

На правах рукописи



ЧЕПУРОВ Алексей Анатольевич

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И
ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СИЛИКАТНЫХ И ОКСИДНЫХ МИНЕРАЛОВ
МАНТИЙНЫХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ, АССОЦИИРУЮЩИХ С АЛМАЗОМ**

25.00.05 – минералогия, кристаллография

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

НОВОСИБИРСК 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН)

Официальные оппоненты:

Гаранин Виктор Константинович
доктор геолого-минералогических наук

Бобров Андрей Викторович
доктор геолого-минералогических наук

Специус Здислав Витольдович
доктор геолого-минералогических наук

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН (ИЭМ РАН)

Защита состоится 18 декабря 2018 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 003.067.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского Отделения РАН (в конференц-зале).

Адрес: 630090, г. Новосибирск, просп. акад. Коптюга, 3
Факс: 8 (383) 333-21-30, 333-27-92
e-mail: gaskova@igm.nsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИГМ СО РАН.

Автореферат разослан 18 октября 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.г.-м.н.



О.Л. Гаськова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

На протяжении многих лет наиболее информативным источником по минералогии мантии [Harris, 1968; Соболев, 1974; Harris, Gurney, 1979; Gurney, 1989; Sobolev et al., 2004; Stachel, Harris, 2008; и др.] являются природные алмазы с присутствующими в них включениями силикатных, оксидных и других минералов, среди которых особое место занимает пироп. Будучи вынесенными с больших глубин кимберлитами [Dawson, 1980], мантийные минералы несут на себе отпечатки постростовых процессов взаимодействия с окружающей средой, что в первую очередь находит отражение в изменении морфологии алмаза [Ферсман, 1955; Орлов, 1984; Robinson, 1978; Sunagawa et al., 1984]. Кроме того, минералы мантии являются ценными в практическом плане, поскольку они издавна применяются в ювелирном деле [Ахметов, 1989; Schlüter, Weitschat, 1991], а роль алмаза в технике просто незаменима [Field, 1992].

Несмотря на то, что современные модели уже хорошо объясняют многие наблюдаемые явления, остается ряд дискуссионных проблем, связанных с особенностями кристаллизации и преобразования мантийных силикатных и оксидных минералов в связи с генезисом алмаза. Так, актуальными для изучения являются вопросы, связанные с ролью металлических расплавов при кристаллизации алмазов и силикатных минералов: многочисленные находки включений самородного железа в алмазах [Соболев и др., 1981; Meyer, 1987; Garanin, Kudryavtseva, 1990; Буланова и Заякина, 1991; Гаранин и др., 1991; Горшков и др., 1995, 1997, 1998; Bulanova, 1995; Bulanova et al., 1998; Stachel et al., 1998a], зачастую в ассоциации с минералами литосферной мантии, которые характеризуются низкой железистостью [Соболев, 1974; Stachel, Harris, 2008; Sobolev et al., 2009; Lenaz et al., 2013], пока что не могут быть полностью объяснены существующими моделями [Shirey et al., 2013; Smith et al., 2016].

Неоднозначным до сих пор остается понимание условий кристаллизации субкальциевых гранатов в мантии Земли [Boyd, Gurney, 1982; Bulatov et al., 1991; Stachel et al., 1998; Klein-Ben David, Pearson, 2009], в особенности при ответе на вопрос об их тесной связи с алмазом [Malkovets et al., 2007]. Широкую дискуссию вызывают вопросы эволюции состава кимберлитовых расплавов, а именно химическая устойчивость мантийных силикатов в кимберлите [Agashev et al., 2008; Russell et al., 2012; Похиленко и др., 2015] и влияние присутствия этих ксенокристаллов на изменение физических свойств кимберлитовых магм в процессе извержения.

Особая роль в решении геологических задач всегда принадлежала исследованиям при высоких давлениях и температурах [Brey et al., 1999, 2006; Pal'yanov et al., 1999; Kozai, Arima, 2005; Dasgupta, Hirschmann, 2007; Туркин, Соболев, 2009; Litasov et al., 2013a; Sirotkina et al., 2015; Zhimulev et al., 2016; Spivak, Litvin, 2017; и др.]. Кроме того, экспериментальные работы имеют важное прикладное значение, связанное с улучшением технологии роста синтетических алмазов и совершенствованием критериев оценки алмазности кимберлитов.

Целью работы являлось экспериментальное исследование кристаллизации силикатных и оксидных минералов, типичных для мантийных алмазосодержащих парагенезисов, в том числе совместно с алмазом в металлическом расплаве, а также изучение взаимодействия силикатных минералов с кимберлитовым расплавом.

Основные задачи исследования

1. Разработка и совершенствование методик проведения экспериментов при высоких давлениях и температурах, а именно: по кристаллизации алмаза и сопутствующих силикатных фаз в силикат-металл-углеродных системах, по кристаллизации и устойчивости граната в модельных системах.
2. Проведение совместной кристаллизации алмаза и силикатных минералов в силикат-металл-углеродных системах при высоких давлениях и температурах.
3. Кристаллизация высокохромистых гранатов в модельных системах при P-T условиях, соответствующих верхней мантии Земли.
4. Экспериментальное исследование устойчивости силикатных минералов при взаимодействии с кимберлитовым расплавом при мантийных P-T параметрах.
5. НРНТ отжиг алмазов.
6. Выявление особенностей поверхностных микроструктур на кристаллах природного алмаза с использованием атомно-силовой микроскопии.
7. Анализ и сопоставление полученных экспериментальных результатов с данными по природным образцам.

Фактический материал и методы исследования

Основу диссертации составляют результаты многолетних (1995-2018) исследований при высоких давлениях и температурах. В работе содержатся материалы по изучению природных и искусственных алмазов, синтезированных гранатов, оливина, пироксенов и шпинели, а также экспериментальные данные по оценке свойств кимберлитовых расплавов. Всего было проведено около 100 методических и более 400 исследовательских экспериментов в интервале давлений 2-7 ГПа и температур 800-2200 °С. В процессе работы автором были разработаны новые элементы ячейки высокого давления, усовершенствованы приемы подготовки ячеек и проведения экспериментов. При подготовке диссертации были использованы современные методы исследований, включающие в себя оптическую, сканирующую электронную и атомно-силовую микроскопии, микрозондовый химический анализ, видимую-ИК-спектроскопию, рентгенографию и газовую хромато-масс-спектрометрию. Большая часть образцов были изучены автором совместно с сотрудниками различных лабораторий ИГМ СО РАН, а также вместе с коллегами из других институтов Новосибирского Академгородка: ИНХ СО РАН, ИЯФ СО РАН, ИТ СО РАН, ЦКП “Наноструктуры” при ИФП СО РАН. Часть исследовательских работ были проведены при участии зарубежных партнеров из Лёвенского университета (Бельгия).

Защищаемые положения

1. При давлении 5.5 ГПа и температуре 1450 °С в гетерогенной среде, состоящей из расплавов Fe-Ni-C и силикатсодержащего материала основным агентом алмазообразования является Fe-Ni расплав, причем рост монокристаллов алмаза сменяется образованием его расщепленных кристаллов при содержании силикатного вещества более 10 вес.%. Химический состав силикатов и оксидов, кристаллизующихся совместно с алмазом, соответствует минералам мантийных алмазсодержащих парагенезисов.
2. При давлении 5 ГПа и температурах 1100-1300 °С в результате взаимодействия серпентинита и хромита возникают минеральные ассоциации, состоящие из высокомагнезиального оливина, ортопироксена, хромистой шпинели и граната. При этом, в условиях поступления кальция состав граната изменяется в широком диапазоне от самых низкокальциевых (0.3 мас.% СаО) до высококальциевых (20 мас.% СаО) разновидностей, что демонстрирует определяющую роль миграции кальция на кристаллизацию широкого спектра гранатов.
3. При давлении 5 ГПа и температуре 1300 °С в системе оливин-ортопироксен-хромит-корунд в присутствии водного флюида и до 1.5 вес.% Са-содержащего субстрата происходит кристаллизация гранатов с содержанием Cr_2O_3 до 14.25 мас.% и СаО не более 3.5 мас.%, сходных по составу с гарцбургитовыми гранатами из включений в природных алмазах, что демонстрирует принципиальную возможность образования субкальциевых хромистых пиропов мантийных парагенезисов путем метасоматических преобразований гарцбургитов.
4. При давлении 4 ГПа и температурах 1300-1500 °С экспериментально установлен ряд устойчивости силикатных минералов перидотитового парагенезиса в кимберлитовом расплаве, а именно оливин >> гранат > ортопироксен > клинопироксен, что указывает на возможный механизм обогащения расплава кремнеземом в мантийных условиях. При этом показана высокая скорость оседания кристаллов силикатных минералов в кимберлитовом расплаве, которая составляет порядка 1 м/час. Преобразование пироба в пироп-гроссуляровый гранат с высоким содержанием СаО до 24 мас.% служит свидетельством роста природного алмаза с захватом включений субкальциевых гранатов в средах с очень низким содержанием кальция. Ксеногенность монокристаллов алмаза по отношению к кимберлиту подтверждается по данным атомно-силовой микроскопии наноморфологическими признаками растворения поверхности алмазов.

Научная новизна

1. Экспериментально продемонстрировано, что в результате взаимодействия металлического Fe-Ni-C и силикатного расплава при давлении 5.5 ГПа, температуре 1450 °C и f_{O_2} на уровне буфера Fe-FeO, происходит кристаллизация силикатных и оксидных минералов совместно с алмазом, где основным агентом алмазообразования является Fe-Ni расплав, причем рост монокристаллов алмаза сменяется образованием его расщепленных кристаллов при содержании силикатного вещества более 10 вес.%. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в природных условиях алмазы могли кристаллизоваться в металлических расплавах в высоковосстановительной обстановке совместно с силикатными и оксидными фазами, состав которых типичен для минералов перидотитового или эклогитового парагенезисов.
2. Показано, что при давлении 4-5 ГПа и температурах 1100-1200 °C из субстрата, исключительно обедненного по содержанию кальция (CaO менее 0.1 мас.%) в системе основных компонентов MgO-SiO₂-Al₂O₃-Cr₂O₃, природным аналогом которой может быть серпентинит или водосодержащий перидотит с хромистой шпинелью, происходит кристаллизация субкальциевых хромистых пиропов с содержанием CaO менее 1 мас.%, что демонстрирует возможность образования субкальциевых хромистых гранатов при субдукции серпентинитов, взаимодействующих с мантийными шпинель-содержащими перидотитами.
3. При давлении 5 ГПа и температуре 1300 °C экспериментально продемонстрирована роль флюида преимущественно водного состава при кристаллизации хромистых гранатов с широкими вариациями содержаний хрома и кальция, а именно: Cr-пиропов (6-12 мас.% Cr₂O₃ и 0.1-6 мас.% CaO) и уваровитов (14-21 мас.% Cr₂O₃ и 13-24 мас.% CaO), формируя тренд от самых низкокальциевых пироповых разновидностей гарцбургитовой ассоциации до уваровитовых гранатов из верлитов.
4. Показано, что при давлении 5 ГПа и температуре 1300 °C в системе оливин-ортопироксен-хромит-корунд в присутствии водного флюида и до 1.5 вес.% Ca-содержащего субстрата происходит кристаллизация хромистых гранатов с содержанием CaO не более 3.5 мас.%, что демонстрирует принципиальную возможность образования субкальциевых хромистых пиропов мантийных парагенезисов путем метасоматических преобразований гарцбургитов.
5. Установлено, что при взаимодействии пиропового граната с кимберлитовым расплавом при 4 ГПа в температурном интервале 1200-1400 °C происходит преобразование пироба в пироп-гроссуляровый гранат с высоким содержанием CaO до 24 мас.%. Это означает, что рост алмаза с захватом включений перидотитовых гранатов происходил в системе с очень низким содержанием кальция.
6. Экспериментально установлен следующий ряд устойчивости силикатных минералов в кимберлитовом расплаве при давлении 4 ГПа и температурах 1300-1500 °C по скорости их растворения в расплаве, а именно: клинопироксен ≥ ортопироксен > гранат > оливин, что указывает на возможный механизм обогащения кимберлитового расплава SiO₂ при его эволюции в мантийных условиях.

