько иное толкование. Первичные и одновременные тут — синонимы, при этом вторичные включения могут консервироваться как во время, так и после роста кристаллов. Поэтому термины "первичные, одновременные, вторичные", на наш взгляд, нецелесообразно использовать при генетическом классифицировании минеральных включений — они не содействуют взаимопониманию между исследователями.

Генетические классификации минералов-включений в кристаллах алмаза в процессе их изучения изменялись. Вначале были выделены лишь син- и эпигенетические включения [14, 17, 25], позже — протогенетические, которые, однако, были объединены в одну группу с сингенетическими [31, 32]. К эпигенетическим необоснованно отнесены также образования, несоответствующие термину "включение", поскольку их герметичность нарушена *незалеченными* трещинами, т. е. трещинами, выходящими на поверхность кристалла. Они не имеют отношения к росту кристаллов алмаза. Проявилась и другая крайность: само пребывание минерала-включения в кристалле алмаза оказывается достаточным аргументом отнесения его к сингенетическим [14].

Напомним, что сингенетические включения — индивиды особого рода, в строении которых имеется участок совместного (индукционного, одновременного) роста включения с минералом-хозяином и участок роста включения в свободном пространстве (в дальнейшем — участок свободного роста) [5].

Наиболее полный набор критериев, используемых для доказательства одновременности роста и парагенетической связи минерала-включения с алмазом, приводится в работе [17]: 1) морфологические соотношения включений с алмазом; 2) закономерное ориентирование (эпитаксия) минералов-включений относительно алмаза; 3) отсутствие обломков кристаллов среди включений в алмазах; 4) почти полное отсутствие вторичных изменений минералов, захваченных алмазом, при повсеместных проявлениях таких изменений в минералах кимберлитов; 5) одинаковый состав разных зерен одного и того же минерала в одном кристалле при достаточно широком диапазоне состава включений в разных кристаллах алмаза; 6) наличие закономерных парагенетических соотношений между включениями разных минералов в одном кристалле алмаза; 7) закономерные отличия минералов и их парагенезисов, законсервированных алмазом, от минеральных парагенезисов фаций меньших давлений.

Из перечисленных выше признаков лишь первый объективен, поскольку он основыва-

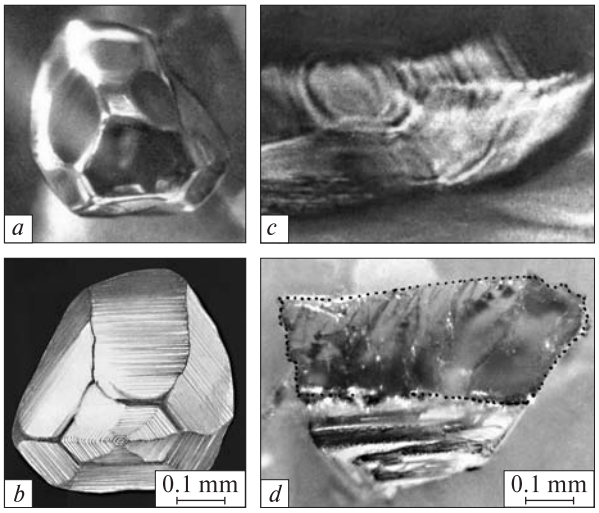

Рис. 1. Сингенетические включения граната в кристаллах алмаза: *a* — участок включения, имеющий идиоморфную алмазную огранку (вид сверху); *b* — то же включение (снизу), отчетливо видны признаки совместного роста (рисунок); *c* — деталь *b* (фотография); *d* — пришлифованная часть включения пиропгроссуляр-уваровитового граната [8] выделена пунктирной линией, его нижняя часть индуцирована совместным ростом граната и алмаза

Fig. 1. Syngenetic garnet inclusions in diamond crystals: *a* — the inclusion section having euhedral diamond cut (top view), *b* — the same inclusion from the bottom, clearly visible signs of shared growth (Figure), *c* — part *b* (photo), *d* — a ground part of the inclusion of pyrope-grossular-uvarovite garnet [8] marked-out by the dotted line, the lower part is induced by the common growth of garnet and diamond

ется на ростовых соотношениях между минералом-включением и минералом-хозяином. Но морфологические признаки учитываются как классическим критерием принадлежности минералов-включений к сингенетическим [8, 14], так и нетрадиционным [1, 2, 17, 18], согласно которому "алмазная" форма включений — это результат сингенетического роста. Первый критерий однозначно доказывает сингенетичность включений алмазу, а нетрадиционный вызывает возражения [3, 8, 10, 21, 34].

Типичные сингенетические минералы-включения, участок свободного роста которых имеет огранку алмаза. Такие включения впервые обнаружены нами [8] в кристаллах алмаза из аллювия р. Биллях (Анабарский щит, Якутия, РФ). Включения граната и оливина имеют участки как индукционного, так и свободного роста (рис. 1). Участок свободного роста граната, согласно результатам гониометрических измерений, огранен следующими наиболее

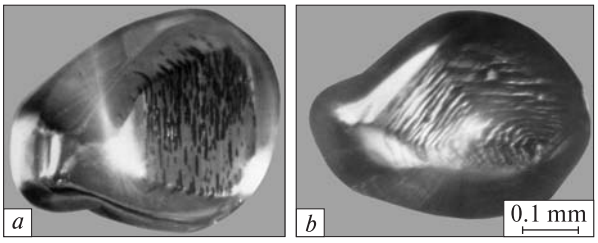

Рис. 2. Сингенетическое включение оливина в алмазе: *a* — вид идиоморфного участка включения. Хорошо видны многочисленные темные выделения сульфида (?) по трещинам спайности оливина; *b* — форма нижней части включения, индуцированной совместным спиральным (?) ростом минералов

Fig. 2. Syngenetic inclusions of olivine in diamond: *a* — the euhedral form area of inclusion. Numerous dark sulfide discharges (?) on cleavage cracks of olivine are clearly visible, *b* — form of the bottom of the inclusion induced joint spiral (?) growth of minerals

развитыми простыми формами алмаза: {111}, {100}, {223}, {331}, {679}, {378} и др. [8]. Оливину также присуща "алмазная" огранка (рис. 2). По своей форме обнаруженные включения отличаются от обычных сингенетических включений только тем, что у них участок свободного роста имеет огранку, которая свойственна алмазу, а не минералу-включению (например, октаэдр флюорита в кристаллах топаза [3] и кварца [5] или кубо-октаэдр пирита в кварце [12] и др.).

Формирование плоских граней минералов в процессе кристаллобластеза не имеет однозначного термодинамического обоснования. Для корректного определения такого идиоморфизма минералов на границе с флюидом необходимо знать значения поверхностной энергии граней кристаллов при параметрах природного минералообразования, которые неизвестны. Г.Т. Остапенко [15] пришел к выводу, что "наибольшим стремлением к идиоморфизму должны, вероятней всего, обладать грани, имеющие по возможности наиболее высокое значение свободной поверхностной энергии на границе с собственным паром, вакуумом, воздухом (т. е. грани, принадлежащие кристаллам с прочными межатомными связями) и одновременно являющиеся в данном кристалле гранями с наименьшими значениями этой величины". Алмаз, вероятно, отличается максимальными их значениями.

Следует подчеркнуть, что при изучении типичных сингенетических включений огранке участков их свободного роста не уделялось должного внимания, поскольку априори при-

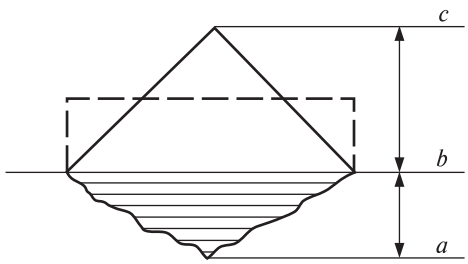

Рис. 3. Схема образования сингенетического минерального включения с "алмазной" огранкой в кристалле эндогенного алмаза (пояснения в тексте): штриховая линия — начальная форма участка свободного роста включения; сплошная жирная линия — современная огранка включения; *a*, *b*, *c* — ростовые уровни (этапы) становления сингенетического минерала-включения — соответственно, зарождение, завершение совместного роста и формирование его "алмазной" формы

Fig. 3. Scheme of formation of syngenetic mineral inclusion with a "diamond" cut in the crystal of endogenous diamond (explanations are in the text): the dashed line — the initial form of the free growth area of inclusion; the solid heavy line — modern cut of inclusion; *a*, *b*, *c* — growth levels (stages) of the formation of syngenetic mineral-inclusion — respectively, the birth, completion of the joint growth and formation of its "diamond" shape

нималось, что она (огранка) определяется минеральным веществом включений. Но оказалось, что форма участков свободного роста сингенетических включений в одних случаях отвечает огранке, свойственной структуре минерала-включения (октаэдры флюорита в топазе и кварце, кубо-октаэдры пирита в кварце), а в других — структуре минерала-хозяина (алмаза). В основе такого различия лежат значения свободной поверхностной энергии граней минерала-включения и минерала-хозяина, а также свойства минералообразующего флюида относительно включения и минерала-хозяина.

Если минералообразующий флюид обеспечивает рост обоих соприкасающихся индивидов, то этот участок включения приобретает индукционные ребра и грани, псевдоребра и псевдограни. После прекращения роста включения возможны два механизма консервации участков его свободного роста в минерале-хозяине. Первый — значение поверхностной энергии граней минерала-включения (флюорита, пирита) больше таковой минерала-хозяина (топаза, кварца). Тогда огранка участка свободного роста минерала-включения сохраняет свой начальный вид, т. е. октаэдра, кубо-октаэдра [5, 12]. Во втором случае свободная поверхностная энергия граней включения меньше таковой минерала-хозяина — начальная огранка участка свободного роста сингенетического включения трансформируется в форму минерала-хозяина. Если скорость роста минерала-хозяина существенно превышает таковую включения, то на них отсутствуют либо слабо проявлены индукционные грани совместного роста [5, 9].

Логично предположить: если минералообразующий флюид не является маточной (ростовой, аутигенной) средой для включения, то оно сохранит свою начальную форму. Такие свойства минералообразующей среды возможны, вероятно, в редких случаях.

Поэтапное образование сингенетических включений граната и оливина с "алмазной" огранкой в кристаллах алмаза рассмотрим на схеме (рис. 3). Вначале, еще при формировании индукционного участка включения, росли одновременно и алмаз, и включение (временной интервал роста *a*—*b*, рис. 3). В дальнейшем, после прекращения роста включения, растущий алмаз полностью обволакивает (консервирует) включение, изменяя его форму. Преобразование изначальной формы включения (штриховая линия) в "алмазную" (интервал роста *b*—*c*, рис. 3) происходит вследствие того, что: алмазообразующий флюид служит ростовой средой и для включения; свободная энергия граней кристалла алмаза превышает таковую включения. Иными словами, минерал включения претерпевал лишь перекристаллизацию на контакте с гранями алмаза, приобретая его огранку.

Минералы-включения, имеющие "алмазную" огранку. "Алмазную" огранку имеют и минералы-включения без типичных признаков совместного роста включения и алмаза. Однако и здесь, по нашему мнению, включения приобретают "алмазную" форму в процессе перекристаллизации его вещества алмазообразующим флюидом. Однако для реализации такого процесса, вероятно, необходимо каким-то образом закрепить включение, например, путем частичной его консервации в кристалле алмаза. Но в таких случаях "алмазная" огранка включения не будет распространяться на всю его поверхность.

Существует мнение [10], согласно которому "алмазная" форма минералов-включений — результат образования отрицательного кристалла путем преобразования твердого вещества

включения. Этому процессу содействуют: длительное время (сотни миллионов — миллиарды лет) пребывания включений на глубине мантии при высоких значениях *PT*-параметров, а также наличие пленки флюида на контакте фаз "минерал включения — алмаз". А.Б. Мальков и А.М. Асхабов [10, 11] предложили способ количественной оценки времени образования формы минералов-включений в виде отрицательного кристалла. Для флюидных включений изменение их формы в направлении приобретения ими огранки отрицательного кристалла — широко распространенное в природе явление.

Нельзя признать обоснованным мнение о формировании отрицательных кристаллов-включений в процессе заполнения минералами характерных "октаэдрических ямок роста" на гранях кристаллов алмаза [3, 17, 18].

Таким образом, "алмазная" форма минералов-включений в кристаллах алмаза не может служить критерием отнесения их к сингенетическим.

Сингенетические включения в алмазе, обнаруженные на одних объектах, не служат гарантией того, что на других они также будут сингенетическими. В частности, среди включений оливина установлены и сингенетический [8], и протогенетические типы. В последнем случае он может иметь и "алмазную" огранку [2, 19], и форму, свойственную кристаллам оливина [1]. В последнем случае алмазообразующий флюид, вероятно, мог быть индифферентным к оливину в процессе его консервации.

Минеральные включения и среда минералообразования. Далее речь идет не о минералообразующем флюиде, т. е. минералообразующей среде, принимавшей участие в росте кристаллов алмаза, а о среде минералообразования, т. е. той общей обстановке, в которой происходил рост кристаллов (наличие во флюиде минералов-спутников, возможности свободного роста кристаллов и пр.).

Небольшим преувеличением будет утверждение, что в кристаллах алмаза большинство включений протогенетические. Такого же мнения придерживаются и авторы публикации [30].

В составе включений в *синтезированных* алмазах обнаружены минералы, не имевшие отношения к флюиду, который принимал участие в росте кристаллов алмаза, а содержавшиеся в контейнере, использованном для синтеза [16, 20]. Подобная ситуация, вероятно, имела место в природе: твердые мантийные породы сыграли лишь роль своеобразного "контейнера", в котором происходила кристаллизация эндогенного алмаза.

Определяемые по ассоциациям минералов-включений в алмазе условия их кристаллизации не могут вызывать доверия, поскольку бездоказательно принимается, что включения росли одновременно с алмазом при участии идентичного флюида. Если значения *PT*-параметров, установленные по ассоциациям минералов-включений, в какой-то мере характеризуют условия формирования пород, в которых пребывал алмаз, то утверждение о росте кристаллов алмаза из перидотитового или эклогитового силикатных расплавов необоснованно. Тут нет противоречия, поскольку кристаллизация алмаза, как показывают результаты исследования флюидных включений в алмазе и цирконе кимберлитового типа, происходила не из силикатного расплава, а из специфических по составу флюидов: от солевых безводных расплавов до обогащенных водой и солями растворов [3].

Поэтому есть основания предполагать, что алмазообразующий флюид находился в зонах трещиноватости твердых пород мантии. На протяжении длительной истории формирования геологических объектов, содержащих алмаз, из-за резкого падения флюидного давления в процессе многочисленных тектонических нарушений разного масштаба происходило перемещение алмазообразующего флюида и взвешенных в нем кристаллов минералов разного состава. Малая динамическая вязкость солевых расплавов и водных солевых растворов способствует перемещению флюида по системе трещин, вероятно, с большой скоростью. Таким механизмом можно пояснить наличие в кристаллах алмаза минералов-включений разных минеральных ассоциаций и сложную анатомию его кристаллов.

Выводы. 1. Сингенетичность минералов-включений в кристаллах алмаза достоверно определяет лишь классический критерий. По таким признакам к сингенетическим включениям можно отнести только алмаз, гранат и оливин. Поэтому утверждение о кристаллизации алмаза из силикатной магмы перидотитового, пироксенитового и эклогитового состава ставится под сомнение, т. к. оно лиша-

ется доказательной базы: наличия соответствующих парагенетических ассоциаций минералов-включений, сингенетичных алмазу.

2. Редкие находки классических сингенетических включений в кристаллах алмаза объясняются: а) трудностью изучения включений в кристаллах алмаза и выявления на них признаков сингенетического роста и, по-видимому, недостаточным количеством изученных индивидов; б) вероятно, значительно большей нормальной скоростью роста граней кристаллов алмаза относительно таковой минерала-включения; в) редкостью сингенетического роста алмаза и минералов-включений. Последняя причина, на наш взгляд, является основной.

3. Преобладающее большинство минеральных включений в кристаллах алмаза — протогенетические. Их минеральные ассоциации соответствуют типу породы, в твердом веществе которой формировались кристаллы алмаза. Она (порода) была лишь своеобразным контейнером, в котором росли кристаллы алмаза.

4. Все разнообразие форм минералов-включений в кристаллах алмаза определяется способностью алмазообразующего флюида обеспечивать не только рост алмаза, но и: а) его совместный рост с минералом-включением; б) лишь переотлагать вещество минерального включения; в) быть индифферентным относительно минерала-включения. В первом случае образуются сингенетические включения, во втором формируется "алмазная" форма включений, в третьем сохраняется начальный вид минералов-включений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бартошинский З.В., Ефимова Э.С.* Кристалломорфология включений оливина в алмазах // Минерал. сб. Львов. ун-та. — 1974. — **28**, № 2. — С. 67—71.
2. *Бартошинский З.В., Ефимова Э.С., Жихарева В.П., Соболев Н.В.* Кристалломорфология включений граната в природных алмазах // Геология и геофизика. — 1980. — № 3. — С. 12—22.
3. *Возняк Д., Квасниця В.* Де і як ростуть земні алмази? // Геолог України. — 2010. — № 1—2. — С. 48—61.
4. *Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П., Михайличенко О.А. и др.* Дискретность процесса природного алмазообразования // Минерал. журн. — 1989. — **11**, № 3. — С. 3—19.
5. *Григорьев Д.П.* Онтогения минералов. — Львов : Изд-во Львов. ун-та, 1961. — 284 с.
6. *Ермаков Н.П.* Геохимические системы включений в минералах. — М. : Недра, 1972. — 375 с.
7. *Калюжный В.А.* Основы учения о минералообразующих флюидах. — Киев : Наук. думка, 1982. — 238 с.
8. *Квасница В.Н., Вишневский А.А., Возняк Д.К. и др.* Ассоциация пироп-гроссуляр-уваровитового граната и оливина в алмазе // Минерал. журн. — 1992. — **14**, № 2. — С. 80—88.
9. *Корнилов Н.А.* К вопросу о совместном росте двух минералов // ЗВМО. — 1954. — Ч. 83, вып. 3. — С. 260—262.
10. *Мальков Б.А., Асхабов А.М.* Кристаллические включения с октаэдрической огранкой (отрицательные кристаллы) — свидетели ксеногенности алмазов в кимберлитах // Докл. АН СССР. — 1978. — **242**, № 3. — С. 690—692.
11. *Мальков Б.А., Асхабов А.М.* Диффузионно-преобразованные кристаллические включения в оливинах как показатели их ксеногенности в кимберлитах // Там же. — 1978. — **238**, № 3. — С. 695—697.
12. *Минералогия* Криворожского бассейна / Отв. ред. Е.К. Лазаренко. — Киев : Наук. думка, 1977. — 544 с.
13. *Мокиевский В.А., Ян Фэн-Цзюнь.* Новое о твердых включениях в кристаллах // ЗВМО. — 1961. — Ч. 90, вып. 5. — С. 510—520.
14. *Орлов Ю.Л.* Минералогия алмаза. — М. : Наука, 1984. — 264 с.
15. *Остапенко Г.Т.* Термодинамические условия идиоморфизма для соприкасающихся минералов // Докл. АН УССР. Сер. Б. — 1987. — № 9. — С. 25—28.
16. *Самойлович М.И., Комов И.Л., Кутырев Ф.Ш. и др.* К образованию алмазов в природных и экспериментальных системах // Самородное элементообразование в эндогенных процессах : Тр. Всесоюз. конф. Ч. III. — Якутск, 1985. — С. 62—65.
17. *Соболев Н.В.* Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. — Новосибирск : Наука, 1974. — 264 с.
18. *Соболев Н.В., Бартошинский З.В., Ефимова Э.С. и др.* Ассоциация оливин-гранат-хромдиопсид из якутского алмаза // Докл. АН СССР. — 1970. — **192**, № 6. — С. 1349—1352.
19. *Соболев Н.В., Боткунов А.И., Бакуменко И.Т., Соболев В.С.* Кристаллические включения с октаэдрической огранкой в алмазах // Там же. — 1972. — **204**, № 1. — С. 192—195.
20. *Сухарев А.Е., Петровский В.А.* Минералогия карбонадо и экспериментальные модели их образования. — Екатеринбург : УрО РАН, 2007. — 193 с.
21. *Шкодзинский В.С.* Генезис кимберлитов и алмаза. — Якутск : ОАО "Медиа-холдинг Якутия", 2009. — 352 с.
22. *Brenker F.E., Stachel T., Harris J.W.* Exhumation of lover mantle inclusions sn diamonds — ATEM investigation of retrograde phase transitions, reactions and exsolution // Earth and Planet. Sci. Lett. — 2002. — **198**. — P. 1—9.
23. *Bulanova G.P.* The formation of diamond // J. Geochem. Explor. — 1995. — **53**. — P. 1—23.
24. *Davies R., Griffin W.L., Pearson N.J. et al.* Diamonds from the deep : Pipe DO-27, Slave Craton, Canada // Proc. of the 7th Intern. Kimberlite Conf. Vol. I. — Cape Town (South Africa) : Red Roof Design, 1999. — P. 148—155.

25. *Harris J.W.* The recognition of diamond inclusions. Pt. 1. Syngenetic inclusions // Ind. Diamond Rev. — 1968. — **28**. — P. 402—410.
26. *Harris J.W.* Inclusions in diamond // The Properties of Diamond / Ed. J.E. Fild. — London : Acad. Press, 1979. — P. 555—591.
27. *Harris J.W., Hutchison M.T., Hursthouse M. et al.* A new tetragonal silicate mineral occurring as inclusions in lover-mantle diamonds // Nature. — 1997. — **387**. — P. 486—488.
28. *Hayman P.C., Kopylova M.G., Kaminsky F.V.* Lower mantle diamonds from Rio Soriso (Juina area, Mato Grosso, Brasil) // Contribs Mineral and Petrol. — 2005. — **149** (4). — P. 430—445.
29. *Hutchison M.T., Hursthose M.B., Light M.E.* Mineral inclusions in diamonds associations and chemical distinctions around the 670-km discontinuity // Contribs Mineral. and Petrol. — 2001. — **142**, No 1. — P. 119—126.
30. *Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O.* Fluid and mineral inclusions in cloudi diamonds from Koffiefontein, South Africa // Geochim. et cosmoschim. acta. — 2004. — **68**, No 11. — P. 2561—2575.
31. *Meyer H.O.A.* Genesis of diamond : A mantle saga // Amer. Miner. — 1985. — **70**. — P. 344—355.
32. *Meyer H.O.A.* Inclusions in diamond // Mantle Xenoliths / Ed. P.H. Nixon. — Chichester : Wiley, 1987. — P. 501—523.
33. *Stachel T., Harris J.W., Brey G.P., Joswig W.* Kankan diamonds (Guinea) II : lover mantle inclusion paragenesis // Contribs Mineral. and Petrol. — 2000. — **140**. — P. 16—27.
34. *Taylor L.A., Anand M., Promprated P.* Diamond and their inclusions : are the criteria for syngenetic valid? // 8th Intern. Kimberlite Conf. (Victoria, June 22—27, 2003) : Long Abstr. — Victoria : Nat. Resour. Can., 2003. — P. 1—5.
35. *Tomlinson E.L., Jones A.P., Harris J.W.* Co-existing fluid and silicate inclusions in mantle diamond // Earth and Planet. Sci. Lett. — 2006. — **250**. — P. 581—595.

Поступила 26.03.2013

Д.К. Возняк, В.М. Квасниця

ОБҐРУНТУВАННЯ ГЕНЕТИЧНОГО ТИПУ МІНЕРАЛЬНИХ ВКЛЮЧЕНЬ У КРИСТАЛАХ ЕНДОГЕННОГО АЛМАЗУ

У статті критично проаналізовано питання щодо сингенетичності мінеральних включень у кристалах алмазу з кімберлітів. На базі власних досліджень і огляду інших публікацій зроблено висновок, що сингенетичні включення у мінералах розрізняються між собою за типом огранки ділянки вільного росту. У багатьох мінералах вона відповідає речовині мінерала-включення, а в кристалах алмазу — алмазній огранці, тобто мінералу-господарю. Таку різницю у формі ділянки вільного росту сингенетичних включень можна пояснити різними значеннями вільної енергії граней мінералу-включення і мінералу-господаря в мінералоутворювальному флюїді. Алмазна форма притаманна також включенням без типових ознак сумісного росту. На сингенетичність мінеральних включень у кристалах алмазу вказують лише типові ознаки: наявність індукційних граней і ребер, псевдоребер і псевдограней. Мінеральні включення у кристалах алмазу із кімберлітів представлені переважно протогенетичним типом. Тому твердження про кристалізацію алмазу із силікатної магми перидотитового, піроксенітового й еклогітового складу сумнівне, оскільки позбавляється підґрунтя: наявності відповідних асоціацій мінералів-включень, сингенетичних алмазу.

D.K. Voznyak, V.M. Kvasnytsya

GROUNDING OF GENETIC TYPE OF MINERAL INCLUSIONS IN ENDOGENOUS DIAMOND CRYSTALS

The issue of syngenetic mineral inclusions in diamond crystals from kimberlites has been critically analyzed in the paper. Based on own researches and reviews of other publications it was concluded that syngenetic inclusions in minerals have different type of cut of free growth area. In many minerals it corresponds to mineral-inclusion substance, and in diamond crystals — diamond cut, i. e., host mineral. This difference in the form of the free growth area of syngenetic inclusions is caused by different values of free energies of faces of inclusion-mineral and host-mineral in mineral-forming fluids. The diamond form is inherent in the inclusions without typical features of compatible growth. The syngenetics of mineral inclusions in diamond crystals indicate only typical signs: the presence of induction faces, edges, pseudoedges and pseudofaces. Mineral inclusions in the crystal of diamond from kimberlites are mainly represented by their protogenetics type. Therefore, the assertion of diamond crystallization from silicate magma of peridotite, pyroxenite and eclogite composition is questionable because it is deprived of the evidence base: presence of appropriate associations of syngenetic to diamond inclusion-minerals.

УДК 548:549.211

В.Н. Квасница

Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семененко НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: vmkvas@hotmail.com

ОЧЕРК МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ ПРИРОДНОГО АЛМАЗА

Обобщены результаты многолетних исследований кристалломорфологии эндо- и экзогенного алмаза на примере его микрокристаллов из кимберлитов, метаморфических пород, импактитов и россыпей разных алмазоносных провинций. Приведены данные о простых формах микрокристаллов, их габитусах и обликах, простых и сложных двойниках, автоэпитаксических сростках, а также об антискелетных и скелетных кристаллах. Проанализирована зависимость кристалломорфологии природного алмаза от структурных особенностей минерала, способов и механизмов роста кристаллов. Показано, что микрокристаллы эндогенного алмаза отличаются от его макрокристаллов полиэдрией разного происхождения.

Вступление. Морфология кристаллов природного алмаза чрезвычайно разнообразна [1, 2, 4, 15]. Для эндогенных алмазов следует различать морфологию кристаллов из кимберлитов, лампроитов, лампрофиров и метаморфических пород, а среди экзогенных алмазов следует выделять импактные алмазы из астроблем и метеоритов. Морфология кристаллов синтетического алмаза также разнообразна и зависит от способа синтеза. Алмазы, выращенные при статическом давлении и высокой температуре в области стабильности, сильно отличаются от кристаллов, полученных в результате ударного синтеза в условиях высоких давления и температуры. Также характерные морфологические признаки имеют кристаллы алмаза, синтезированные путем *CVD* процесса из газовой фазы (CH_4, C_2H_2), при давлении менее одной атмосферы и высокой температуре.

Условия роста всех указанных выше геолого-генетических типов алмаза существенно отражаются на морфологии его кристаллов. Кроме поликристаллического импактного алмаза, в пределах всех других геолого-генетических типов можно выделить три группы: монокристаллы, поликристаллы и смешанные моно-поликристаллы. И. Сунагава [16, 17] предположил, что вероятной причиной их разнообразия служит, прежде всего, степень пресыщения минералообразующей среды и размер единиц роста, а также скорость и механизм роста кристаллов.

В данной статье основное внимание уделено особенностям минералогической кристаллографии алмаза разных геолого-генетических типов, рассмотренным преимущественно на примере его микрокристаллов из кимберлитов и импактитов. **Цель работы** — описать и сопоставить разную кристалломорфологию этих генетических типов алмаза, разные способы и механизмы роста их кристаллов.

Образцы и методы исследований. Гониометрия и электронная микроскопия были основными методами проведенных исследований по геометрической кристаллографии природного алмаза. Использован гониометр ГД-1 и различные электронные микроскопы: *JSM*-6700*F* (*JEOL*) и РЭМ-100У. В отдельных случаях возникала необходимость проведения спектроскопических и рентгеновских исследований. Изучены микрокристаллы алмаза из кимберлитов Якутской и Архангельской провинций, россыпей Украинского щита, мета-

© В.Н. КВАСНИЦА, 2013

морфических пород Казахстана, микрокристаллы импактного алмаза из астроблем Украины и России. Размеры кристаллов — 0,1—1,0 мм, преимущественно менее 0,5 мм.

Результаты исследований и обсуждение. *Простые формы кристаллов эндогенного алмаза.* Алмаз кристаллизуется в гексоктаэдрическом классе симметрии. Однако вопрос о его кубической голо- или гемиэдрии время от времени возникает на страницах научных журналов. Исходя из голоэдрии алмаза, на его кристаллах могут быть развиты грани семи простых форм: октаэдр, куб, ромбододекаэдр, тригон- и тетрагон-триоктаэдр, тетрагексаэдр и гексоктаэдр. В прошлом наиболее полные данные о простых формах кристаллов алмаза были приведены в монографии А.Е. Ферсмана [8]. На редких макрокристаллах алмаза из кимберлитов Южной Африки, кроме обычного октаэдра, были зафиксированы плоские и гладкие грани еще ряда простых форм: куб, ромбододекаэдр, тригон-триоктаэдры {331}, {332}, {221} и тетрагон-триоктаэдры {211}, {322}. Все эти формы имеют второстепенное значение.

Изучение микрокристаллов алмаза из кимберлитов, лампроитов, метаморфических пород и россыпей, предпринятое во второй половине XX в., показало, что полиэдрия для них характерна [1, 3, 4, 14]. На таких сложных по огранке полиэдрах были установлены плоские и гладкие грани всех семи простых форм гексоктаэдрического класса симметрии (рис. 1), в том числе множество тригон- и тетрагон-триоктаэдров, тетрагексаэдров и гексоктаэдров. Но все эти грани разных простых форм, имеющие ростовую природу, лишь усложняют габитусные октаэдры алмаза. Можно утверждать, что многие микрокристаллы эндогенного алмаза, в отличие от его макрокристаллов, полиэдрические. Природное растворение кристаллов алмаза редко приводит к полиэдрии, чаще — к образованию округлых форм, геометрические параметры которых указаны в работах И.И. Шафрановского, А.А. Кухаренко, К.В. Митрофановой, Г. Кальба [6, 7, 10, 12]. При этом полиэдрия, возникающая при растворении кристаллов алмаза, значительно беднее ростовой полиэдрии и представлена преимущественно тетрагон- и тригон-триоктаэдрами. Грани этих форм в целом имеют вид плоских поверхностей, могут быть округлыми и со своеобразными скульптурами. Микрограни {*hkk*} форм растворения принадлежат к впадинам. Заметим также, что при интенсивном растворении кристаллов вся ростовая полиэдрия алмаза исчезает.

Простые формы кристаллов экзогенного (импактного) алмаза. При образовании таких алмазов в астроблемах по кристаллам графита в идеальном случае полностью сохраняется огранка кристаллов графита с соответствующим набором простых форм, присущих кристаллам этого минерала (рис. 2), т. е. возникает

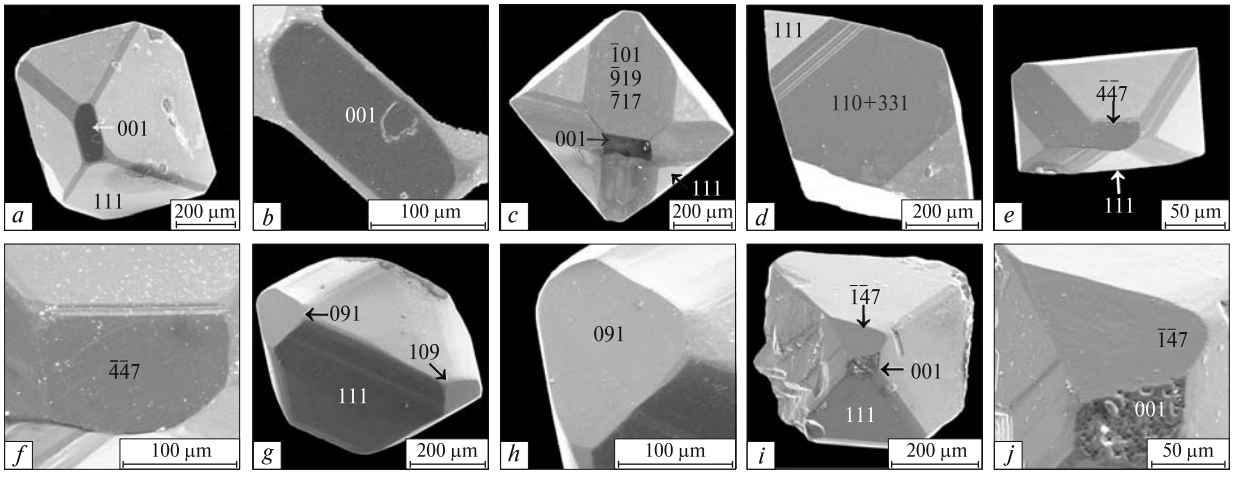

Рис. 1. Простые формы роста микрокристаллов алмаза из кимберлитов (Якутия): *a*, *b* — куб, *c*, *d* — ромбододекаэдр и тригон-триоктаэдры {331} и {991}, *e*, *f* — тетрагон-триоктаэдр {447}, *g*, *h* — тетрагексаэдр {190}, *i*, *j* — гексоктаэдр {174}. РЭМ (растрово-электронно-микроскопические) снимки

Fig. 1. Simple forms of growth of diamond microcrystals from kimberlites (Yakutia): *a*, *b* — cube, *c*, *d* — rhombic dodecahedron and {331} and {991} trisoctahedrons, *e*, *f* — {447} trapezohedron, *g*, *h* — {190} tetrahexahedron, *i*, *j* — {174} hexoctahedron. SEM (scanning-electron microscope) images

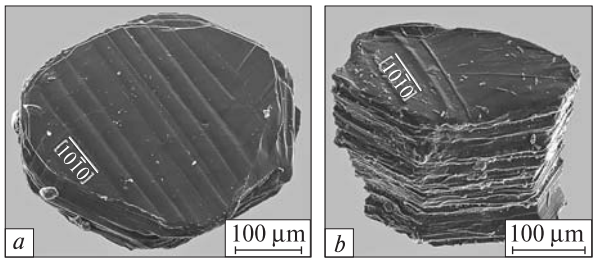

Рис. 2. Апографитовые импактные алмазы (Попигайский метеоритный кратер, Россия): *a* — пинакоидальный габитус, *b* — пинакоидально-призматический габитус. РЭМ снимки

Fig. 2. Apographitic impact diamonds (Popigai crater, Russia): *a* — pinakoid habit, *b* — pinakoid-prismatic habit. SEM images

параморфоза алмаза по графиту. Как известно, доминирующая простая форма большинства кристаллов графита — пинакоид.