7. Показано, что в кимберлитовом расплаве происходит достаточно быстрое гравитационное осаждение ксенокристаллов, которое по экспериментальным данным, составляет порядка 1 м/час, причем отсадка кристаллов происходит с разной скоростью: гранат > оливин > ортопироксен.
8. Методом атомно-силовой микроскопии установлено, что округлые поверхности прибрежных участков кристаллов алмаза типа Ia из кимберлитов, сформированные дитригональными и тригональными слоями, имеют волнообразный профиль ступеней с периодом, который может изменяться от нескольких десятков до первых сотен нанометров. Полученные результаты свидетельствуют, что оба типа скульптур на природных алмазах сформировались в результате растворения.

Практическая значимость работы

1. В ходе выполнения работы были усовершенствованы и запатентованы технологические приемы, используемые для выращивания и отжига кристаллов алмаза на аппарате высокого давления БАРС.
2. Результаты изучения состава гранатов, кристаллизовавшихся в поле устойчивости алмаза, а также новые экспериментальные данные по взаимодействию гранатов с кимберлитовыми расплавами могут быть полезны для совершенствования критериев оценки алмазоносности кимберлитов.
3. При подготовке диссертации была разработана и запатентована методика травления поверхности алмазов наночастицами железа, которая позволяет создавать на поверхности алмаза чрезвычайно шероховатую поверхность. Данный способ обработки был опробован в технологии пайки алмазного инструмента.

Апробация работы

Материалы работы обсуждались на следующих конференциях:

Российское совещание по экспериментальной минералогии (Черноголовка, 1995, 2001, 2010); 5-я конференция «Драгоценные камни» (Антверпен, Бельгия, 1995); 6-я Международная Кимберлитовая конференция (Новосибирск, 1995); Конференция «Регулярность эволюции Земной коры» (Санкт-Петербург, 1996); Конференция РФФИ: «Науки о Земле на пороге XXI века. Новые идеи, подходы, решения» (Москва, 1997); 12-я Международная конференция по росту кристаллов (Иерусалим, Израиль, 1998); 4-я Международная конференция «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение» (Александров, 1999); IV Международный минералогический семинар «Теория, история, философия и практика минералогии» (Сыктывкар, 2006); Международный Симпозиум «Петрология литосферы и происхождение алмаза» (Новосибирск, 2008); III Международная конференция «Кристаллогенезис и минералогия» (Новосибирск, 2013); Всероссийская конференция по глубинному происхождению нефти и газа (Москва, 2013); XVII Всероссийское совещание по экспериментальной минералогии (Новосибирск, 2015); 13-я Международная

конференция “Современные углеродные наноструктуры” (Санкт-Петербург, 2017); LVIII Международная конференция “Актуальные проблемы прочности” (Пермь, 2017), Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (Москва, 2000, 2009, 2016, 2017, 2018).

Работа выполнялась в лаборатории экспериментальной петрологии № 449 в соответствии с планами НИР Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН. Разработанные при участии автора методики высоких давлений были использованы при выполнении исследовательских грантов фондов РФФИ, INTAS и Междисциплинарных интеграционных проектов СО РАН. Кроме того, научно-исследовательские разработки послужили основой при проведении работ по Государственному контракту с Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере при Правительстве РФ. Также, проведенные исследования явились научной основой для подготовки заявок и получения ряда патентов на изобретения Российской Федерации.

Личный вклад автора

При подготовке диссертации автор работы выполнял весь комплекс мероприятий, необходимый для проведения экспериментальных исследований, включающий в себя разработку методик экспериментов, планирование и проведение опытов, а также последующую разборку ячеек высокого давления после опытов и подготовку образцов для анализов. Автор непосредственно участвовал в изучении образцов, анализировал результаты экспериментов и проводил сопоставление полученных данных с литературными материалами.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 31 статья в рецензируемых журналах по перечню ВАК и получено 4 патента на изобретение РФ.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из Введения, пяти Глав, Заключения и Списка литературы. Работа изложена на 318 листах машинописного текста. Сопровождается 106 иллюстрациями и 43 таблицами. Библиография включает 524 наименования.

Благодарности

Автор благодарен своим ближайшим коллегами по лаборатории, а именно д.г.-м.н. В.М. Сонину и д.г.-м.н. Е.И. Жимулеву за возможность многолетней совместной исследовательской работы. Автор всегда помнит неоценимую помощь д.г.-м.н. И.И. Федорова, к сожалению, так рано ушедшего от нас. Особую благодарность автор диссертации выражает своему наставнику д.г.-м.н. Анатолию Ильичу Чепурову за многолетнюю всестороннюю поддержку и советы.

За возможность проведения совместных исследований, а также обсуждения отдельных положений работы автор выражает огромную признательность д.г.-м.н. А.А. Томиленко, д.г.-м.н. А.И. Туркину, д.г.-м.н. В.П. Афанасьеву, к.г.-м.н. Ю.В. Бабичу, к.г.-м.н. Н.С. Тычкову, к.г.-м.н. Е.И. Николенко.

За проведение многочисленных анализов и профессиональные консультации автор благодарен д.ф.-м.н. А.П. Елисееву, д.ф.-м.н. В.А. Надолинному, д.ф.-м.н. В.Г. Винсу, к.г.-м.н. Е.И. Федоровой, к.г.-м.н. Н.С. Карманову, к.г.-м.н. А.Т. Титову.

Автор благодарит своих коллег из ряда институтов Академгородка за возможность использования уникального оборудования при проведении научных работ, в особенности, академика РАН А.В. Латышева, к.ф.-м.н. С.С. Косолобова, к.ф.-м.н. Д.Г. Щеглова, к.ф.-м.н. Б.П. Толочко.

Хочется выразить благодарность своим зарубежным коллегам, в первую очередь профессору Ж.-М. Дериппе за многолетнее научное сотрудничество.

Особую признательность автор выражает академику Николаю Владимировичу Соболеву за авторитетное мнение в вопросах научных основ диссертации.

Искреннюю благодарность хочется выразить академику Николаю Петровичу Похиленко за постоянную поддержку научно-исследовательских работ по выбранному направлению и многократную помощь в реализации поставленных задач.

Автор благодарит сотрудников лаборатории № 449 А.Н. Терещенко, В.Г. Дорошкевича, С.И. Ильину, а также А.В. Нафикова, Д.Г. Ильина за неоценимую техническую помощь при подготовке экспериментов на аппарате высокого давления БАРС.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **Введении** обосновывается актуальность темы, формулируются цель и задачи исследования, а также защищаемые положения диссертационной работы, отражены научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Глава 1. Существующие представления о кристаллизации алмаза, образовании хромистых гранатов и генезисе кимберлитовых расплавов

В первой главе диссертации собраны литературные данные, посвященные вопросам, которые касаются фундаментальных основ образования природных алмазов и их минералов-спутников, а также обзор постростовой истории мантийных минералов при транспортировке к поверхности Земли кимберлитовым магматизмом.

1.1. Кристаллизация алмазов в природных условиях и эксперименте

За последние несколько десятилетий в мире было проведено огромное количество исследований, посвященных алмазу. Наиболее яркие и важные результаты были получены благодаря изучению минеральных включений в алмазах [Harris, 1968; Соболев, 1974; Harris, Gurney, 1979; Gurney, 1989; Sobolev et al., 2004 и др.], и обзор современных данных приводится в этом разделе диссертации. Следует отметить, что включения оливина, граната и пироксена являются наиболее распространёнными среди силикатных минералов. Другим типом очень распространенных включений

оказались включения сульфидов [Harris, Gurney, 1979; Буланова и др., 1990], самородного железа, а также Fe-Ni сплава [Соболев и др., 1981; Meyer, 1987; Garanin, Kudryavtseva, 1990; Буланова и Заякина, 1991; Гаранин и др., 1991; Горшков и др., 1995, 1997, 1998; Bulanova, 1995; Bulanova et. al., 1998; Stachel et. al., 1998; Smith et al., 2016].

Кристаллизация алмазов неизбежно происходила при участии флюидной фазы, поэтому изучению флюидных включений посвящено множество работ [Логвинова и др., 2011; Navon et al., 1988; Pearson et al., 2003; Tomlinson et al., 2006; Zedgenizov et al., 2007, 2009; Tomlinson, Mueller, 2009; Klein-BenDavid et al., 2009; Kopylova et al., 2010; Weiss et al., 2011; Jablon, Navon, 2016 и др.]. Выяснилось, что флюидные включения часто представлены смесью водной и карбонатной составляющих в различных пропорциях, и этот факт позволил лучше понять не только особенности кристаллизации алмазов в природе, но и уточнить современную модель субдукции [Weiss et al., 2015].

Построение моделей образования алмазов в природе неотъемлемо сопровождается экспериментальными исследованиями. В настоящее время можно говорить о том, что синтез алмаза возможен практически в любой по химическому составу системе, растворяющей углерод – необходимы лишь достаточно высокие давления и температура. В системах, моделирующих определенные природные обстановки синтез алмаза получен в кимберлитовом расплаве [Arima et al., 1993, Palyanov et al., 2015c], в силикатно-флюидных системах $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-H}_2\text{O-CO}_2\text{-C}$ и $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6\text{-H}_2\text{O-CO}_2\text{-C}$ [Сокол и др., 1999], в присутствии расплавов щелочных и щелочноземельных карбонатов CaCO_3 , MgCO_3 и $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ [Пальянов и др., 1998, Pal'yanov et al., 1999; Борздов и др., 1999; Pal'yanov et al., 2002, 2007; Pal'yanov, Sokol, 2009; Литвин и др., 1997, 1998а, 1998б, 1999 и др.]. Самые низкие P-T параметры, необходимые для синтеза алмаза не превышают 5-5.5 ГПа и 1350°C и достигаются в металл-углеродных и металл-сульфид-углеродных системах [Чепуров, 1988; Чепуров и др., 1997; Федоров и др., 1999; Fedorov et al., 2002; Жимулев и др., 2012].

Современные модели образования алмазов в литосферной мантии представляются метасоматическим процессом, когда сверхкритические флюиды реагируют с вмещающими породами, через которые они проникают. Предполагают, что в перидотитах алмаз может образовываться путем реакции между ортопироксеном и магнезитом [Eggler, Baker, 1982], а в эклогите доломит и коэсит участвуют в образовании алмаза [Luth, 1993]. В глубинных горизонтах Земли кристаллизация алмазов может осуществляться при участии металлических расплавов, стабильность которых начинается с глубин порядка 250 км [Frost, McCammon, 2008]. Находки в алмазах включений Fe-Ni-углерод-сульфидного сплава совместно с карбидом и флюидной фазой, состоящей из метана и водорода, явились ярким подтверждением того, что в глубинах мантии Земли присутствуют области с металлическими расплавами, содержащими растворенный углерод и водород [Smith et al., 2016].

1.2. Образование субкальциевых хромистых гранатов в мантии Земли: состояние проблемы

Субкальциевый хромистый пироп (8 мас.% Cr_2O_3 и более) занимает особое место среди гранатов, в первую очередь в контексте его генетической связи с алмазообразованием, ведь именно такие гранаты являются типичными включениями в природных алмазах [Meyer, 1968; Соболев, 1969а; Соболев, 1974; Meyer, Boyd, 1972; Gurney, Switzer, 1973, Sobolev, 1977; Nixon, 1987; Kesson, Ringwood, 1989; Stachel et al., 1998; Sobolev, 2009а; Grutter et al., 2004; Klein-Ben David, Pearson, 2009 и др.], а их происхождение до сих пор является предметом дискуссии. При этом, одним из главных вопросов, требующих более полного понимания, остается состав протолита. В литературном обзоре приведены основные, наиболее обоснованные гипотезы образования высокохромистых гранатов. В качестве главного генетического вывода следует отметить, что такие гранаты не могли сформироваться в результате плавления примитивной мантии, а скорее всего, являются результатом метасоматических процессов, связанных с сильно истощенными перидотитами в области устойчивости граната. Наиболее вероятной химической реакцией следует рассматривать следующее взаимодействие мантийных минералов: ортопироксен + шпинель = оливин + гранат [Bulatov et al., 1991; Stachel et al., 1998; Pearson & Wittig, 2008; Klein-Ben David & Pearson, 2009].

Стоит также отметить, что многочисленные экспериментальные исследования выявили основные зависимости вхождения хрома в гранаты и позволили петрологам уверенно использовать гранат при классификации природного материала и геотермобарометрических построениях [Малиновский, Дорошев, 1974; Canil, Wei, 1992; Klemme, 2004; Grutter et al., 2006; Туркин, Соболев, 2009; Zou, Irifune, 2012; Bobrov et al., 2014; Sirotkina et al., 2015].

Стоит отметить, что пока все еще остается открытым вопрос – почему именно субкальциевые высокохромистые гранаты так тесно связаны с природными алмазами? Расширенный обзор дискуссионных представлений по этому вопросу приведен в заключительной части данного раздела диссертации. Убедительно сейчас можно говорить о том, что генезис субкальциевых гранатов тесно связан с деплетированными перидотитовыми породами верхней мантии Земли, достаточно богатыми хромом. Эти породы испытали погружение в область устойчивости алмаза и граната уже в древние эпохи Архея, при этом, регулярно подвергались влиянию флюидов сложного состава.

1.3. Современные взгляды на происхождение кимберлитовых расплавов

Основное внимание приковано к кимберлитам с того момента, как стало ясно, что алмазы ювелирного качества связаны именно с кимберлитами. Связь алмазов с древними кратонами, а также отсутствие кимберлитов в океанической мантии свидетельствует в пользу того, что кимберлитовый магматизм имел место исключительно в условиях стабильных участков континентальной коры. По минералогии, петрологии и геохимии кимберлитов написано много замечательных работ [Бобриевич и др., 1964; Харьков, 1976; Dawson, Stephens, 1975; Соболев, 1974; Sobolev, 1977; Pokhilenko et al., 1977, 2004; Eggleter et al., 1979; Dowson, 1980;

Костровицкий, 1986; Mitchell, 1986; Sobolev et al., 2004, 2009; Sobolev, Logvinova, 2005; Гаранин, 2006; Wilson et al., 2007; Nimis et al., 2009 и др.].

Реконструкция первичного состава кимберлитового расплава является довольно трудной задачей и ее решению посвящено достаточно статей в литературе [Dawson, 1980; Wylie, 1980; Mitchel, 1986; Ringwood et al., 1992; Becker, le Roex, 2006; Brey et al., 2006, 2009, 2011; Kopylova et al., 2007; Pokhilenko et al., 2004; Pokhilenko, 2009; Agashev et al., 2001a-b, 2008; Kjarsgaard et al., 2009; Kamenetsky et al., 2009a-b, 2012; Dasgupta, Hirschmann, 2006; Dasgupta et al., 2013; Похиленко и др., 2015; Sobolev et al., 2015 и др.]. Наши современные представления о кимберлитовом магматизме позволяют предполагать, что глубинные корневые части кратонов, находящиеся в области стабильности алмаза, испытывали метасоматическое воздействие расплавов и флюидов, состав которых по набору геохимических признаков близок к карбонатитовому [Агашев и др., 2000; Agashev et al., 2008]. Глубина заложения такого источника могла достигать 300 км [Pokhilenko et al., 2004], при этом субдуцирующие в мантию карбонатиты могли играть ключевую роль в формировании протокимберлитовых расплавов [Dawson, 1966; Litasov et al., 2013b]. Движение кимберлитовой магмы вверх по литосфере представляется путем гидравлического разрыва вышележащей породы. Этот процесс происходил с достаточно высокой скоростью, при этом постепенное понижение давления стимулировало высвобождение газовой фазы из системы [Sparks et al., 2009].

Глава 2. Методика работы

При проведении экспериментальных исследований при высоких давлениях и температурах в мире применяется разнообразная техника [Hall, 1958, 1962, 1967; Lloyd et al., 1959; Vereshchagin, 1961; Von Platen, 1962; Osugi et al., 1964; Kawai, Endo, 1970; Inoue, Asada, 1973; Ohtani et al., 1979; Wakatsuki, Ichinose, 1982; Graham, 1987; Yagi, 2001; Lieberman, 2011]. Для решения поставленных в диссертационной работе задач автором был использован многопуансонный аппарат высокого давления (АВД) типа “разрезная сфера”, известный в современной литературе как “БАРС”. Именно этот тип аппаратуры активно разрабатывался в Сибирском Отделении РАН [Malinovsky et al., 1989]. Основу аппарата БАРС составляет силовой блок, изготовленный из специальной легированной стали. Общий вид аппарата в открытом положении показан на рис. 1.



Рис. 1. Многопуансонный аппарат высокого давления “БАРС”.

Внешняя ступень блока состоит из восьми стальных пуансонов. В собранном виде блок имеет вид шара. Внутри себя он образует октаэдрическую полость, в которую помещаются шесть пуансонов внутреннего блока, изготовленных из карбида вольфрама. Для измерения давления использовали данные калибровочной кривой, отражающей зависимость давления в ячейке аппарата от внешнего давления, приложенного к внешнему блоку пуансонов внешней ступени.

Для построения калибровочной кривой использовали вещества PbSe и Bi, которые имеют известные зависимости изменения электросопротивления от давления [Decker et al., 1972]. Температуру в ячейке измеряли с помощью PtRh₆/PtRh₃₀ термопары. Контроль в показаниях термопары осуществляли по точкам плавления химически чистых металлов (Ag, Au) с поправкой на давление [Тонков, 1979]. Коррекцию показаний термопары на возрастание давления в ячейке в ходе эксперимента, происходящее в результате термического расширения ячейки, осуществляли в соответствии с линией равновесия графит-алмаз [Kennedy and Kennedy, 1976]. Точность определения давления и температуры в экспериментах оценивали ±0.25 ГПа и ±25 °С, соответственно.

Детальное описание устройства аппарата и приемов работы на нем приведены в этой главе диссертации. Следует отдельно сказать о ячейке высокого давления аппарата “БАРС” (рис. 2): именно её конструкция и внутреннее наполнение были отдельной методической работой, которая была проведена в ходе подготовки диссертации, а также опубликована в статьях и патентах РФ с участием автора [Чепуров и др., 1999, 2001; Чепуров, 2003; Чепуров, Булатов, 2005].

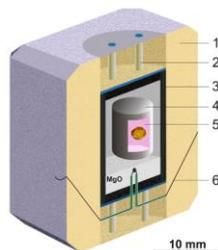


Рис. 2. Схема ячейки аппарата высокого давления “БАРС” в разрезе: 1 – контейнер, 2 – токовод, 3 – графитовый нагреватель, 4-5 – образец, 6 – термопара.

Пространство внутри графитового нагревателя служит реакционным объемом для помещения исследуемых образцов. Для проведения экспериментов по росту алмаза в модельной системе металл-силикат-углерод использовали варианты заполнения реакционного объема согласно схемам, показанным на рис. 3.

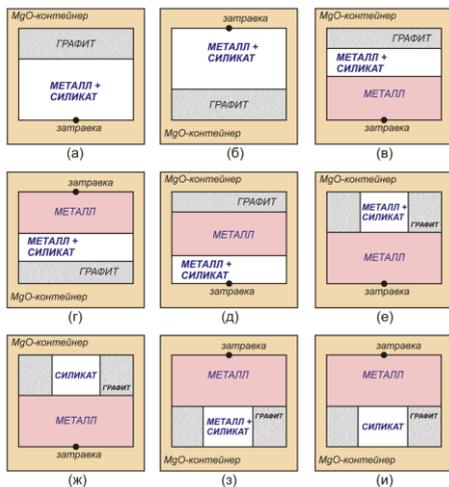


Рис. 3. Схемы сборки ячейки высокого давления для проведения экспериментов по росту алмаза совместно с силикатными и оксидными минералами.

Изучение процессов кристаллизации субкальциевого хромистого граната в системе серпентин-хромит и серпентин-хромит-СаО осуществляли, используя схемы сборки образцов, показанные на рис. 4.

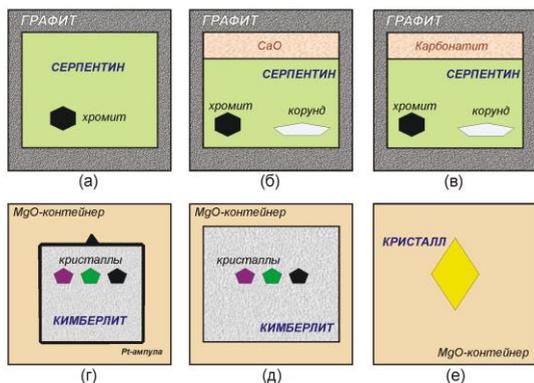


Рис. 4. Схемы сборки для проведения опытов: а, б, в – по кристаллизации хромистых гранатов; г, д – по изучению взаимодействия силикатных минералов с кимберлитовым расплавом в Pt-ампуле и без нее; е – по НРПТ отжигу алмаза.