Этот алмаз представляет собой поликристаллическое и полифазное текстурированное образование, состоящее из микро- и нанофаз алмаза, лонсдейлита и реликтов графита [2]. Соотношение содержания этих трех фаз в параморфозах разное: от доминирования алмаза до преобладания лонсдейлита. Однако это почти не сказывается на общей форме бывшего кристалла графита, за исключением некоторых искажений гексагональности графитового кристалла. Всего на алмазных параморфозах установлено 30 типичных простых форм графита. Формы роста на поверхностях (0001) алмазных параморфоз представлены образованиями разной формы (рис. 3). Некоторая часть таких образований может быть отнесена к морфологическим нанопроявлениям лонсдейлита, исходя из их формы и строгого геометрического положения на (0001) [13]. В редких случаях на пинакоидальных поверхностях алмазных параморфоз вырастают наноалмазы октаэдрической и кубо-октаэдрической формы (рис. 3).

Формы растворения на поверхностях импактного алмаза, в случае растворения преобладающей в параморфозе алмазной фазы, как и на кристаллах эндогенного алмаза, представлены тригон- и тетрагон-триоктаэдрами, правда только в виде три- и гексагональных наноразмерных впадин (рис. 4) [13]. Если в параморфозе доминирует лонсдейлит, то растворение вскрывает его прямоугольные наноразмерные пластинки (рис. 4).

Габитусы кристаллов эндогенного алмаза. Отчетливо различаются несколько основных и производных типов габитуса кристаллов алмаза из кимберлитов, лампроитов, лампрофиров и метаморфических пород: октаэдрический, кубический, додекаэдрический и тетрагексаэдрический (рис. 5). Нередко в огранении кристаллов алмаза участвуют разные комбинации указанных форм. Но только октаэдрический габитус определяет истинная простая форма кристаллов алмаза — октаэдр. Истинный куб не порождает габитусные формы кристаллов алмаза. Габитусные алмазные кубы имеют разную природу. Они возникают при вырождении граней октаэдра (так называемые

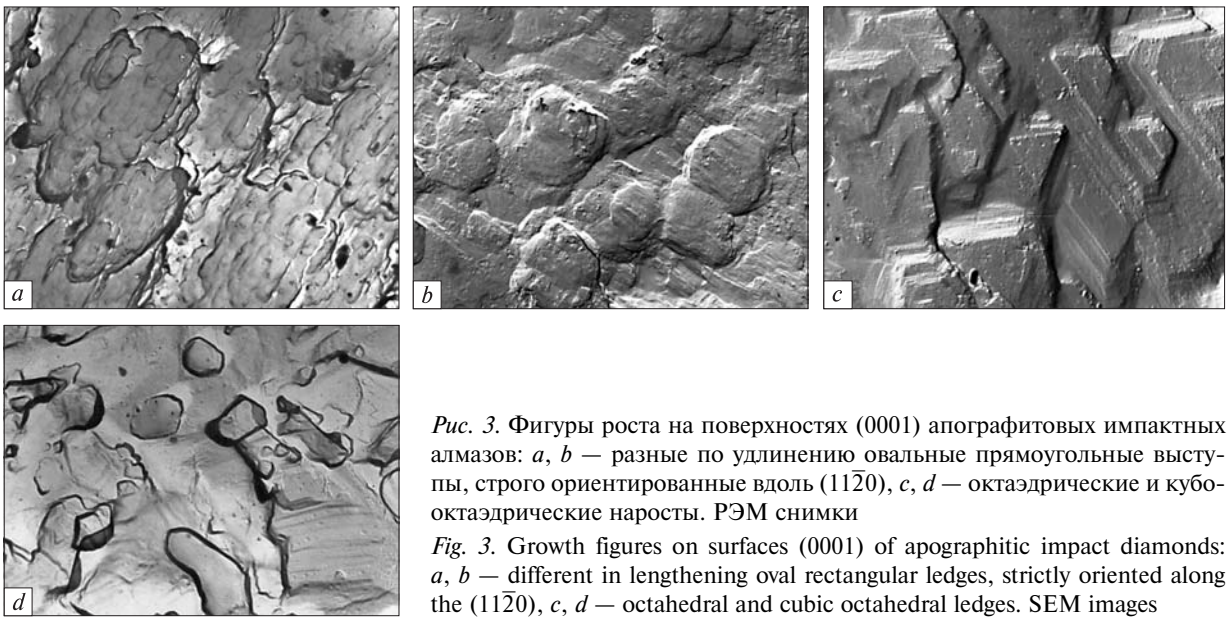

Рис. 3. Фигуры роста на поверхностях (0001) апографитовых импактных алмазов: *a*, *b* — разные по удлинению овальные прямоугольные выступы, строго ориентированные вдоль $(11\bar{2}0)$, *c*, *d* — октаэдрические и кубо-октаэдрические наросты. РЭМ снимки

Fig. 3. Growth figures on surfaces (0001) of apographitic impact diamonds: *a*, *b* — different in lengthening oval rectangular ledges, strictly oriented along the $(11\bar{2}0)$, *c*, *d* — octahedral and cubic octahedral ledges. SEM images

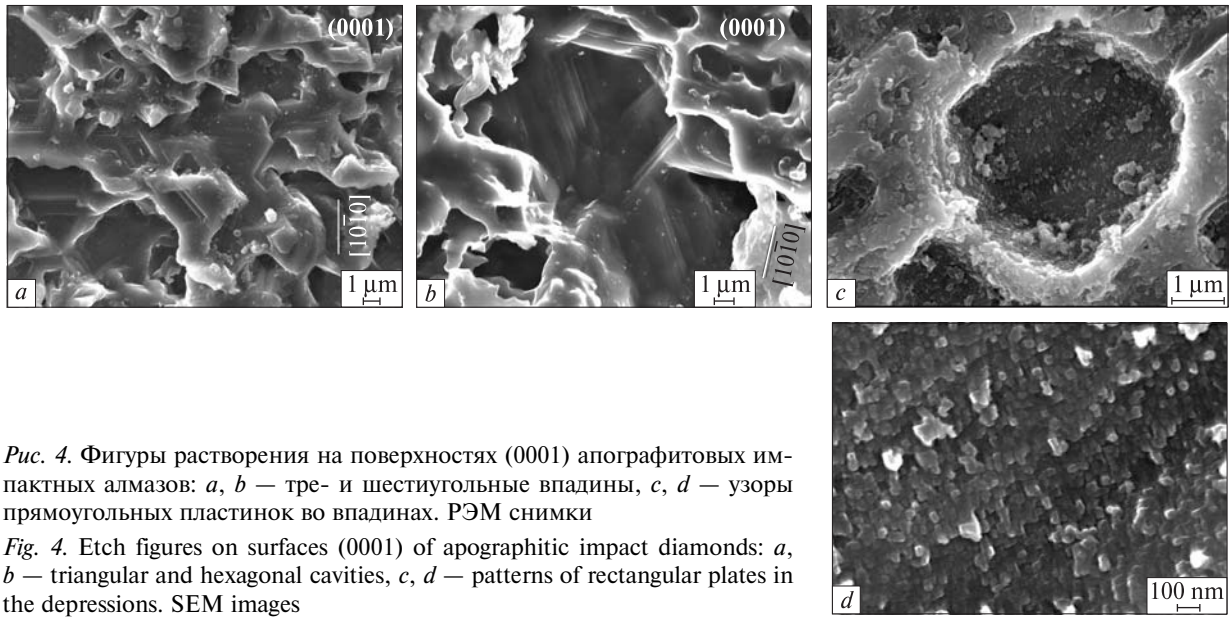

Рис. 4. Фигуры растворения на поверхностях (0001) апографитовых импактных алмазов: *a*, *b* — тре- и шестиугольные впадины, *c*, *d* — узоры прямоугольных пластинок во впадинах. РЭМ снимки

Fig. 4. Etch figures on surfaces (0001) of apographitic impact diamonds: *a*, *b* — triangular and hexagonal cavities, *c*, *d* — patterns of rectangular plates in the depressions. SEM images

псевдокубы) и при росте волокнами по (111) и (100) (их можно назвать поликристаллическими кубами) и, возможно, при растворении этих габитусных форм образуются кубоиды и тетрагексаэдроиды. Октаэдроиды и додекаэдроиды — это результат растворения октаэдра. Комбинационный тип состоит из элементов указанных выше габитусов в разных сочетаниях. Для каждого алмазопроявления и месторождения существует характерное соотношение габитусов кристаллов. Алмазам из метаморфических пород свойственен широкий спектр габитусов, меняющийся в зависимости от минерального состава пород. В каждой кимберлитовой трубке набор габитусов более-менее постоянен. При этом трубки и разные петротипы кимберлита одной и той же трубки могут различаться по соотношению габитусов кристаллов алмаза. В зависимости от количества коренных источников, промежуточных коллекторов и истории формирования россыпи соотношение габитусных форм алмаза в ней может быть разным.

Габитусы кристаллов импактного алмаза. В полном соответствии с габитусными формами кристаллов графита среди импактных алмазов распространены пинакоидальные и пинакоидально-призматические кристаллы (рис. 2).

Облики кристаллов эндогенного алмаза. Идеально изометрические кристаллы — редкость. Уплощение вдоль тройных и удлинение вдоль двойных и четверных осей симметрии — это

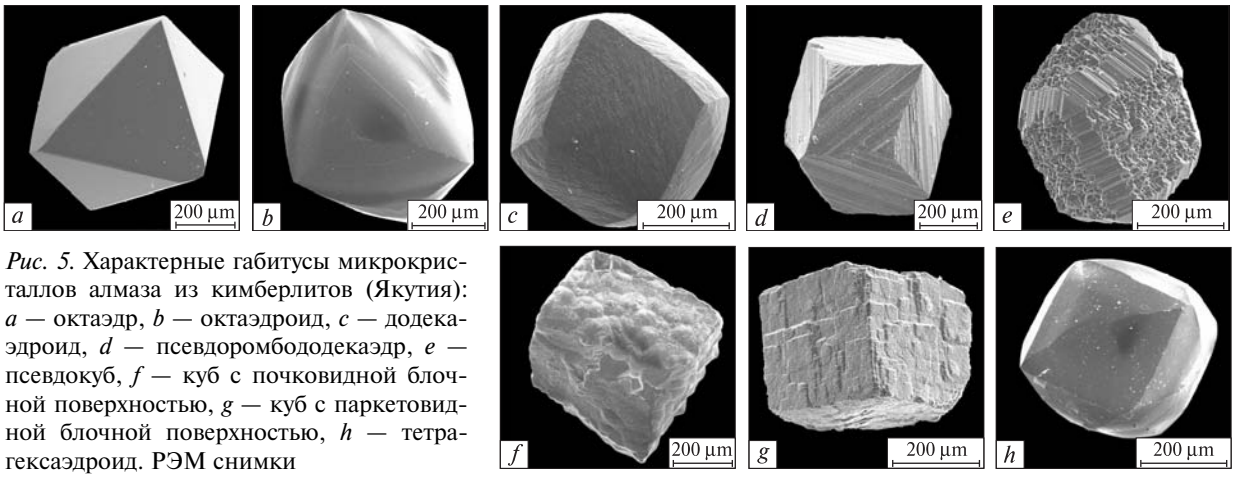

Рис. 5. Характерные габитусы микрокристаллов алмаза из кимберлитов (Якутия): *a* — октаэдр, *b* — октаэдроид, *c* — додекаэдроид, *d* — псевдоромбододекаэдр, *e* — псевдокуб, *f* — куб с почковидной блочной поверхностью, *g* — куб с паркетовидной блочной поверхностью, *h* — тетрагексаэдроид. РЭМ снимки

Fig. 5. Characteristic habits of diamond microcrystals from kimberlites (Yakutia): *a* — octahedron, *b* — oktahedroid, *c* — dodecahedroid, *d* — pseudorhombic dodecahedron, *e* — pseudocube, *f* — cube with kidney-block surface, *g* — cube with parquet block surface, *h* — tetrahexahedroid. SEM images

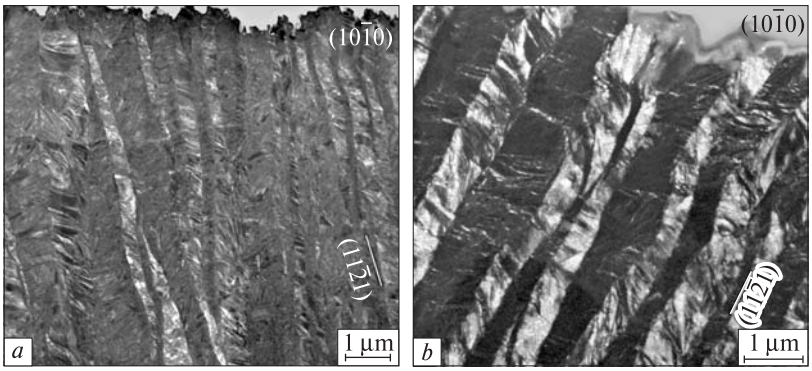

Рис. 6. Механические двойники апографитовых импактных алмазов (Попигайский метеоритный кратер): *a* — общий вид на плоскость (10$\bar{1}$0), *b* — детализация двойников [13]. ТЕМ (трансмиссионно-электронно-микроскопические) снимки

Fig. 6. Mechanical twins of apographitic impact diamonds (Popigai crater): *a* — general view on the (10$\bar{1}$0), *b* — detail of twins [13]. TEM (transmission-electron microscope) images

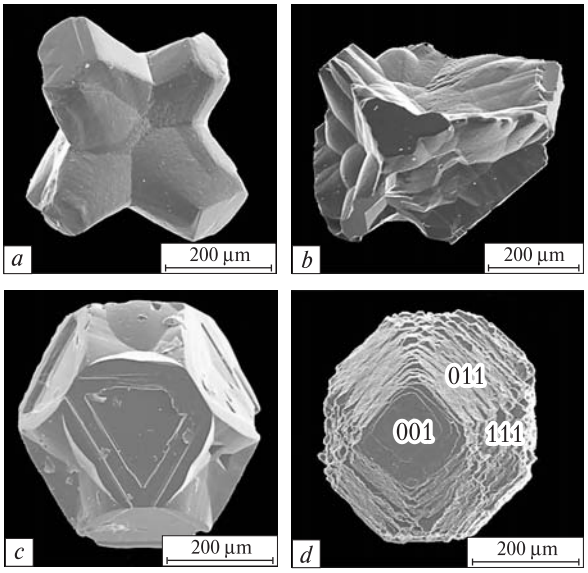

Рис. 7. Скелетные и антискелетные микрокристаллы алмаза из кимберлитов (Якутия): *a—c* — разные по форме скелеты, *d* — антискелет — комбинация куба, октаэдра и ромбододекаэдра, возникшая при спиральном росте кристалла по (001). РЭМ снимки

Fig. 7. Skeletal and antiskeletal diamond microcrystals from kimberlites (Yakutia): *a—c* — different in form skeletons, *d* — antiskeleton — a combination of the cube, octahedron and rhombic dodecahedron, which arose in the spiral crystal growth on (001). SEM images

наиболее частые искажения октаэдров, кубов, додекаэдроидов, комбинационных полиэдров. Уплощение вдоль тройной оси особенно характерно для двойников кристаллов.

Облики кристаллов импактного алмаза: согласно структурному мотиву графита наиболее характерны пластинчатые по (0001) кристаллы.

Двойниковые сростки кристаллов эндогенного алмаза. Двойники кристаллов разного габитуса, реже их пятерники по (111) обычны среди алмазов из кимберлитов, лампроитов. Редко встречаются так называемые псевдотетраэдры — двойники по-разному развитых октаэдров алмаза по (111), когда один из индивидов имеет вид пластинки по (111).

Двойниковые сростки кристаллов импактного алмаза. Кроме редких двойников апографитовых кристаллов (по закону Веселовского), кристаллам импактного алмаза на микроуровне свойственно двойникование по (11$\bar{2}$1). На пинакоидальных гранях оно проявлено в виде параллельной штриховки (рис. 2). При интенсивном развитии такого механического двойникования по (11$\bar{2}$1) на поверхностях (0001) возникают хорошо заметные треугольные выступы, ограненные узкими полосками граней (1.1.$\bar{2}$.15) и (11$\bar{2}$1) и пересекающими всю поверхность (0001), а в разрезе кристалла отчетливо проявлены полисинтетические двойники (рис. 6), характерные для кристаллов графита. На наноуровне для фаз алмаза в параморфозах зафиксировано двойникование по (111).

Скелеты и антискелеты кристаллов эндогенного алмаза. Собственно скелетные образования весьма редки (рис. 7). Антискелеты — обычное явление. Они могут быть разнообразными по форме, но возникают при антискелетном росте кристаллов пластинками по (111) (рис. 5, 7).

Скелеты и антискелеты кристаллов импактного алмаза не зафиксированы.

Автоэпитаксические сростки кристаллов эндогенного алмаза. К ним можно отнести алмазы в "рубашке", когда на монокристалл алмаза нарастает его поликристаллическая фаза. Весьма редки так называемые вершинники алмаза — наросты на вершинах кубов.

Автоэпитаксические сростки импактного алмаза. Весьма редки наросты октаэдров и кубо-октаэдров алмаза на поверхностях алмазных параморфоз. Они примечательны тем, что их части образовались разными способами (рис. 3).

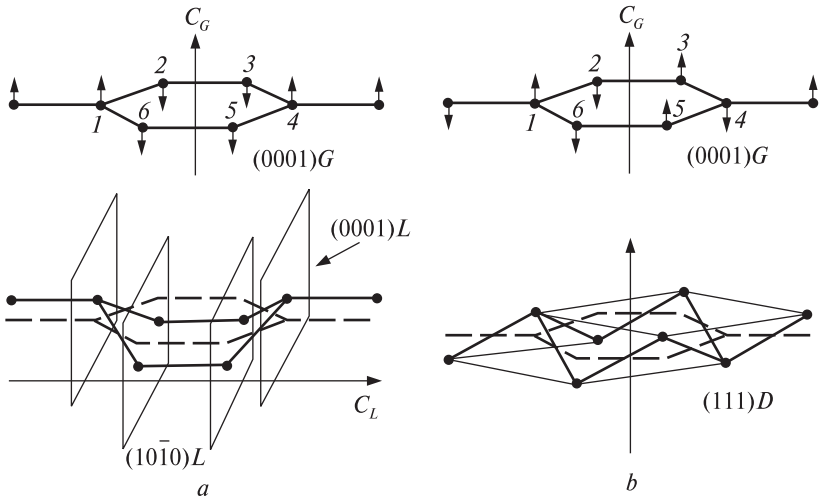

Рис. 8. Два способа трансформации слоев графита (*G*) при ударной нагрузке [5]: *a* — продольный изгиб, образование структуры лонсдейлита (*L*); *b* — гофрировка, образование структуры алмаза (*D*)

Fig. 8. Two ways to transform graphite (*G*) layers under impact load [5]: *a* — buckling, formation of lonsdaleite (*L*) structure, *b* — corrugation, formation of diamond (*D*) structure

Способы и механизмы роста кристаллов эндогенного алмаза. Этот алмаз преимущественно имеет идиоморфную форму, он растет в форме кристаллов, их сростков и поликристаллических образований (борт, баллас). Если он растет в магме, то для соблюдения идиоморфизма должен кристаллизоваться одним из первых. Однако наличие в алмазе разных минеральных включений (гранаты, пироксены, хромшпинелиды и др.) противоречит этому. Кроме того, алмаз редко срастается с минералами силикатной магмы (известны редчайшие сростки с гранатом и др.), тогда как сростки алмаза с алмазом — обычное явление.

Это актуализует вопросы о времени кристаллизации алмаза и природе включений в нем (прото- или сингенетических). Если алмаз растет одновременно с этими минералами, то следует искать иную причину его идиоморфизма. Ксеноморфные алмазы зафиксированы только в метеоритах и, изредка, в метаморфических породах. На большинстве кристаллов эндогенного алмаза отчетливо проявлено послойное напластование по (111), что свидетельствует о тангенциальном антискелетном механизме их роста (рис. 5). При изучении внутреннего строения кристаллов наблюдается также послойный рост по (100) и сферическое наслоение (подобие агатового). Спиральный рост кристаллов алмаза фиксируется очень редко. Японские исследователи отмечали спирали роста на гранях {111}, нами зафиксированы спирали роста на гранях {100} (рис. 7). В последнем случае грани октаэдра и ромбододекаэдра образуются вследствие вырождения граней куба.

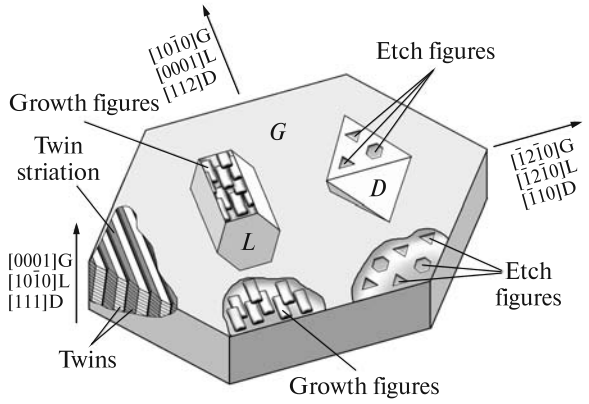

Рис. 9. Ориентационные соотношения структур исходного графита и новообразованных фаз алмаза и лонсдейлита в импактном апографитовом алмазе (*G* — кристалл графита, *D* — гипотетический кристалл алмаза, *L* — гипотетический кристалл лонсдейлита). Фигуры роста и растворения на поверхности (0001) параморфозы [13]

Fig. 9. Orientation relationship of structures of precursor graphite and newly formed lonsdaleite and diamond (*G* is a graphite crystal, *D* is a hypothetical diamond crystal, *L* is a hypothetical lonsdaleite crystal). The growth and etch figures on the (0001) surface of paramorphose [13]

Часть алмазных кубов образуется в результате нарастания волокон и субпараллельных микроблоков вдоль направлений [100], т. е. им свойственен нормальный (волокнистый) и микроблочный (адгезионный) механизмы роста (рис. 5). Как раз при антискелетном послойном росте возникают габитусные псевдоромбододекаэдры и псевдокубы (рис. 5, *d*, *e*), а также грани {*hhl*}, {*hkk*} и, возможно, грани {*hk*0} и {*hkl*}. Это пассивные формы роста (без собственных пирамид). Согласно такому механизму происходит эволюция алмазного октаэдра в другие псевдоформы.

Способы и механизмы роста импактного алмаза. Апографитовый импактный алмаз образуется вследствие твердофазового перехода графитовой структуры в лонсдейлит и алмаз по мартенситному механизму. При так называемом продольном изгибе графитовых слоев возникает структура лонсдейлита, а при их гофрировке — структура алмаза (рис. 8). Такой механизм образования определяет строгие ориентационные соотношения разных кристаллических фаз углерода (алмаза, лонсдейлита и графита) в импактном апографитовом алмазе (рис. 9), а также фигур роста и растворения на поверхностях (0001). Как отмечено выше, в результате свободной кристаллизации и послойного роста на некоторых алмазных параморфозах автоэпитаксически нарастают нанокристаллические полиэдры алмаза.

Форма кристаллов алмаза и ее зависимость от структуры. Теоретические основы геометрической кристаллографии алмаза были разработаны А.Ф. Уэллсом [18], Г.А. Вольфом [19], П. Хартманом [9, 11], И. Сунагавой [16, 17].

В ряд по уменьшению относительной ретикулярной плотности сеток кристаллические формы алмаза располагаются так: (110) — 1,414 → (111) — 1,154 → (100) — 1,0 → (112) — 0,816 → (130) — 0,632 → (113) — 0,604 → → (231) — 0,534 → (114) — 0,472 → (331) — 0,458 → (120) — 0,447 → (332) — 0,426 и т. д. То есть самая важная ростовая форма алмаза — октаэдр — не возглавляет эту последовательность. А.Ф. Уэллс [18] для объяснения преимущественного роста кристаллов алмаза по плоскостям (111) объединил пару октаэдрических сеток, тесно прилегающих друг к другу, в одну суммарную сетку, получив таким образом плоскость элементарного слоя. Согласно Г.А. Вольфу [19], для искусственных веществ с алмазной структурой ряд важных ростовых форм следующий: {111}, {001}, {113}, {011} и {013}. П. Хартман [9, 11] произвел *PBC* (*Periodic band chains*) анализ кристаллов алмаза: {111} — содержит 3*PBC* — это *F*-грани (плоские), {110} — содержит 1*PBC* — *S*-грани (ступенчатые), а {100} — не содержит *PBC* — *K*-грани (шероховатые). Согласно П. Хартману, самыми важными в алмазе должны быть грани, параллельные не менее двум векторам с сильными связями (*PBC*). В зоне $[1\bar{1}0]$ все грани между $(\bar{1}\bar{1}1)$ и (111) должны полностью или частично быть шероховатыми, тогда как грани между (111) и $(11\bar{1})$ — ступенчатыми. Исходя из такого анализа, послойный механизм роста возможен только для граней октаэдра, грани {110} и {*hhl*} должны быть ступенчатыми, грани остальных форм, включая куб, не должны появляться на кристаллах алмаза в виде плоских кристаллографических граней. Однако на кристаллах синтетического алмаза грани {111}, {100}, {110}, {311}, {511}, {711} плоские, а на кристаллах природного алмаза грани тетрагон-триоктаэдра ступенчатые, как и грани {110} и {*hhl*}.

Объяснение появлению плоских граней куба на кристаллах синтетического алмаза дал И. Сунагава [16, 17]. Он предположил, что грани куба — это *S*- и *F*-грани. При реконструкции поверхности (100) — заполнении нескомпенсированных связей в двух идентичных зонах [110] и $[1\bar{1}0]$, грани куба преобразуются в *F*-грани с 2*PBC*. Таким образом, возможен послойный рост граней куба для кристаллов синтетического алмаза, имеющего крупные элементы роста. Однако И. Сунагава не допускал слоистого роста граней куба для кристаллов природного алмаза, поскольку считал, что природный алмаз растет в силикатной системе с атомными элементами роста. Тем не менее, на кристаллах природного алмаза встречаются плоские грани всех семи простых форм гексоктаэдрического класса симметрии. При этом плоским граням куба на кристаллах природного алмаза свойственен слоистый, в том числе спиральный, рост по (100). Плоские грани всех других типов кристаллических форм алмаза, по-видимому, принадлежат к так называемым граням торможения. Все они, включая и плоские грани куба, не достигают габитусного развития.

Выводы. Результаты минералого-кристаллографического исследования свидетельствуют о том, что в природе реализуются два способа кристаллизации алмаза. Это свободный рост, т. е. диффузионная кристаллизация, и принудительный рост при ударной нагрузке — твердофазовый переход. Возможны также несколько механизмов формирования кристаллов (слоистый тангенциальный, спиральный, нормальный и блочный для эндогенного алмаза, а также механизм перекристаллизации для импактного алмаза).

Версия кристаллизации эндогенного алмаза из флюида в относительно свободном пространстве (преимущественно в микроскопических полостях и трещинах) может

объяснить идиоморфизм большинства его кристаллов.

Не совсем ясна причина преимущественного антискелетного механизма роста кристаллов эндогенного алмаза: почему грань кристалла формируется от ее центра, а не от ребра. Знаменательно, что с увеличением размера кристаллов эндогенного алмаза его огранение упрощается — кристалл, как правило, покрывается гранями октаэдра. Такое "морфологически размерное" явление характерно для кристаллов многих минералов и синтетических кристаллов многих веществ — они увеличиваются за счет роста структурно важных граней. Для эндогенных алмазов необходимо все же более детально выяснить природу полиэдрии микрокристаллов, детально изучив их анатомию.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бартошинский З.В., Квасница В.Н.* Кристалломорфология алмаза из кимберлитов. — Киев : Наук. думка, 1991. — 172 с.
2. *Вальтер А.А., Еременко Г.К., Квасница В.Н., Полканов Ю.А.* Ударно-метаморфогенные минералы углерода. — Киев : Наук. думка, 1992. — 172 с.
3. *Варшавский А.В., Буланова Г.П.* Микрокристаллы природного алмаза // Докл. АН СССР. — 1974. — **217**, № 5. — С. 1069—1072.
4. *Квасница В.Н., Коптиль В.И., Зинчук Н.Н.* Типоморфизм микрокристаллов алмаза. — М. : Недра, 1999. — 224 с.
5. *Курдюмов А.В., Пилянкевич А.П.* Фазовые превращения в углероде и нитриде бора. — Киев : Наук. думка, 1979. — 188 с.
6. *Кухаренко А.А.* Алмазы Урала. — М. : Госгеолтехиздат, 1955. — 514 с.
7. *Митрофанова К.В.* Новые данные по фотогониометрии алмазов // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. — 1955. — Ч. 84, вып. 2. — С. 220—223.
8. *Ферсман А.Е.* Кристаллография алмаза. — М. : Изд-во АН СССР, 1955. — 566 с.
9. *Хартман П.* Зависимость морфологии кристалла от кристаллической структуры (вводная лекция по морфологии кристаллов) // Рост кристаллов. — М. : Наука, 1967. — Т. 7. — С. 8—24.
10. *Шафрановский И.И.* Кристаллография округлых алмазов. — Л. : Изд-во Ленингр. ун-та, 1948. — 132 с.
11. *Hartman P.* The non-uniform distribution of faces in a zone // Z. Kristallogr. — 1965. — **121**. — P. 78—80.
12. *Kalb G.* Die Morphologie der Diamantkristalle unter Berückschtigung der Oberflächenstructur // Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. — 1967. — **7**, **8**. — P. 193—256.
13. *Kvasnytsya V., Wirth R.* Micromorphology and internal structure of apographitic impact diamonds : SEM and TEM study // Diamond and Related Materials. — 2013. — **32**. — P. 7—16.
14. *Moore M.* Optical studies of diamonds and their surfaces : a review of the plate professor Tolansky work // The properties of diamond / Ed. J.E. Field. — London-New-York-San-Francisco : Acad. Pres, 1979. — P. 245—277.
15. *Moore M.* Diamond morphology // Ind. Diamond Rev. — 1985. — **45**, No 2. — P. 67—71.
16. *Sunagava I.* Morphology of natural and synthetic diamond crystals // Materials of the Earth's Interrior. — Tokyo : TERRA PUB, 1984. — P. 303—330.
17. *Sunagava I.* Morphology of diamonds // Morphology and phase equilibrium of minerals (Materials of IMA, 1982). — Sophia, 1986. — P. 195—207.
18. *Wells A.F.* Crystal habit and internal structure // Phil. Mag. — 1946. — **37**, No 266. — P. 184—199.
19. *Wolff G.A.* Faces and Habits of Diamond Type Crystals // Amer. Miner. — 1956. — **41**, No 60. — P. 60—66.

Поступила 26.03.2013

В.М. Квасниця

НАРИС МІНЕРАЛОГІЧНОЇ КРИСТАЛОГРАФІЇ ПРИРОДНОГО АЛМАЗУ

Узагальнено результати багаторічних досліджень кристаломорфології ендо- й екзогенного алмазу на прикладі його мікрокристалів із кімберлітів, метаморфічних порід, імпактитів і розсипів різних алмазоносних провінцій. Наведено дані щодо простих форм мікрокристалів, їхніх габітусів й обрисів, простих та складних двійників, автоепітаксичних зростків, а також щодо антискелетних та скелетних кристалів. Проаналізовано залежність кристаломорфології природного алмазу від структурних особливостей мінералу, від способів і механізмів росту кристалів. Показано, що мікрокристали ендогенного алмазу відрізняються від його макрокристалів поліедрією різного походження.

V.M. Kvasnytsya

SYNOPSIS OF MINERALOGICAL CRYSTALLOGRAPHY OF THE NATIVE DIAMOND

Results of crystal morphology research of microdiamonds from kimberlites, metamorphic rocks, impactites and placers of different provinces have been summarized. The data on simple forms of microcrystals, their habit and shape, their simple and complex twins, autoepitaxy, skeleton and antiskeleton forms are discussed. The dependence of the appearance of various simple forms of natural diamond crystals on the structural features of the mineral, ways and mechanisms of crystal growth were examined. It is shown that the natural diamond microcrystals differ from its macrocrystals by polyhedra of different origin.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

УДК 549.211 : 548 + 553.81 (470.5)

В.П. Афанасьев

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН
630090, г. Новосибирск, Россия, пр. Акад. Коптюга, 3
E-mail: avp-diamond@mail.ru

ПОЛИГЕНЕЗ АЛМАЗОВ И ИХ КОРЕННЫХ ИСТОЧНИКОВ НА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЕ

Алмазы Сибирской платформы рассмотрены с точки зрения их полигенеза, а именно разнообразия: 1) условий формирования алмазов, 2) типов их коренных источников. Выделены пять типов алмазов, вероятно, связанных с разными типами коренных источников. Распределение разных типов алмазов на территории Сибирской платформы индивидуально, что подтверждает их происхождение из разных типов источников. Для двух типов алмазов (кимберлитовых и импактных) тип коренного источника известен, они связаны с кимберлитами фанерозойского возраста и Попигайской астроблемой соответственно. Для трех типов алмазов предполагаются источники алмазов некимберлитового типа, в том числе докембрийского возраста. Следовательно, в россыпях Сибирской платформы присутствуют комплексы алмазов, различающиеся по условиям образования, а также из разных типов коренных источников разного возраста. Реально можно ставить задачу поиска лишь кимберлитовых источников алмазов, т. к. для остальных источников (за исключением Попигайской астроблемы) не известны их индикационные свойства.

Введение. Термин "полигенез" — не специализированный и его применение требует уточнения. Когда речь идет об алмазах, данный термин обычно применяется для описания условий их образования. Полигенез алмазов по условиям образования был отмечен Ю.Л. Орловым на примере алмазов из кимберлитов [11]. С позиций типоморфизма он может быть рассмотрен с разных сторон: парагенетической принадлежности (перидотитовые и эклогитовые), изотопного состава углерода (мантийный резервуар или коровые источники), морфологии и т. д. Эти частные аспекты полигенеза алмазов по условиям кристаллизации позволяют разделить их на два типа: а) мантийные, кристаллизующиеся в основании литосферы и имеющие, соответственно, перидотитовый парагенезис, мантийный состав углерода и ряд других особенностей, отражающих относительно спокойные условия кристаллизации; б) субдукционные, формирующиеся за счет корового углерода в условиях погружающегося слэба при достижении параметров стабильности алмаза, имеющие преимущественно эклогитовый парагенезис, широкий диапазон изотопного состава углерода — от легкого органического до тяжелого из морских карбонатов и максимальное разнообразие ростовых морфологических особенностей, обусловленных разнообразием условий кристаллизации как отражения индивидуальности слэбов. Перидотитовые алмазы достаточно однотипны по всему миру, а эклогитовые субдукционные максимально разнообразны с точки зрения полигенеза. К ним принадлежат и эндемичные разновидности типа карбонадо алмазов V—VII разновидности (по Ю.Л. Орлову [12]), характерные только для ограниченных ареалов.

Однако полигенез алмазов правомочно рассматривать и в других аспектах. По типам коренных источников он также актуален: алмазы установлены не только в кимберлитах, но и в лампроитах и иных типах магматических и

© В.П. АФАНАСЬЕВ, 2013

метаморфических пород. Причем только для кимберлитов разработана достаточно широкая прогнозно-поисковая система, находки других типов алмазоносных магматитов были случайными, для них не выработано каких-либо надежных критериев прогноза. Изучение полигенеза алмазов по типам коренных источников актуально не только в теоретическом плане, но и в практическом, поскольку россыпи часто содержат алмазы, по комплексу типоморфных особенностей не соответствующие представлениям о едином источнике, например кимберлите. Это заставляет уточнять и совершенствовать поисковую парадигму с учетом некимберлитовых типов источников алмазов не только фанерозойского, но и докембрийского, в том числе архейского, возраста.

Неизвестные индикационные характеристики экзотических источников алмазов и случайность находок большинства их них заставляют предполагать, что обнаружена лишь незначительная часть общей их совокупности. Подтверждением этому служит огромное разнообразие алмазов в россыпях всего мира, выходящее далеко за рамки типичного комплекса алмазов из кимберлитов. Именно сопоставление типовых комплексов алмазов из кимберлитов с алмазами из конкретных россыпей позволяет понять, имеется ли в россыпях примесь алмазов из экзотических источников и попытаться сформулировать некоторые представления о них.

Характеристика алмазов северо-востока Сибирской платформы. Ярким примером отличия россыпных алмазов от кимберлитовых служат россыпи северо-востока Сибирской платформы. Признаки отличия выявлены благодаря комплексам типоморфных особенностей алмазов, а также их геологической позиции и истории геологического развития регионов.

Известно, что на Сибирской платформе лишь среднепалеозойские кимберлиты несут промышленную алмазоносность. Среди триасовых кимберлитов только единичные трубки содержат небольшое количество алмазов (трубки Куранахского, Харамайского полей), а юрско-меловые практически лишены алмазов. При этом более двух третей найденных на платформе кимберлитовых тел находится на северо-востоке платформы и это тела преимущественно мезозойского возраста — они маловероятны как источники россыпных алмазов. Именно в этом регионе устанавливается противоречие между высокой россыпной алмазоносностью и практическим отсутствием коренной кимберлитовой алмазоносности. По минералогическим критериям алмазоносности (Н.В. Соболев) здесь нет признаков высокоалмазоносных кимберлитов. Это заставляет предполагать россыпеобразующую роль иных, некимберлитовых источников алмазов. Пока аргументация в их пользу основана на косвенных признаках, но мы считаем необходимым обсудить эту рабочую гипотезу, проверка которой будет способствовать решению сложного вопроса о россыпной алмазоносности северо-востока Сибирской платформы, а опираясь на него — и других регионов мира, в том числе Восточно-Европейской платформы.

Если не известен тип коренного источника, то информацию о нем могут дать только сами алмазы. С момента открытия россыпей северо-восточной части платформы выяснилось, что некоторые виды россыпных алмазов полностью отсутствуют в известных кимберлитовых телах, некоторые содержатся в несопоставимо меньшем количестве и лишь малая часть соответствует обычным кимберлитовым.

Можно предположить, что источником экзотических алмазов северных россыпей служат очень специфические еще не найденные кимберлиты. Но почему они ускользают от геологов, тогда как обычные, но непродуктивные кимберлиты целыми полями попадаются по всему северу Якутии? Или это не кимберлиты? В этом случае индикационные свойства этих источников алмазов не известны, соответственно, нет возможности корректно сформулировать поисковую задачу и отыскать их.

Учитывая эти вопросы, кратко охарактеризуем типы алмазов, которые можно выделить в россыпях северо-востока Сибирской платформы. Всего нами выделено пять типов алмазов из разных источников (рис. 1).

Тип 1 (кимберлитовый) — это алмазы, соответствующие алмазам из фанерозойских кимберлитов. Дать общую характеристику алмазов из кимберлитов крайне сложно из-за их полигенеза, на который обращал внимание еще Ю.Л. Орлов [11]. В наиболее общем виде для них свойственно резкое преобладание алмазов I разновидности (по классификации Ю.Л. Орлова [12]), представленных ламинарными кристаллами октаэдрического, ромбододекаэдрического и переходного между ними

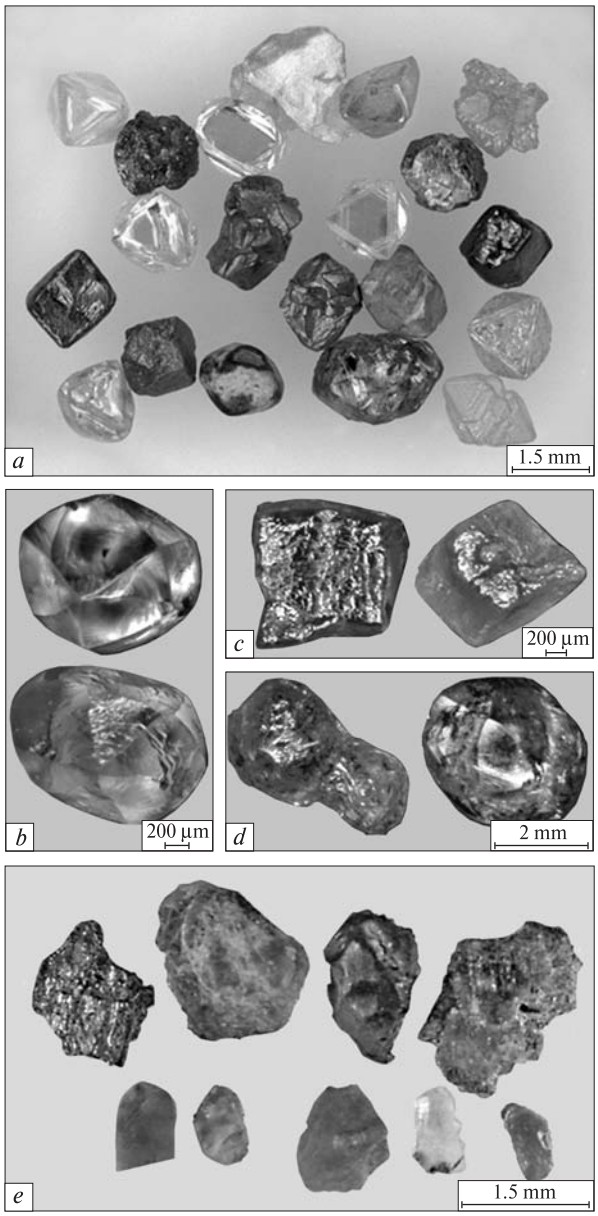

Рис. 1. Основные типы алмазов из россыпей Сибирской платформы (характеристика в тексте)

Fig. 1. Main types of diamonds from placers of the Siberian platform (characteristics is in the text)

габитуса, образующими непрерывный ряд кристаллов с ламинарным строением граней. Кроме того, присутствует небольшое количество додекаэдроидов с "шагренью" и полосами пластической деформации, имеются в незначительном количестве серые кубоиды III разновидности, поликристаллические образования VIII разновидности, редко встречаются желтые кубоиды II разновидности. В данном типе резко преобладают алмазы ультраосновных парагенезисов с мантийным изотопным составом углерода ($\sigma^{13}C = -(3—9\ ‰)$). Эклогитовые играют подчиненную роль как в кимберлитах, так и в связанных с ними россыпях и имеют более широкий диапазон изотопного состава углерода. Для кимберлитового типа алмазов не характерны округлые скрытоламинарные додекаэдроиды с частотой встречаемости более 10—25 %, кубоиды II и III разновидностей в количестве более 3—5 %, полностью отсутствуют алмазы VI разновидности (балласы), V—VII разновидности, карбонадо X разновидности и импактные алмазы XI разновидности.

Тип 2 (предположительно лампроитового генезиса) — округлые (скрытоламинарные) алмазы додекаэдрического габитуса "бразильского" или "уральского" типов с переменным, часто повышенным количеством алмазов эклогитовых парагенезисов. Кристаллы обычно имеют признаки повышенного механического износа, связанного с прибрежно-морскими условиями формирования россыпей. В кимберлитовых телах фанерозойского возраста Сибирской платформы доля подобных кристаллов обычно не превышает 20—25 %, при этом в кимберлитовых телах с повышенным уровнем алмазоносности доля кристаллов "уральского — бразильского" типа снижается до 10 % и менее.

Скрытоламинарные додекаэдроиды широко распространены в алмазоносных провинциях мира, доминируя, как правило, в россыпях, связанных с осадочными коллекторами докембрийского возраста. Это россыпи Индии, Бразилии, Южной Африки (Витватерсранд), а также россыпи Сьерра-Леоне, Алжирской Сахары, Австралии и многих других регионов [10, 13]. На территории России именно такие алмазы преобладают в россыпях Урала и Присаянья. Два достоверно установленных кристалла алмаза в бассейне р. Джеконда (Центрально-Алданский район) также принадлежат к этому типу [5]. В большинстве случаев эти алмазы имеют повышенный износ и не сопровождаются глубинными минералами-индикаторами коренных источников, что и обусловливает трудности идентификации последних.

На территории Сибирской платформы скрытоламинарные додекаэдроиды в качестве минералогического фона распространены повсеместно [4]. При этом максимальная концентрация таких алмазов тяготеет к выступам докембрия. Обычно эти алмазы имеют повы-

шенный механический износ, недостижимый в фанерозойских условиях развития россыпей. По совокупности признаков можно предполагать, что алмазы типа 2 связаны с докембрийскими коренными источниками и их присутствие в более молодых отложениях — следствие размыва докембрийских прибрежно-морских коллекторов, образовавшихся за счет этих источников [4].

Тип коренного источника для округлых додекаэдроидов предположительно лампроитовый, по аналогии с протерозойскими алмазоносными лампроитами Присаянья (Ингашинское поле) и индийской трубкой протерозойского возраста Маджгаван, содержащими округлые алмазы.

Важно отметить, что для округлых додекаэдроидов в молодых коллекторах не выделены минералы-индикаторы, сопутствующие им в коренных источниках. При той степени износа, которую приобретают додекаэдроиды в процессе формирования древних прибрежно-морских россыпей, индикаторные минералы уничтожаются практически полностью [6], поэтому о характере коренного источника можно судить лишь по алмазам.

Тип 3 (неизвестный тип коренного источника) объединяет желто-оранжевые, зеленые кубоиды II разновидности (по Ю.Л. Орлову) с изотопным составом "промежуточного" типа ($\sigma^{13}C$ в среднем — 13,6 ‰), в небольшом количестве встречающиеся в кимберлитах, однако широко распространенные в россыпях северо-востока Сибирской платформы, где их доля может составлять более 10 %.

Как и для округлых додекаэдроидов, комплекс индикаторных минералов, характерный для коренных источников кубоидов Сибирской платформы, не установлен. Алмазы II разновидности северо-востока платформы часто характеризуются повышенным механическим износом, поэтому маловероятно присутствие в ассоциации с ними индикаторных минералов, характерных для их источников.

Тип 4 (неизвестный тип коренного источника) — это алмазы V и VII разновидностей (по Ю.Л. Орлову). Они легко выделяются в комплексах алмазов из россыпей северо-востока Сибирской платформы благодаря физиографической специфике и взаимоподобию: это кристаллы октаэдрического габитуса (редко) или их сростки, а также формы растворения— додекаэдроиды и переходные формы между октаэдрами и додекаэдроидами (часто). Они переполнены черными хлопьевидными включениями (графит по стенкам уплощенных вакуолей с флюидами); на них развиты шрамы и щели травления по выведенным на поверхность в процессе магматического растворения вакуолям. Такие алмазы очень широко распространены в россыпях северо-востока платформы, составляя местами до половины и более продукции россыпей, что свидетельствует о высокой алмазоносности и больших масштабах коренных источников.

Нами впервые проведена детальная минералогическая паспортизация представительной коллекции типичных кристаллов V и VII разновидностей из россыпи р. Эбелях (север Якутской алмазоносной провинции), которая однозначно показала, что это совершенно идентичные кристаллы, разделенные Ю.Л. Орловым лишь по формальному признаку (V — монокристаллы, VII — сростки) и их следует рассматривать в рамках одной разновидности. Чтобы не нарушать номенклатуру Ю.Л. Орлова, мы называем эту разновидность V—VII [2]. Для нее характерны: балласовое радиально-лучистое строение (несмотря на октаэдрическую форму роста); легкий изотопный состав углерода (среднее значение $\delta^{13}C$ составляет −22,2 ‰ для V и −20,9 ‰ для VII разновидностей), соответствующий коровому углероду; экстремально большое количество структурной примеси азота, главным образом в форме A (до 1200 и более ppm); обилие флюидных включений (ведущие компоненты — CO_2, H_2O, N); пониженная плотность (3,500—3,508 г/см^3, для сравнения — плотность алмазов I разновидности — 3,51543 г/см^3); эклогитовый тип парагенезиса, что очевидно при легком изотопном составе углерода и наличии включений коэсита, впервые обнаруженного в якутских алмазах Н.В. Соболевым [8] и позднее найденного в алмазе V—VII разновидности; найденное нами включение рутила с примесью глинозема, характерное для эклогитовых алмазов [1], и ряд других особенностей.

В известных на Сибирской платформе среднепалеозойских и мезозойских кимберлитах алмазы V—VII разновидности отсутствуют и встречаются в изобилии только в россыпях ее северо-восточного региона: от внутренних частей Анабарского щита до Западного Верхоянья и в меридиональном направлении — от побережья моря Лаптевых примерно до

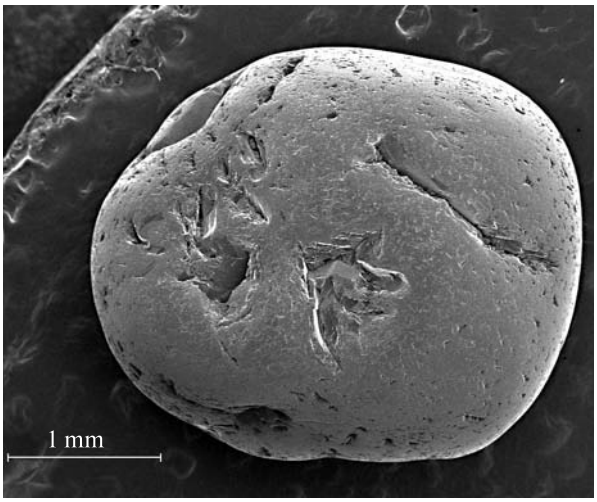

Рис. 2. Предельно окатанный алмаз V разновидности из россыпи р. Эбелях (приток р. Анабар, северо-восток Сибирской платформы)

Fig. 2. Maximum pelleted diamond of V variety from the Ebelyakh River placer (the Anabar River tributary, northwest of the Siberian platform)

широты р. Муна. За пределами данной площади алмазы V—VII разновидности не встречаются. Поэтому мы предполагаем эндемичный характер данного типа алмазов.

Кроме того, эти алмазы в россыпях выделяются, как правило, повышенным механическим износом, вплоть до полной овализации (рис. 2). Из всех рассматриваемых типов алмазов эти обладают в среднем максимальной степенью износа, что указывает предположительно на докембрийский возраст их источников.

С помощью уран-свинцового метода по включению рутила для алмаза VII разновидности установлен среднепалеозойский абсолютный возраст (361 ± 75 млн лет) [1], что не отрицает приведенные выше аргументы в пользу докембрийского возраста данных алмазов, но добавляет неопределенности, поскольку со среднего палеозоя на Сибирской платформе не было условий для сильного износа алмазов. В этой ситуации мы вынуждены оставить вопрос о возрасте коренного источника алмазов V—VII разновидности открытым, но все же склонны придерживаться версии о докембрийском возрасте как более соответствующем геолого-минералогическим данным.

Тип 5 (импактный) объединяет так называемые якутиты — микрокристаллические образования в виде бесформенных, нередко пластинчатых зерен желтоватого, темно-бурого до стально-серого цвета, напоминающие шлак. Важнейшей особенностью якутитов является присутствие в их структуре лонсдейлитовой фазы — высокобарической гексагональной модификации углерода, характерной для алмазов из метеоритных кратеров. Сравнение по широкому комплексу типоморфных признаков якутитов с алмазами Попигайской астроблемы (размер кристаллов, текстурированность, наличие лонсдейлита, особенности люминесценции, изотопный состав углерода) показало их полное сходство [7]. Это дает основание связать происхождение якутитов с Попигайской астроблемой, возраст которой позднеэоценовый (около 36 млн лет).

Степень износа алмазов из россыпей как индикатор возраста коренных источников. Как отмечено выше, на Сибирской платформе установлены три эпохи кимберлитового магматизма: среднепалеозойская (девон), триасовая и юрско-меловая. Среднепалеозойская наиболее алмазоносна, к ней принадлежат все промышленные источники алмазов. Если северные экзотические россыпные алмазы не из кимберлитов, то каков возраст их источников?

В этом отношении важным признаком служит степень и форма механического износа. Этот признак также актуален для россыпей Урала, Индии, Калимантана, Бразилии, Африки и других алмазоносных регионов.

По нашим исследованиям, износ на алмазах может быть представлен в двух формах: а) "леденцовая" скульптура, представляющая собой механогенную полировку ребер и вершин кристалла и сколов на нем [3]; б) шероховатые механогенные поверхности, в том числе и щербинки на острых ребрах сколов. Это характерные формы износа, которые формируются непосредственно в процессе механической обработки алмазов в россыпях и воспроизведены нами экспериментально [6]. Механогенная полировка присутствует на кристаллах либо сама по себе, либо развивается по шероховатым поверхностям после нивелирования ими контрастных элементов рельефа и повышения абразивной устойчивости алмазов.

Степень износа кристаллов алмазов меняется от едва заметной — в форме повреждений вершин — до полной овализации кристаллов.

Анализ проявлений механического износа алмазов показывает следующее. В россыпях Сибирской платформы, достоверно связанных со среднепалеозойскими продуктивными ким-

берлитами, степень износа меняется от визуально не фиксируемой до слабой главным образом в форме "леденцовых" скульптур. Это россыпи Новинка, Водораздельные галечники, Восточная в Мало-Ботуобинском районе, россыпь Дьукуннахская в верховьях р. Аламджа — притока р. Вилюй, россыпи Накынского поля, россыпь Кютюнгдинского грабена на севере Якутии, россыпь Тарыдакская в Эвенкии и некоторые другие, содержащие типичные кимберлитовые комплексы алмазов. В них преобладают ламинарные кристаллы ряда октаэдр — переходная форма — додекаэдроид. Из них в россыпях континентального генезиса (Новинка, Водораздельные галечники, Накынские россыпи, россыпь Муны) содержатся алмазы без видимых признаков износа, тогда как в россыпях прибрежно-морского генезиса (Восточная, Дьукуннахская, россыпь Кютюнгдинского грабена, Тарыдакская) присутствуют слабо окатанные алмазы с "леденцовыми" скульптурами либо с "леденцовыми" со щербинами на ребрах и вершинах. В указанных россыпях алмазы сопровождаются индикаторными минералами кимберлитов — полным их комплексом в континентальных россыпях и только сильно окатанными пиропами в прибрежно-морских. Эта закономерность полностью подтверждена нашими экспериментальными исследованиями механического износа алмазов совместно с индикаторными минералами кимберлитов. Они показали, что при появлении слабых, но визуально фиксируемых признаков износа алмазов, пикроильмениты уничтожаются полностью, а пиропы теряют более половины исходного веса и приобретают предельную степень окатанности. Визуализированные следы удара в форме ромбической сеточки поверхностных трещинок, серпообразных, кольцевых выколков и шрамиков на алмазах из россыпей, связанных со среднепалеозойскими кимберлитами, не наблюдаются.

Таким образом, алмазы из продуктивных среднепалеозойских кимберлитов Сибирской платформы в процессах россыпеобразования приобретают степень износа не выше слабой, при этом сопровождаясь сильно окатанными пиропами.

Степень износа от средней до предельной на Сибирской платформе характерна для округлых додекаэдроидов, распространенных в россыпях северо-востока и юга Сибирской платформы, а также алмазов V—VII разновидности и желто-оранжевых кубоидов II разновидности, распространенных на северо-востоке платформы. Для этих типов алмазов коренные источники не установлены. На юге платформы, в частности в Шелеховской россыпи недалеко от г. Тайшет, где около 80 % алмазов представлены додекаэдроидами со средней степенью износа, отсутствуют глубинные минералы (кимберлитового типа или иные), которые могли бы быть отнесены к индикаторам коренных источников этих алмазов. Это понятно: экстраполяция указанных экспериментальных данных на среднюю степень износа алмазов показывает практически полное уничтожение пиропов (твердость 8 по шкале Мооса). На северо-востоке платформы указанные типы алмазов сопровождаются типичными индикаторными минералами кимберлитов — пиропами, пикроильменитами, хромитами. Однако при средней и выше степени износа алмазов эти минералы, если их считать индикаторами коренных источников данных алмазов, не должны сохраниться. Следовательно, индикаторные минералы кимберлитов, сопутствующие в россыпях додекаэдроидам, кубоидам и алмазам V—VII разновидности, не связаны с этими алмазами и оказываются лишь их гидравлическими попутчиками. Эти индикаторы происходят из многочисленных фанерозойских кимберлитовых тел, уже найденных и в еще большем количестве не найденных на данной территории. Причем индикаторные минералы в россыпях, в первую очередь пиропы, по минералогическим критериям Н.В. Соболева [14], указывают на неалмазоносные кимберлиты. Налицо противоречие между отсутствием минералогических признаков алмазоносности по индикаторам кимберлитов и очень высокой россыпной алмазоносностью, которое дополнительно показывает, что алмазы и индикаторные минералы в россыпях северо-востока происходят из разных источников.

Таким образом, алмазы из россыпей, образующихся за счет кимберлитов Сибирской платформы, имеют степень износа не выше слабой. Износ от средней до высокой характерен для алмазов, относимых нами к экзотическим типам.

Далее следует определить время, место и условия развития механического износа разной степени.

В целом, для развития механического износа благоприятна прибрежно-морская обстановка в условиях трансгрессии бассейна [5]. В фанерозое такая обстановка существовала на Сибирской платформе в фамене и привела к формированию абразионного пенеплена, который в дальнейшем определял характер седиментогенеза и обусловил ингрессивный характер наступления моря — начиная со среднего карбона при периодических подъемах уровня Мирового океана [5]. Следовательно, лишь в фамене были условия для высокой степени износа индикаторных минералов кимберлитов и появления на кимберлитовых алмазах слабого износа. Последующие эпохи седиментогенеза обеспечивали только слабый износ индикаторных минералов, на алмазах же не сказывались никак. В фанерозойской истории Сибирской платформы после первой, среднепалеозойской, эпохи кимберлитового магматизма не было условий для развития средней и высокой степени износа алмазов.

В докембрии прибрежно-морское россыпеобразование развивалось на жестком ложе метаморфических пород в жесткой абразивной среде, что и обеспечивало повышенную, до максимальной, степень механического износа и появление признаков ударов на алмазах. В противоположность этому в среднем палеозое и позднее россыпеобразование осуществлялось на мягких терригенно-карбонатных породах нижнего палеозоя, не способствовавших повышенному износу. Если повышенный износ, присущий экзотическим типам алмазов, характерен для докембрия, то это подтверждает сделанные выше предположения о принадлежности экзотических источников алмазов к докембрию.

Пути поступления экзотических алмазов в россыпи. Вопрос о путях и времени появления россыпных экзотических алмазов в фанерозойской сфере седиментогенеза наиболее сложен. С венда до девона на Сибирской платформе шло морское осадконакопление и терригенно-карбонатными осадками нижнего палеозоя была закрыта практически вся территория платформы. Если справедливо предположение о докембрийских россыпях, то появление экзотических алмазов в фанерозойских отложениях предусматривает обнажение древних россыпей из-под покрова нижнепалеозойских отложений и их размыв. С начала мезозоя на севере-северо-востоке платформы началось активное воздымание Анабарской антеклизы, Оленекского и Уджинского поднятий. Вероятно, с перми уже существовал Нижнеленский выступ, ныне погребенный в Предверхоянском прогибе [9]. На южных частях платформы докембрийские отложения обнажались в это время на Алдане, в Восточном Саяне. Шла активная эрозия всего комплекса древних пород в пределах этих выступов с переносом обломочного материала, в том числе алмазов, в соответствии с нашим предположением, в радиальных направлениях. Так древние алмазы могли включиться в процессы мезозойского россыпеобразования.

На наш взгляд, аргументацию в пользу докембрийского возраста экзотических источников алмазов дает статистика: как отмечено выше, более 2/3 найденных на Сибирской платформе кимберлитовых тел находится на северо-востоке платформы как раз на территории распространения в россыпях экзотических типов алмазов. Причем это неалмазоносные или убогоалмазоносные кимберлиты мезозойского возраста, которые не могут продуцировать россыпную алмазоносность. Если бы источниками экзотических типов алмазов были фанерозойские кимберлитовые тела, то они должны были бы иметь огромный размер и содержание алмазов для обеспечения имеющихся масштабов россыпной алмазоносности. Пропуск таких объектов маловероятен на фоне того, что массово обнаружены мелкие кимберлитовые тела.

Распределение экзотических источников алмазов во времени. Важно то, что экзотические типы известных в мире коренных источников алмазов имеют, как правило, докембрийский возраст. В фанерозое практически все найденные алмазоносные породы представлены кимберлитами (хотя имеются и докембрийские кимберлиты, как трубка Премьер в Африке). Мы не рассматриваем указанное распределение по возрасту как надежно установленную закономерность, но эта тенденция имеет место. Она подтверждается логическим анализом: большинство экзотических источников алмазов обнаружены на выступах докембрия со сложными условиями поисков, несмотря на более простые условия и значительно большую доступную для опоискования площадь развития фанерозойских пород. Необходимо отметить, что чем древнее коренные источники, тем сложнее их найти из-за возможно

большего эрозионного среза, сильной измененности пород, а также неизвестности индикационных характеристик экзотических типов источников, из-за чего их невозможно прогнозировать.

Так, в Бразилии известны докембрийские алмазоносные филлиты, распространенные в штате Минас-Жерайс на площади Диамантина. На северо-востоке Канады обнаружены алмазоносные лампрофиры возрастом 1832 ± ± 28 млн лет. В районе Дачин (Французская Гвиана, Гвианский щит) обнаружены докембрийские алмазоносные вулканокластические коматииты, в структурном плане являющиеся частью зеленокаменного пояса Инини. Необычное сочетание ультраосновной породы-транспортера (кимберлит) и эклогитовых алмазов имеет место в районе Гуаньямо (Венесуэла, Гвианский щит), возраст кимберлитов оценен в 710 млн лет. Из южноафриканской кимберлитовой трубки Премьер (возраст 1250 млн лет) происходит знаменитый алмаз Куллинан. Высокоалмазоносная лампроитовая трубка Аргайл (Западная Австралия) имеет возраст 1150 млн лет. Протерозойского возраста и лампроитовая трубка Маджгаван (Индия, штат Мадхья-Прадеш, округ Панна), возраст которой составляет 1067 ± 31 млн лет. На Сибирской платформе известны алмазоносные лампроиты Ингашинского поля возрастом 1268 ± 12 млн лет. Докембрийские алмазоносные породы известны и на Восточно-Европейской платформе.

Заключение. Совокупность приведенных выше аргументов позволяет предполагать существование на Сибирской платформе неизвестных типов коренных источников алмазов докембрийского возраста. Алмазы из них через докембрийские россыпи, эродированные в пределах выступов докембрия, попадают в фанерозойские, главным образом мезо- и кайнозойские россыпи. Эти алмазы обладают специфическим комплексом типоморфных особенностей и отличаются от кимберлитовых алмазов Сибирской платформы. В фанерозое основным источником алмазов служат кимберлиты среднепалеозойского возраста. Поиски экзотических докембрийских источников алмазов теоретически возможны в пределах выступов докембрия. Однако незнание нами индикационных характеристик данных пород, возможная сильная измененность их по типу, например алмазоносных филлитов Бразилии, возможная высокая степень эрозионного среза, из-за которого могли остаться лишь корневые их части, делают эту задачу практически трудно выполнимой. Поэтому, на наш взгляд, в изучении экзотических типов алмазов следует ограничиться на сегодняшний день перспективами россыпной алмазоносности, а перспективы коренной связывать со среднепалеозойскими кимберлитами.

Пока предположение о полигенности типов коренных источников алмазов Сибирской платформы формулируется нами как гипотеза. Однако она продуктивна, так как указывает на пути ее проверки, в частности посредством опробования докембрийских потенциальных россыпных источников алмазов. Она стимулирует изучение алмазов как единственных предполагаемых на сегодняшний день элементов этих экзотических типов коренных источников, позволяет скорректировать поисковую парадигму путем вычленения алмазов кимберлитового типа из полигенной их россыпной совокупности и прогнозирование коренных источников только по ним. В перспективе при расширении аргументации эта гипотеза позволит скорректировать концептуальный базис оценки алмазоносности Сибирской платформы. Гипотеза актуальна не только для Сибирской платформы, но и для других алмазоносных регионов, где существуют аналогичные проблемы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Афанасьев В.П., Агашев А.М., Орихаши Ю. и др.* Палеозойский U-Pb-возраст включения рутила в алмазе V—VII разновидности из россыпей северо-востока Сибирской платформы // Докл. РАН. — 2009. — **428**, № 2. — С. 228—232.
2. *Афанасьев В.П., Елисеев А.П., Надолинный В.А. и др.* Минералогия и некоторые вопросы генезиса алмазов V и VII разновидностей (по классификации Ю.Л. Орлова) // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Геология. — 2000. — Вып. 10(5). — С. 79—97.
3. *Афанасьев В.П., Ефимова Э.С., Зинчук Н.Н., Коптиль В.И.* Атлас морфологии алмазов России. — Новосибирск : Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 2000. — 293 с.
4. *Афанасьев В.П., Зинчук Н.Н., Логвинова А.М.* Особенности распределения россыпных алмазов, связанных с докембрийскими источниками // Зап. Рос. минерал. об-ва. — 2009. — Ч. 88, № 2. — С. 1—14.
5. *Афанасьев В.П., Зинчук Н.Н., Похиленко Н.П.* Поисковая минералогия алмаза. — Новосибирск : Геос, 2010. — 650 с.
6. *Афанасьев В.П., Николенко Е.И., Тычков Н.С. и др.* Механический износ индикаторных минералов кимберлитов : экспериментальные исследования //

Геология и геофизика. — 2008. — **49**, № 2. — С. 120—127.
7. *Вишневский С.А., Афанасьев В.П., Аргунов К.П., Пальчик Н.А.* Импактные алмазы — их особенности, происхождение и значение. — Новосибирск : Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1997. — 53 с. (рус.-англ.).
8. *Ефимова Э.С., Коптиль В.И., Лаврентьев Ю.Г., Соболев В.С.* Включение коэсита, граната и омфацита в якутских алмазах — первая находка парагенезиса коэсита // Докл. АН СССР. — 1976. — **230**, № 6. — С. 1442—1444.
9. *Константиновский А.А.* Нижнеленский погребенный массив и некоторые вопросы размещения кимберлитов на северо-востоке Сибирской платформы // Геотектоника. — 1979. — № 1. — С. 48—57.
10. *Метелкина М.П., Прокопчук Б.И., Суходольская О.В., Францессон Е.В.* Докембрийские алмазоносные формации мира. — М. : Недра, 1976. — 134 с.
11. *Орлов Ю.Л.* Полигенез и типоморфизм алмаза в кимберлитовых месторождениях // Изв. АН СССР. Сер. Геол. — 1977. — № 11. — С. 64—73.
12. *Орлов Ю.Л.* Минералогия алмаза. — 2-е изд. — М. : Наука, 1984. — 264 с.
13. *Соболев В.С.* Геология месторождений алмазов Африки, Австралии, Борнео и Северной Америки. — М. : Госгеолтехиздат, 1951. — 126 с.
14. *Соболев Н.В.* О минералогических критериях алмазоносности // Геология и геофизика. — 1971. — № 3. — С. 70—80.