При выполнении работы было использовано достаточно много исходных материалов. Большинство химических реактивов для проведения опытов по синтезу алмаза имели марку “ХЧ”, а для модельных петрологических экспериментов в большинстве случаев отбирали именно природные образцы, составы которых тщательно анализировали.

Для изучения продуктов экспериментов были использованы современные методы исследования, включающие сканирующую электронную (1540 XB Crossbeam, Carl Zeiss) и атомно-силовую (SOLVER P-47H и NTEGRA AURA, НТ-МДТ) микроскопию, электронный микропробный анализ (JEOL JXA-8100 и JEOL JXA-8530F) и рентгенографические исследования (ДРОН-3; УРС-55, камера “Гондольфи”), спектроскопию в УФ- и ИК-видимой (Infralum 801) области спектра.

Глава 3. Экспериментальное моделирование совместной кристаллизации алмаза и силикатных минералов

Одной из важных характеристик состава глубинных пород является железистость их минералов. Наиболее распространенные в природных алмазах силикатные включения перидотитового парагенезиса имеют очень низкую железистость [Соболев, 1974; Stachel, Harris, 2008; Sobolev et al., 2009б; Lenaz et al., 2013], при этом такие алмазы могут содержать включения самородного железа [Harris, Gurney, 1979; Буланова и др., 1990; Bulanova et. al., 1998; Stachel et. al., 1998а и др.]. Набирающая популярность в последние годы гипотеза образования алмазов в глубинных горизонтах мантии [Smith et al., 2016] представляется существованием своеобразных “капель” – карманов во вмещающих породах, заполненных

металлическим расплавом. И одним из ключевых вопросов становится роль силикатных и оксидных минералов в процессе кристаллизации этих алмазов. В данном разделе работы были исследованы кристаллы искусственного алмаза и силикатные минералы, которые кристаллизовались совместно в системе металлический расплав – силикатный расплав (или твердый силикат) – углерод. Были изучены микроморфологические особенности этих алмазов, а также была оценена железистость новообразованных силикатных минералов. В главе также приведены исследования по природным кристаллам алмаза: идентификация микро- и наноморфологических особенностей кривогранных поверхностей этих кристаллов методом атомно-силовой микроскопии и экспериментальное изучение влияния отжига на сульфидные включения в природных алмазах.

3.1. Рост кристаллов алмаза в металлическом расплаве, содержащем силикатные компоненты

Для проведения экспериментов по кристаллизации алмаза в модельных системах использовали схемы сборки ячейки, в которых источник углерода находился в наиболее горячей зоне, а металл ($\text{Fe}_{36}\text{Ni}_{64}$) – силикатная шихта и затравочный кристалл алмаза располагались выше или ниже него (см. рис. 3). Силикатными добавками в систему были тонкозернистые порошки оливина (1-15 вес.%) (SiO_2 – 40.47; TiO_2 – 0.01; Cr_2O_3 – 0.04; FeO – 9.00; MgO – 49.62; MnO – 0.14; CaO – 0.04; NiO – 0.41; сумма 99.96) или стекла щелочного базальта (2-20 вес.%) (SiO_2 – 46.60; TiO_2 – 2.24; Al_2O_3 – 15.27; Fe_2O_3 – 4.82; FeO – 6.38; MnO – 0.15; CaO – 6.68; MgO – 4.25; NaO – 6.14; K_2O – 4.70; P_2O_5 – 2.34; п.п.п. – 0.10; сумма 99.67). Эксперименты проводили при 5.5-6 ГПа и 1450-1500°C, моделируя природный перидотит и эклогит: при P-T параметрах опытов оливин не плавился, а из базальтового стекла образовывался расплав, по химическому составу близкий к эклогитовому.

Проведенные эксперименты продемонстрировали кристаллизацию алмаза в металл-углеродной системе совместно с силикатными и оксидными минералами. В большинстве случаев алмазы представлены типичными для металл-углеродных систем кристаллами куб-октаэдрического габитуса, что представляется чрезвычайно важным с той точки зрения, что присутствие в металлических расплавах силикатных компонентов или силикатного расплава не сказывается на кристаллизационных возможностях таких расплавов.

Влияние силикатных компонентов на морфологию кристаллов алмаза начинало сказываться при их количестве около 10 вес.%, когда наблюдалось появление на октаэдрических гранях алмаза пологих вичинальных бугорков треугольной формы с контурами, параллельными контурам граней кристалла (рис. 5).

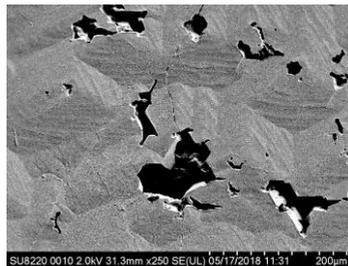


Рис. 5. Вичинальные бугорки на грани кристалла алмаза.

Поскольку на гранях кристаллов формировались несколько таких бугорков, через определенное время грань кристалла алмаза “распадалась” на несколько участков, соответствующих отдельным бугоркам. Дальнейший рост монокристалла становился невозможным, и алмаз продолжал расти как расщепленный кристалл (рис. 6).



Рис. 6. Пример кристалла алмаза кубоктаэдрического габитуса, у которого наблюдается расщепление на два субиндивида.

На гранях $\{111\}$ искусственных алмазов также отмечают подобные акцессории [Shigley et al., 1987]. Так, было экспериментально продемонстрировано, что наиболее интенсивно, если судить по экспериментальным данным [Kanda, Ohsawa, 1996], ростовые бугорки образуются при росте алмазов из металлических расплавов, в которых присутствует кремний. Мы наблюдали подобное явление при добавке в систему силикатных компонентов. При содержании силикатов в системе более 15 вес.% участки поверхности растущих кристаллов блокировались силикатами, в результате чего формировались кристаллы с крупными кавернами на гранях и кристаллы причудливой формы. В выращенных кристаллах алмаза, кроме типичных металлических включений, были обнаружены включения силикатных минералов. Они представляли собой скопления многочисленных мелкозернистых фаз светлого и темного цвета.

Силикатное вещество часто не зарастало алмазом и присутствовало в виде корочек – так образовывались сростки алмаза с силикатами (рис. 7а).

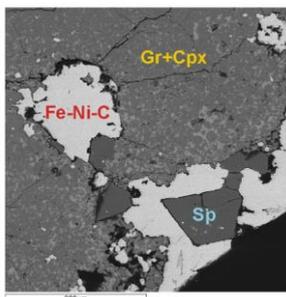


Рис. 7. Кристалл алмаза в сростании с силикатными и оксидными минералами: а) черные зерна – шпинель, светлые корочки – гранат, пироксен; б) фрагмент образца после опыта с добавками базальта в ростовую систему: Fe-Ni-C – металлический сплав, Sp – ограненные зерна шпинели; основная масса – гранат, клинопироксен (Gr+Cpx).

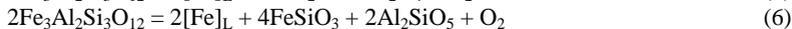
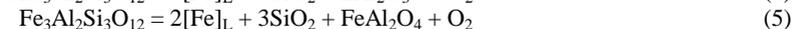
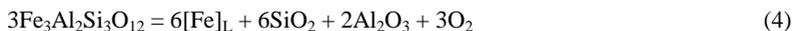
Этот важный экспериментальный факт свидетельствует в первую очередь о том, что процессы кристаллизации алмаза и силикатных минералов в наших экспериментах происходили одновременно, демонстрируя совместный рост алмаза и силикатных минералов. В продуктах опытов в системе с добавками оливина был диагностирован новообразованный оливин, а в экспериментах с базальтом были идентифицированы гранат и клинопироксен, а также шпинель (рис. 7б).

3.2. Железистость силикатных минералов, кристаллизующихся совместно с алмазом в высоковосстановительных условиях

Особое внимание в работе было уделено оценке железистости новообразованных минералов. Оливин представлен форстеритом (4.18 – 7.70 мас.% FeO). Железистость пироксенов также невысокая (5.64 – 7.01 мас.% FeO). Гранат, кристаллизовавшийся в опытах, характеризуется стабильным содержанием CaO и FeO, 11.24 – 14.36 и 16.51 – 20.82 мас.%, соответственно. Шпинель по составу отвечает практически чистой разновидности и характеризуется стабильной (8.32 – 9.92 мас.% FeO), но невысокой железистостью. Для лучшего понимания наблюдаемого явления нами были сделаны расчеты равновесий силикатных минералов с расплавом Fe-Ni-C. Равновесие железистого оливина, пироксена и шпинели с металл-углеродными расплавами описывается уравнениями:



Для альмандина возможны несколько реакций:



В этих равновесиях fugitivity кислорода рассчитывали по уравнению:

$$\lg f_{\text{O}_2} = \frac{\sum_{i=1}^n \nu_i G_i \{P, T\} + \nu_{\text{O}_2} G_{\text{O}_2} \{P_0, T\}}{\nu_{\text{O}_2} RT} \quad (7)$$

где G – мольная свободная энергия при температуре T и давлении P или $P_0 = 1$ бар; ν_i , ν_{O_2} – стехиометрические коэффициенты, положительные для компонентов в правой части уравнений и отрицательные для компонента в левой.

Расчетные данные (рис. 8) демонстрируют, что при понижении fugitivity кислорода резко падает железистость минералов, а рассчитанные кривые хорошо соответствуют проанализированным составам минералов из проведенных экспериментов.

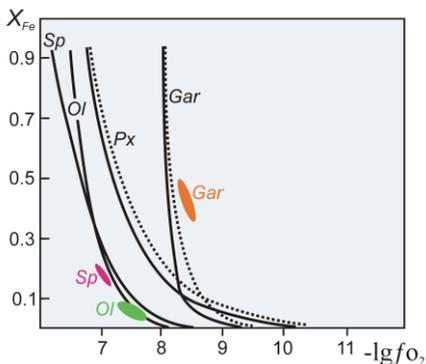


Рис. 8. Железистость оливина (*Ol*), шпинели (*Sp*), пироксена (*Px*) и граната (*Gar*) при 5.5 ГПа, 1500 °С в равновесии с расплавом Fe₃₆Ni₆₄-С в зависимости от фугитивности кислорода. Расчеты проводили по моделям регулярных (сплошные) и идеальных (пунктирные) растворов. Выделенные цветом области – значения X_{Fe} для фаз из опытов. Из работы Федоров и др., 2008.

Синтезированные в наших экспериментах силикатные минералы и шпинель характеризовались достаточно низкой железистостью. При этом, все новообразованные фазы кристаллизовались в системе с резким преобладанием железа по сравнению с магнием и кальцием, а их железистость не зависела от общего количества железа в системе. Можно видеть, что синтезированные нами образцы по химическому составу ближе всего к омфацитовым клинопироксенам и гроссуляр-пироп-альмандиновым гранатам из включений эклогитового парагенезиса в природных алмазах (рис. 9).

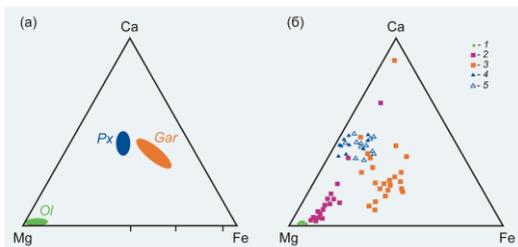


Рис. 9. Составы синтезированных в опытах силикатов (а) и включений в природных алмазах (б) (данные взяты из работ Meyer, 1987; Bulanova, 1995; Harris, Gurney, 1979; Sobolev et al., 1997; Daniels, Gurney, 1999). 1, 2, 4 – оливины, гранаты и пироксены в алмазах перидотитового парагенезиса; 3, 5 – гранаты и пироксены в алмазах эклогитового парагенезиса.

Переноса полученные в работе экспериментальные и расчетные данные на природные объекты, можно предположить, что алмазы с включениями низкожелезистых силикатных минералов могли образовываться в высоковосстановительных условиях, на что также указывают оценки низкой фугитивности кислорода для большинства мантийных ксенолитов, близких к устойчивости Fe-Ni сплава [Shirey et al., 2013]. В таких условиях железо переходило в свободную металлическую фазу. Обсуждаемый механизм может проявляться при формировании описанных выше “капель” – карманов металлического расплава в мантии [Smith et al., 2016], в которых происходила кристаллизация природных алмазов. Эволюция таких капель вероятнее всего осуществлялась в довольно широком диапазоне глубин, соответствующих постепенному увеличению степени восстановленности среды кристаллизации. Рассмотренная в работе модель может

иметь очень широкое распространение в природе, учитывая, что перидотитовые включения в алмазах характеризуются низкой железистостью и Архейским возрастом [Richardson et al., 1984]. Разделение вещества в древние эпохи вероятнее всего происходило именно в высоковосстановительных условиях [Кадик, 1999; Kadik et al., 2004], при этом обеспечивая устойчивость самородного железа, которое в свою очередь, могло являться средой для кристаллизации многих природных алмазов.

В наших опытах мы искусственно добавляли силикатные компоненты в систему, моделируя несмесимость металлического расплава и силикатного расплава/твердых силикатов. Можно ожидать, что и в природных условиях, в процессе формирования металлических “капель”, силикатное вещество в определенные моменты времени оказывается перемешанным с металлическим расплавом. В работе показано, что процесс консолидации отдельных силикатных зерен или капель силикатного расплава в более крупные образования происходит достаточно быстро, при этом силикаты будут всплывать в металлическом расплаве вверх. Таким образом, металлический расплав может быстро “очиститься” от силикатного вещества. Это позволит кристаллам алмаза беспрепятственно расти в металлическом расплаве. Детальное обсуждение особенностей кристаллизации алмаза из гетерогенного металл-силикатного расплава приведено в заключительной части раздела.

3.3. Исследование микроморфологии кривогранных поверхностей природных алмазов из кимберлитов методом атомно-силовой микроскопии

Кристаллы алмаза, выращенные в работе совместно с силикатными минералами, представлены главным образом плоскогранными кристаллами, при этом в кимберлитах наиболее распространены округлые и полукруглые кристаллы. Многие исследователи предполагали образование таких кристаллов в результате растворения плоскогранных алмазов [Ферсман, 1955; Кухаренко, 1955; Орлов, 1984; Robinson, 1978; Sunagawa et al., 1984; Robinson et al., 1989], которые после их дезинтеграции из ксенолитов и попадания в кимберлитовый расплав, подвергались растворению. Это положение относится в первую очередь к морфологическому тренду октаэдр-додекаэдроид с гранным швом (тетрагексаэдроид) [Орлов, 1984], который характеризуется тем, что слои растворения имеют дитригональную конфигурацию на гранях {111}.

Несколько сложнее обстоит дело с алмазами с тригональными слоями. Такие слои полностью повторяют форму граней {111}, при этом широко распространено мнение, что такие алмазы являются результатом роста слоями треугольной формы [Robinson, 1978; Sunagawa et al., 1984; Kaminsky et al., 2000]. В этом разделе приведены результаты исследования кристаллов природного алмаза из кимберлита трубки Удачная с целью идентификации микро- и наноморфологических особенностей кривогранных поверхностей этих кристаллов. Выбранные кристаллы алмаза имели октаэдрический габитус, осложненный кривогранными поверхностями как с дитригональными, так и тригональными слоями на приреберных участках (рис. 10).

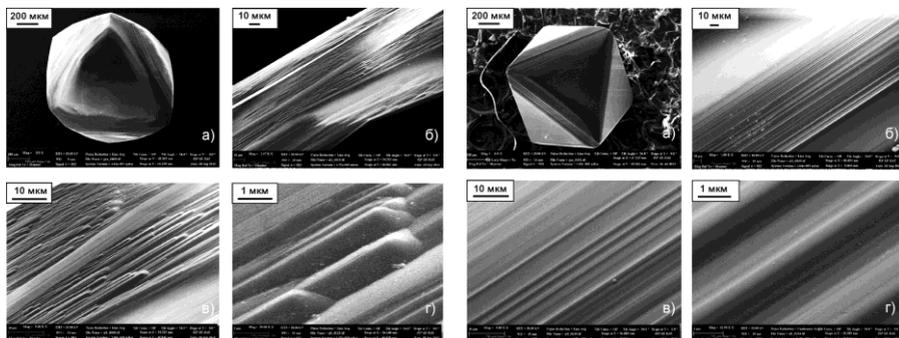


Рис. 10. Кристаллы природного алмаза с дитригональными (фото слева) и тригональными (фото справа) слоями при различном увеличении.

Исследование методом атомно-силовой микроскопии установило, что округлые поверхности, сформированные дитригональными и тригональными слоями, имеют много общих морфологических свойств. Так, скульптуры, развитые на этих поверхностях, характеризуются ярко выраженным удлинением параллельно направлению $\langle 110 \rangle$. При этом, профили рельефа поперек удлинения скульптур имеют выраженный волнообразный тип, а на поверхностях отсутствуют какие-либо плоские участки (рис. 11).

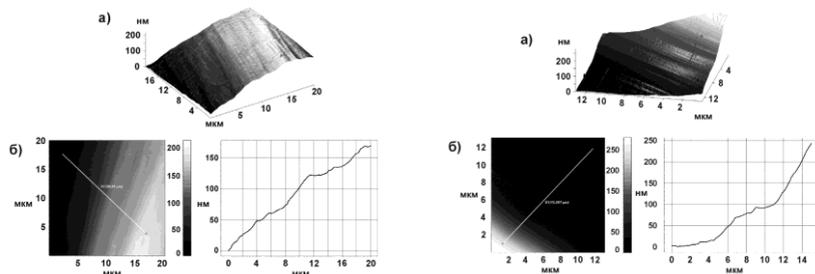


Рис. 11. Кристаллы природного алмаза с дитригональными (левая панель) и тригональными (правая панель) слоями: 3D топографическое АСМ-изображение прибрежного участка грани (а); 2D АСМ-изображение прибрежного участка грани (б); профиль рельефа вдоль линии на рис. (б).

Отсутствие плоских участков на округлых поверхностях алмазов может быть объяснено тем, что они образовались в процессе растворения. Об этом также свидетельствует присутствие отрицательных тригонов на гранях (111) алмаза (рис. 12) как с дитригональными, так и тригональными слоями [Сонин и др., 2012]. Таким образом, можно утверждать, что тригональные слои на алмазах из кимберлитов также могут быть результатом частичного растворения исходно плоскогранных октаэдрических кристаллов [Чепуров и др., 2017].

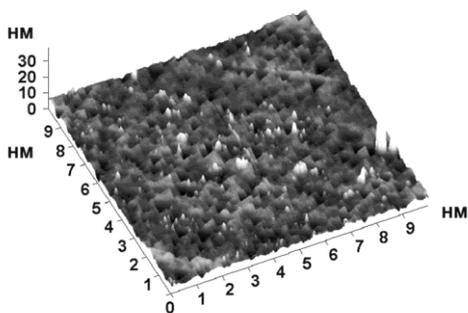


Рис. 12. Многочисленные треугольные ямки травления на участке грани (111) кристалла алмаза с тригональными слоями слоями на прибережных к грани октаэдра участках (3D топографическое АСМ-изображение).

3.4. Устойчивость сульфидных включений в алмазе при НРНТ отжиге

Устойчивость алмаза при выносе кимберлитовыми расплавами ограничивается не только процессами растворения кристаллов и изменением их внешней морфологии. Изменение давления и температуры уже на глубинном этапе определенным образом может повлиять и на сохранность включений в алмазах. И если включения силикатов и оксидов ведут себя практически инертно по отношению к алмазу, то включения сульфидов и самородного железа [Соболев, 1974; Meyer, 1987; Буланова и др., 1990, 1991; Гаранин и др., 1991; Горшков и др., 1997; Daniels, Gurney, 1998; Shirey et al., 2016 и др.] могут определенным образом изменяться. В данном разделе проведено экспериментальное изучение влияния отжига при высоком давлении и температуре (НРНТ) на сульфидные включения в природных алмазах.

Для экспериментов использовали природные кристаллы алмаза из кимберлитовых трубок Якутии, содержащие включения сульфидов, которые надежно фиксируются визуально под оптическим микроскопом по наличию вокруг включений характерных «розеток» трещинок [Буланова и др., 1990], заполненных темным материалом (рис. 13). Эксперименты по НРНТ отжигу кристаллов алмаза проводили при давлении 5 ГПа и температурах 1000-1600°C.

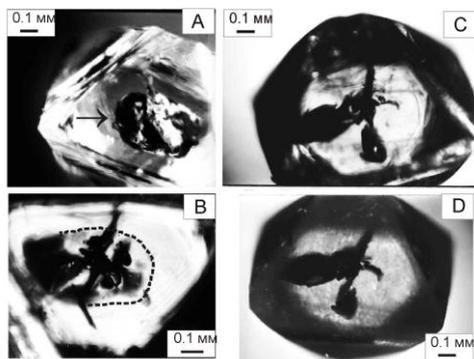


Рис. 13. Включение сульфида в кристалле алмаза: А - до опытов (включение показано стрелкой); В, С, D - после НРНТ отжига при 5 ГПа: В - 1300°C, 1 час; С - 1300°C, 1 час + 1450°C, 1 час; D - 1300°C, 1 час + 1450°C, 1 час + 1600°C, 1 час.