Поступила 12.03.2013

В.П. Афанасьєв

ПОЛІГЕНЕЗ АЛМАЗІВ ТА ЇХНІХ КОРІННИХ ДЖЕРЕЛ НА СИБІРСЬКІЙ ПЛАТФОРМІ

Алмази Сибірської платформи розглянуті з точки зору їх полігенезу, а саме різноманітності: 1) умов формування алмазів, 2) типів їхніх корінних джерел. Виділено п'ять типів алмазів, імовірно, пов'язаних з різними типами корінних джерел. Розподіл різних типів алмазів на території Сибірської платформи є різним, що підтверджує їхнє походження з різних типів джерел. Для двох типів алмазів (кімберлітових та імпактних) тип корінного джерела відомий, вони пов'язані з кімберлітами фанерозойського віку і Попігайською астроблемою відповідно. Для трьох типів алмазів можна передбачити джерела некімберлітового типу, у тому числі докембрійського віку. Отже, в розсипах Сибірської платформи наявні комплекси алмазів, що розрізняються за умовами утворення, а також з різних типів корінних джерел різного віку. Реально можна ставити пошукову задачу лише кімберлітових джерел алмазу, оскільки для решти джерел (за винятком Попігайської астроблеми) їх індикаційні властивості не відомі.

V.P. Afanas'ev

POLYGENESIS OF DIAMONDS AND THEIR NATIVE SOURCES ON THE SIBERIAN PLATFORM

Placer diamonds from the Siberian craton are discussed in terms of their genesis, with a special focus on the diversity of formation conditions and sources. The studied diamonds belong to five genetic types, apparently related to different primary deposits. The origin of the five diamond groups from different sources can be inferred, besides other features, from their specific occurrence patterns over the craton territory. The kimberlitic and impact diamonds are known to originate from Phanerozoic kimberlites and the Popigai impact crater, respectively. Diamonds of the three other groups may be derived from non-kimberlitic sources, including those of Precambrian age. Thus, placers in the Siberian craton bear diamond assemblages that differ in the conditions under which they were formed and in their sources of different ages. Only kimberlitic diamond sources appear to be a real exploration target because indication properties for other sources (except for the Popigai crater) remain unknown.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

УДК 549.211

А.В. Спивак[1], Н.А. Солопова[1,2], Ю.А. Литвин[1], Л.С. Дубровинский[3]

[1] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Институт экспериментальной минералогии РАН" 142432, Моск. обл., г. Черноголовка, Россия, ул. Акад. Осипьяна, 4 E-mail: spivak@iem.ac.ru

[2] Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова" 119991, г. Москва, ГСП-1, Россия, Воробьевы горы

[3] Баварский геоинститут Байройтского университета D-95440, г. Байройт, Германия

КАРБОНАТНЫЕ РАСПЛАВЫ В УСЛОВИЯХ НИЖНЕЙ МАНТИИ: К ГЕНЕЗИСУ СВЕРХГЛУБИННЫХ АЛМАЗОВ

PT-условия плавления $CaCO_3$, $MgCO_3$ и Na_2CO_3, полей стабильности карбонатных расплавов, а также их разложения на высокотемпературных границах с образованием оксидов и, вероятно, флюида CO_2 изучены при давлении 11—46 ГПа и температуре до 4000 K в аппарате с алмазными наковальнями и лазерным нагревом. Построены *PT*-фазовые диаграммы, свидетельствующие, что все изученные карбонаты плавятся конгруэнтно, а расплавы простых карбонатных систем на их основе $CaCO_3$ — C, $MgCO_3$ — C и Na_2CO_3 — C при 18—25 ГПа и 1700—2300 K эффективны как раствор-расплавные алмазообразующие среды. Вместе с тем на высокотемпературных границах карбонатных расплавов их разложение сопровождается образованием твердых фаз углерода (алмаза и графита), вероятно, при дальнейшем разложении выделяющегося флюида CO_2. Такого рода алмазообразующие процессы установлены при температуре выше 3400 K для $CaCO_3$, выше 3500 K — для $MgCO_3$ и выше 2400 K — для Na_2CO_3. Экспериментальные исследования свидетельствуют, что расплавы простых Ca-, Mg- и Na-карбонатов из ассоциации первичных включений в сверхглубинных алмазах устойчивы в *PT*-условиях переходной зоны и нижней мантии Земли. Это позволяет рассматривать их в качестве главных составляющих многокомпонентных ростовых сред сублитосферных алмазов.

Введение. Результаты изучения минералогии первичных включений в сверхглубинных алмазах (обзоры в [1, 12]) свидетельствуют, что процессы природного алмазообразования развиты не только в верхней мантии, но и в веществе переходной зоны и нижней мантии Земли. В связи с этим были начаты исследования химического состава и фазового состояния материнских сред сублитосферных алмазов и включений в физико-химическом эксперименте при высоком давлении [3, 16]. Сингенетические включения в алмазах как фрагменты материнских сред свидетельствуют об их гетерогенности, химической и парагенетической изменчивости [1, 12].

Нижнемантийные (НМ) включения представлены магнезиовюститом (Mg, Fe)O, Mg-перовскитом $(Mg, Fe, Al)SiO_3$, Ca-перовскитом $(Ca, Fe)SiO_3$, стишовитом SiO_2 и другими минералами наряду с карбонатными — кальцитом (арагонитом?) $CaCO_3$, доломитом $CaMg \times \times (CO_3)_2$, сидеритом $FeCO_3$, ньеререитом $(Na, K)_2Mg(CO_3)_2$ и нахколитом $NaHCO_3$ [1, 6, 12, 13, 18]. Магнезиовюстит и перовскиты, включенные в алмазы, минералогически совпадают с породообразующими минералами нижней мантии, о химическом и фазовом составе

© А.В. СПИВАК, Н.А. СОЛОПОВА, Ю.А. ЛИТВИН, Л.С. ДУБРОВИНСКИЙ, 2013

которой принято судить на основании экспериментальных данных о превращении модельных гранатового лерцолита и пиролита верхней мантии при давлении выше 20—22 ГПа [4]. Включения $CaCO_3$ и $CaMg(CO_3)_2$ ассоциируют также с минералами переходной зоны (ПЗ): рингвудитом γ-Mg_2SiO_4, мэйджоритовым гранатом и др. [1, 6, 12, 13, 18].

Первичные включения карбонатов в сверхглубинных алмазах могут рассматриваться как свидетельство определяющего значения карбонатно-силикатных или карбонатно-оксидно-силикатных расплавов с растворенным углеродом в генезисе алмаза в веществе ПЗ и НМ, как и при образовании алмаза в условиях верхней мантии [2, 14]. Тем не менее, вопросы о составе материнских сред и физико-химических условиях формирования сверхглубинных алмазов и их сингенетических включений могут быть решены исключительно с использованием физико-химического эксперимента при достаточно высоких значениях давления и температуры. Экспериментальный критерий сингенезиса алмаза и включений [2] был эффективно использован при выяснении условий образования алмазов верхней мантии: он стал методологической основой мантийно-карбонатитовой теории генезиса верхнемантийных алмазов [2, 14]. Этот критерий требует, чтобы материнская среда была физико-химически подготовлена к образованию как алмазов, так и всей совокупности парагенных фаз, которые служат источниками первичных включений. Экспериментальные исследования физико-химических условий алмазообразования при *PT*-параметрах ПЗ и НМ Земли будут также выполняться на основе критерия сингенезиса алмаза и включений. Первостепенная задача при этом — исследование фазового состояния карбонатов, представленных в ассоциации первичных включений в сублитосферных алмазах, в особенности при их плавлении.

Цель данной работы — экспериментальное изучение в аппарате с алмазными наковальнями фазовых превращений $CaCO_3$, $MgCO_3$ и Na_2CO_3 при статическом давлении до 46 ГПа и температуре до 4000 K, создаваемых путем лазерного нагрева сильно сжатых образцов (особенности методики охарактеризованы в [16]).

Методика эксперимента. Стартовыми материалами служили химические реактивы состава $Ca^{13}CO_3$, $Mg^{13}CO_3$ и $Na_2^{13}CO_3$ (полученные на основе изотопа ^{13}C). Таким образом, важная методическая особенность нашего исследования — использование изотопно индивидуальных карбонатов. Это необходимо для того, чтобы исключить возможность искажения результатов эксперимента при непредвиденном попадании в его продукты углерода ^{12}C из наковален, которые изготовлены из природного алмаза.

Экспериментальный образец представляет собой два слоя порошка карбоната, между которыми размещен тонкий слой порошка платины. Образец помещается в отверстие диаметром 150 мкм, заполненное инертным газом неоном, в металлической прокладке из рения, которая зажимается между алмазными наковальнями с рабочими поверхностями 350 мкм. Послойное расположение карбоната обеспечивает возможность наблюдения за ним в опыте (изображение сильно сжатого вещества сквозь прозрачные алмазные наковальни выводится на экран монитора), а высокая температура генерируется в платине лазерным пучком, который свободно проходит к ней сквозь слой карбоната. Для нагрева был использова Nd : YLF инфракрасный лазер (длина волны 1064 нм). Продолжительность нагрева — около 5 мин. Осуществляется локальный нагрев участков образца диаметром около 50 мкм, а области, не затронутые лазерным лучом, удобны для сравнения измененных участков с исходными. Давление в образце определяется по смещению линии люминесценции рубина, для чего зерно рубина размером ~5 мкм располагается внутри образца. Продукты эксперимента изучены с помощью метода микрорамановской спектроскопии. После окончания нагрева температура образца, который по-прежнему находится в рабочей зоне в отверстии в рениевой прокладке в состоянии сильного сжатия, понижается до комнатной. Для регистрации рамановских спектров используется система *LabRam* с He-Nd-лазером (возбуждаемая длина волны 632 нм). Накопление спектров от разных участков образца может быть произведено также при его постепенной декомпрессии, как и после закалки, когда образец полностью извлечен из рабочего отверстия в рениевой прокладке.

Опыты по образованию алмаза в системах $CaCO_3$—C, $MgCO_3$—C и Na_2CO_3—C проводились на многопуансонном аппарате высокого давления (на прессе усилием 1200 т фирмы

Sumitomo). В качестве источника углерода использован порошок графита марки МГОСЧ, который смешивали с порошком карбоната (карбонат — 60 вес. %, графит — 40). Использована сборка ячейки 10/5, в которой достигается давление до 25 ГПа и температура до 2400 K. Экспериментальная установка и методика эксперимента подробно описаны в [10]. Исходный материал помещали в капсулу высотой 2,2 и диаметром 1,6 мм, изготовленную из рениевой фольги. Высокая температура была создана с использованием нагревателя из $LaCrO_3$. Капсула была изолирована от нагревателя цилиндром из MgO. Точность определения давления и температуры оценивалась в ±0,5 ГПа и ±50 °C соответственно. Продолжительность нагрева составляла 5—10 мин.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Экспериментальные исследования фазового состояния карбонатов кальция, магния и натрия, плавления и условий разложения их расплавов с образованием соответствующих оксидных соединений и CO_2, а также твердого углерода (графита и алмаза) выполнены в интервале статического давления 8,5—46,0 ГПа при температуре до 3900 K. В экспериментальных образцах наблюдаются участки с видимыми признаками лазерного нагрева карбонатов ~50 мкм. Результаты экспериментов приведены в таблице. Они использованы для определения границы конгруэнтного плавления карбонатов и границы разложения расплава по реакции $X^{13}CO_3 = XO + {}^{13}CO_2$, где X = Ca, Mg, Na_2, а также условий образования алмаза и графита с разложением карбонатных расплавов по предполагаемой двухстадийной реакции: (1) $X^{13}CO_3 = XO + {}^{13}CO_2$, где X = Ca, Mg, Na_2, затем (2) ${}^{13}CO_2 = {}^{13}C + O_2$. На рис. 1

Условия и результаты представительных экспериментов
Conditions and results of representative experiments

Образец	Номер образца	P, ГПа	T, K	Результаты и положение углеродного пика на *Raman*-спектрах, $см^{-1}$
$CaCO_3$	*D*1-1	11	3100	Нет углеродных фаз
	*S*3	11	3700	Графит (^{13}C) 1285, 1535
	*D*3-1	14	1600	Нет углеродных фаз
	*D*3-4	14	2700	" " "
	*D*3-3	14	3700	Графит (^{13}C) 1282, 1532
	*D*2-3	16	3400	Алмаз (^{13}C) 1280, графит (^{13}C) 1529
	*D*6-1	35	2500	Нет углеродных фаз
	*D*10-1	43	2900	Графит (^{12}C) 1580
	*D*10-2	43	3500	Алмаз (^{13}C) 1280, графит (^{12}C) 1580
Na_2CO_3	*ND*2-1	23	1800	Графит (^{12}C) 1330, 1575
	*ND*2-2	23	2700	Алмаз ($^{12+13}C$) 1290
	*ND*3-1	27	1550	Нет углеродных фаз
	*ND*4-1	30	2100	" " "
	*ND*5-1	33	2600	Алмаз ($^{12+13}C$) 1300, графит ($^{12+13}C$) 1312, 1550
	*ND*9-2	42	2000	Нет углеродных фаз
	*ND*9-3	42	2700	Алмаз ($^{12+13}C$) 1290
	*ND*10-1	46	1600	Алмаз (^{12}C) 1332
	*ND*10-2	46	2100	Алмаз (^{13}C) 1286
	*ND*10-3	46	2600	Алмаз ($^{12+13}C$) 1290
$MgCO_3$	*MD*1	21	3500	Алмаз (^{13}C) 1280
	*MD*2	43	3600	" " "
	*AD*2-1	7	1800	Нет углеродных фаз
	*AD*3-1	22	3000	" " "
	*AD*4	33	2400	" " "
	*AD*3-3	22	2100	" " "

П р и м е ч а н и е. Эксперименты проведены на аппарате с алмазными наковальнями. Продолжительность каждого — 5 мин.

N o t e. The experiments have been conducted using diamond anvil cell. Duration of each — 5 min.

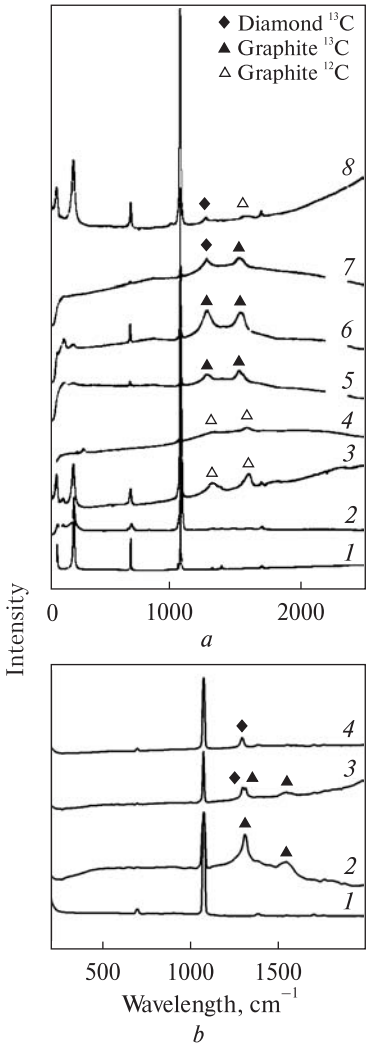

Рис. 1. Показательные рамановские спектры образцов: *a* — $Ca^{13}CO_3$ и фаз твердого углерода: *1* — при нормальных условиях; *2* — обр. *D*3-4, 14 ГПа и 2700 K; *3* — обр. *D*10-1, 43 ГПа и 2900 K; *4* — обр. *S*2, 21 ГПа и 3000 K; *5* — обр. *D*6-3, 35 ГПа и 3900 K; *6* — обр. *D*3-3, 14 ГПа и 3700 K; *7*— обр. *D*2-3, 16 ГПа и 3400 K; *8* — обр. *D*10-2, 43 ГПа и 3500 K; *b* — $Na_2^{13}CO_3$ и фаз твердого углерода: *1* — при нормальных условиях; *2* — обр. *DN*3-1, 33 ГПа, 2600 K; *3* — обр. *DN*3-2, 33 ГПа, 2900 K; *4* — обр. *DN*7-3, 46 ГПа, 2600 K. Спектры собирались с разгруженных образцов при нормальных условиях

Fig. 1. Model Raman spectra of samples: *a* — $Ca^{13}CO_3$ and phases of solid carbon: *1* — in normal conditions; *2* — sample *D*3-4, 14 GPa and 2700 K; *3* — sample *D*10-1, 43 GPa and 2900 K; *4* — sample *S*2, 21 GPa and 3000 K; *5* — sample *D*6-3, 35 GPa and 3900 K; *6* — sample *D*3-3, 14 GPa and 3700 K; *7* — sample *D*2-3, 16 GPa and 3400 K; *8* — sample *D*10-2, 43 GPa and 3500 K; *b* — $Na_2^{13}CO_3$ and phases of solid carbon: *1* — in normal conditions; *2* — sample *DN*3-1, 33 GPa, 2600 K; *3* — sample *DN*3-2, 33 GPa, 2900 K; *4* — sample *DN*7-3, 46 GPa, 2600 K. Spectra were taken from discharged samples in normal conditions

приведены показательные рамановские спектры $Ca^{13}CO_3$ и твердых фаз углерода разного изотопного состава.

В результате проведенных статических экспериментов установлено, что плавление карбоната кальция $Ca^{13}CO_3$ конгруэнтно при 11—43 ГПа и от 2000 до 2600 K. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что поле конгруэнтного плавления карбоната кальция достаточно широкое и простирается при 20—43 ГПа от 2100—2600 до 3300—3400 K. Эти результаты уточняют предварительную фазовую диаграмму $CaCO_3$, по [11]. Подтверждается существование высокотемпературной границы фазового поля расплава $CaCO_3$. На этой границе происходит разложение расплава $CaCO_3$ на CaO и CO_2.

Вместе с тем появление сильно сжатого флюида CO_2 влечет за собой его дальнейшее разложение с образованием алмаза и/или графита при 11—43 ГПа и температуре выше 3300—3400 K. *Raman*-спектроскопическое исследование образцов, нагреваемых выше 3400 K, после закалки показало присутствие алмазного пика (1280 см$^{-1}$), характерного для алмаза с изотопным составом ^{13}C. Очевидно, алмаз образовался в двухступенчатой реакции за счет углерода карбоната кальция $Ca^{13}CO_3$ при его разложении на CaO + $^{13}CO_2$ и последующем разложении $^{13}CO_2$ на алмаз ^{13}C и кислород подобно тому, как это описано в [17]. При этом *PT*-параметры обсуждаемых опытов относятся к двухфазовому полю CaO + CO_2 на фазовой диаграмме карбоната кальция (рис. 2, *a*). Это свидетельствует о том, что разложение $Ca^{13}CO_3$ происходит в расплавленном состоянии, а не в твердом, как об этом сообщалось в [5].

Проведены эксперименты по определению поля устойчивости расплава Mg-карбоната (рис. 2, *b*). В результате показано, что в случае $MgCO_3$, как и $CaCO_3$, существует достаточно широкое поле, где карбонатные расплавы устойчивы после конгруэнтного плавления. В области высоких значений температуры (по предварительным экспериментальным оценкам при 3300—3600 K и 20—30 ГПа) расплав карбоната магния претерпевает разложение на MgO и, вероятно, CO_2. Сильно сжатый флюид CO_2, в свою очередь, разлагается на твердую углеродную фазу (судя по образованию алмаза и графита) и O_2. С полученными данными согласуются результаты термоди-

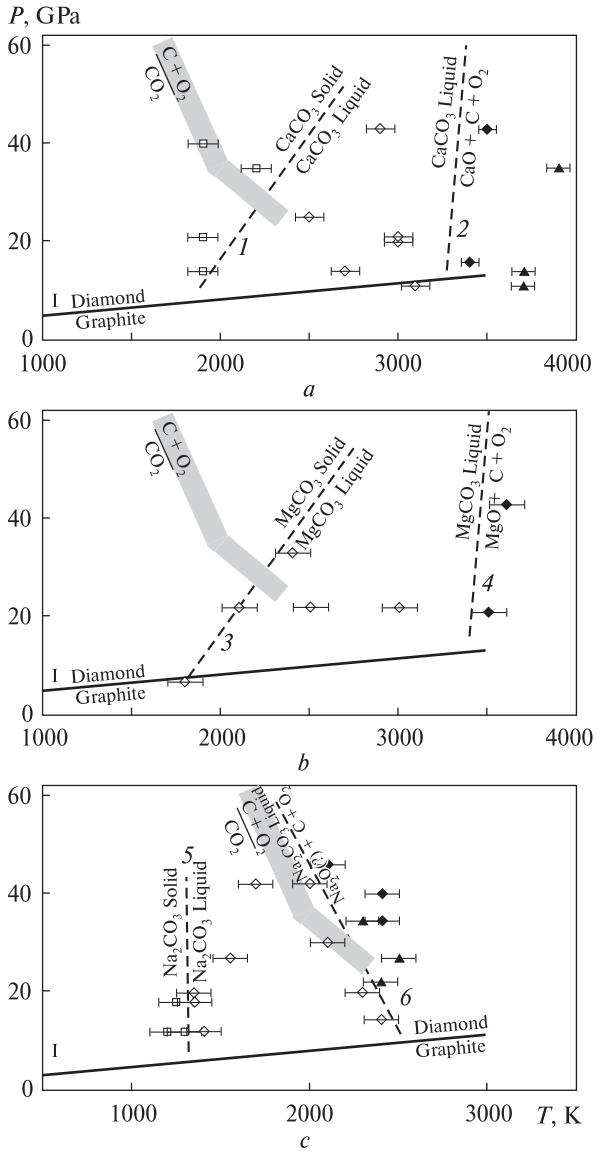

Рис. 2. Фазовые диаграммы карбонатных систем: линия *I* — граница равновесия алмаз/графит [7], серое поле представляет границу разложения CO_2 [17], экспериментальные точки: светлый квадрат — твердая фаза, светлый ромб — расплав, черный ромб — алмаз в образце, черный треугольник — метастабильный графит в образце. Отрезки прямых, совмещенные с экспериментальными точками, — погрешности определения температуры; *a* — система $CaCO_3$ (*1* — граница конгруэнтного плавления карбоната кальция; *2* — граница разложения расплава карбоната кальция); *b* — система $MgCO_3$ (предварительные данные, *3* — граница конгруэнтного плавления карбоната магния; *4* — граница разложения расплава карбоната магния); *c* — система Na_2CO_3 (*5* — граница конгруэнтного плавления карбоната натрия; *6* — граница разложения расплава карбоната натрия)

Fig. 2. Phase diagrams of carbonate systems: line *I* — equilibrium boundary diamond/graphite [7], grey field represents decomposition boundary of CO_2 [17], experimental points: light square — a solid phase, light rhomb — melt, black rhomb — diamond in a sample, black triangle — metastable graphite in a sample. Segments of straight lines, matched with the experimental points, are the errors of temperature determining; *a* — a system of $CaCO_3$ (*1* — the congruent melting boundary of calcium carbonate; *2* — boundary of calcium carbonate melt decomposition); *b* — a system of $MgCO_3$ (preliminary data, *3* — the congruent melting boundary of magnesium carbonate; *4* — boundary of magnesium carbonate melt decomposition); *c* — a system of Na_2CO_3 (*5* — the congruent melting boundary of sodium carbonate; *6* — boundary of sodium carbonate melt decomposition)

намических расчетов диаграммы состояния $MgCO_3$ [9].

Положение границы конгруэнтного плавления карбоната натрия Na_2CO_3 (рис. 2, *c*) определено с использованием многопуансонного аппарата высокого давления в опытах при давлении 14 и 20 ГПа и температуре 1200—1400 K согласно методу высокобарической закалки. Экспериментальные исследования пределов устойчивости расплава Na_2CO_3 в интервале значений давления 14—46 ГПа и температуры 2100—3000 K с использованием аппарата с алмазными наковальнями и лазерным нагревом свидетельствуют о том, что фазовое поле Na-карбонатного расплава с высокотемпературной стороны ограничено линией реакции его разложения, вероятно, на оксид Na_2O и сильно сжатый флюид CO_2. Действительно, в опытах с использованием аппарата с алмазными наковальнями при 21—46 ГПа и более 2100 K обнаруживаются графит и алмаз на основе изотопа ^{13}C. В рамановском спектре образцов, полученных при 23—46 ГПа и 2100—3000 K, присутствует полоса, характерная для алмаза ^{13}C с максимумом 1294 $см^{-1}$. Также в спектрах образцов наблюдаются характерные для графита ^{13}C широкие полосы *G* с максимумом 1546—1551 $см^{-1}$ и полосы *D* с максимумом 1305—1325 $см^{-1}$. Условия настоящих экспериментов согласуются с *PT*-параметрами, при которых флюид CO_2 неустойчив [17]. Подобно $CaCO_3$ и $MgCO_3$ он сразу же может разлагаться на кислород и элементарный углерод с образованием алмаза и/или графита в зависимости от термодинамических и кинетических условий реакции.

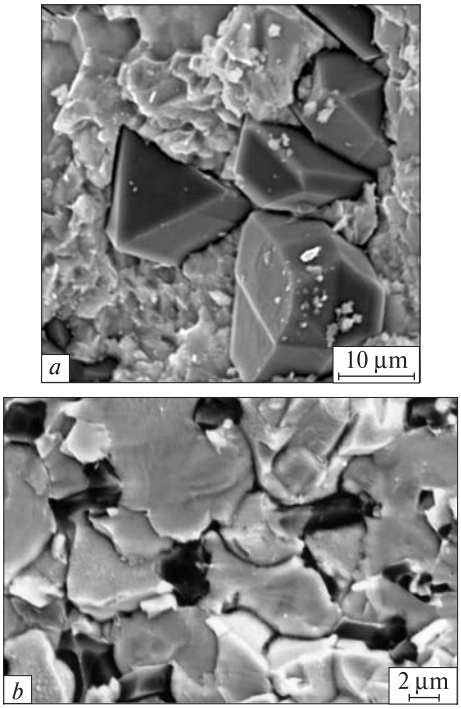

Рис. 3. Спонтанные кристаллы алмаза (темные фазы) в закаленном расплаве (обр. 5137, 18 ГПа и 1900 K): *a* — карбоната кальция, *b* — карбоната магния

Fig. 3. Spontaneous diamond crystals (dark phases) in hardened melt (sample 5137, 18 GPa and 1900 K): *a* — calcium carbonate, *b* — magnesium carbonate

Возможность образования графита ^{12}C за счет углерода карбонатов в данных случаях исключается, поскольку в работе использованы карбонаты на основе углерода ^{13}C. Наиболее вероятным источником углерода при образовании графита ^{12}C в данном случае может быть углерод алмазных наковален. При этом графит ^{12}C формируется как термодинамически метастабильная фаза. Об этом свидетельствует то, что *PT*-параметры экспериментов, в которых он появляется, относятся к полю термодинамической устойчивости алмаза на фазовой диаграмме углерода [7]. Признаки прямой графитизации алмазных наковален в зоне образца в условиях эксперимента не обнаруживаются. Более вероятным представляется растворение алмаза наковален в карбонатном расплаве при их непродолжительном контакте и последующая кристаллизация метастабильного графита в процессе закалки. Физико-химический механизм образования метастабильного графита в карбонатном расплаве-растворе углерода в *PT*-условиях стабильности алмаза рассмотрен в работе [15].

Эксперименты по кристаллизации алмаза в системах $CaCO_3$ — C, $MgCO_3$ — C и Na_2CO_3 — C, а также изотопно чистого алмаза на основе изотопа углерода ^{13}C выполнены на установке высокого давления типа многопуансонного аппарата при давлении 18—25 ГПа и температуре до 2500 K. В результате установлена высокая алмазообразующая эффективность простых карбонатных систем при данных *PT*-условиях. В опытах при давлении 18 ГПа были получены бесцветные прозрачные кристаллы алмаза октаэдрического габитуса размером 5—30 мкм (рис. 3). В случае использования в качестве растворителя углерода $MgCO_3$ и $Na_2 \times \times CO_3$ в экспериментах при 20—25 ГПа был получен мелкозернистый алмазный материал размером до 1—2 мкм, который идентифицирован с помощью *Raman*-спектроскопии. Соответствующие спектры образцов содержат интенсивный узкий алмазный пик 1332 $см^{-1}$.

Кроме того, в результате установлена возможность кристаллизации алмаза с составом изотопа ^{13}C в Ca-карбонатном ($Ca^{13}CO_3$) расплаве-растворе углерода ^{13}C. Представительный *Raman*-спектр полученных кристаллов алмаза содержит интенсивный узкий алмазный пик 1280 $см^{-1}$, что соответствует алмазу с содержанием ^{13}C 100 % [8].

Заключение. Экспериментально исследованы фазовые отношения при плавлении и построены фазовые диаграммы систем $CaCO_3$, $MgCO_3$ и Na_2CO_3 при давлении до 46 ГПа и температуре до 4000 K. Получены доказательства конгруэнтного плавления Ca-, Mg-карбонатов при температуре выше 2000 K и давлении 11—43 ГПа и Na-карбоната при температуре выше 1200 K и давлении до 46 ГПа. Определено, что карбонатные расплавы указанных соединений устойчивы в достаточно широких пределах значений давления и температуры, при этом впервые в статическом эксперименте определено положение высокотемпературных границ фазовых полей расплавов.

Впервые показано, что при достижении высокотемпературных границ Ca-, Mg- и Na-карбонаты разлагаются с образованием соответствующих оксидов и, вероятно, флюида. Выделяющийся свободный CO_2, в свою очередь, распадается с образованием твердых форм углерода — алмаза или графита (в зависимости от термодинамических и кинетических условий их нуклеации). При этом ис-

пользование в эксперименте изотопно индивидуальных $Ca^{13}CO_3$, $Mg^{13}CO_3$, $Na_2^{13}CO_3$ однозначно свидетельствует об образовании алмаза ^{13}C за счет углерода карбоната в двухступенчатых реакциях разложения карбонатных расплавов на высокотемпературных границах их фазовых полей:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2;\ CO_2 = C + O_2, \quad (1)$$

$$MgCO_3 = MgO + CO_2;\ CO_2 = C + O_2, \quad (2)$$

$$Na_2CO_3 = Na_2O + CO_2;\ CO_2 = C + O_2. \quad (3)$$

Вместе с тем, получены экспериментальные данные, в соответствии с которыми расплавы простых карбонатных систем на основе $CaCO_3$ — C, $MgCO_3$ — C и Na_2CO_3 — C при 18—25 ГПа и 1700—2300 K эффективны как раствор-расплавные алмазообразующие среды у низкотемпературных границ фазовых полей карбонатных расплавов. Эти результаты перспективны в плане их приложения к модели многокомпонентного состава карбонатно-оксидно-силикатных материнских сред сверхглубинных алмазов и первичных минеральных включений в них на основе критерия сингенезиса алмаза и включений.

Работа поддержана Мин. обр. науки РФ, соглашениями 8317, 8378 и договором 16.740.11.0621, грантами РФФИ 13-05-00835, 12-05-33044 и 11-05-00401, DFG приоритетная программа SPP 1236.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Каминский Ф.В.* Минералогия и геохимия нижней мантии. — М. : ГЕОХИ РАН, 2011. — 68 с.
2. *Литвин Ю.А.*, *Васильев П.Г.*, *Бобров А.В. и др.* Материнские среды природных алмазов и первичных минеральных включений в них по данным физико-химического эксперимента // Геохимия. — 2012. — **50**, № 9. — С. 811—847.
3. *Спивак А.В., Дубровинский Л.С., Литвин Ю.А.* Конгруэнтное плавление Са-карбоната в статическом эксперименте при 3500 K и 10—22 ГПа : значение для генезиса сверхглубинных алмазов // Докл. Акад. наук. — 2011. — **439**, № 6. — С. 803—806.
4. *Akaogi M.* Phase transitions of minerals in the transition zone and upper part of the lower mantle // Advances in High-Pressure Mineralogy / Ed. E. Ohtani. — 2007. — P. 1—13. — (Geol. Soc. of America Spec. Pap.; No 421).
5. *Bayarjargal L., Shumilova T.G., Friedrich A., Winkler B.* Diamond formation from $CaCO_3$ at high pressure and temperature // Eur. J. Mineral. — 2010. — **22**. — P. 29—34.
6. *Brenker F.E., Vollmer C., Vincze L. et al.* Carbonates from the lower part of transition zone or even the lower mantle // Earth and Planet. Sci. Lett. — 2007. — **260**, No 1—2. — P. 1—9.
7. *Bundy F.P., Basset W.A., Weathers M.S. et al.* The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994 // Carbon. — 1996. — **34**. — P. 141—153.
8. *Chrenko R.M.* C-13-doped diamond — Raman-spectra // J. Appl. Phys. — 1988. — **63**, No 12. — P. 5873—5875.
9. *Fiquet G., Guyot F., Kunz M. et al.* Structural refinements of magnesite at very high pressure // Amer. Miner. — 2002. — **87**. — P. 1261—1265.
10. *Frost D.J., Poe B.T., Tronnes R.G. et al.* A new large-volume multianvil system // Phys. Earth and Planet. Inter. — 2004. — **143**. — P. 507—514.
11. *Ivanov A.B., Deutsch A.* The phase diagram of $CaCO_3$ in relation to shock compression and decomposition // Ibid. — 2002. — **129**. — P. 131—143.
12. *Kaminsky F.* Mineralogy of the lower mantle : A review of "super-deep" mineral inclusions in diamond // Earth-Sci. Revs. — 2012. — **110**. — P. 127—147.
13. *Kaminsky F., Wirth R., Matsyuk S. et al.* Nyerereite and nahcolite inclusions in diamond : Evidence for lower-mantle carbonatitic magmas // Miner. Mag. — 2009. — **73**, No 5. — P. 797—816.
14. *Litvin Yu.A.* High-pressure mineralogy of diamond genesis // Advances in High-Pressure Mineralogy / Ed. E. Ohtani. — 2007. — P. 83—103. — (Geol. Soc. of America Spec. Pap. ; No 421).
15. *Spivak A.V., Litvin Yu.A.* Diamond syntheses in multicomponent carbonate-carbon melts of natural chemistry : elementary processes and properties // Diamond and Related Materials. — 2004. — **13**. — P. 482—487.
16. *Spivak A.V., Litvin Yu.A., Ovsyannikov S.V. et al.* Stability and breakdown of $Ca^{13}CO_3$ melt associated with formation of ^{13}C-diamond in static high pressure experiments up to 43 GPa and 3900 K // J. Solid State Chem. — 2012. — **191**. — P. 102—106.
17. *Tschauner O., Mao H.-k., Hemley R.J.* New transformation of CO_2 at high pressures and temperatures // Phys. Rev. Lett. — 2001. — **87**, No 7. — P. 075701-1-4.
18. *Wirth R., Kaminsky F., Matsyuk S., Schreiber A.* Unusual micro- and nano-inclusions in diamonds from the Juina Area, Brasil // Earth and Planet. Sci. Lett. — 2009. — **286**. — P. 292 —303.

Поступила 06.03.2013

А.В. Співак, Н.О. Солопова,
Ю.А. Літвін, Л.С. Дубровінський

КАРБОНАТНІ РОЗПЛАВИ В УМОВАХ НИЖНЬОЇ МАНТІЇ: ДО ГЕНЕЗИСУ НАДГЛИБИННИХ АЛМАЗІВ

PT-умови плавлення $CaCO_3$, $MgCO_3$ і Na_2CO_3, полів стабільності карбонатних розплавів, а також їх розкладання за високих значень температури з утворенням оксидів і, ймовірно, флюїду CO_2 вивчено в умовах тиску 11—46 ГПа і температури до 4000 K в апараті з алмазними ковадлами і лазерним нагріванням. Побудовано *PT*-фазові діаграми, які свідчать, що всі

досліджені карбонати плавляться конгруентно, а розплави простих карбонатних систем на їх основі $CaCO_3$ — C, $MgCO_3$ — C і Na_2CO_3 — C за 18—25 ГПа і 1700—2300 K ефективні як розчин-розплавні алмазоутворювальні середовища. Разом з тим на високотемпературних межах карбонатних розплавів їх розкладання супроводжується утворенням твердих фаз вуглецю (алмазу і графіту), ймовірно, під час подальшого розкладання флюїду CO_2, що виділяється. Подібні алмазоутворювальні процеси встановлені за температури понад 3400 K для $CaCO_3$, 3500 K — для $MgCO_3$ і 2400 K — для Na_2CO_3. Результати експериментального дослідження свідчать, що розплави простих Ca-, Mg- і Na-карбонатів з асоціації первинних включень у надглибинних алмазах є стійкими за *PT*-умов перехідної зони та нижньої мантії Землі. Це дозволяє розглядати їх як головні складові багатокомпонентних ростових середовищ сублітосферних алмазів.

A.V. Spivak, N.A. Solopova,
Yu.A. Litvin, L.S. Dubrovinsky

CARBONATE MELTS AT LOWER MANTLE CONDITIONS: TO SUPERDEEP DIAMONDS GENESIS

PT-conditions of melting of $CaCO_3$, $MgCO_3$ and Na_2CO_3, of phase fields for carbonates stable melts and of high-temperature boundaries of the melts decomposition have been studied at 11—46 GPa and up to 4000 K using diamond anvil cell with laser heating. PT-phase diagrams of carbonates have been plotted. It was found that the studied carbonates melt congruently and melts of the simple carbonate systems $CaCO_3$ — C, $MgCO_3$ — C and Na_2CO_3 — C are effective as diamond forming media melt-solution at 18—25 GPa and 1700—2300 K. Decomposition of carbonate melts is accompanied with formation of solid carbon phases (diamond and graphite) at their high-temperature boundaries. Such kind of diamond forming processes were determined at above 3400 K for $CaCO_3$, 3500 K for $MgCO_3$ and 2400 K for Na_2CO_3. Experimental studies evidence demonstrates that melts of simple Ca-, Mg- and Na-carbonates as primary inclusions on superdeep-seated diamonds are stable at *PT*-conditions of the transition zone and lower mantle. This allows considering them as the main components of multicomponent growth medium of sublithospheric diamonds.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

UDC 549.211/.212 + 547.31

T.G. Shumilova[1], S.I. Isaenko[1], F.K. Divaev[2]

[1] Institute of Geology, Komi SC, UB, RAS
167982, Syktyvkar, Russia, Pervomayskaya st., 54
E-mail: shumilova@geo.komisc.ru

[2] Central Geological-Geophysical Expedition
of Government Geological Committee of Republic Uzbekistan
100041, Tashkent, Uzbekistan, Hodzibaeva st., 64

MINERALOGICAL FEATURES OF DIAMOND, AMORPHOUS DIAMOND-LIKE CARBON AND GRAPHITE FROM CHAGATAY CARBONATITES (UZBEKISTAN)

The detailed mineralogical and spectroscopic features of association of different types of native carbon from Chagatay trachyte-carbonatite complex at the northern slopes of the Southern Nuratau Mts (Uzbekistan) are described. The association is presented by the wide list of carbon substances including diamond, graphite, opaque black amorphous carbon, optically transparent amorphous diamond-like carbon, carbon nanofibers and hydrogenated amorphous carbon. The variety of the carbon mineral phases allows suppose non-equilibrium conditions of free carbon formation in Chagatay carbonatites similar to Kymdykol type with fluids participating.

Introduction. The new genetic type of diamond connected with carbonatites of Chagatay trachyte-carbonatite complex at the northern slopes of the Southern Nuratau Mts, Uzbekistan was discovered at the end of 20th century [5]. By this moment the data about mineralogical particularities of the carbonatitic diamonds are very limited [17] and only one additional carbonatitic diamond-bearing proved object connected with Fuerteventura carbonatites have been found out [23]. The information about diamonds within carbonatites looks discussing for many scientists. Here we report for the first time about detailed mineralogical and spectroscopic features of association of different types of native carbon including numerous optically transparent diamond-like carbon particles, microdiamond and graphite enriched from the same bulk host carbonatite of Chagatay complex.

Samples, specimens preparation and methods. The carbonatites in the Chagatay complex as a rule form connected dikes and rare small stock-like bodies having intrusive contacts with chilling zones [4, 5, 14].

Among the carbonatites two spatially reproached varieties are distinguished, which are differed in color and mineral composition. According to structural-textural features and mineral content they are devoted to seven varieties. The diamonds were found within the most former melanocratic breccia-like and massive silicate-carbonate carbonatites of biotite-garnet and biotite-pyroxene content which were the object for the carbon mineralization study.

The host free carbon-bearing carbonatites and their minerals preliminary were studied with a complex of petrological and mineralogical methods including wet chemistry, optical microscopy in thin sections and mineral fractions.

Diamond, diamond-like carbon and graphite were enriched from heavy nonmagnetic mineral fraction of a bulk sample of carbonatite (1300 g) by chemical method at the Laboratory of Diamond Mineralogy of the Institute of Geology of Komi Scientific Center of Ural Branch of Russian Academy of Sciences described in detail in [26], amorphous carbon particles and graphite were enriched manually from light mineral fraction after several minutes treatment by 2—3 M HCl for

© T.G. SHUMILOVA, S.I. ISAENKO, F.K. DIVAEV, 2013

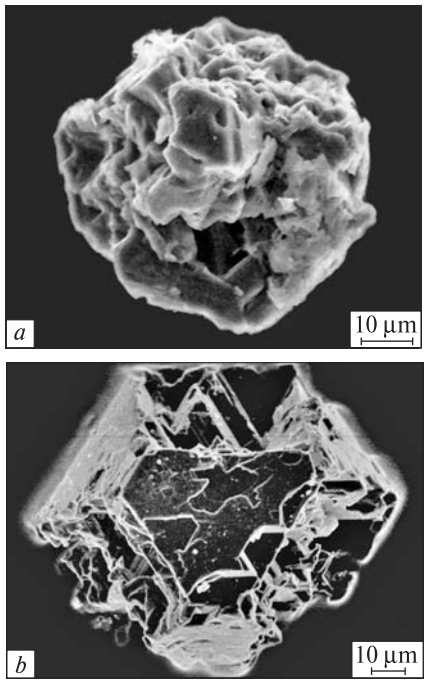

Fig. 1. SEM-image of the skeletal diamond microcrystals: *a* — from Chagatai carbonatites, *b* — from Kumdykol diamond deposit

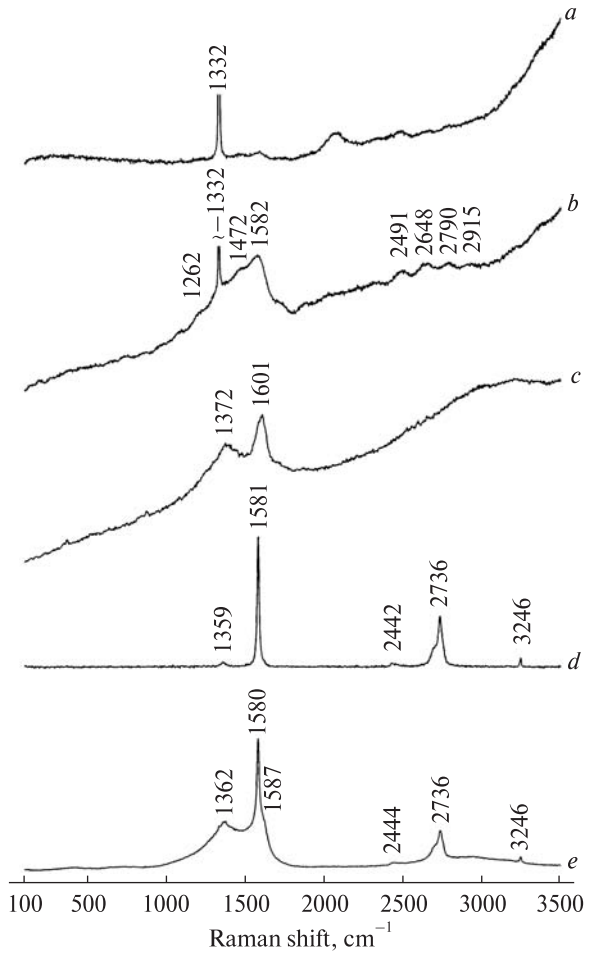

Fig. 2. Raman spectra of the Chagatay microdiamond (*a*, *b*), amorphous carbon (*c*), high ordered graphite (*d*), amorphous carbon substance with crystalline graphite (*e*). The spectra were received with a Raman spectrometer LabRam HR 800 with 514 nm (*a*—*d*) and 488 nm line (*e*) of external Ar^+ laser

carbonate removing. Then the particles were picked up under an optical binocular microscope and studied in detail using Raman spectroscopy and electron scanning microscopy in a complex with microprobe analysis.

A scanning electron microscope Jeol JSM-6400 in a complex with microprobe analyzer (Link ISIS-200 and Microspec) was used for mineral chemical composition control and details of morphology.

Raman study was provided with a high resolution Raman spectrometer HORIBA Jobin Yvon HR 800 at room temperature. The 488 and 514 nm of Ar^+ and 633 nm He-Ne laser excitation with a power 0.2—12 mW was used in dependence of carbon material stability. Analysis was made at room temperature with 50 × and 100 × objectives. The spectral resolution was about 1 cm^{-1}, the diameter of the analysis spot was about 1 μm. Spectra were collected in the 100 to 4000 cm^{-1} range. After background correction, individual peaks were deconvolved using a curve fitting procedure by the combination of Gaussian and Lorentzian functions from software provided by LabSpec 5.36.

Results. *Diamond.* The analyzed microdiamond (Fig. 1) has a skeletal habit and size about 50 μm, it is optically transparent and almost colorless with brilliant glance on facets. The crystal type has been described with 13th facet variety of octahedron by classification of I.I. Shafranovsky [20]. The analogue morphological type of diamond skeletal crystals was found among microdiamonds of Kumdykol diamond deposit (Kazakhstan) [22].

Three types of spectra from different points of microdiamond surface were identified with Raman spectroscopy. The first type (Fig. 2, *a*) — the spectrum with a strong peak of 1332 cm^{-1} (FWHM = 4.8 cm^{-1}), which corresponds to the frequency of diamond lattice — T_{2g} diamond mode oscillations at room temperature.

The second type of spectrum is additive (Fig. 2, *b*) — it consists of overlapping characteristic bands of different carbon nature. Using decomposition of the Raman spectra by Gaussian-Lorentzian function it was found that the band 1250 cm^{-1} is corresponding to amorphous sp^3 bonded carbon

[19], the strong peak of 1332 cm^{-1} is a T_{2g} diamond mode, the contribution at 1472 cm^{-1} and the *G* band at 1582 cm^{-1}. For the *G* band belonging to Raman active optical vibration $E_{2g(2)}$ mode [13] it is need to take attention that its full wide at half of band maximum (FWHM) is very large and accounts up to 117 cm^{-1} that corresponds to L_a around 1 nm which could be a characteristic rather of amorphous sp^2 carbon. The 1472 cm^{-1} band (Fig. 2, *b*) can be interpreted by several ways: belonging either to ta-C : H, diamond-like or polymeric *a*-C : H due to sp^2 CH aromatic and sp^3 CH_3 asymmetric or sp^3 CH_2 scissors modes [8].

The third spectrum type characterizes joint presence of crystalline graphite and amorphous carbon on the diamond surface (Fig. 2, *e*).

Thus, the Raman study of microdiamond crystal from Chagatay carbonatites established the presence of four types of carbon at the same diamond microcrystal surface — high crystalline diamond, amorphous sp^3 bonded carbon, amorphous sp^2 carbon and a mixture of crystalline graphite and amorphous sp^2.

The used instrumental Raman facility allowed us to register wide spectral region 450—1100 nm, thus we had possibility to analyze luminescence character of the studied diamond (Fig. 3). According to the received data the skeletal microdiamond has wide region of luminescence 500—900 nm with the general maximum around 700 nm. There are two evidently identified quite wide luminescence bands — 576 and 639 nm. The bands good correspond to the typical luminescence centers 575 and 638 nm described by systems of a nitrogen atom impurity with a carbon atom vacancy — $(N—V)^0$ and $(N—V)^-$ correspondingly [31]. The defects under experimental conditions are usually connected with irradiation influence followed by later temperature treatment under 900 K and are stable up to 1400—1500 K [3].

Graphite. The graphite of the carbonatites is presented as accessory mineral which is counted up to 500 units for 1 kg of the initial rock mass, with the maxima content up to 0.05 mas. %. The graphite has different morphological varieties presented preferably by different aggregates (Fig. 4), xenomorphic and quite good flattened particles of 0.01 up to 2 mm in size.

The first variety has relatively isometric shape of units consisting of subparallel, sputtered sheets and subparallel fiber-like morphological elements, which have sizes around 1 μm in diameter and up to 100 μm in prolongation.

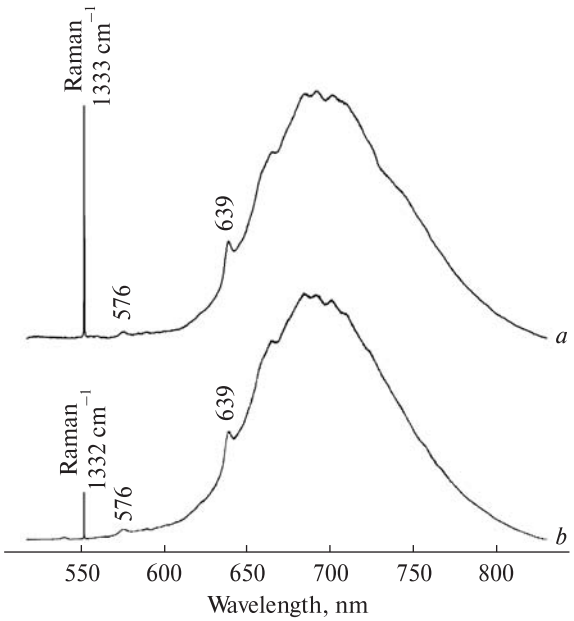

Fig. 3. Luminescence spectra with Raman peaks of the Chagatay microdiamond (*a*) and Kumdykol diamond (*b*). Raman spectrometer LabRam HR 800 with 514 nm line of external Ar^+ laser was used

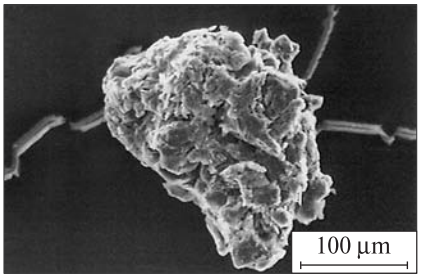

Fig. 4. Graphite aggregate

Xenomorphic graphite exists as hedgehog-like particles up to 100 μm in size. They do not provide any features of layered texture which presents usually in other genetic graphite types.

The last morphological type is characterized with massive carbon particles which have sizes up to 100 μm, preferably they are single thick plates with planed shape, sometimes with slightly curved edges and can be surrounded by thin graphite microsheets.

According to Raman spectroscopy (Fig. 2, *d*) the graphite phase has spectra typical to quite high ordered graphite characterized with intensive sharp *G* band of Raman active optical vibration $E_{2g(2)}$ mode with the position 1581 cm^{-1} [13]. The band corresponding to the *D* disorder induced mode is presented with a very weak band with the central position at 1359 cm^{-1} which has red shift

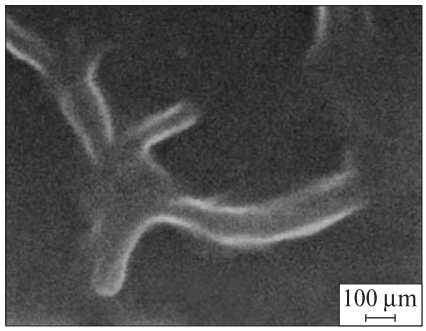

Fig. 5. Carbon nanofibers on a graphite surface

about 10 cm^{-1} in compare to normal position for used 514 nm Ar^+ laser excitation. The spectra are characterized by presence of the well recognized and good structured second order band in the region 2400—3300 cm^{-1}. Thus, the Raman features well correspond to high ordered crystalline graphite [13, 28, 32]. Calculated L_a parameter gets up to 130 nm using the method of F. Tuinstra and J.L. Koenig [29].

Within tight bulk aggregates with high ordered graphite carbon nanofibers were found (Fig. 5) which were described some earlier in detail [27].

Amorphous carbon. Amorphous carbon (*a*-carbon) substance was found on the microdiamond surface and as xenomorphic opaque black aggregates with sizes up to 0.*n* mm. The carbon aggregates including opaque and transparent fragments were studied in detail with Raman spectroscopy within bulk aggregates and as disintegrated particles for correct spectra analysis of independent particles.

A-carbon on a diamond surface is presented by amorphous matter which had very wide two bands centered at 1372 and 1601 cm^{-1} with FWHM counting 310 and 83 cm^{-1} correspondingly (Fig. 2, *c*). The spectra were characterized with almost full absence of the second order band and existing of quite intensive luminescence in the

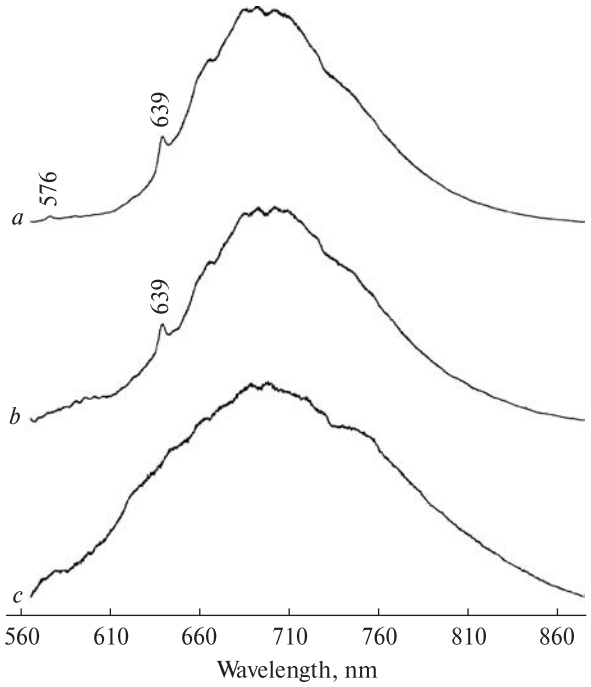

Fig. 6. Luminescence spectra: microdiamond (*a*), microdiamond with amorphous carbon substance (*b*) and amorphous carbon substance (*c*). The spectra were received with a Raman spectrometer LabRam HR 800 with 514 nm line of external Ar^+ laser at room temperature

region 550—900 nm with the maxima around 700 nm.

To identify the carbon substance we have provided Raman data comparison with the varieties of poor ordered carbons such as diamond-like carbon, nanocrystalline graphite, glass-like carbon, soot, onion-like carbon and fully amorphous carbon. But among numerous published and our own experimental Raman data we have not found an absolutely full analogue.

Taking into attention the bands positions and their FWHM we have supposed that the studied carbon was presented rather by essentially amor-

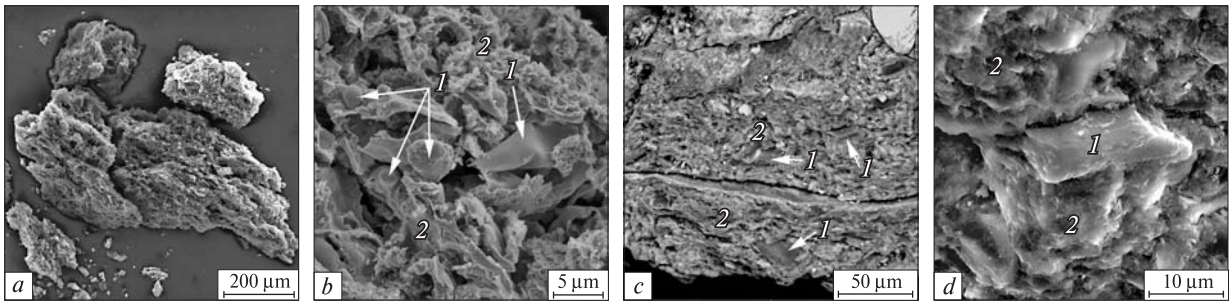

Fig. 7. Aggregates of amorphous carbon: *a* — friable aggregates, *b* — magnified fragment of friable aggregate with inclusions of optically transparent *a*-carbon (in a center — *1*) surrounded by opaque matter — *2*; *c* — massive aggregate with inclusions of optically transparent *a*-carbon (in a center — *1*) surrounded by opaque matter — *2*; *d* — increased fragment (from 7, *c*)

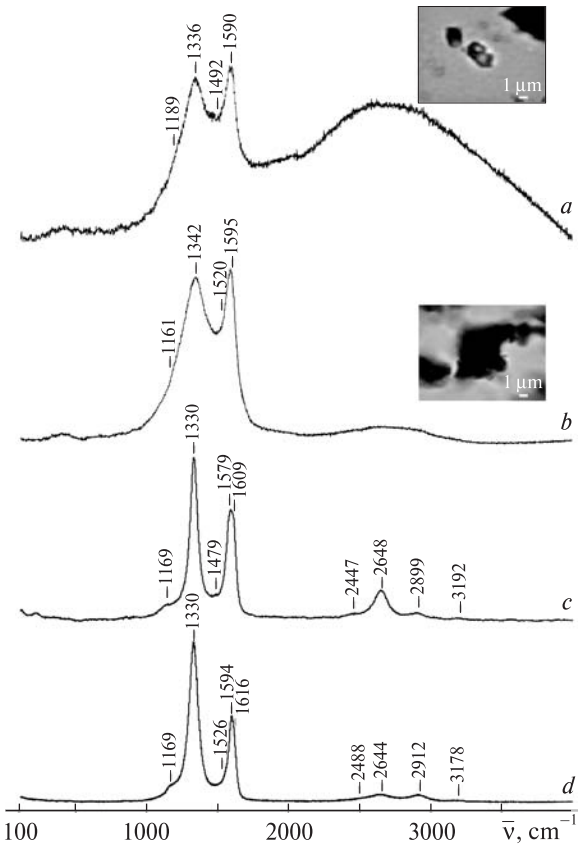

Fig. 8. Raman spectra: *a* — optically transparent *a*-carbon and co-followed photo in transparent light; *b* — opaque *a*-carbon and co-followed photo in transparent light; *c* — synthetic glass-like carbon SU2000; *d* — shungite

phous carbon with high content of sp^3 C—H band at 1375 cm^{-1} and sp^2 C=C bonds at 1603 cm^{-1} [19, 33]. The last band could be a characteristic of nanocrystalline graphite [9], but in this case the FWHM of the *G* band have to be essentially smaller — about 40 cm^{-1} with the position about 1585 cm^{-1} and a shoulder at 1620 cm^{-1} which is well divided using high resolution spectrometer. Additionally the spectrum should has essentially smaller Raman shift for *D* band (around 1350 cm^{-1} for used laser excitation) and good recognized and structured second order [26]. By this reasons we

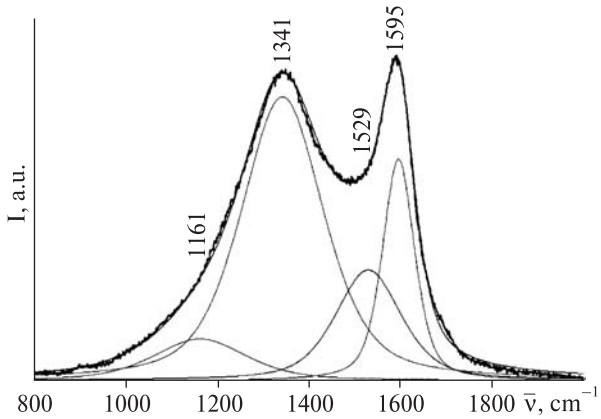

Fig. 9. Raman spectrum of *a*-carbon deconvoluted by fitting procedure with Gaussian and Lorentzian functions

have concluded that the matter cannot be nanocrystalline graphite and is characterized by amorphous nature of the carbon substance presented by a mixture of carbon with sp^3 C—H and sp^2 C=C bonds.

The presence of mentioned above luminescence which has some analogues features with the Chagatai diamond (described below) (Fig. 6) allows to suppose about presence of some nanodiamond clusters with sp^3-carbon within the amorphous matter.

Opaque black amorphous carbon from micro-grain aggregates (Fig. 7) is characterized by more primitive spectrum (Fig. 8, *b*; 9) presented by two general wide bands perhaps corresponding to *D* and *G* bands pointed at 1340 and 1595 cm^{-1} correspondently and third component around 1530 cm^{-1} with absence of the second order. For comparison with other low ordered carbon substances we demonstrate spectra of glass-like carbon and shungite (Fig. 8, *c*, *d*; Table 1). It is evidently that the describing opaque black *a*-carbon has essentially wider FWHM of *D* and *G* bands and absence of the structured second order band around 2500—3000 cm^{-1} which differ the analyzed carbon from the control specimens and characterize it as amorphous carbon matter. The

Table 1. **Raman features of Chagatay *a*-carbon and control of low ordered specimens, cm^{-1}**

Specimen	Band									
	*D*2		*D*		*D*3		*G*		*D*4	
	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM	Position	FWHM
Optically transparent *a*-carbon	1189	169	1336	230	1492	150	1590	100	—	—
Opaque *a*-carbon	1161	306	1342	220	1520	155	1595	96	—	—
Glass-like carbon SU-2000	1138	172	1332	69	1479	100	1579	73	1609	54
Shungite	1169	87	1330	80	1526	100	1594	53	1616	32

Table 2. **Raman spectroscopy and luminescence data on Chagatay and Kumdykol skeletal diamonds**

Diamond sample description	Raman spectroscopy data, cm^{-1}		Luminescence data, nm			
	Peak position	FWHM	Band position	FWHM	Band position	FWHM
Chagatay, 955-1	1332	4.8	576	6	639	8
Kumdykol, d0-b4	1332	4.5	576	8	639	8

additional shoulder band at 1160 cm^{-1} can be related to disordered or microcrystalline sp^3 carbon (similar to *D* band for graphite) [34].

Optically transparent amorphous diamond-like carbon. Micrometer-sized optically transparent amorphous carbon inclusions were found as inclusions within the mentioned aggregates of black nontransparent amorphous carbon, described above. Raman study was provided for independent particles which were separated by manual crushing of the host aggregates of opaque black amorphous carbon. Morphologically transparent *a*-carbon is presented by noncrystalline particles (Fig. 7) usually the details are not visible at optical microscopy observations, but sometimes for larger particles sub-crystalline cubic or octahedral habit were recognizable (Fig. 8, *a*).

The typical spectrum of the studied optically transparent carbon can be decomposed to bands similar to opaque *a*-carbon (Fig. 8; Table 1). Some difference in the positions cannot be informative as they have quite large mistake at such large value of FWHM, except *D*3 band which essentially blue shifted for about 30 cm^{-1} and could be useful. It looks that the informative feature in the spectrum is presented by an intensive wide luminescence band which is always absent in the opaque *a*-carbon. Among known carbon substances there are no exactly similar spectra. It is possible to think that the transparent *a*-carbon could be similar to recently described optically transparent hard carbon from impact astroblems presented by El Goresy et al. [6, 7]. At the same time the authors supposed about Raman-inactive character of the phase. Taking into attention that in our case we analyzed independent particles which evidently demonstrate Raman spectrum we sure that the spectrum is its own Raman feature.

By the detail analysis of Raman data of transparent and opaque *a*-carbons we have found that they have equal relation of integral intensities I_D/I_G (2.7) and essential difference in I_D/I_{D3} corresponding to 0.17 and 0.34 respectively. The last can be a result of better ordering in transparent matter with possible larger input of sp^3 [11, 19]. The Raman spectroscopy features allow suppose, that the optically transparent carbon matter could be amorphous diamond-like substance.

Discussion. By this moment there are two principle different hypotheses of diamond formation of the Chagatay carbonatites. The first is connected with magmatic stage of carbonatites formation at subvolcanic facie of the Chagatay trachyte-carbonatite complex [4, 5]. The second point supposes that the diamond-bearing rocks of the complex have been formed at collision crustal zone and the diamonds have been crystallized under anomalous tectonic pressures and high temperatures from deep fluids similar to Kumdykol diamond deposit type [14].

The principle possibility of diamond formation directly at magmatic stage of carbonatites formation is supported earlier by experimental diamond synthesis [1, 2, 16, 17]; Liu et al., 2001; Yamaoka et al., 2006 et al.) and diamond finding within the real magmatic carbonatites of Fuerteventura Island [23].

According to experimental data the carbonatite melts are fruit-full for diamond crystallization either with added of some free carbon source into the crystallization system [2, 16, 17]; by $FeCO_3$ and $MnCO_3$ decarbonisation (Liu et al., 2001), $CaCO_3$ decarbonisation with reduced C—O—H fluid presence at HP—HT (Yamaoka et al., 2006) or with melted geochemically natural carbonatite system [1, 26]. The conditions of diamond formation were within the frames of pressure 4—13 GPa and 1500—2000 K.

The ways provide formation of free carbon with specific morphological and structural features. The study of the high pressure high temperature synthesis products demonstrated essentially different data in compare to Chagatay carbon phases. The synthetic products were presented by diamonds of bulk octahedral habit of single crystals and their growths and twins with different ordering and were followed by glass-like carbon and high crystalline graphite [10, 16, 24—26]. The natural diamond find within Canarian diamonds have the same morphological features [23].

The described skeletal Chagatay diamond has no any full morphological analogues among synthetic or natural crystals except Kumdykol diamonds from metamorphic rocks [15, 22], the last has the 13th facet variety of octahedron after I.I. Shafranovsky [20]) as one of the most specific and abundant type.

We have provided compare analysis of the skeletal Chagatay diamond with other features of Kumdykol diamonds of the same morphological type and co-following free carbons. As a result it have been found out that their structural particularities are essentially similar, such as a level of the general diamond matter ordering (Table 2) and defects providing the same luminescence (Fig. 3). In spite of the both diamond types were enriched with thermochemical method the pointed luminescence centers could not be manually stimulated as it was mentioned above the defects should be received under essentially higher temperatures and should be stable up to 1400 K.

In addition it is important to take attention that in difference to analyzed Chagatay variety the kimberlite diamonds usually have essentially better ordering and luminescence [3, 30].

Among the co-following free carbon phases of the Chagatay diamond type we did not find glass-like carbon which would be the best direct indicator of free carbon formation from high pressure high temperature carbonate melt as it was reported above. As for high crystalline graphite it is similar by the ordering to any other well crystalline graphite.