При температуре 1000°C изменений включений не наблюдалось. При температурах выше 1350°C микротрещинки в «розетках» осветлялись, а огранка расположенных в центре «розеток» включений с металлическим блеском становилась иногда более отчетливой. Изученные включения являются одними из наиболее распространенных в природных алмазах включений железо-никелевых сульфидов. Известно, что темный материал, заполняющий трещины вокруг включений сульфидов в алмазах имеет такой же состав, что и сами включения [Harris, 1972; Ефимова и др., 1983]. Экспериментальные и оценочные данные [Sharp, 1969; Чепуров, 1988; Синякова и др., 1998; Литвин и др., 2005] свидетельствуют в пользу того, что при параметрах наших экспериментов сульфиды во включениях в алмазах находились в расплавленном состоянии. Вероятнее всего, что в экспериментах эффект осветления «розеток» обусловлен плавлением и консолидацией рассеянного сульфида, что в итоге приводило к очистке трещин. Важно отметить, что охлаждение под давлением кристаллов в конце опытов не приводило к повторному заполнению трещин сульфидом.

Распространено мнение [Harris, 1972; Ефимова и др., 1983], что образование «розеток» происходило на посткристаллизационном этапе выноса алмазов к поверхности. При падении внешнего давления, происходило растрескивание алмаза по плоскостям спайности вокруг включений, заполненных расплавленным сульфидным расплавом, который внедрялся в образовавшиеся трещины, формируя «розетки» темного цвета. Следует вывод, что присутствие сульфидных «розеток» в кристаллах алмаза свидетельствует о том, что данные кристаллы впоследствии не подвергались нагреву до температур расплавления сульфидов [Чепуров и др., 2008]. Таким образом, образование «розеток» трещин вокруг включений сульфидов, которое является характерным явлением в природных алмазах, вероятнее всего отражает процесс быстрого падения внешнего давления на этапе выноса алмазов кимберлитовыми магмами. Кроме того, включения сульфидов в алмазах, в отличие от Fe-Ni-включений [Чепуров et al., 2000], могут сохраняться ввиду низкой растворимости углерода в расплаве сульфида [Чепуров et al., 2018].

Глава 4. Экспериментальное моделирование кристаллизации хромистых гранатов

Уникальные по своему составу, субкальциевые хромистые гранаты с содержанием CaO около 3 мас.% и высоким содержанием Cr₂O₃ до 10 мас.% и выше, являются характерными минералами-спутниками алмаза [Meyer, 1968; Соболев, 1969a; Соболев, 1974; Meyer, Boyd, 1972; Gurney, Switzer, 1973, Sobolev, 1977; Nixon, 1987; Kesson, Ringwood, 1989; Sobolev, 2009a; Grutter et al., 2004; Klein-Ben David, Pearson, 2009 и др.], при этом их генезис долгое время является предметом широкой дискуссии.

4.1. Кристаллизация низкокальциевых хромистых гранатов в системе серпентин-хромит.

Первый раздел главы посвящен экспериментальному моделированию условий кристаллизации наиболее низкокальциевых разновидностей хромистых гранатов с

целью выяснения влияния состава среды кристаллизации на их образование. Главной задачей стал выбор системы, богатой MgO и истощенной по CaO: такой системой стал серпентинит; кроме того, в литературе давно существует гипотеза о том, что океанические серпентиниты, метаморфизованные при высоких P-T параметрах, могли быть протолитами субкальциевых пиропов при субдцировании серпентинитов на большие глубины [Schulze, 1986]. Исходными материалами для работы были природные серпентин-антигорит и образцы хромита с различным значением Cr# (89.8 и 46.4). Эксперименты приводили при давлении 4-5.5 ГПа и температурах 1100-1200 °С, которые соответствуют мантийным глубинам на уровне 120-150 км.

В продуктах экспериментов были зафиксированы оливин, ортопироксен, исходный хромит, а также новообразованные гранат и шпинель. Оливин и ортопироксен имели высокомагнезиальный состав: 94-97 мол.% форстеритового компонента и 93-95 мол.% энстатитового, соответственно. Новообразованные гранаты характеризуются, в первую очередь, очень низким содержанием кальция (среднее около 0.3 мас.%), и высоким содержанием хрома, которое достигало 10 мас.% Cr₂O₃. Содержание алмандинового компонента в новообразованных гранатах в среднем около 10 мол.% (рис. 14).

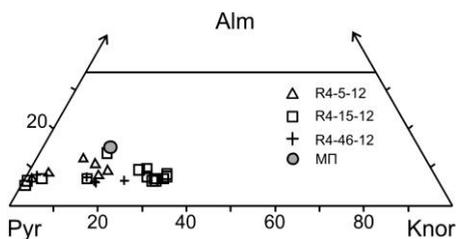


Рис. 14. Соотношение основных минералов в гранатах из экспериментов. МП – средний состав гранатов из мегакристаллических пироповых перидотитов трубки Удачная, Якутия [Похиленко и др., 1993].

В проведенных экспериментах гранат образовывался преимущественно около зерен хромита с Cr# = 46.4 (рис. 15).



Рис. 15. Зерна хромита после эксперимента. Пунктиром показана граница исходного зерна № 2 с Cr# = 46.4, вокруг которого кристаллизовался гранат.

Это согласуется с полученными экспериментальными данными [Туркин, Соболев, 2009]: в системе MASCr четырех-минеральная ассоциация гранат + оливин + ортопироксен + шпинель существует в широком диапазоне валового содержания хрома Cr# \approx 20-85 при 4-5,5 ГПа. При большем количестве хрома возникает ассоциация ортопироксен + шпинель, именно поэтому вблизи зерна со значением хромистости Cr# = 89.8 мы не наблюдали образование граната. Детальное описание образцов, а также особенностей химического состава новообразованных минералов приведены в данном разделе текста диссертации.

В ходе проведенных экспериментов, химические реакции образования новых фаз начинаются с разложения серпентина на оливин, ортопироксен и воду [Чепуров и др., 2010]. Далее хромит реагирует с ортопироксеном, при этом увеличивается количество оливина и появляется хромистый субкальциевый гранат. Таким образом, в проведенном исследовании было показано, что в среде, исключительно обедненной по CaO, которая характерна для истощенных мантийных гарцбургитов, могут кристаллизоваться гранаты, по химическому составу приближенные к субкальциевым гранатам из включений в природных алмазах [Chepurov et al., 2016].

4.2. Кристаллизация хромистых гранатов с широкими вариациями CaO в ультраосновной системе при взаимодействии с Ca-содержащим водным флюидом.

Второй раздел главы 4 посвящен экспериментальному исследованию кристаллизации хромистых гранатов с широкими вариациями содержаний CaO и Cr₂O₃ в модельной системе ультраосновного состава с Ca-содержащим водным флюидом. Основной предпосылкой для проведения работ стал тот факт, что химический состав гранатов из включений в природных алмазах и ксенолитах ультраосновных пород в отношении CaO и Cr₂O₃ весьма разнообразен, и по соотношению этих компонентов гранаты относят к нескольким типам парагенезисов: гарцбургитовому, лерцолитовому или верлитовому [Grutter et al., 2004]. При этом, образование лерцолитовых хромистых пиропов и уваровитовых гранатов из верлитов в большей степени связывают с развитием мантийного метасоматоза. Современные взгляды на метасоматические процессы, происходившие в литосферной мантии, изложены в работах [Harte et al., 1987; Pearson et al., 1995a,b; Simon et al., 2003, 2007; Agashev et al., 2013; Shirey et al., 2013]. Следует сказать, что в моделях метасоматического преобразования перидотитов водосодержащие флюиды являются одними из наиболее распространенных агентов, при этом роль водных флюидов в процессах образования хромистых гранатов пока что до конца не ясна.

Исходными материалами для работы и создания модельной ультраосновной системы были природные серпентин-антигорит и хромит, а также в ряде опытов корунд, который был добавлен для повышения содержания Al в системе и, соответственно, увеличения количества новообразованного граната. Были проведены три серии экспериментов с разными комбинациями исходных материалов: серия А) сборка “-CaO” (без добавки кальция в систему) с добавлением Al₂O₃ (корунд); серия В) сборка “+CaO” (кальций присутствовал в системе) с добавлением Al₂O₃; серия С) сборка “+CaO” без Al₂O₃. Такой подход использовали для достижения кристаллизации хромистых гранатов с различными соотношениями CaO/Cr₂O₃/Al₂O₃.

В продуктах опытов обнаружены оливин, который занимал большую часть объема образца, орто- и клинопироксен, исходные хромит и корунд, а также новообразованный гранат и шпинель. Оливин и ортопироксен характеризуются высокой магниальностью и содержат 2.72 - 4.10 и 1.70 - 1.94 мас.% FeO, соответственно. Клинопироксены из опытов серии С) представлены диопсидом с содержанием CaO 19.61 - 23.97 мас.%. Состав шпинели из экспериментов всех трех серий варьирует в интервале Cr# = 79.6–92.6 and Fe# = 18.9–57.8. В образцах из экспериментов серий А) и В) гранат выделялся на фоне основной массы ярким малиновым цветом, а гранат, кристаллизовавшийся в серии С) имел насыщенный зеленый цвет (рис. 16).

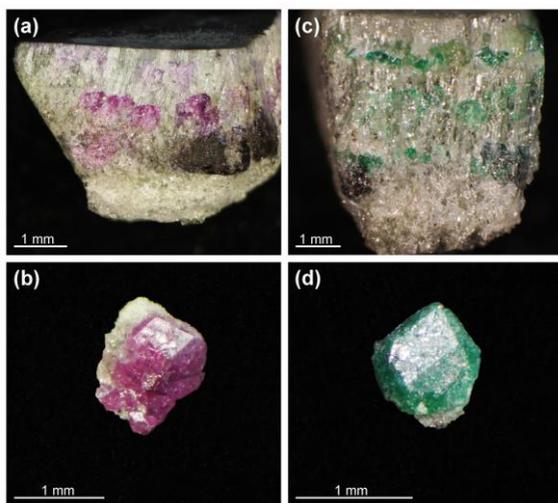


Рис. 16. Общий вид образцов после экспериментов: зерна новообразованного граната малинового цвета (а - серия А)) и ярко зеленого (с - серия С)) хорошо выделяются на фоне светлой основной массы; оливин в основной массе представлен хорошо раскристаллизованными зернами; черные зерна – хромит (а, с), бледно-зеленые зерна - клинопироксен (с). Крупные зерна ромбододекаэдрического габитуса пиропового (b - серия А)) и уваровитового (d - серия С)) гранатов.

Наиболее интересным является содержание Cr_2O_3 и CaO в гранатах из разных серий экспериментов. Гранаты из серии А) (“безкальциевая” сборка образца) характеризуются самым низким содержанием CaO (0.16 - 0.40 мас.%), при этом их хромистость достаточно высокая (5.35 - 11.46 мас.% Cr_2O_3). Гранаты из серии В), где был добавлен кальций, также имеют высокую хромистость, но их отличает повышенное содержание CaO (2.97 - 6.09 мас.%). Гранаты из серии С) (система с очень низким содержанием алюминия и высоким кальция) характеризуются очень высоким содержанием CaO (13.32 - 24.03 мас.%), при этом содержание хрома колеблется в интервале 16.07 - 21.62 мас.% Cr_2O_3 .