The other important point is following from the less ordered Chagatay carbon substance which is presented within the skeletal diamond and as amorphous carbon inclusions in carbon aggregates. The matter is characterized perhaps with amorphous diamond-like carbon of different sp^3 and sp^2 content: optically transparent — high sp^3 carbon containing and black opaque — low sp^3 carbon containing. The sp^3 and sp^2 carbon probably exist as tiny nanosized clusters. Such carbon states were not known for traditional diamond deposits. By the other hand Kumdykol skeletal diamonds have similar structural features and luminescence (Fig. 4; Table 1).

The solid amorphous hydrogen-contain carbon has especial interest and described for the first time in such type of objects. The presence of the phase together with moissanite can directly point to the high residual environment of the host diamond-containing rock at list around local points. In addition this should be an indicator of hydrocarbons participation in free carbons formation.

Among the variety of carbon matter in Chagatay diamond-bearing carbonatites it is need to take attention to graphite — carbon nanofibers bulk aggregates which were just described [27]. The aggregates rather support possibility of hydrocarbons gas participation in free carbon/diamond formation. Similar carbon nanofibers were met earlier within Kumdykol diamonds as similar bulk aggregates [21].

Summarizing the listed above typomorphic features of the Chagatay diamond type and the co-following carbon phases we suppose that the diamond formation of the Chagatay carbonatites should not be as a result of direct magmatic process. Investigated in this work carbonatites had essential recrystallization with active fluid treatment. According to a complex of the received data diamond formation in Chagatay complex rather should be similar to Kumdykol diamond type with active fluid (probably of deep origin) participation at the process of diamond crystallization. The point is in a good agreement with the absence of usual diamond mantle indicators within the host Chagatay carbonatites [14]. The graphite presence with the described typomorphic features can be an indicator of diamond presence in carbonatites [12, 18].

Conclusion. The study of carbon mineralization from Chagatay carbonatites allow to describe the wide list of carbon substances in association — diamond, graphite, opaque black amorphous carbon, optically transparent amorphous diamond-like carbon, carbon nanofibers and hydrogenated amorphous carbon which supports non-equilibrium conditions of free carbon formation.

The provided study is very important for understanding of formation mechanism of the Chagatay diamond-containing object. According to the received data it is following that the microdiamonds crystallization of the Chagatay carbonatites probably are not connected with magmatic process directly. They rather should be formed within the Earth crust with active reduced fluid participation (probably of deep fluid origin) similar to Kumdykol diamond type.

The work was supported by UB RAS grant # 12-C-5-1035. The authors greatly thank S.S. Shevchuk for help in scanning electron microscopy and microprobe analysis.

REFERENCES

1. *Bayarjargal L., Shumilova T.G., Friedrich A., Winkler B.* Diamond formation from $CaCO_3$ at high pressure and temperature // Eur. J. Miner. — 2010. — **22**. — P. 29—34.
2. *Bobrov A.V., Litvin Yu.A., Divaev F.K.* Diamondiferous carbonate-silicate rocks from the Chagatai Complex : Evidence from experiments at 7.0 GPa and 1200—1700 °C // Abstr. of the Deep Earth : Theory, Experiment and Observation. — Espinho, Portugal, 2001.
3. *Bokii G.B., Bezrukov G.N., Kluev Yu.A. et al.* Natural and synthetic diamonds. — Moscow : Nauka, 1986. — 224 p. (in Russian).
4. *Divaev F.K.* Chagatay trachite-carbonatite complex of Southern Nuratau : Thesis abstr. — Tashkent, 2000. — 25 p.
5. *Djuraev A.D., Divaev F.K.* Melanocratic carbonatites — new type of diamond-bearing rocks, Uzbekistan // Mineral deposits : Processes to Processing. — Rotterdam, Balkema, 1999. — P. 639—642.
6. *El Goresy A., Dubrovinsky L.S., Gillet Ph. et al.* A novel cubic, transparent and super-hard polymorph of carbon from the Ries and Popigai craters : implications to understanding dynamic-induced natural high-pressure phase transitions in the carbon system // Abstr. of Lunar and Planetary Science. — 2003. — **XXXIV**. — P. 1016.
7. *El Goresy A., Gillet Ph., Mostefaoui S. et al.* A transparent, very hard, dense and unusually disordered form of carbon in heavily shocked gneisses from Popigai, Russia : petrographic settings and comparison with a similar phase in shocked gneisses from the Ries // Ibid. — 2002. — **XXXIII**. — P. 1031.
8. *Ferrari A.C., Robertson J.* Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon // Phys. Rev. B. — 2001. — **64**. — P. 075414-13.
9. *Ferrari A.C., Robertson J.* Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond // Phil. Trans. Roy. Soc. London. — 2004. — **362**. — P. 2477—2512.
10. *Isaenko S.I., Shumilova T.G., Litvin Yu.A.* Raman study of diamonds crystallized in carbonate-carbon melts under high pressure : Abstr. of 41st course of Intern. School of Crystallography : High-pressure crystallography : from novel experimental approaches to application in cutting-edge technologies. — Erice, Italy, 2009. — P. 656.
11. *Khriachtchev L.* Raman spectroscopy and optical properties of amorphous diamond-like carbon films // Topics Appl. Phys. — 2006. — **100**. — P. 403—421.
12. *Kogarko L.N., Ryabchikov I.D., Divaev F.K., Wall F.* Regime of carbon compounds in carbonatites in Uzbekistan : Evidence from carbon isotopic composition and thermodynamic simulations // Geochem. Intern. — 2010. — **48**(11). — P. 1055—1063.
13. *Kostic R., Miric M., Radic T. et al.* Optical Characterization of Graphene and Highly Oriented Pyrolytic Graphite // Acta Phys. Polonica. A. — 2009. — **116**(4). — P. 718—721.
14. *Lapin A.V., Divaev F.K., Kostitsin Yu.A.* Petrochemical typification of carbonatite-like rocks of the Chagatai Complex in connection with the diamond problem // Petrology. — 2005. — **13**(5). — P. 548—560 (in Russian).
15. *Lavrova L.D., Pechnikov V.A., Pleshakov V.A. et al.* A new genetic type of diamond deposit. — Moscow : Sci. World, 1999. — 228 p.
16. *Litvin Yu.A.* High pressure mineralogy of diamond genesis // Advances in High-Pressure Mineralogy / Ed. E. Ohtani. — 2007. — P. 83—103. — (Geol. Soc. Amer. Spec. Pap. ; No 421).
17. *Litvin Yu.A., Kurat G., Dobosi G.* Experimental study of diamondite formation in carbonate-silicate melts : a model approach to natural processes // Rus. Geol. and Geophys. — 2005. — **46** (12). — P. 1285—1299.
18. *Pat. 2087012.* Russia Method of nonkemberlite diamond prospecting / T.G. Shumilova. — Dated 10.08.1997 // Bul. 22.
19. *Prawer S., Nugent K.W., Jamieson D.N. et al.* The Raman spectrum of nanocrystalline diamond // Chem. Phys. Lett. — 2000. — **332**. — P. 93—97.
20. *Shafranovsky I.I.* Lectures on crystallographic morphology. — Moscow : High School Press, 1968. — 173 p. (in Russian).
21. *Shumilova T.G.* Fibrous forms of natural diamonds // Vestn. Inst. Geol. Komi SC UB RAS. — 1998. — **10**, No 1—2. — P. 1—2 (in Russian).
22. *Shumilova T.G.* Mineralogy of native carbon. — Yekaterinburg : UD RAS, 2003. — 316 p. (in Russian).
23. *Shumilova T.G.* Carbonatites from Fuerteventura Island (Canary archipelago) as a special type of diamond-bearing rocks // Problems of geology and mineralogy / Ed. A.M. Pystin. — Syktyvkar : Geoprint, 2006. — P. 248—261.
24. *Shumilova T.G., Bayarjargal L., Friedrich A., Winkler B.* Modern experiment facility for HPHT minerals crystallization modeling. Nanocrystalline diamond formation from calcite // Proc. of Intern. mineral. sem. : Mineralogical intervention into micro- and nanoworld. — Syktyvkar : Inst. of Geol., 2009. — P. 523—524.
25. *Shumilova T.G., Isaenko S.I.* How diamond is born // Vestn. Inst. Geol. Komi SC UB RAS. — 2010. — **9**. — P. 24 (in Russian).
26. *Shumilova T.G., Isaenko S.I.* Thermal emission during the process of carbon phases formation from calcite melt // Ibid. — 2011. — **2**. — P. 2—5 (in Russian).
27. *Shumilova T.G., Isaenko S.I., Divaev F.K., Junji A.* Natural carbon nanofibers in graphite // Miner. Petrol. — 2012. — **104**. — P. 155—162.
28. *Tan P.H., Dimovski S., Gogotsi Y.* Raman scattering of non-planar graphite : arched edges, polyhedral crystals, arched edges, polyhedral crystals // Phil. Trans. Roy. Soc. London. A. — 2004. — **362**. — P. 2289—2310.
29. *Tuinstra F., Koenig J.L.* Raman spectrum of graphite // J. Chem. Phys. — 1970. — **53**. — P. 1126—1130.
30. *Vecherin P.P., Zhuravlyev V.V., Kvaskov V.B. et al.* Natural diamonds of Russia. — Moscow : Polyaron, 1997. — 304 p.
31. *Vins V.G., Eliseev A.P., Sarin V.A.* Physical basis of modern methods of upclassing of natural diamonds and brilliants // Precious metals. Jewel stones. — 2009. — **3** (183). — P. 127—148.

32. *Wopenka B., Pasteris J.D.* Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite : Applicability of Raman microprobe spectroscopy // Amer. Miner. — 1993. — **78**. — P. 533—557.
33. *Wu-Bao Y., Jiu-Li W., Gu-Ling Z. et al.* Intertwisted fibrillar diamond-like carbon films prepared by electron cyclotron resonance microwave plasma enhanced chemical vapor deposition // Chin. Phys. Soc. and IOP Publ. Ltd. — 2003. — **12**(11). — P. 1257-04.
34. *Zhu W., Kong H.Sh., Glass J.T.* Diamond films and coatings / Ed. F.D. Robert. — NOYES Publ., 1993. — 437 p.

Received 12.03.2013

Т.Г. Шумилова, С.И. Исаенко, Ф.К. Диваев

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АЛМАЗА, АМОРФНОГО АЛМАЗОПОДОБНОГО УГЛЕРОДА И ГРАФИТА ИЗ ЧАГАТАЙСКИХ КАРБОНАТИТОВ (УЗБЕКИСТАН)

Детально описаны минералогические и спектроскопические особенности ассоциации различных типов углерода из Чагатайского трахит-карбонатитового комплекса северной части Южного Нуратау (Узбекистан). Ассоциация представлена широким спектром углеродных веществ, включая алмаз, графит, непрозрачный черный углерод, оптически прозрачный аморфный алмазоподобный углерод, углеродные нановолокна и гидрогенезированный аморфный углерод. Разнообразие углеродных фаз позволяет предположить неравновесные условия формирования свободного углерода в чагатайских карбонатитах аналогично кумдыкольскому типу с участием флюидов.

Т.Г. Шумілова, С.І. Ісаєнко, Ф.К. Дівaєв

МІНЕРАЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ АЛМАЗУ, АМОРФНОГО АЛМАЗОПОДІБНОГО ВУГЛЕЦЮ І ГРАФІТУ З ЧАГАТАЙСЬКИХ КАРБОНАТИТІВ (УЗБЕКИСТАН)

Детально описано мінералогічні та спектроскопічні особливості асоціації різних типів вуглецю з Чагатайського трахіт-карбонатитового комплексу північної частини Південного Нуратау (Узбекистан). Асоціація представлена широким спектром вуглецевих речовин, що включають алмаз, графіт, непрозорий чорний вуглець, оптично прозорий аморфний алмазоподібний вуглець, вуглецеві нановолокна і гідрогенізований аморфний вуглець. Різноманітність вуглецевих фаз дозволяє припустити нерівноважні умови формування вільного вуглецю в чагатайських карбонатитах аналогічно кумдикольському типу з участю флюїдів.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

УДК 621.921.34

Н.В. Новиков, Г.Д. Ильницкая, А.М. Исонкин, Г.П. Богатырева, И.Н. Зайцева

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины
04074, г. Киев-74, Украина, ул. Автозаводская, 2
E-mail: izaitseva@ukr.net

ЭЛИТНЫЕ ШЛИФПОРОШКИ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ ДЛЯ ПОРОДОРАЗРУШАЮЩЕГО ИНСТРУМЕНТА

В работе рассмотрены способы получения элитных шлифпорошков синтетических алмазов, однородных по прочностным характеристикам и линейным размерам. При сортировке зерен алмаза марки АС80 зернистости 250/200 по дефектности получили алмазы марок АС125, АС100, АС80 и АС65, различающиеся по статической и динамической прочности, термостабильности и характеризующиеся высокой однородностью по прочности при статической нагрузке разрушения. Дополнительная классификация и выделение узкой фракции 250/220 обеспечили увеличение содержания основной фракции порошков марок АС125—АС65 на 34÷14 % и коэффициента однородности по линейным размерам этих порошков более чем в 2,5 раза по сравнению с исходным порошком. К элитным шлифпорошкам синтетического алмаза отнесены однородные по прочности, линейным размерам и обладающие высокой термостабильностью в соответствии с нормативными документами. Оснащение буровых коронок элитными алмазами позволяет повысить их работоспособность при бурении прочных горных пород. Так, оснащение коронок элитными шлифпорошками марки АС80 по сравнению с исходными алмазными порошками той же марки (ДСТУ 3292-95) позволяет увеличить среднюю высоту выступания алмазов из матрицы на 14,4 % и снизить интенсивность изнашивания коронки на 13,3 %.

Вступление. По мере развития и совершенствования процесса синтеза, а также по мере повышения требований к породоразрушающему инструменту возрастают требования к качеству алмазных порошков. Работоспособность алмазного инструмента в значительной мере определяется свойствами алмазов. В свою очередь, свойства алмазных порошков обусловлены технологиями синтеза, извлечения, обработки, классификации по размерам и форме, сортировки по физико-химическим свойствам, обеспечивающие получение порошков с заданными свойствами. Исходя из требований, предъявляемых к буровому инструменту, основные характеристики качества алмазного порошка — это крупность (зернистость и зерновой состав), прочностные характеристики (прочность, термостабильность и однородность порошка по прочностным параметрам) и геометрические характеристики (однородность линейных размеров зерен) алмаза [15].

Однородность — важная характеристика порошков сверхтвердых материалов, позволяющая объективно оценивать их качество. В настоящее время наблюдается тенденция повышения интереса к однородности порошков по различным технологическим характеристикам. В Институте сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля (ИСМ) НАН Украины разработан ряд нормативных документов [4, 5, 7, 9], позволяющих оценивать однородность шлифпорошков по основным технологическим характеристикам качества и, прежде всего, по прочностным и геометрическим характеристикам зерен алмаза.

Порошки синтетического алмаза, обладающие высокими однородностью по прочности и линейным размерам и с высокой термостабильностью, относятся к разряду элитных порошков.

При бурении скважин породоразрушающим инструментом основным видом износа алма-

© Н.В. НОВИКОВ, Г.Д. ИЛЬНИЦКАЯ, А.М. ИСОНКИН, Г.П. БОГАТЫРЕВА, И.Н. ЗАЙЦЕВА, 2013

зов является хрупкое разрушение отдельных выступающих частей алмазного зерна вследствие развития микротрещин в нем при контакте с породой. Важным фактором, способствующим эффективному разрушению горной породы и выносу из призабойной зоны шлама, служит высота выступания алмазов из матрицы буровой коронки. В процессе бурения прилагаемая к алмазной импрегнированной коронке осевая нагрузка распределяется неравномерно по всей площади поверхности алмазосодержащей матрицы, а перераспределяется между алмазами, наиболее выступающими из поверхности матрицы. Учитывая, что характер распределения высоты выступания алмазов из тела матрицы соответствует характеру распределения осевых усилий, передаваемых на алмаз в процессе бурения, наиболее выступающие зерна нагружаются в десятки раз больше и мгновенно разрушаются. Уменьшить усилия на алмазы можно при обеспечении равной высоты их выступания из тела матрицы за счет применения однородных по прочности и линейным размерам зерен [8, 15]. То есть один из важнейших путей увеличения износостойкости алмазного бурового и камнеобрабатывающего инструмента — это повышение однородности зернового состава и прочности природных и синтетических алмазных порошков.

Отечественными и зарубежными исследователями показано существенное влияние на прочностные характеристики алмазных шлифпорошков металла-растворителя, формы зерен, объемных и поверхностных дефектов [3]. Поэтому для получения алмазных порошков разных марок следует осуществлять детальную классификацию по размеру зерен и применять разные способы сортировки их по определенным свойствам. Наиболее применим в отечественных и зарубежных технологиях способ сортировки алмазных порошков по форме на вибростоле. Кроме того, широко используется разделение алмазных порошков в магнитном поле по содержанию в них внутрикристаллических включений.

Анализ опубликованной информации о методах получения новых материалов и их свойствах позволяет сделать вывод, что дальнейшее развитие способов сортировки синтетических алмазов для получения шлифпорошков с высокой однородностью по прочности основывается на создании и выявлении новых свойств поверхности зерен порошков при изменении их поверхности жидкими или мелкодисперсными твердыми модификаторами. Разработаны и применяются разные методы сортировки алмазных зерен по дефектности их поверхности. Так, в методе флотации зернистых материалов используются физико-химические свойства поверхности зерен, которые определяют избирательность их прилипания к пузырькам воздуха.

В ИСМ НАН Украины разработан и промышленно освоен адгезионно-магнитный способ сортировки, основанный на различии кристаллов алмаза по уровню дефектности поверхности [10]. Дефектность поверхности тесно связана с прочностью кристаллов. В то же время поверхность кристалла алмаза содержит много активных связей, которые при определенных условиях прочно удерживают твердые микрочастицы. В разработанном способе сортировки наносимые микрочастицы обладают сильными магнитными свойствами. У зерен алмаза возникает приобретенная магнитная восприимчивость, величина которой пропорциональна дефектности поверхности алмаза и обратно пропорциональна его прочности. В магнитном поле с регулируемой напряженностью шлифпорошок алмаза можно разделить на 5—10 продуктов с разной прочностью. При адгезионно-магнитном способе сортировки зерна алмаза разделяются по ряду свойств. Вследствие этого однородность порошков по основным свойствам, в частности, по прочности, возрастает в два-три раза. Разработанный способ сортировки обладает высокой селективностью разделения.

Способ позволяет эффективно сортировать шлифпорошки алмазов, синтезированных в присутствии различных сплавов-растворителей. При сортировке получены высококачественные элитные алмазные порошки, а именно, термостойкие, особопрочные в диапазоне марок от АС15 до АС400 и др. [14].

При разделении алмазных порошков, синтезированных в присутствии сплавов-растворителей в виде ферросплавов и обладающих сильно выраженными магнитными свойствами, селективность разделения снижается.

Цель данной работы — разработка методов разделения алмазных порошков, синтезированных в присутствии сплавов-растворителей в виде ферросплавов, и получение из них элитных шлифпорошков с высокими однород-

ностью по прочности и линейным размерам, а также термостабильностью.

Методика эксперимента. Исследования проводили на алмазах, синтезированных в системе Fe — Co — C. Алмазы марки АС50 зернистости 400/315 и марки АС80 зернистости 250/200 разделяли по дефектности поверхности на несколько групп [3, 10, 14]. В полученных продуктах разделения определяли дефектность поверхности зерен алмазных шлифпорошков, которую оценивали по коэффициенту поверхностной активности (K_a, %) [11]. Прочностные характеристики алмазных шлифпорошков оценивали по показателю статической прочности (P, Н) [2], а термостабильность — по коэффициенту термостабильности ($K_{ТС}$, %) [6]. Кроме того, произвели распределение шлифпорошков по прочности и линейным размерам единичных зерен и рассчитали коэффициенты однородности по прочности ($K_{одн.пр}$) и по линейным размерам ($K_{одн.л.р}$) [4, 5]. По разработанным техническим условиям ТУУ 26.8-05417377-221:2010 "Шлифпорошки из синтетических алмазов элитные для бурового и камнеобрабатывающего инструмента" нами определены марки порошков алмаза, полученные в результате сортировок [16].

Полученные после сортировки порошки алмаза были использованы для изготовления буровых коронок. Эксплуатационные характеристики бурового инструмента при лабораторных испытаниях определяли по разработанным критериям оценки при бурении горных пород [1].

Результаты и обсуждение. Усовершенствование этого способа позволило эффективно сортировать шлифпорошки алмазов, синтезированные в присутствии различных сплавов-растворителей [14], и получать высокопрочные алмазные порошки с высокой однородностью по прочностным характеристикам (прочность до и после высокотемпературных воздействий) в диапазоне марок от АС15 до АС400. Для получения алмазных порошков, однородных по линейным размерам, разработана технология, включающая операции дополнительной классификации на ситах с целью выделения узкой фракции зернистости порошков [12].

Для оценки качества элитных алмазных шлифпорошков разной зернистости (от 800/630 до 125/100), однородных по прочностным характеристикам и линейным размерам, были разработаны технические условия ТУУ 26.8-05417377-221:2010 "Шлифпорошки из синтетических алмазов элитные для бурового и камнеобрабатывающего инструмента". Технические условия распространяются на элитные шлифпорошки из синтетических алмазов, предназначенные для изготовления бурового и камнеобрабатывающего инструмента на металлических связках [16].

Пример условного обозначения при заказе шлифпорошка из синтетических алмазов марки АС160, элитного (Э), зернистостью 250/200: шлифпорошок АС160-Э 250/200 по ТУУ 26.8-05417377-221:2010.

Шлифпорошки марок АС200-Э—АС400-Э рекомендуются для изготовления инструмента, предназначенного для геологоразведочного бурения особо твердых пород; АС100-Э—АС160-Э — для изготовления инструмента, предназначенного для правки кругов из сверхтвердых материалов; АС50-Э—АС80-Э — для изготовления инструмента, предназначенного для резания и сверления природного камня, стекла, керамики.

Согласно требованиям указанных технических условий, в элитных шлифпорошках синтетических алмазов определяются следующие прочностные характеристики:

— статическая прочность ($P_{исх}$, Н) до и после термического воздействия при 1100 °С в токе нейтрального газа ($P_{т.о}$, Н) по [12];

Таблица 1. **Характеристика однородности элитных шлифпорошков синтетического алмаза**
Table 1. **Characteristic of uniformity of elite grinding synthetic diamond**

Зернистость, мкм	Значения оценочных показателей					
	$K_{одн. пр}$, % более		$K_{ТС}$, % более		$K_{одн.л.р}$, % не менее	
	АС50—АС100	АС125—АС400	АС50—АС100	АС125—АС400	АС50—АС100	АС125—АС400
800/630—500/400	50	60	70	70	70	75
400/315—250/200	50	65	70	80	70	80
200/160—125/100	50	65	70	80	70	80

— термостабильность по коэффициенту термостабильности ($K_{ТС}$, %) [6];

— коэффициенты однородности по прочности ($K_{одн.пр}$) и линейным размерам ($K_{одн.л.р}$) [4, 5].

Элитные алмазные шлифпорошки разных марок и зернистости различаются по значению коэффициентов однородности по прочности $K_{одн.пр}$, по линейным размерам $K_{одн.л.р}$ и термостабильности $K_{ТС}$ (табл. 1).

Для получения элитных алмазных шлифпорошков была выполнена адгезионно-магнитная сортировка алмазов марки АС50 зернистости 400/315 и марки АС80 зернистости 250/200. После адгезионно-магнитной сортировки алмазы зернистости 400/315 и 250/200 разделили на шесть продуктов, различающихся по дефектности поверхности $K_а$ для зернистости 400/315 от 0,11 до 3,24 % и для зернистости 250/200 от 0,05 до 1,11 %. Полученные продукты сортировки для выделения однородных порошков по линейным размерам дополнительно классифицировали на ситах ряда *R*-20 с целью выделения кристаллов узкого диапазона зернистости — 400/355 и 250/220, а также разделяли по форме зерен алмаза на вибрационной установке [12, 13]. В полученных после сортировки порошках определяли такие характеристики: P, $K_{ТС}$, $K_{одн. пр}$ и $K_{одн.л.р}$. Результаты испытаний представлены в табл. 2.

Таблица 2. **Характеристика алмазных порошков после сортировки**
Table 2. **Characteristic of diamond powders after sorting**

Наименование продукта разделения	*P*, Н	$K_{ТС}$, у. е.	$K_{одн. пр}$, %	$K_{одн. л.р}$, %	Марка
			400/315		
1	288,5	0,95	76	77	АС160-Э
2	181,0	0,94	70	74	АС100-Э
3	139,0	0,85	65	72	АС80-Э
4	111,8	0,81	64	70	АС65-Э
5	59,5	0,80	56	37	АС50
6	39,8	0,72	48	—	АС20
Исходный	78,8	0,82	14	22	АС50
			250/200		
1	165	91	75	75	АС125-Э
2	127	78	74	72	АС100-Э
3	107	72	68	70	АС80-Э
4	83	70	54	65	АС65-Э
5	68	67	51	41	АС50
6	33	—	—	—	АС20
Исходный	95	75	23	24	АС80

Таблица 3. **Результаты лабораторных испытаний буровых коронок, оснащенных элитными алмазами зернистости 400/315 и 250/200**
Table 3. **Laboratory test results of drilling tools equipped with elite diamonds with grain size 400/315 and 250/200**

Зернистость	Марка	Средняя высота выступания алмазов из матрицы, $h_в$, мкм	Интенсивность изнашивания коронок, $I \cdot 10^{-4}$, мм/м
400/315	АС160-Э	75,3	0,143
	АС100-Э	71,4	0,164
	АС80-Э	67,2	0,186
	АС65-Э	64,7	0,202
	АС50 исходные	57,3	0,234
250/200	АС125-Э	67,8	0,156
	АС100-Э	65,2	0,195
	АС80-Э	59,7	0,216
	АС65-Э	54,4	0,249
	АС80 исходные	53,7	0,254

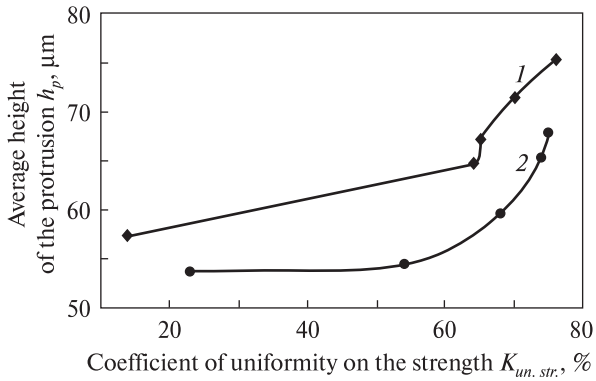

Рис. 1. Зависимость средней высоты выступания зерен алмаза из матрицы ($h_в$, мкм) зернистости 400/315 (*1*) и 250/200 (*2*) от коэффициента однородности по прочности

Fig. 1. Dependences of the average height of the protrusion of diamond grains from the matrix (h_p, μm) grain size 400/315 (*1*) and 250/200 (*2*) on the coefficient of strength uniformity

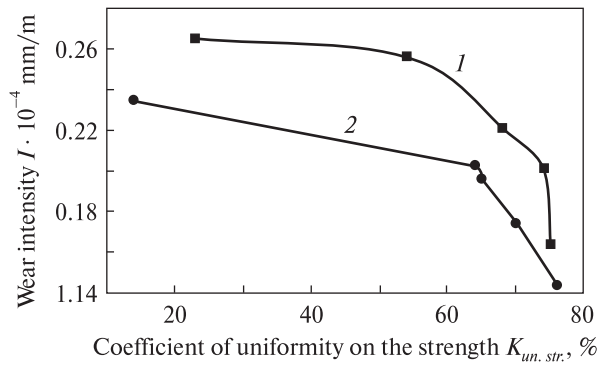

Рис. 2. Зависимость интенсивности изнашивания коронок ($I \cdot 10^{-4}$, мм/м), оснащенных элитными зернами алмазов зернистости 400/315 (*1*) и 250/200 (*2*), от коэффициента однородности по прочности элитных зерен алмазов

Fig. 2. Dependences of the intensity of wear process of the drill bit ($I \cdot 10^{-4}$, mm/m), equipped with elite grains of diamonds with grain size 400/315 (*1*) and 250/200 (*2*), on the strength uniformity coefficient of elite grains of diamonds

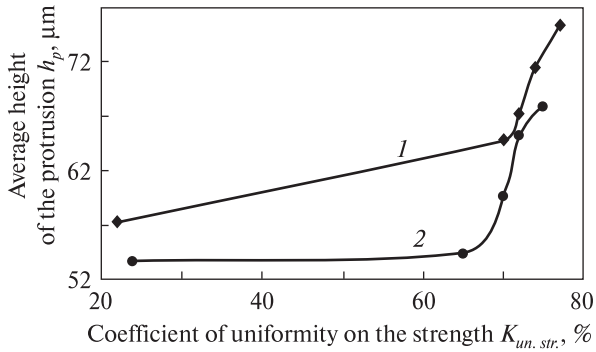

Рис. 3. Зависимость средней высоты выступания зерен алмаза из матрицы ($h_в$, мкм) зернистости 400/315 (*1*) и 250/200 (*2*) от изменения коэффициента однородности по линейным размерам элитных зерен алмазов

Fig. 3. Dependences of the average height of the protrusion of diamond grains from the matrix (h_p, μm) witn grain size 400/315 (*1*) and 250/200 (*2*) on the changes in the uniformity coefficient by the linear sizes of elite grains of diamonds

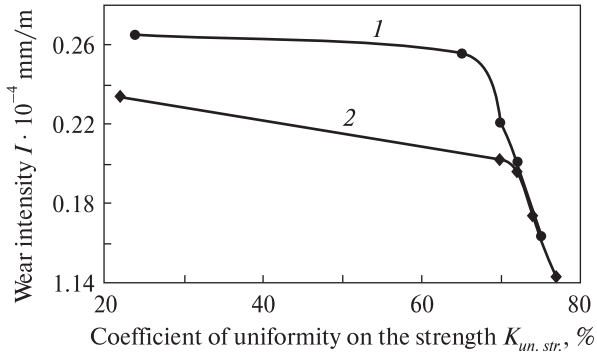

Рис. 4. Зависимость интенсивности изнашивания коронок ($I \cdot 10^{-4}$, мм/м), оснащенных элитными зернами алмазов зернистости 400/315 (*1*) и 250/200 (*2*), от коэффициента однородности по линейным размерам элитных зерен алмазов

Fig. 4. Dependences of the intensity of wear of the drilling bit ($I \cdot 10^{-4}$, mm/m), equipped with elite grains of diamond with grain size 400/315 (*1*) and 250/200 (*2*), on the uniformity coefficient by the linear sizes of elite grains of diamonds

Как следует из табл. 2, в результате проведенной сортировки получены элитные шлифпорошки марок АС160-Э, АС100-Э, АС80-Э и АС65-Э зернистости 400/315 и АС125-Э, АС100-Э, АС80-Э и АС65-Э зернистости 250/200.

Для лабораторных испытаний были изготовлены буровые коронки с использованием алмазов марок АС160-Э—АС65-Э зернистости 400/315 и АС125-Э—АС65-Э зернистости 250/200. Лабораторные испытания проводили при бурении коростышевского гранита с частотой вращения 800 мин$^{-1}$ и подаче 63 мкм за оборот. Работоспособность буровых коронок оценивали по интенсивности их изнашивания ($I \cdot 10^{-4}$, мм/м). Дополнительно изучали состояние алмазов на рабочем торце инструмента с измерением высоты выступания алмазов из матрицы и расчета ее среднего значения ($h_в$, мкм).

Результаты лабораторных испытаний буровых коронок, оснащенных элитными алмазами зернистости 400/315 и 250/200, представлены в табл. 3.

Данные испытаний (табл. 3) показывают, что оснащение буровых коронок алмазами с высокими значениями коэффициентов однородности по прочности и линейным размерам позволяют повысить работоспособность буровых коронок. Так, оснащение коронок алмазами марки АС80-Э зернистости 250/200 после сортировки позволяет увеличить (по сравнению с исходными порошками алмаза той же марки) среднюю высоту выступания алмазов из матрицы на 14,4 % и за счет снижения степени воздействия частиц шлама разрушенной породы на рабочий торец коронок снизить интенсивность их изнашивания на 13,3 %.

На рис. 1 показаны зависимости средней высоты выступания зерен алмаза из матрицы ($h_в$, мкм) зернистости 400/315 (кривая *1*) и 250/200 (кривая *2*) от коэффициента однородности по прочности элитных зерен алмазов.

На рис. 2 представлены зависимости интенсивности изнашивания коронки ($I \cdot 10^{-4}$, мм/м), оснащенной элитными зернами алмазов зернистости 400/315 (кривая *1*) и 250/200 (кривая *2*), от коэффициента однородности по прочности элитных зерен алмазов.

На рис. 3 показаны зависимости средней высоты выступания зерен алмаза из матрицы ($h_в$, мкм) зернистости 400/315 (кривая *1*) и 250/200 (кривая *2*) от изменения коэффициента однородности по линейным размерам элитных зерен алмазов.

На рис. 4 представлены зависимости интенсивности изнашивания коронки ($I \cdot 10^{-4}$, мм/м), оснащенных элитными зернами алмазов зернистости 400/315 (кривая *1*) и 250/200 (кривая *2*), от изменения коэффициента однородности по линейным размерам элитных зерен алмазов.

Как видно из рис. 1 и 2, с ростом однородности по прочности увеличивается средняя высота выступания алмазов из матрицы. Интенсивность изнашивания коронок снижается с увеличением прочности и однородности по прочности порошков алмаза этих марок.

Из данных рис. 3, 4 следует, что увеличение коэффициента однородности алмазов по линейным размерам способствует росту средней высоты выступания зерен алмазов из матрицы, снижению вероятности расклинивания и передрабливания частиц шлама под рабочим торцом и уменьшению сил трения. При этом количество зерен алмазов, активно вступающих в контакт с горной породой в одной линии резания, увеличивается, а удельная нагрузка на алмаз снижается. Это приводит к снижению износа алмазосодержащей матрицы, что обеспечивает повышение работоспособности инструмента в целом.

Таким образом, получение элитных порошков алмаза, однородных по прочностным и геометрическим характеристикам, позволяет повысить работоспособность породоразрушающего бурового инструмента.

Выводы. 1. Сортировка зерен алмаза зернистости 400/315 и 250/200, синтезированных в присутствии феррокобальта, с ярко выраженными магнитными свойствами по степени дефектности и дополнительная классификация с выделением узкой фракции 400/355 и 250/220 позволили получить элитные алмазные порошки марок АС160-Э—АС65-Э с высокой однородностью по прочностным и геометрическим характеристикам.

2. Показано, что доминирующими факторами, способствующими увеличению высоты выступания алмазов и снижению интенсивности изнашивания коронок, служат повышение прочности порошков марок АС160-Э—АС65-Э и их однородности по прочности в совокупности с увеличением однородности по линейным размерам.

3. Оснащение буровых коронок элитными алмазами с высокими коэффициентами однородности по прочности и линейным размерам позволяет повысить работоспособность буровых коронок при бурении прочных горных пород.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Богданов Р.К., Закора А.П., Исонкин А.М. и др.* Сверхтвердые материалы в геологоразведочном инструменте. — Екатеринбург : Изд-во УГГГА, 2003. — 138 с.
2. *ДСТУ* 3292-95. Порошки алмазные синтетические. Общие технические условия. Введ. 01.01.96. — Киев : Госстандарт Украины, 1995. — 71 с.
3. *Ильницкая Г.Д., Богатырева Г.П., Невструев Г.Ф.* Получение высококачественных алмазных шлифпорошков // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов : Сб. науч. тр. — Киев : ИСМ НАН Украины, 2005. — С. 63—71.
4. *М.28.5-271 : 2008.* Методика аналитической оценки линейных размеров зерен порошков сверхтвердых материалов (СТМ) / Ин-т сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины. — Киев, 2008. — 18 с.
5. *М.28.5-272 : 2008.* Методика аналитической оценки прочностных характеристик шлифпорошков синтетического алмаза / Ин-т сверхтвердых материалов

им. В.Н. Бакуля НАН Украины. — Киев, 2008. — 15 с.
6. *М.28.5-299 : 2010.* Методика определения коэффициента термостабильности шлифпорошков синтетических алмазов / Ин-т сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины. — Киев, 2010. — 7 с.
7. *Новиков Н.В., Богатырева Г.П., Никитин Ю.И., Петасюк Г.А.* Методика определения показателей однородности синтетических алмазных порошков на основе системно-критериального подхода // Інструмент. світ. — 2006. — № 3 (31). — С. 4—6.
8. *Новиков Н.В., Богатырева Г.П., Ильницкая Г.Д. и др.* Влияние физико-химических свойств высокопрочных порошков синтетического алмаза на эксплуатационные характеристики бурового инструмента // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения : Сб. науч. тр. — Киев, 2008. — Вып. 11. — С. 243—250.
9. *Новиков Н.В., Невструев Г. Ф., Ильницкая Г.Д.* Оценка качества порошков сверхтвердых материалов. — Ч. 1. Теоретические основы метода оценки характеристик качества // Сверхтвердые материалы. — 2006. — № 5. — С. 74—83; Ч. 2. Практическое применение нового метода оценки характеристик качества // Там же. — № 6. — С. 58—67.
10. *Патент* України № UA65128, МПК B03C 7/00, B03C 1/00 № 2003065195. Спосіб розподілу зернистого матеріалу за дефектністю поверхні зерен / М.В. Новіков, Г.П. Богатирьова, Г.Д. Ільницька, Г.Ф. Невструєв. — Опубл. 15.03.2004 // Бюл. № 3.
11. *Патент* України № 65129 А, МКИ G01N27/12 № 2003065196. Спосіб оцінки дефектності зерен порошкового матеріалу / Г.Ф. Невструєв, Г.Д. Ільницька. — Опубл. 15.03.2004 // Бюл. № 3.
12. *Патент* України № 69947 А, МКИ B03C7/00, B03C1/00. Спосіб одержання шліфпорошків вузької зернистості / Г.Ф. Невструєв, Г.Д. Ільницька. — Опубл. 15.09.2004 // Бюл. № 9.
13. *Патент* України № UA69948 A, МКИ B24D3/00, № 20031211734. Шліфувальний порошок і спосіб його одержання / М.В. Новіков, Г.П. Богатирьова, Г.Д. Ільницька, Г.Ф. Невструєв. — Опубл. 15.09.2004 // Бюл. № 9.
14. *Патент* України № 25515, МПК B03C 7/00, B03C 1/00 № 200703803. Спосіб розподілу зернистого матеріалу за дефектністю поверхні зерен / М.В. Новіков, Г.П. Богатирьова, Г.Д. Ільницька, Г.Ф. Невструєв. — Опубл. 10.08.2007 // Бюл. № 12.
15. *Сверхтвердые* материалы в геологоразведочном бурении / П.В. Зыбинский, Р.К. Богданов, А.П. Закора и др. — Донецк : Норд-Пресс, 2007. — 244 с.
16. *ТУУ* 26.8-05417377-221 : 2010. Шлифпорошки из синтетических алмазов элитные для бурового и камнеобрабатывающего инструмента / Ин-т сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины. — Киев, 2010. — 8 с.

Поступила 12.03.2013

М.В. Новіков, Г.Д. Ільницька,
А.М. Ісонкін, Г.П. Богатирьова, І.М. Зайцева

ЕЛІТНІ ШЛІФПОРОШКИ ІЗ СИНТЕТИЧНИХ АЛМАЗІВ ДЛЯ ПОРОДОРУЙНІВНОГО ІНСТРУМЕНТУ

У роботі розглянуто способи одержання елітних шліфпорошків синтетичних алмазів, однорідних за характеристиками міцності та лінійними розмірами. Під час сортування зерен алмазу марки АС80 зернистістю 250/200 за дефектністю виділили алмази марок АС125, АС100, АС80 і АС65, що розрізняються за статичною і динамічною міцністю, термостабільністю, але характеризуються високою однорідністю за міцністю за статичного навантаження руйнування. Додаткова класифікація та виділення вузької фракції 250/220 забезпечили збільшення вмісту основної фракції порошків марок АС125—АС65 на 34÷14 % і коефіцієнта однорідності за лінійними розмірами цих порошків більш ніж в 2,5 рази в порівнянні з вихідним порошком. До елітних шліфпорошків синтетичного алмазу належать однорідні за міцністю та лінійними розмірами порошки, що мають високу термостабільність у відповідності з нормативними документами. Оснащення бурових коронок елітними алмазами дозволяє підвищити їх ефективність під час свердлення міцних гірських порід. Так, оснащення коронок елітними шліфпорошками марки АС80 у порівнянні з вихідними алмазними порошками тієї ж марки (ДСТУ 3292-95) дозволяє збільшити середню висоту виступання алмазів із матриці на 14,4 % і знизити інтенсивність зношування коронки на 13,3 %.

N.V. Novikov, G.D. Ilnitskaya,
A.M. Isonkin, G.P. Bogatyreva, I.N. Zaitseva

ELITE GRINDING POWDERS OF SYNTHETIC DIAMONDS FOR ROCK CUTTING TOOL

The production of elite synthetic diamond grinding powders with uniform strength characteristics and linear dimensions has been considered. On sorting diamond grains of mark AC80 with grain size 250/200 for defects the diamonds of marks AC125, AC100, AC80 and AC65 have been obtained. They differ among themselves by the static and dynamic strength, thermal stability and are characterized by high strength uniformity at static breaking load. Additional classification and separation of the narrow fraction 250/220 has provided the increase of the content of the basic fraction of powders of marks AC125—AC65 by 34÷14 % and uniformity coefficient as to linear sizes of these powders more than 2.5 times in comparison with the initial powder. The elite grinding powders of synthetic diamond include the grinding powders being uniform in strength, linear sizes and having high thermal stability in accordance with normative documents. The equipment of drill columns with the elite diamonds allows to increase their serviceability on drilling hard rocks. So, the equipment of drill columns with elite grinding powder of mark AC80, in comparison with initial diamond powders of the same mark SSU 3292-95 (STATE STANDARD OF UKRAINE), allows to increase the average height of the diamonds protrusion from the matrix by 14.4 % and to lower intensity of the drilling bit wear by 13.3 %.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

УДК 666.233

А.Л. Майстренко[1], Н.А. Олейник[1], О.Н. Сизоненко[2], Г.А. Базалий[1]

[1] Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины
04074, г. Киев, Украина, ул. Автозаводская, 2
E-mail: oleynik_nonna@ukr.net

[2] Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины
54018, г. Николаев, Украина, пр. Октябрьский, 43-А
E-mail: sizonenko43@rambler.ru

ПРАКТИКА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ РАСКРЫТИЯ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА АЛМАЗА

Представлены результаты моделирования условий разрушения при максимальном раскрытии элементарного объема продукта синтеза алмаза, а также результаты исследования влияния дробления, импульсной обработки высоковольтными электрическими разрядами в жидкости, термохимической дезинтеграции алмазно-графитового материала на технологические характеристики продукта синтеза алмаза, характеристики качества алмазного сырья и порошков. Полученные результаты — это основа для эффективного применения физических методов раскрытия при переработке продукта синтеза алмаза.

Вступление. Продукт синтеза (ПС) алмаза — композиционный материал технологического назначения, который содержит алмаз, металлическую и графитовую составляющие. ПС образуются в результате синтеза алмаза в условиях высокого давления и температуры и различаются по структуре, составу металлов-растворителей (Ni—Mn, Fe—Co, Fe—Ni и др.), содержанию, размерам и качеству синтезированных алмазов (рис. 1, *a*, *b*).

Переработка ПС направлена на разрушение их спеков без ущерба для кристаллов алмаза (раскрытие ПС), извлечение алмазного сырья, его сортировку и классификацию с получением широкого спектра порошков.

Широко известен способ химической переработки ПС, включающий дробление спеков, растворение металлической составляющей, окисление графита, контрольную очистку сырья, а также разработанный в Институте сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля (ИСМ) НАН Украины ресурсосберегающий способ — многостадийный процесс, направленный на раскрытие ПС в результате последовательного применения механического дробления, растворения металлической составляющей и термохимической дезинтеграции. Способ включает гравитационное разделение алмаза и графита и очистку алмазного сырья [5, 7].

Дробление ПС производят до крупности фрагментов 2 ... 3 мм, что обусловливает низкую степень раскрытия материала и необходимость проведения трудоемкой и многостадийной химической обработки.

Основные недостатки известных способов — трудоемкость процесса и значительный расход реагентов (вредных веществ I и II классов опасности). Поэтому замена химических методов раскрытия ПС физическими стала актуальной задачей.

Цель данной работы — моделирование элементарного фрагмента ПС, процесса его разрушения с помощью физических методов без ущерба для кристаллов алмаза, исследование влияния физического воздействия на технологические характеристики: степень его рас-

© А.Л. МАЙСТРЕНКО, Н.А. ОЛЕЙНИК, О.Н. СИЗОНЕНКО, Г.А. БАЗАЛИЙ, 2013

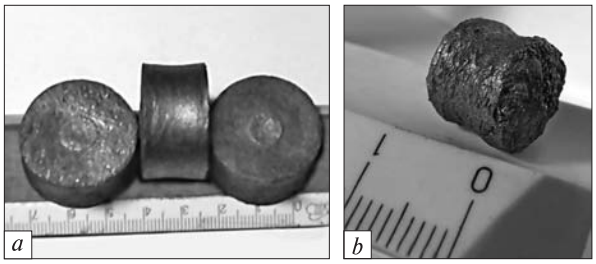

Рис. 1. Общий вид спеков ПС алмаза для производства порошков марок АС10 и выше (*a*), марок АС4, АС6 (*b*)

Fig. 1. General view of the product of diamond synthesis designed for the production of powders of grades AC10 and above (*a*), grades AC4, AC6 (*b*)

крытия, качество алмазного сырья и порошков.

Методика исследований. Исследования проводили на образцах ПС двух видов, полученных в ростовой системе Ni — Mn — C, которые предназначены для изготовления алмазных порошков марок АС10 и выше и порошков марок АС4—АС6. Для раскрытия материала после растворения металлической составляющей (алмазно-графитовый материал) были применены три метода: дробление в роторной дробилке конструкции ИСМ НАН Украины (механическая дезинтеграция); импульсная обработка высоковольтными электрическими разрядами в воде (обработка ВЭР); термохимическая дезинтеграция смесью концентрированных серной и азотной кислот.

ВЭР обработку выполнили в Институте импульсных процессов и технологий НАН Украины при параметрах воздействия, обеспечивающих давление в канале разряда 800 МПа и суммарную энергию обработки 1 МДж.

Гравитационное разделение алмаза и графита проводили на концентрационном столе КЦГ-30.

В ходе исследования применяли методы оптической и растрово-электронной микроскопии, микрорентгеноспектральный анализ на приборе *CAMSCAN*-4*DV* с приставкой *Link*-3000, химический и гравиметрический методы, ситовой анализ, метод определения удельной магнитной восприимчивости, а также методики, предусмотренные ДСТУ 3292-95. Степень раскрытия материала оценивали по критерию Фоменко. Анализ напряженно-деформированного состояния модели гранулы, нагруженной диаметрально приложенным давлением, выполняли согласно методу конечных элементов.

Результаты и обсуждение. Результаты исследования структуры и состава спеков представлены в табл. 1. Из этих данных видно, что ПС различаются по массовой доле составляющих, размеру и прочности кристаллов алмаза и условно принадлежат к двум видам [5].

Исследования изломов и шлифов образцов спеков ПС обоих видов показали, что микроструктура ПС представлена зернами алмаза в виде отдельно расположенных в металлической матрице кристаллов размером до 630 мкм и их сростками (рис. 2, *a*, *b*). Толщина прослоек матрицы, которая окружает кристаллы алмаза, изменяется в диапазоне от 3 до 600 мкм. В матрице присутствуют первичные карбиды марганца игольчатой формы (до 50 мкм), эвтектика (твердый раствор никель-марганец — карбид марганца — углеродная фаза) и эвтектические карбиды размером 5—10 мкм [1]. Особенность микроструктуры ПС для производства порошков марок АС4—АС6 заключается в том, что в матрице вкраплено большое количество мелких кристаллов алмаза и их сростков.

Для моделирования процесса разрушения ПС с помощью физических методов без ущерба для кристаллов алмаза по результатам исследования структуры спеков была предложе-

Таблица 1. **Характерные признаки групп продуктов синтеза алмаза**
Table 1. **Characteristics of the groups of the product of diamond synthesis**

Характерный признак		Группы ПС алмаза	
Характеристика порошков [3]	Марка Наивысшая зернистость Интервал показателя прочности при статическом сжатии, *H*	АС15—АС100 630/500 7—180	АС4—АС6 250/200 2,5—9,2
Усредненный состав ПС, мас. %	Алмаз Графит Металлическая составляющая (матрица)	10 50 40	15 50 35
Структура спека		Гомогенная	

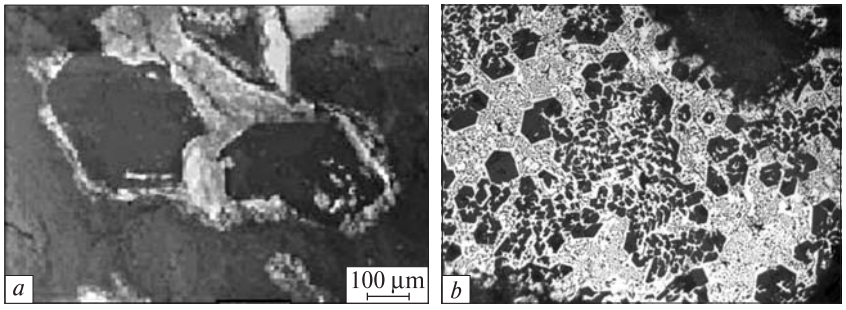

Рис. 2. Микроструктура спека: *a* — излом спека в фазовом контрасте; *b* — характерная микроструктура металлической составляющей продукта синтеза алмаза после травления. Ув. 200

Fig. 2. Cake microstructure: *a* — the cake fracture in phase contrast; *b* — the typical microstructure of the metal component of the product of diamond synthesis after chemical milling. ×200

на физико-механическая модель структуры элементарного объема ПС в виде трехслойного шара.

Размеры слоев шара приняты равными среднеквадратическим значениям распределения размеров составляющих ПС. Ядро его обладает теплофизическими и термоупругими свойствами алмаза, коаксиально сопряженного с упругой и однородной металлической ($Ni_{0,40}$ — $Mn_{0,60}$) и последующей графитовой оболочками.

Расчет распределения напряжений в слоях диаметрально нагруженной модели показал, что напряжение достигает максимума в локальной зоне приложения нагрузки, а напряжение вблизи зерна алмаза существенно меньше. Следовательно, дробление элементарного объема ПС приводит к смятию графитовой оболочки. Если растворить металлическую составляющую ПС, образуется однослойная графитовая оболочка с алмазным шаром, который не контактирует с графитовой оболочкой. После растворения металлической составляющей содержание металла снижается до 8—9 мас. %, пористость составляет 17 об. %. Разрушение такой модели происходит при нагрузках, в три раза меньших, чем для трехслойного шара. В этом случае растягивающие напряжения, которые приводят к разрушению, максимальны на внутренней поверхности графитовой оболочки. Разрушение происходит без участия алмаза и обеспечивает идеальные условия раскрытия (образование свободных кристаллов алмаза и осколков графитовой оболочки алмазно-графитового материала) (рис. 3).

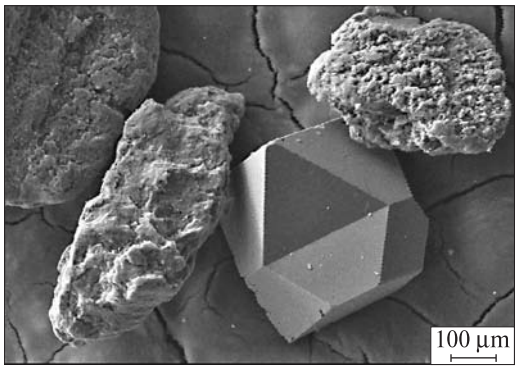

Рис. 3. Фрагмент разрушенной графитовой оболочки и свободный кристалл алмаза

Fig. 3. Fragment of the shattered graphite shell and a free diamond crystal

Таблица 2. **Основные технологические характеристики дисперсного продукта синтеза после применения различных способов раскрытия алмазно-графитового материала**

Table 2. **Main process characteristics of the product of diamond synthesis dispersed after using different method sways of opening the diamond-graphite material**

Характеристика	ПС для изготовления порошков марок АС4—АС6/АС10 и выше		
Способ раскрытия	Дробление	Обработка ВЭР	Химическая дезинтеграция
Концентрация продуктов разрушения алмазно-графитового материала в класс крупности (–630 + 100) мкм, %	70/75	78/94	75/60
Степень раскрытия, у. е.	0,60/0,95	0,98/0,99	0,95/0,95

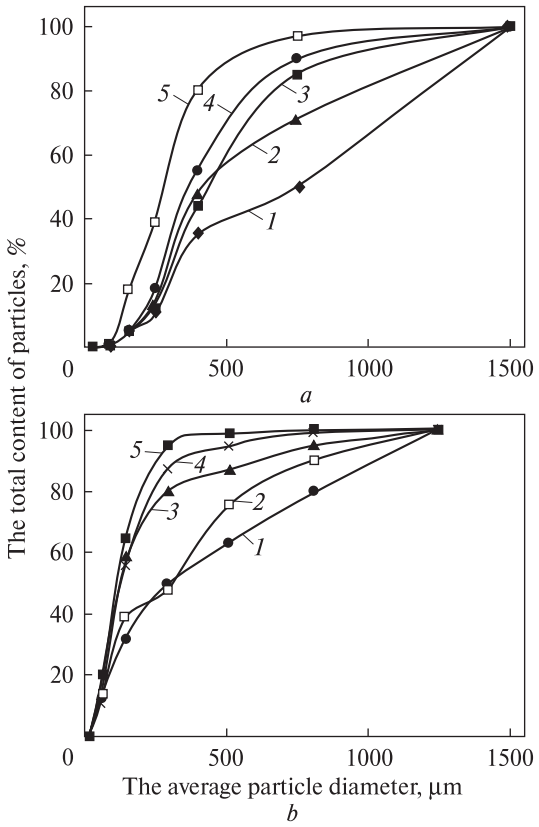

Рис. 4. Суммарная ситовая характеристика продукта синтеза алмаза, предназначенного для производства порошков марок АС10 и выше (*a*), марок АС4—АС6 (*b*) после разрушения спеков при дроблении (*1*); обработки ВЭР (*2*); после различных видов обработки алмазно-графитового материала: термохимической дезинтеграции (*3*), механической дезинтеграции (*4*), обработки ВЭР (*5*)

Fig. 4. Total sieve characteristics of the product of diamond synthesis intended for production of powder grades AC10 and above (*a*), grades AC4—AC6 (*b*) after the cake destruction from crushing (*1*); the pulse treatment by high voltage electric discharge (*2*); and after various types of treatment of diamond-graphite material: thermochemical disintegration (*3*), mechanical disintegration (*4*), the pulse treatment by high voltage electric discharge (*5*)

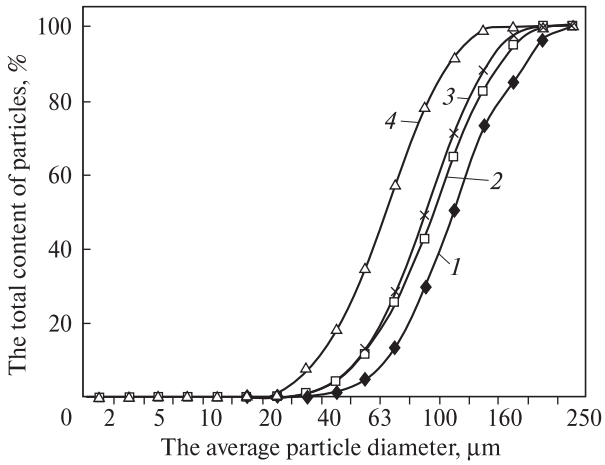

Рис. 5. Суммарная ситовая характеристика алмазного сырья, извлеченного из продукта синтеза алмаза, предназначенного для производства порошков марок АС4—АС6 после различных видов обработки алмазно-графитового материала: термохимической дезинтеграции (*1*), механической дезинтеграции (*2*), обработки ВЭР (*3*)

Fig. 5. Total sieve characteristic diamond recovered from the product of diamond synthesis intended for the production of powders of grades AC4—AC6 after various types of diamond-graphite material treatment: thermochemical disintegration (*1*), mechanical disintegration (*2*), the pulse treatment by high voltage electric discharge (*3*)

Такая модель создала возможность для наиболее полного раскрытия алмаза путем изменения структурного состояния ПС посредством стадийного применения физических методов разрушения и промежуточного растворения металлической составляющей [9].

Адекватность предложенных моделей подтверждена экспериментально.

Результаты исследования влияния физических воздействий механического дробления или обработки ВЭР спеков ПС, механической дезинтеграции (дробления) или обработки ВЭР алмазно-графитового материала на технологические характеристики (суммарную характеристику крупности, степень раскрытия) представлены на рис. 4 [4, 6] и в табл. 2. Для сравнения приведены результаты, полученные при термохимической обработке материала.

Установлено, что после разрушения спеков ПС суммарная характеристика крупности продуктов дробления (рис. 4, *a*, *b*, кривая *1*) смещена в область более крупных частиц, чем после обработки ВЭР (кривая *2*). Степень раскрытия продуктов обработки не превышает 0,3 у. е. Разрушение алмазно-графитового материала приводит к смещению характеристики крупности в область меньшего размера (кривые *3—5*). Самыми мелкими частицами алмазно-графитовый материал представлен после обработки ВЭР (кривая *5*). Концентрация частиц происходит в классе крупности –630 + 100 мкм (табл. 2). Химический анализ показал, что после всех обработок кристаллы алмаза содержатся во всех классах крупности. В класс крупности –630 +100 мкм извлекается 97 % всей массы алмаза.

Степень раскрытия алмазно-графитового материала после разной обработки представлена в табл. 2. Как следует из полученных ре-

зультатов, максимальную степень раскрытия алмазно-графитового материала можно достичь после обработки ВЭР. Ниже степень раскрытия алмазно-графитового материала ПС для производства порошков АС4—АС6, чем для производства порошков АС10 и выше — при механической и химической дезинтеграции. Вероятно, это связано с особенностями структуры спеков. Механическая дезинтеграция алмазно-графитового материала в известных типах дробилок не позволяет полностью раскрыть материал. Только при последовательном выполнении химической и механической дезинтеграции удается получить свободные и однородные по размеру частицы алмаза и графита.

Гравитационное разделение алмаза и графита позволяет вывести из технологического цикла переработки ПС часть графита в виде графитового продукта. После обработки ВЭР из технологического цикла можно вывести до 40 мас. % графита (из ПС для производства порошков марок АС4—АС6) и до 35 мас. % (из ПС для производства порошков марок АС10 и выше). Это на 5—10 мас. % больше, чем удается выделить из материала после механической и термохимической дезинтеграции [4, 6].

Известно, что применяемые при изготовлении алмазных порошков химические и физические способы воздействия влияют на их эксплуатационные характеристики [8].

Результаты исследования влияния способов обработки на характеристики крупности алмазного сырья, извлеченного из дезинтегрированного различными способами алмазно-графитового материала (ПС для производства порошков марок АС4—АС6), представлены на рис. 5. Обработка ВЭР алмазно-графитового материала (кривые *3*, *4*) в большей степени, чем разрушение спеков этим же методом (кривая *2*) или применение механической дезинтеграции (кривая *1*), изменили распределение извлеченного алмазного сырья, сдвинув его в область меньших размеров.

Характеристики качества алмазного сырья и порошков после применения различных способов раскрытия алмазно-графитового материала представлены в табл. 3, из которой следует, что:

— все примененные виды обработки не повлияли на содержание включений и примесей в алмазном сырье для порошков АС4—АС6;

— обработка ВЭР и механическая дезинтеграция алмазно-графитового материала в большей степени, чем термохимическая дезинтеграция, сопровождается разрушением друз и частиц алмаза с пониженной прочностью. На примере ПС для производства порошков АС10 и выше видно, что выход порошков марки АС32 увеличился на 3—5 %. Статическая прочность порошков этой марки всех зернистостей выше нормы прочности, указанной в ДСТУ 3292-95.

Таким образом, применение обработки ВЭР для разрушения спеков ПС и дезинтеграции алмазно-графитового материала перспективно для переработки ПС алмаза и изготовления высококачественных порошков алмаза.

Новизна способа переработки ПС с использованием обработки ВЭР подтверждена патентами Украины [10, 11].

На основании проведенных исследований была усовершенствована и внедрена в произ-

Таблица 3. **Характеристики качества алмазного сырья и порошков после применения различных способов раскрытия алмазно-графитового материала**

Table 3. **Quality characteristics of diamonds and powders after using different methods of opening the diamond-graphite material**

Характеристика		ПС для изготовления порошков марок АС4—АС6, АС10 и выше		
Способ раскрытия		Дробление	ВЭР обработка	Химическая дезинтеграция
Алмазное сырье	Массовая доля примесей в виде несгораемого остатка, %	1,15—1,6		
	Удельная магнитная восприимчивость, $м^3/кг$	$\frac{(6{,}3—6{,}9)\cdot 10^{-8}}{10{,}5\cdot 10^{-8}}$	$\frac{(6{,}3—6{,}9)\cdot 10^{-8}}{7{,}5\cdot 10^{-8}}$	$\frac{(6{,}3—6{,}9)\cdot 10^{-8}}{11{,}0\cdot 10^{-8}}$
Алмазные порошки	Выход марки АС32, %	25,87	28,85	21,06

водство с эколого-экономическим преимуществом переработка ПС алмаза, предназначенного для изготовления порошков марок АС10 и выше. Усовершенствование заключалось в использовании постадийного дробления с промежуточным растворением металлической составляющей [2].

Выводы. 1. Результатами исследования микроструктуры двух видов ПС алмаза обоснована физическая модель структуры элементарного объема спека ПС. Модель представлена в виде трехслойного шара — алмазного ядра, графитовой и металлической оболочек, сопряженных коаксиально. После растворения металлической составляющей модель алмазно-графитового шара — это графитовая оболочка с алмазным ядром. Разрушение оболочки происходит без участия алмаза при нагрузках втрое меньших, чем при разрушении трехслойного шара.

2. На основании результатов моделирования напряженного состояния структуры элементарного объема ПС и экспериментального исследования влияния различных способов раскрытия на технологические характеристики ПС, степень его раскрытия, качество алмазного сырья и порошков установлено, что наиболее полное раскрытие достигается посредством стадийного применения физических методов (дробления или обработки ВЭР) и промежуточного растворения металлической составляющей. Это делает возможным создание и развитие технологий переработки ПС с эколого-экономическим преимуществом.

3. Применение физических методов дезинтеграции алмазно-графитового материала позволяет на 3—5 % увеличить выход высококачественных порошков с повышенной прочностью.

Авторы благодарны сотрудникам ИСМ НАН Украины: вед. науч. сотр. Г.П. Богатыревой за многолетнее сохранение научного направления создания ресурсосберегающих технологий переработки ПС сверхтвердых материалов, вед. науч. сотр. В.И. Кущу, и. о. зав. лабораторией Г.Д. Ильницкой, ст. науч. сотр. Г.А. Петасюку, Л.И. Александровой и О.Г. Кулик за помощь при проведении исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Богатырева Г.П., Делеви В.Г., Олейник Н.А. и др.* Исследование микроструктуры спеков системы графит — сплав никель-марганец — алмаз // Сверхтвердые материалы. — 1994. — № 2. — С. 15—19.
2. *Богатырева Г.П., Майстренко А.Л., Олейник Н.А.* Развитие технологии переработки продукта синтеза алмаза // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов : Сб. науч. тр. / Ин-т сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины. — Киев : Логос, 2005. — С. 79—85.
3. *Богатырева Г.П., Майстренко А.Л., Олейник Н.А. и др.* Прогрессивная технология переработки продукта синтеза алмаза // Сб. тр. XII Междунар. науч.-техн. конф. "Машиностроение и техносфера XXI" (Севастополь, 12—17 сент., 2005) : В 5 т. — Донецк : ДонНТУ, 2005. — Т. 1. — С. 63—67.
4. *Богатырева Г.П., Майстренко А.Л., Сизоненко О.Н. и др.* Дезинтеграция продукта синтеза алмаза ударными волнами, генерируемыми в жидкости электроразрядными импульсами большой мощности // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения : Сб. науч. тр. — Киев : ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2009. — Вып. 12. — С. 191—198.
5. *Богатырева Г.П., Невструев Г.Ф., Олейник Н.А. и др.* Особенности малотоксичных экологически целесообразных технологий извлечения алмазов в зависимости от термобарических условий получения // Физика и техника высоких давлений. — 1992. — **2**, № 3. — С. 89—93.
6. *Богатырева Г.П., Невструев Г.Ф., Олейник Н.А. и др.* Практика и перспективы применения механофизико-химических воздействий в технологии получения порошков алмаза // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения : Сб.науч. тр. — Киев : ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2008. — Вып. 11. — С. 222—226.
7. *Богатырева Г.П., Олейник Н.А., Базалий Г.А. и др.* Извлечение алмазов из продуктов синтеза // Сверхтвердые материалы. Получение и применение : В 6 т. / Под ред. Н.В. Новикова. Т. 1 : Синтез алмаза и подобных материалов / Отв. ред. А.А. Шульженко. — Киев : ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2003. — С. 298—309.
8. *Богатырева Г.П., Олейник Н.А., Ильницкая Г.Д. и др.* Овализация микропорошков синтетических алмазов химическим методом // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов : Сб. науч. тр. / Ин-т сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины. — Киев : Логос, 2010. — С. 41—47.
9. *Майстренко А.Л., Новиков Н.В., Богатырева Г.П. и др.* Обоснование концепции избирательного разрушения продукта синтеза алмаза // Сверхтвердые материалы. — 2005. — № 1. — С. 17—27.
10. *Патент* на корисну модель № 47738 Україна, МПК B24D 3/06, C01B 31/06. Спосіб видобування синтетичних алмазів / Г.П. Богатирьова, А.Л. Майстренко, О.М. Сизоненко та ін. — Опубл. 25.02.2010 // Бюл. № 4.
11. *Патент* на корисну модель № 49908 Україна, МПК C01B 31/06. Спосіб видобування синтетичних алмазів / Г.П. Богатирьова, А.Л. Майстренко, О.М. Сизоненко та ін. — Опубл. 11.05.2010 // Бюл. № 9.

Поступила 12.03.2013

А.Л. Майстренко, Н.О. Олійник,
О.М. Сизоненко, Г.А. Базалій

ПРАКТИКА І ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ ФІЗИЧНИХ МЕТОДІВ РОЗКРИТТЯ ПРОДУКТІВ СИНТЕЗУ АЛМАЗУ

Наведено результати моделювання умов руйнування за максимального розкриття елементарного об'єму продукту синтезу алмазу, а також результати дослідження впливу дроблення, імпульсної обробки високовольтними електричними розрядами в рідині, термохімічної дезінтеграції алмазно-графітового матеріалу на технологічні характеристики продукту синтезу алмазу, якості алмазної сировини та порошків. Отримані результати створюють підґрунтя для ефективного застосування фізичних методів розкриття для переробки продукту синтезу.