Сравнение химического состава полученных в опытах гранатов с литературными данными по природным образцам выявило следующее: гранаты в “безкальциевых” опытах серии А) попадают в самую низкокальциевую часть области гарцбургитовых гранатов из включений в природных алмазах (рис. 17).

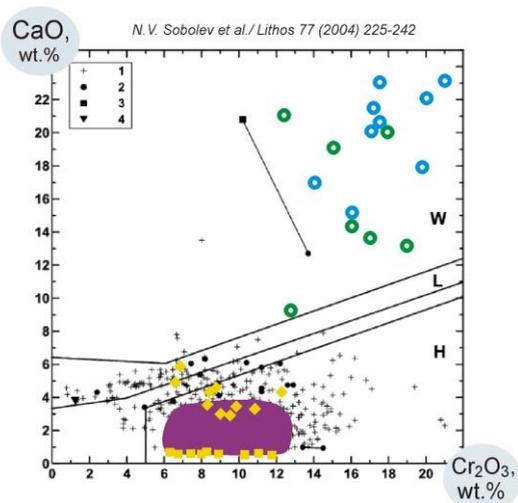


Рис. 17. Соотношение содержания CaO и Cr₂O₃ в гранатах из экспериментов. Желтые квадраты – гранаты серии А, желтые ромбы – серии В и сине-белые кружки – серии С. Выделение полей парагенезисов по Sobolev et al., 2004; пурпурным цветом обозначено поле наиболее характерных составов гранатов из включений в природных алмазах [Туркин, Соболев, 2009]; гранаты из верлитов – зелено-белые кружки [Sobolev et al., 1973].

В гранатах серии В), где водный флюид транспортировал CaO, их составы отвечают полю наиболее распространенных включений гранатов гарцбургитового парагенезиса в алмазах с содержанием CaO около 3 мас.%, а часть анализов соответствует включениям гранатов лерцолитового парагенезиса. Эксперименты серии С) выявили ассоциацию минералов, по химическому составу близкую к редким образцам природных гранат-содержащих верлитов: высокомагнезиальный оливин вместе с диопсидом и зеленым уваровитовым гранатом.

Таким образом, проведенные эксперименты продемонстрировали, что водный флюид может играть существенную роль при кристаллизации хромистых гранатов [Cherupov et al., 2018]. В результате реакций хромитсодержащих гарцбургитов с водным флюидом и привнесом кальция возникают породы, состоящие преимущественно из высокомагнезиального оливина, орто- или клинопироксена, хромистой шпинели и граната, состав которого изменяется в широком диапазоне, демонстрируя тренд от низкокальциевых пироповых разновидностей гарцбургитовой ассоциации до высококальциевых уваровитовых гранатов из верлитов.

4.3. Изучение особенностей зональности высокохромистых гранатов, кристаллизующихся в ультраосновной системе

Многочисленные исследования, проведенные в последние десятилетия [Sobolev et al., 1969; Kesson, Ringwood, 1989; Klein-Ben David, Pearson, 2009] позволяют считать, что образование высокохромистых гранатов происходит в условиях истощенных перидотитов верхней мантии, при этом метасоматическим преобразованиям отводят значительную роль. Метасоматические процессы могут значительно изменять геохимический состав пород, при этом, гранат оказывается очень чувствительным минералом к изменению химического состава среды. В данной

работе нами представлены результаты экспериментального исследования кристаллизации крупных зональных зерен высокохромистых гранатов в модельной ультраосновной системе при взаимодействии природного серпентина, хромита и корунда с природным карбонатитом.

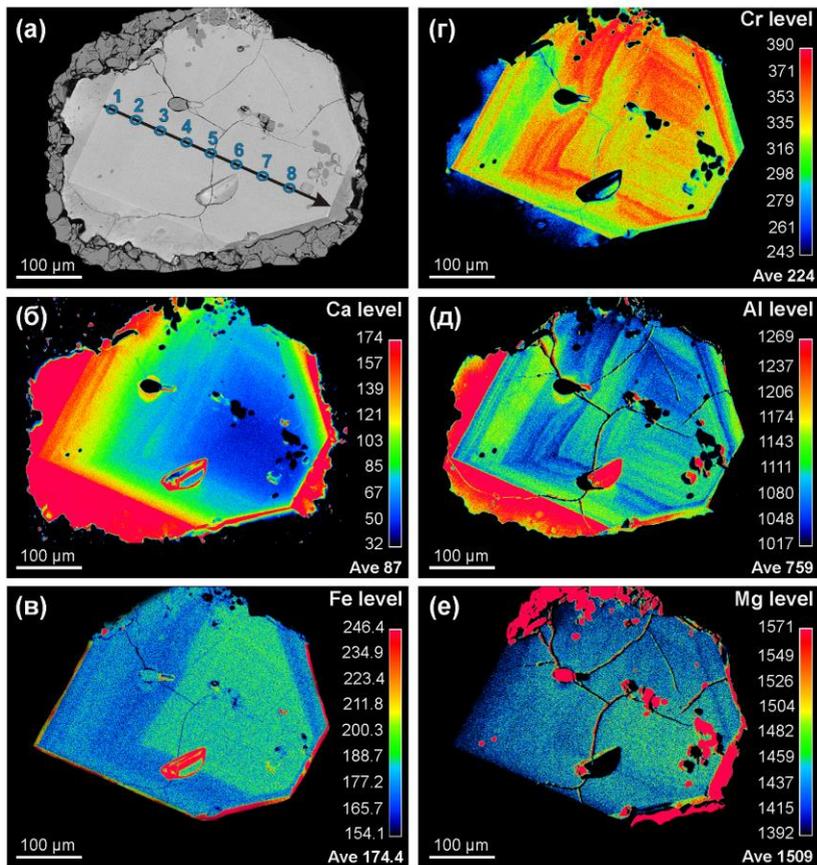


Рис. 18. Зерно зонального граната из эксперимента. а) – точками показаны примерные положения зон в кристалле – точка 8, центральная зона зерна, а точка 1 его периферия (зерно находится под углом в исследуемом образце, поэтому центр зерна несколько смещен вправо). Распределение компонентов в кристалле зонального граната, изображенного на а) приведено в виде цветowych рисунков для: б) Ca; в) Fe; р) Cr; д) Al; е) Mg.

Эксперименты проводили при давлении 5 ГПа и температуре 1300 °С. Исходными материалами для исследования были природные образцы серпентина (антигорита), хромита и корунда. Принцип отбора и описание исходных составов для

опытов приведены в предыдущих разделах Главы 4. В качестве источника CaO в систему был добавлен природный мантийный карбонатит из алмазного кимберлита дайки Snap Lake [Agashev et al., 2008] (мас.%): SiO₂ — 3.74; TiO₂ — 0.12; Al₂O₃ — 0.95; FeO — 2.86; MnO — 0.19; MgO — 18.86; CaO — 31.88; Na₂O — 0; K₂O — 0.24; P₂O₅ — 4.51; п.п.п. — 36.82; сумма — 100.17. Продолжительность опытов составляла 25 часов, что было достаточным для получения относительно крупных зерен граната размером до 1 мм в поперечнике.

В продуктах опытов, также как и в предыдущих сериях (см. Глава 4.1 и 4.2) были обнаружены высокомагнезиальные оливины (2.66 - 3.16 мас.% FeO), ортопироксены (1.69 - 1.92 мас.% FeO), хромистая шпинель. Крупные зерна новообразованных гранатов демонстрируют ярко выраженную зональность химического состава. На рис. 18 представлены фото зерна граната с указанием точек анализов из разных зон кристалла (рис. 18а) и цветовым распределением основных компонентов по зонам (рис. 18б-е).

Наиболее заметно изменение содержания кальция в кристалле: наблюдается увеличение содержания CaO от 0.68 мас.% в точке 8, соответствующей центральной зоне кристалла, до 2.01 мас.% на периферии кристалла (точка 1). Содержание хрома также плавно увеличивается от центра, хотя на последних стадиях роста наблюдается зона небольшого понижения содержания хрома; при этом, Cr₂O₃ и Al₂O₃ хорошо коррелируются между собой, и наблюдается обратное увеличение содержания Al₂O₃ в этой зоне. По содержанию FeO в кристалле можно наблюдать небольшое обогащение центральной зоны по сравнению с периферией. Распределение MgO в гранате практически однородное.

Изученная зональность распределения компонентов в новообразованных крупных зернах граната отражает постепенный привнос компонентов. Реакции кристаллизации граната происходили при участии флюида сложного состава с преобладанием водной компоненты. Содержание Cr₂O₃ в гранате достигает высоких значений (до 14.25 мас.%), а зональность по CaO демонстрирует, что гранат чутко реагирует на изменение состава среды кристаллизации, и даже в пределах одного зерна новообразованного граната можно видеть вариации составов, характерных для всего поля гарцбургитовых природных пиропов.

Глава 5. Экспериментальное изучение взаимодействия силикатных минералов с кимберлитовым расплавом

Коренным источником природных алмазов являются в первую очередь кимберлиты [Gurney et al., 2010]. Вопросы минералогии кимберлитов детально рассмотрены в многочисленных публикациях [Бобриевич и др., 1964; Харьков, 1976; Dawson, Stephens, 1975; Соболев, 1974; Sobolev, 1977; Pokhilenko et al., 1977, 2004; Egger et al., 1979; Dowson, 1980; Костровицкий, 1986; Mitchell, 1986; Sobolev et al., 2004, 2009; Sobolev, Logvinova, 2005; Гаранин, 2006; Wilson et al., 2007; Nimis et al., 2009 и др.], при этом роль кимберлитовых расплавов в процессах кристаллизации и устойчивости алмаза и его минералов-спутников остается предметом дискуссии.

5.1. Взаимодействие пиропового граната с кимберлитовым расплавом и кристаллизация высококальциевого граната.

Первый раздел главы посвящен экспериментальному изучению изменения мегакристов пиропового граната в кимберлитовом расплаве при P-T параметрах, соответствующих глубинному этапу выноса минерального вещества. В качестве исходных образцов для опытов были природные гранаты пиропового и пироп-альмандинового состава. Образцы кимберлита из трубок Удачная и Нюрбинская приготовили в виде тонкозернистого порошка. Опыты проводили при давлении 4 ГПа и температурах 1200-1400 °С.

В результате проведенных экспериментов были получены образцы, содержащие перекристаллизованный кимберлит и исходные зерна граната (рис. 19а), по внешнему краю которых на контакте с кимберлитом наблюдалась кайма шириной около 100 мкм (рис. 19б). В составе каймы присутствовал гранат, по составу отличный от исходного: в нем значительно возросло содержание CaO (до 17.6 мас.%) при одновременном уменьшении содержания MgO и FeO.