A.L. Maystrenko, N.A. Oliinyk,
O.N. Sizonenko, G.A. Bazaliy

PRACTICE AND PROSPECTS OF USING THE PHYSICAL METHODS OF DIAMOND SYNTHESIS PRODUCT OPENING

Results of the study of the microstructure and fracture simulation conditions at the maximum opening of elemental volume of the diamond synthesis product are presented. The methods used in the study are as follows: optical and scanning electron microscopy, chemical, gravity, sieve analysis, determination of specific magnetic susceptibility, degree of opening of material by Fomenko, methods of Synthetic Diamond Powders General Specifications 3292-95, an analysis of the stress-strain state of the model, loaded diametrically applied pressure. Investigations were carried out on samples of the product of synthesis of two types of diamonds: for production of diamond powders of grades AC10 and above and powder brands AC4—AC6. Three methods: crushing (mechanical disruption) pulse treatment of high voltage electric discharge in water, thermochemical disintegration of the mixture of concentrated sulfuric and nitric acids used for the material opening. The results of studies are the basis for the effective application of physical methods in the processing of the diamond synthesis product opening.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

УДК 621.9 : 539.89

**А.И. Боримский, Г.Д. Ильницкая,
В.И. Лавриненко, В.Н. Ткач, В.В. Смоквина**

Институт сверхтвердых материалов
им. В.Н. Бакуля НАН Украины
04074, г. Киев-74, Украина, ул. Автозаводская, 2
E-mail: kybor@ism.kiev.ua

СВОЙСТВА НИЗКОПРОЧНЫХ АЛМАЗОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В СИСТЕМАХ Ni–Mn–C, Fe–Si–C

В промышленности при обработке изделий из твердого сплава, керамики, стекла и других хрупких материалов широко применяются порошки синтетического алмаза низкопрочных марок АС4 и АС6. Алмаз при синтезе в системе *Me*—С получают в специальных аппаратах при высоких значениях давления и температуры. Синтез порошков алмаза низкопрочных марок, как правило, кратковременен и происходит при большой скорости роста. В процессе роста кристалл алмаза захватывает все побочные фазы, присутствующие в реакционной камере. При этом включения и примеси оказываются объемными дефектами кристаллов алмаза и очень сильно влияют на эксплуатационные свойства его порошков. Исследования проводили на порошках алмаза зернистости 160/125, полученных в системах Ni—Mn—C и Fe—Si—C. Алмазы разделяли в магнитном поле разной напряженности на магнитные фракции с разной удельной магнитной восприимчивостью и с разным содержанием внутрикристаллических примесей и включений. Алмазы крайних фракций магнитной и немагнитной обеих систем подвергали термообработке при температуре 800 °С. С помощью растровой электронной микроскопии выполнили оценку содержания в алмазах с разной магнитной восприимчивостью примесей, включений и их элементного состава. Проведенные исследования показали, что алмазы магнитных и немагнитных фракций, синтезированные в системах Ni—Mn—C и Fe—Si—C, различаются между собой по магнитным свойствам, а также по содержанию в зернах алмаза примесей и включений. Алмазы магнитной и немагнитной фракций обеих систем различны по величине удельной магнитной восприимчивости (примерно в 10 раз). При этом установлено, что элементы сплава-растворителя во включениях преобладают и составляют 77,9—84,0 % от общего количества имеющихся включений в порошках алмаза немагнитной фракции и 94,5—93,1 % — в магнитной. Таким образом, в результате проведенных экспериментов установлено, что содержание элементов сплава-растворителя во включениях и примесях магнитной фракции выше, чем в немагнитной. Это обеспечивается разделением зерен алмаза в магнитном поле по содержанию в алмазе элементов сплава-растворителя.

Введение. Синтетические алмазы — самый прогрессивный абразивный инструментальный материал, особенно в тех областях производства, где предъявляются высокие требования к качеству обрабатываемых изделий, к точности обработки и к шероховатости поверхности. Один из важнейших путей достижения более высокого класса обрабатываемой поверхности и увеличения износостойкости алмазного инструмента — это повышение прочностных характеристик и размерной однородности зернового состава и формы зерен порошка алмаза, применяемого в инструменте. Кроме того, на работу алмазного инструмента существенное влияние оказывает наличие примесей и включений, содержащихся в зернах алмаза [3].

В промышленности при обработке изделий из твердого сплава, керамики, стекла и других хрупких материалов широко применяются порошки синтетического алмаза низкопрочных марок АС4 и АС6. Алмаз при синтезе в системе *Me* — С получают в специальных аппаратах при высоких значениях давления и температуры. Синтез порошков алмаза низкопрочных марок, как правило, происходит быстро и при больших скоростях роста. В про-

© А.И. БОРИМСКИЙ, Г.Д. ИЛЬНИЦКАЯ,
В.И. ЛАВРИНЕНКО, В.Н. ТКАЧ, В.В. СМОКВИНА, 2013

цессе роста кристалл алмаза захватывает все побочные фазы, присутствующие в реакционной камере. При этом включения и примеси оказываются объемными дефектами кристаллов алмаза и очень сильно влияют на эксплуатационные свойства его порошков.

Для снижения необходимых высоких значений параметров синтеза применяют катализаторы в виде сплавов-растворителей. Как правило, в состав сплава-растворителя входят металлы переходной группы типа Co и Ni, а это дорогостоящие материалы. Наши исследования показали возможность проведения синтеза алмаза с использованием сплавов системы железо — углерод в качестве растворителей углерода. При этом синтез алмаза в присутствии более дешевого сплава Fe–Si обеспечивает степень превращения углерода в алмаз на уровне 30—36 % [1, 2].

Целью данной работы было изучение свойств алмазов, полученных в системах Ni—Mn—C и Fe—Si—C.

Методика эксперимента. Исследования проводили на алмазах зернистости 160/125, полученных в ростовых системах Ni—Mn—C и Fe—Si—C. Алмазы разделяли в магнитном поле разной напряженности на фракции с разной удельной магнитной восприимчивостью, в которых измеряли прочность при статической нагрузке по методике ДСТУ 3292-93 [4] и оценивали однородность по прочности [5, 7, 8]. Измерение магнитной восприимчивости производили по методике, разработанной в Институте сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля (ИСМ) НАН Украины [6]. С помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) проводили оценку содержания в алмазах с различной магнитной восприимчивостью примесей и включений [9]. На приборе *Cameca SX*-50 выполняли поэлементный анализ гладких и рельефных поверхностей огранки кристаллов алмазов после термических воздействий в инертной среде при разной температуре в течение 20 мин. Выполненные измерения удельной магнитной восприимчивости и определения элементного состава примесей и включений позволили рассчитать магнитную восприимчивость включений в алмазах разных фракций [11].

Результаты экспериментов и их обсуждение. Алмазы, синтезированные в системах Ni—Mn—C и Fe — Si — C, были разделены в магнитном поле разной напряженности на четыре фракции, различающиеся между собой по величине удельной магнитной восприимчивости. Результаты измерений и расчетов значений удельной магнитной восприимчивости включений для крайних фракций разделения представлены в табл. 1, из которой следует, что алмазы, синтезированные в системах Ni—Mn—C и Fe—Si—C, различаются между собой по магнитным свойствам. Алмазы 1-й магнитной и немагнитной фракций обеих систем различаются по величине удельной магнитной восприимчивости примерно в 10 раз.

При выполнении исследований установлено, что алмазы, полученные в системе Fe—Si—C, обладают хорошо выраженными магнитными свойствами, что находит отражение в значениях величины удельной магнитной восприимчивости ($\chi = 1211 \cdot 10^{-8}$ м^3/кг) и величины удельной магнитной восприимчивости включений ($\chi = 16458 \cdot 10^{-8}$ м^3/кг) алмазов 1-й магнитной фракции.

Результаты выполненной с помощью РЭМ оценки содержания в алмазах с разной магнитной восприимчивостью примесей и включений и их элементного состава после разделения в магнитном поле крайних фракций (1-й магнитной и немагнитной) представлены в табл. 2 и 3.

Из табл. 2, 3 следует, что элементы сплава-растворителя во включениях преобладают и составляют 77,9—84,0 % от общего количества имеющихся включений в порошках алмаза немагнитной фракции и 94,5—93,1 % — магнитной.

Таблица 1. **Характеристики магнитных свойств алмазов зернистости 160/125, синтезированных в системах Ni—Mn—C и Fe—Si—C**

Table 1. **Characteristics of magnetic properties of diamonds of the granularity 160/125 synthesized in the systems Ni—Mn—C and Fe—Si—C**

Ростовая система	Фракция разделения	Удельная магнитная восприимчивость, $\chi \cdot 10^{-8}$ м^3/кг	
		алмаза	включений
Ni—Mn—C	1 — магнитная	90,3	2635
	2 — магнитная	60,5	—
	3 — магнитная	22,1	—
	4 — магнитная (немагнитная)	8,8	437
Fe—Si—C	1 — магнитная	1211,0	16458
	2 — магнитная	824,0	—
	3 — магнитная	389,0	—
	4 — магнитная (немагнитная)	123,0	5777

Благодаря проведенным экспериментам установлено, что содержание элементов сплава-растворителя во включениях и примесях (Ni и Mn для алмазов, синтезированных в системе Ni—Mn—C, и Fe для алмазов, полученных в системе Fe—Si—C) магнитной фракции выше, чем в немагнитной. Это обеспечивается разделением зерен алмаза в магнитном поле по содержанию в нем элементов сплава-растворителя.

С помощью электронной микроскопии были исследованы поверхности кристаллов алмаза магнитных и немагнитных фракций, синтезированных в обеих ростовых системах, после их термической обработки в инертной среде при температуре 500, 800 и 1000 °C.

Исследования поверхности кристаллов алмаза, синтезированных в системе Ni—Mn—C, показали, что в результате термообработки алмазов при температуре 500 °C на поверхности кристаллов алмаза магнитной фракции не проявлялись элементы сплава-растворителя, хотя в свете вторичных электронов установлены дислокации включений в приповерхностном слое кристалла алмаза. На поверхности кристаллов алмаза немагнитной фракции дислокации включений не зафиксированы. После термообработки при 800 °C, как и при температуре 500 °C, в свете вторичных электронов на поверхности кристаллов алмаза магнитной фракции наблюдаются элементы включений сплава-растворителя в виде Ni и Mn. При этом их количество возрастает с увеличением температуры термообработки (рис. 1, *a*).

Повышение температуры термообработки до 1000 °C способствует выходу включений сплава-растворителя Ni и Mn в виде капель на поверхность кристалла алмаза магнитной фракции (рис. 1, *b*). При этом для алмазов немагнитной фракции наблюдается незначительное проявление Ni и Mn на поверхности кристаллов.

Таблица 2. **Общий и элементный состав примесей и внутрикристаллических включений в порошках алмаза зернистости 160/125, синтезированных в системе Ni—Mn—C**

Table 2. **The common and element composition of impurities and intracrystal inclusions in powders of diamond of the granularity 160/125 synthesized in the system Ni—Mn—C**

Фракция разделения	Общее содержание примесей и включений, мас. %	Элементный состав примесей и включений, мас. %						
		Магнитные					Немагнитные	
		Всего		Сплава-растворителя Ni и Mn		Fe	Всего	Si
		в алмазе	во вкл.	в алмазе	во вкл.			
1-я магнитная	3,631	3,427	94,5	3,337	91,9	0,070	0,204	0,112
2-я магнитная	3,102	2,870	92,5	2,806	90,5	0,044	0,232	0,187
3-я магнитная	2,643	2,643	89,2	2,340	88,5	0,011	0,286	0,255
4-я магнитная (немагнитная)	2,014	2,014	77,9	1,569	77,4	—	0,445	0,386

Таблица 3. **Общий и элементный состав примесей и внутрикристаллических включений в порошках алмаза зернистости 160/125, синтезированных в системе Fe—Si—C (при содержании Si в сплаве 7 %)**

Table 3. **The common and element composition of impurities and intracrystal inclusions in powders of diamond of the granularity 160/125 synthesized in the system Fe—Si—C (at Si content in the alloy of 7 %)**

Фракция разделения	Общее содержание примесей и включений, мас. %	Элементный состав примесей и включений, мас. %					
		Магнитные				Немагнитные	
		Всего		Fe		Всего	Si
		в алмазе	во вкл.	в алмазе	во вкл.		
1 — магнитная	1211	6,866	93	6,828	93	0,494	0,193
2 — магнитная	252	2,513	88	2,470	86	0,346	0,184
3 — магнитная	202	2,074	88	2,007	85	0,282	0,146
4 — магнитная (немагнитная)	123	1,794	84	1,733	81	0,319	0,182

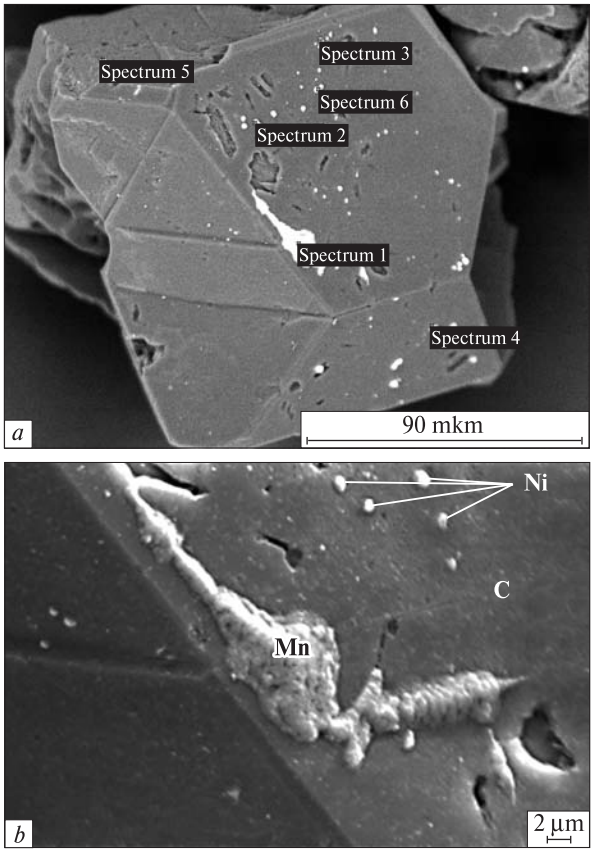

Рис. 1. Изображение поверхности кристалла алмаза магнитной фракции, синтезированного в системе Ni—Mn—C: *a* — видимые включения в свете вторичных электронов после термообработки при температуре 800 °C; *b* — выход включений Ni и Mn на поверхность алмаза после термообработки при температуре 1000 °C

Fig. 1. Picture of a surface of a diamond crystal of magnetic fraction synthesized in the system Ni—Mn—C: *a* — visible inclusions in view of secondary electrons after heat treatment at a temperature of 800 °C; *b* — output of Ni and Mn inclusions on the diamond surface after heat treatment at a temperature of 1000 °C

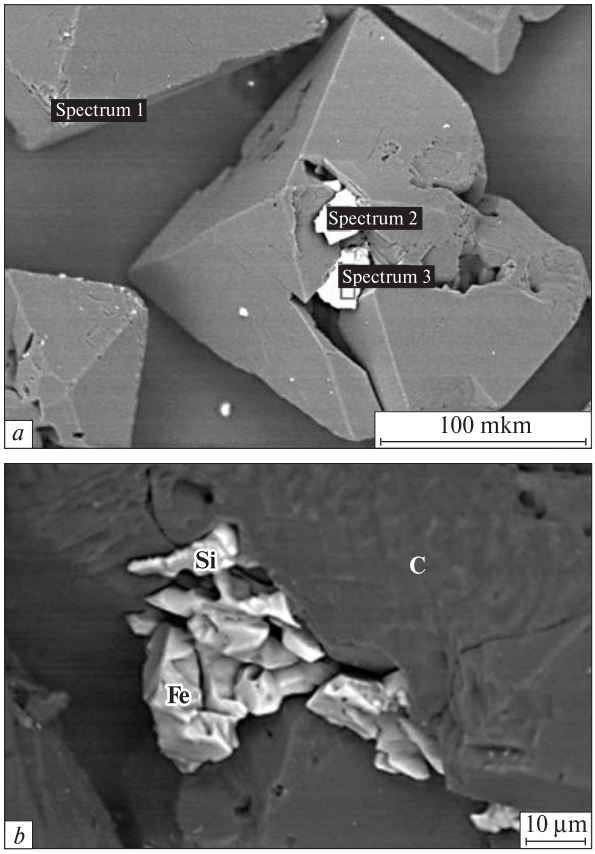

Рис. 2. Изображение поверхности кристалла алмаза магнитной фракции, синтезированного в системе Fe—Si—C: *a* — видимые включения в свете вторичных электронов после термообработки при температуре 500 °C; *b* — выход включений Fe и Si на поверхность алмаза после термообработки при температуре 800 °C

Fig. 2. Picture of a surface of diamond crystal of magnetic fraction synthesized in the system Fe—Si—C: *a* — visible inclusions in view of secondary electrons after heat treatment at a temperature of 500 °C; *b* — output of Fe and Si inclusions on the diamond surface after heat treatment at a temperature of 800 °C

Исследования поверхности кристаллов алмаза, синтезированных в системе Fe — Si — C, магнитных и немагнитных фракций показали, что после термообработки алмазов при температуре 500 °C включения Si и одиночные включения Fe наблюдаются на поверхности кристаллов алмаза магнитной фракции, а также немагнитной, но в меньшем количестве (рис. 2, *a*). С повышением температуры термообработки до 800 °C на поверхности кристаллов магнитной и немагнитной фракций увеличивается количество Fe (рис. 2, *b*). При этом железо вступает в реакцию с кислородом с образованием оксида железа Fe_2O_3. При температуре термообработки 1000 °C на поверхности кристаллов алмаза магнитной и немагнитной фракций увеличивается выход включений Fe и образуется оксид железа.

Результаты изменения прочности алмазов магнитной и немагнитной фракций обеих систем представлены на рис. 3. На этом рисунке видно, что прочность алмазов магнитных фракций обеих систем выше, чем немагнитных. Так, прочность алмазов, полученных в системе Ni—Mn—C (1-й магнитной фракции), увеличивается 1,2 раза по сравнению с прочностью немагнитной фракции. Прочность алмазов, синтезированных в системе Fe—Si—C (1-й магнитной фракции), увеличивается в 4,1 раза. При этом после разделения

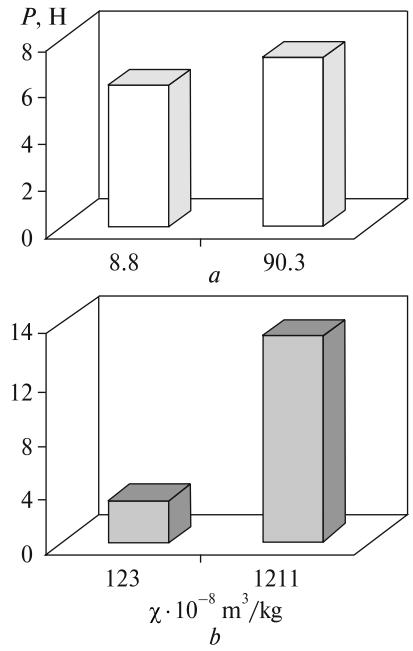

Рис. 3. Зависимость прочности алмазов магнитной и немагнитной фракций, синтезированных в системах Ni—Mn—C (*a*) и Fe—Si—C (*b*), от их удельной магнитной восприимчивости

Fig. 3. Dependence of strength of diamonds of magnetic and nonmagnetic fractions synthesized in the systems Ni—Mn—C (*a*) and Fe—Si—C (*b*), on their specific magnetic susceptibility

порошков алмаза в магнитном поле на ряд фракций с разной удельной магнитной восприимчивостью увеличивается однородность порошков по прочности по сравнению с однородностью исходных порошков до их разделения. Для алмазов, синтезированных в системе Ni—Mn—C, однородность возрастает в 1,2—1,5, а для алмазов, синтезированных в системе Fe—Si—C, — в 1,9—2,3 раза.

Из полученных шлифпорошков алмазов магнитной и немагнитной фракций, синтезированных в системах Ni—Mn—C и Fe—Si—C, были изготовлены шлифовальные круги формы 12А2-45 100 × 5 × 3 × 32 мм на металлической связке М1-10. Производительность обработки составляла 200 мм^3/мин. Испытания проводили на базе модернизированного универсально-заточного станка модели 3В642. Шлифовали образцы из твердого сплава ВК8 размером 63 × 15 × 7 мм. Оценку износостойкости инструмента проводили по удельному расходу порошков алмаза $q_Р$, мг/г [10].

Проведенные испытания показали, что износостойкость шлифовальных кругов с использованием алмазов, синтезированных в системе Fe—Si—C, значительно выше. При этом относительный расход алмазов магнитных фракций, синтезированных в обеих системах, меньше. Результаты испытаний шлифовальных кругов показали, что износостойкость кругов с алмазами 1-й магнитной фракции, синтезированными в системе Fe—Si—C, в 1,3 раза выше, чем износостойкость кругов с алмазами немагнитной фракции. Износостойкость кругов с алмазами 1-й магнитной фракции, синтезированными в системе Ni—Mn—C, незначительно меньше по сравнению с износостойкостью кругов с алмазами немагнитной фракции.

Выводы. В результате исследования физико-механических свойств низкопрочных алмазов, синтезированных в системах Ni—Mn—C и Fe—Si—C, установлено, что алмазы магнитных и немагнитных фракций различаются между собой по магнитным свойствам. Алмазы, полученные в системе Fe—Si—C, обладают хорошо выраженными магнитными свойствами. Удельная магнитная восприимчивость алмазов магнитной и немагнитной фракций обеих систем различается примерно в 10 раз.

Для алмазов обеих систем показано, что элементы сплава-растворителя во включениях преобладают и составляют 77,9—84,0 % от общего количества имеющихся включений в порошках алмаза немагнитной фракции, а в магнитной несколько выше и составляют 94,5—93,1 %.

Установлено, что прочность алмазов магнитных фракций обеих систем выше, чем прочность немагнитных фракций.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Боримский А.И., Делеви В.Г., Нагорный П.А.* Контактное взаимодействие сплавов Fe–Si с графитом при высоких давлении и температуре // Сверхтвердые материалы. — 1994. — № 1. — С. 13—17.
2. *Боримский А.И., Делеви В.Г., Нагорный П.А. и др.* Контактное взаимодействие сплавов Fe–Si. Кинетика образования и роста алмазов в системе Fe—Si—C // Там же. — 1999. — № 3. — С. 9—14.
3. *Грабченко А.И.* Расширение технологических возможностей алмазного шлифования. — Харьков : Вища шк., 1985. — 184 с.
4. *ДСТУ* 3292-93. Порошки алмазные синтетические. — Киев : Госстандарт Украины, 1996. — 70 с.
5. *М.28.5-272 : 2008.* Методика аналитической оценки прочностных характеристик шлифпорошков синтетического алмаза. — Киев : ИСМ НАН Украины, 2008. — 15 с.
6. *М.88 Украины 90.236-2004.* Методика определения удельной магнитной восприимчивости порошков

сверхтвердых материалов (СТМ). — Киев : ИСМ НАН Украины, 2004. — 9 с.
7. *Новиков Н.В., Невструев Г.Ф., Ильницкая Г.Д.* Оценка качества порошков сверхтвердых материалов. Ч. 1. Теоретические основы метода оценки характеристик качества // Сверхтвердые материалы. — 2006. — № 5. — С. 74—83.
8. *Новиков Н.В., Невструев Г.Ф., Ильницкая Г.Д.* Оценка качества порошков сверхтвердых материалов. Ч. 2. Практическое применение нового метода оценки характеристик качества // Там же. — № 6. — С. 58—67.
9. *Растровая* электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. — М. : Мир, 1979. — 582 с.
10. *Справочник* по алмазной обработке металлорежущего инструмента / Под общ. ред. В.Н. Бакуля. — Киев : Техника, 1971. — 208 с.
11. *Физические* свойства алмазов : Справ. / Под ред. Н.В. Новикова. — Киев : Наук. думка, 1987. — С. 85—98.

Поступила 12.03.2013

О.І. Боримський, Г.Д. Ільницька,
В.І. Лавриненко, В.М. Ткач, В.В. Смоквина

ВЛАСТИВОСТІ НИЗЬКОМІЦНИХ АЛМАЗІВ, СИНТЕЗОВАНИХ В СИСТЕМАХ N—Mn—C, Fe—Si—C

У промисловості для обробки виробів з твердого сплаву, кераміки, скла та інших крихких матеріалів широко використовують порошки синтетичного алмазу низькоміцних марок АС4 і АС6. Алмаз шляхом синтезу в системі *Me*—С отримують у спеціальних апаратах за високих значень тиску та температури. Синтез порошків алмазу низькоміцних марок, як правило, короткочасний і відбувається за великих швидкостей росту. Кристал алмазу під час зростання захоплює всі побічні фази, наявні в реакційній камері. При цьому включення і домішки стають об'ємними дефектами кристалів алмазу і дуже сильно впливають на експлуатаційні властивості його порошків. Дослідження проводили на порошках алмазу зернистості 160/125, отриманих у системах Ni—Mn—C і Fe—Si—C. Алмази розподіляли у магнітному полі різної напруженості на магнітні фракції з різною питомою магнітною сприйнятливістю і з різним вмістом внутрішньокристалічних домішок і включень. Алмази крайніх фракцій магнітної і немагнітної обох систем піддавали термообробці за температури 800 °С. За допомогою растрової електронної мікроскопії виконали оцінку вмісту в алмазах з різною магнітною сприйнятливістю домішок і включень та їх елементного складу. Проведені дослідження показали, що алмази магнітних і немагнітних фракцій, синтезовані в системах Ni—Mn—C і Fe—Si—C, відрізняються між собою за магнітними властивостями, а також за вмістом в зернах алмазу домішок і включень. Алмази магнітної та немагнітної фракцій обох систем відрізняються за величиною питомої магнітної сприйнятливості приблизно в 10 разів. При цьому встановлено, що елементи сплаву-розчинника у включеннях переважають і складають 77,9—84,0 % від загальної кількості включень у порошках алмазу немагнітної фракції та 94,5—93,1 % — в магнітній. Таким чином, завдяки проведеним експериментам встановлено, що вміст елементів сплаву-розчинника у включеннях і домішках магнітної фракції вищий, ніж у немагнітній. Це забезпечується розділенням зерен алмазу у магнітному полі за вмістом в алмазі елементів сплаву-розчинника.

A.I. Borimskiy, G.D. Ilnitskaya,
V.I. Lavrinenko, V.N. Tkach, V.V. Smokvina

PROPERTIES OF LOW-STRENGTH DIAMONDS SYNTHESIZED IN THE SYSTEMS Ni—Mn—C, Fe—Si—C

The powders of synthetic diamond marks AC4 and AC6 with low strength are widely applied in industry when processing products from a hard alloy, ceramics, glass and other fragile materials. Diamonds synthesized in the system *Me* — C are produced in special devices at high *P*, *T* conditions. Synthesis of powders of low-strength diamond is usually short-term and proceeds at high growth rates. When the diamond crystal grows it grasps all collateral phases present in the reaction chamber. Thus the inclusions and impurities are volumetric defects of the diamond crystals which render very strong influence on operational properties of diamond powders. Researches were carried out on diamond powders with graininess 160/125, obtained in the systems Ni—Mn—C and Fe—Si—C. Diamonds were separated in a magnetic field of various intensity into magnetic fractions with different specific magnetic susceptibility and with different contents of intracrystal impurities and inclusions. Diamonds of extreme fractions (magnetic and nonmagnetic) of the both systems were subjected to heat treatment at a temperature of 800 °C. With the help of raster electron microscopy (REM) the authors have determined the content of impurities and inclusions in diamonds with different magnetic susceptibility as well as their element composition. The carried out researches have shown, that the diamonds of magnetic and nonmagnetic fractions synthesized in the systems Ni—Mn—C and Fe—Si—C, differ among themselves by magnetic properties, and also by the content of impurities and inclusions in the diamond grains. Diamonds of magnetic and nonmagnetic fraction of the both systems differ almost 10 times in the dimension of specific magnetic susceptibility. Thus it is established, that the elements of the alloy-solvent prevail in the inclusions and make 77.9—84.0 % of the total number of inclusions in the diamond powders of nonmagnetic fraction, while in those of magnetic fraction their amount is a little bit higher and makes 94.5—93.1 %. Thus it is established by the experiments, that the content of the alloy-solvent elements in inclusions and impurities of the magnetic fraction is higher than in the nonmagnetic one. It is provided by the separation of diamond grains in the magnetic field by the content of alloy-solvent elements in the diamond.

НАШІ АВТОРИ

Афанасьев Валентин Петрович — д-р геол.-минерал. наук, гл. н. с. ИГМ им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

Базалій Галина Андріївна — н. с. ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, Київ, Україна

Богатирьова Галина Павлівна — д-р техн. наук, пров. н. с. ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, Київ, Україна

Божко Николай Андреевич — д-р геол.-минерал. наук, проф. Федер. гос. бюджет. образоват. учреждение высш. професс. образования "МГУ им. М.В. Ломоносова", Москва, Россия

Боримський Олександр Іванович — канд. техн. наук, зав. лаб. ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, Київ, Україна

Возняк Дмитро Костянтинович — д-р геол. наук, зав. від. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Диваев Фарид Карибович — канд. геол.-минерал. наук, зав. сектором. ГП "НИИМР", Ташкент, Узбекистан

Дубровинский Леонид Семенович — д-р. геол.-минерал. наук, проф. Бавар. Геоинститут Байройт. ун-та, г. Байройт, Германия

Зайцева Ірина Миколаївна — м. н. с. ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, Київ, Україна

Зедгенизов Дмитрий Александрович — канд. геол.-минерал. наук, с. н. с. ИГМ им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

Ільницька Галина Дмитрівна — канд. техн. наук, в. о. зав. лаб. ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, Київ, Україна

Исаенко Сергей Иванович — канд. геол.-минерал. наук, зав. лаб. Федер. гос. бюджет. учреждение науки "ИГ Коми НЦ УрО РАН", Сыктывкар, Россия

Ісонкин Олександр Михайлович — канд. техн. наук, с.н.с. ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, Київ, Україна

Квасниця Віктор Миколайович — д-р геол.-мінерал. наук, проф., зав. від. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Лавриненко Валерій Іванович — д-р техн. наук, зав. від. ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, Київ, Україна

Литвин Юрий Андреевич — д-р хим. наук, проф., зав. лаб. Федер. гос. бюджет. учреждение науки "ИЭМ РАН", Черноголовка, Моск. обл., Россия

Логвинова Алла Михайловна — канд. геол.-минерал. наук, с. н. с. ИГМ им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

Майстренко Анатолій Львович — д-р техн. наук, чл.-кор. НАН України, проф., зав. від. ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, Київ, Україна

Новіков Микола Васильович — д-р техн. наук, акад. НАН України, проф., дир. ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, Київ, Україна

Олійник Нонна Олександрівна — канд. техн. наук, с.н.с. ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, Київ, Україна

Сизоненко Ольга Миколаївна — д-р техн. наук, пров. н. с. ІІПТ НАН України, Миколаїв, Україна

Смоквина Володимир Володимирович — м. н. с. ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, Київ, Україна

Соболев Николай Владимирович — д-р геол.-минерал. наук, акад. РАН, советник РАН, гл. н. с. ИГМ им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

Солопова Наталья Алексеевна — асп. Федер. гос. бюджет. образоват. учреждение высш. професс. образования "МГУ им. М.В. Ломоносова", Москва, Россия

Спивак Анна Валерьевна — канд. геол.-минерал. наук, с. н. с. Федер. гос. бюджет. учреждение науки "ИЭМ РАН", Черноголовка, Моск. обл., Россия

Ткач Василій Миколайович — д-р фіз.-мат. наук, зав. лаб. ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, Київ, Україна

Шумилова Татьяна Григорьевна — д-р геол.-минерал. наук, зав. лаб. Федер. гос. бюджет. учреждение науки "ИГ Коми НЦ УрО РАН", Сыктывкар, Россия

ІНСТИТУТ ГЕОХІМІЇ, МІНЕРАЛОГІЇ ТА РУДОУТВОРЕННЯ ім. М.П. СЕМЕНЕНКА НАН УКРАЇНИ ОГОЛОШУЄ ПРИЙОМ:

до докторантури та аспірантури з відривом та без відриву від виробництва на 2013 р. за спеціальностями:

до докторантури

Прийом заяв до ***1 серпня 2013 р.***

до аспірантури

04.00.02 – геохімія; 04.00.08 – петрологія; 04.00.20 – мінералогія, кристалографія.

Вступники до аспірантури подають до ***10 вересня 2013 р***. на ім'я директора Інституту такі документи:

1. Заява.

2. Особовий листок з обліку кадрів.

3. Список опублікованих наукових праць і винаходів. Аспіранти, які не мають опублікованих наукових праць і винаходів, подають наукові доповіді (реферати) з обраної ними спеціальності.

4. Медична довідка про стан здоров'я за формою № 286-у.

5. Копія диплома про закінчення вищого навчального закладу із зазначенням одержаної кваліфікації спеціаліста або магістра (особи, які здобули відповідну освіту за кордоном, – копію нострифікованого диплома).

6. Посвідчення про складання кандидатських іспитів (за їхньої наявності). Паспорт та диплом про вищу освіту подаються вступником особисто.

Адреса Інституту: 03680, Київ-142, пр-т Акад. Палладіна, 34, т. 424-04-60

На першій стор. обкладинки: Мінерал чароїт, збільшено.
Фото канд. фіз.-мат. наук Н.А. Колтового, Москва.

На четвертій стор. обкладинки: Кристали печерного гіпсу, зменшено.
Фото асп. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України В.М. Бельського

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ

MINERALOGICAL JOURNAL (UKRAINE)

ISSN 0204-3548. Мінерал. журн. 2013. Т. 35, № 2, 1–110

Індекс 70574