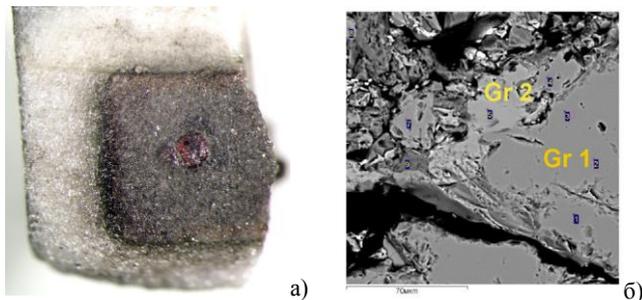


Рис. 19. Образец после эксперимента: а) – исходный пироп в массе перекристаллизованного кимберлита; б) – гранат в кайме (Gr 2) на исходном зерне пироба (Gr 1).

Также в зоне каймы были идентифицированы оливин и шпинель. Основная масса перекристаллизованного кимберлита представлена оливином (FeO в интервале 7-13 мас.%), гранатом и небольшим количеством второстепенных фаз (шпинель, перовскит, рутил, карбонат). Самое высокое содержание CaO (более 24 мас.%) было определено в новообразованных гранатах из основной массы кимберлита. Следует отметить, что при взаимодействии между пироповым и высококальциевым гранатом намечается тенденция выравнивания их составов, что отчетливо продемонстрировано на диаграмме (рис. 20).

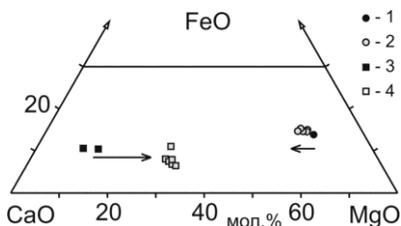


Рис. 20. Соотношение компонентов в гранатах: 1 – исходный пироп; 2 – остаточный пироп после экспериментов; 3 – гранат из основной массы кимберлита; 4 – гранаты из реакционной каймы. Стрелками показано направление изменения величины Ca/Ca+Mg.

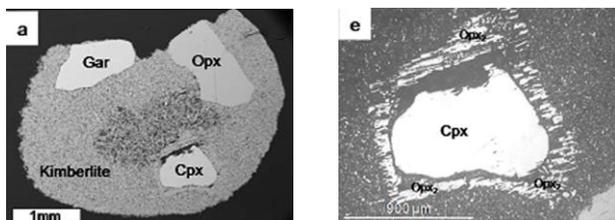


Рис. 21. Общий вид образца после опыта (а) и зерно клинопироксена с широкой реакционной каймой (е). Gar, Орх, Срх – исходные гранат, орто- и клинопироксен. Орх₂ – ортопироксен из реакционной зоны (е).

Несколько более устойчивым в кимберлитовом расплаве по отношению к клинопироксену оказался ортопироксен, но только в температурном интервале 1300–1400 °С. При более высокой температуре на растворимость ромбического пироксена накладывается его инконгруэнтное плавление, в результате чего резко возрастает скорость растворения (рис. 22). Вероятнее всего, растворение ортопироксена происходило с образованием оливина и выделением избыточного количества SiO₂, который переходил в расплав.

Существенно более устойчивыми в кимберлитовом расплаве в исследованном интервале Р-Т параметров оказались гранат пиропового состава и, в особенности, оливин.

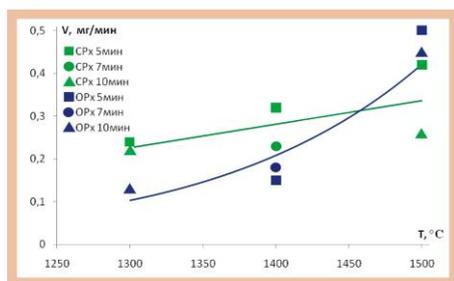


Рис. 22. Зависимость потери веса зерен ортопироксена (Орх – синяя линия) и клинопироксена (Срх – зеленая линия) от температуры.

Вероятнее всего, в опытах кимберлитовый расплав был насыщен относительно оливина и недосыщен по отношению к пироксенам, что приводило к их быстрому растворению. Это согласуется с представлениями о том, что кимберлитовый расплав в течение подъема изменяет свой состав при частичной ассимиляции перидотитовых ксенолитов, приводящей к полному растворению ортопироксена [Le Roex et al., 2003; Korylova et al., 2007; Mitchell, 2008; Patterson et al., 2009].

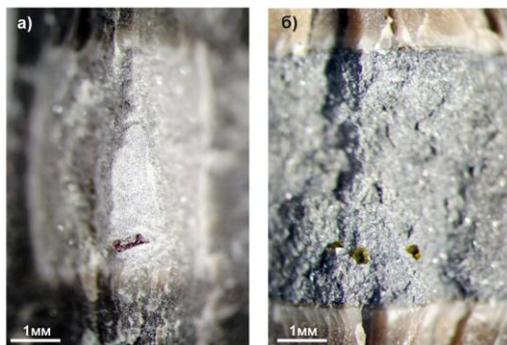
Таким образом, в условиях проведенных экспериментов неравновесными с кимберлитовым расплавом оказались в разной степени все исследуемые минералы, при этом устанавливается следующий ряд устойчивости минералов в кимберлитовом расплаве в изученном интервале температур по скорости их растворения: Срх ≥ Орх > Gar > ОI [Чепуров и др., 2013].

5.3. Гравитационное фракционирование кристаллов силикатных минералов в кимберлитовом расплаве

В процессе перемещения мантийного вещества к поверхности Земли происходят процессы механического и химического взаимодействия между расплавом и твердыми фазами, а также отделение ксенокристаллов от магмы в результате осаждения, особенно при возникновении промежуточных мантийных очагов [Sparks et. al., 2006; Moss et al., 2009]. Как следствие, происходит изменение отношения кристаллы:расплавы в порциях внедряющейся магмы. В данном разделе работы были проведены экспериментальные исследования процесса их осаждения при 4 ГПа и 1400°C в модельной системе монокристалл – кимберлитовый расплав.

Для экспериментов отбирали кристаллы алмаза, граната и оливина размером около 1 мм. Кимберлит природного состава из трубки Нюрбинская был измельчен в тонкозернистый порошок, что позволило избежать неоднозначностей при установке модельных ксенокристаллов в центральной зоне образца. Использовали методику, аналогичную методу “падающего платинового шарика” [Чепуров и др., 2009], которая основывается на гравитационном осаждении твердых фаз в расплаве меньшей плотности. Также были сделаны теоретические оценки скоростей гравитационного осаждения ксенокристаллов алмаза, оливина, граната и ильменита в кимберлитовой магме.

Отмечалось три основных положения зерен в образце: а) зерно оставалось в центре; б) зерно переместилось относительно центра; в) зерно опустилось на нижний торец образца.



На рис. 23 показано положение зерен граната (а) и алмаза (б) в закаленном образце кимберлита: зерна опустились относительно центрального положения и практически достигли нижнего торца образца.

В таблице 1 приведены результаты экспериментов по оценке скорости осаждения зерен минералов в кимберлитовом расплаве.

Рис. 23. Образцы после экспериментов.

В результате проведенных экспериментов показано, что скорость оседания кристаллов силикатных минералов в ультранизковязкой кимберлитовой магме является очень высокой и составляет порядка одного метра в час и более в зависимости от плотности и размера кристаллов [Чепуров и др., 2011]. Такая высокая скорость оседания ксенокристаллов в кимберлитовой магме приводит к невозможности сохранения гетерогенности такого расплава в течение длительного

времени. Несмотря на достаточно распространенное мнение о том, что гравитационное фракционирование кристаллов в кимберлитовых магматических системах является редким явлением, в кимберлитах якутских трубок Айхал и Интернациональная установлены геохимические признаки отсадки кристаллов пикроильменита в глубинных очагах [Agashev et al., 2002], а в кимберлитовом силле Бенфонтейн в Южной Африке (Benfontein, South Africa), это явление зафиксировано [Dawson, Hawthorne, 1969, 1973].

Таблица 1

Результаты экспериментов в кимберлитовом расплаве при 4 ГПа и 1400 °С.

Минерал	Опыт	d , см	R_a , см	h_a , см	τ , с	L , см	V , см/с
Алмаз	4-8-11	0.03×0.03×0.03	0.27	0.5	10	1.7	1.7×10^{-2}
	4-9-11	0.03×0.03×0.03	0.27	0.43	10	0.2	2.0×10^{-2}
Гранат	4-14-11	0.04×0.08×0.06	0.27	0.47	20	0.2	1.0×10^{-2}
	4-14-11	0.05×0.07×0.06	0.27	0.47	20	0.2	1.0×10^{-2}
Оливин	4-16-11	0.1×0.06×0.08	0.27	0.45	20	0.16	8.0×10^{-3}
	4-16-11	0.08×0.05×0.07	0.27	0.45	20	0.15	7.5×10^{-3}

Примечание: d – размер зерен минералов, R_a – радиус ампулы, h_a – высота ампулы, τ – время осаждения зерен, L – расстояние, на которое опустилось зерно, V – скорость осаждения.

Приведенные выше случаи дифференциации кристаллов в кимберлитовом расплаве свидетельствуют в первую очередь о том, что на определенном этапе внедрения кимберлита процессы скопления кристаллов могут существенным образом повлиять на изменение базовых физических свойств кимберлита. Так, скопление большого количества кристаллов, возникающее в результате даже кратковременного понижения скорости потока магмы, неизбежно приведет к многократному повышению вязкости гетерогенного кимберлитового расплава на этом участке. Тем не менее, учитывая P-T условия образования алмазов на глубинах 150 км и более, представляется сомнительным возникновение промежуточных магматических камер для кимберлитового расплава. Более вероятным является транспорт алмазов и мантийных ксенолитов единовременным непрерывным, но, возможно, повторяющимся актом извержения ультранизковязкой кимберлитовой магмы с очень высокой скоростью.

Заключение

Условия образования природных алмазов и их минералов спутников, а также процессы и механизмы, которые транспортировали мантийный материал к поверхности Земли до сих пор остаются в фокусе внимания геологической литературы [Sobolev et al., 2004; Pokhilenko et al., 2004; Sobolev, Logvinova, 2005; Stachel, Harris, 2008; Klein-Ben David & Pearson, 2009; Sobolev, 2009a; Соболев и др.,

2009; 2013, 2015a,б; Gurney et al., 2010; Shirey et al., 2013; Похиленко и др., 2015; Smith et al., 2016 и др.]. В диссертационной работе были поставлены задачи экспериментального моделирования процессов, которые генетически связаны между собой и могут иметь широкое распространение в природных условиях.

Субкальциевые высокохромистые гранаты из включений в алмазах в большинстве случаев имеют архейский возраст [Richardson et al., 1984]. Глобальные процессы преобразования мантийного вещества привели к формированию деплетированных дунит-гарцбургитов [Gurney et al., 2010], т.е. преимущественно оливиновых пород, также содержащих хромит. Для моделирования химического состава деплетированных перидотитов в диссертационной работе использовали природный серпентинит и экспериментально продемонстрировали, что в описываемых условиях при давлении выше 4 ГПа и температурах 1100-1200 °С кристаллизуются высокохромистый субкальциевый пироп, состав которого очень близок к гранатам гарцбургитовой ассоциации из включений в природных алмазах [Cherugov et al., 2016]. Результаты опытов убедительно показали, что содержание Са в гранате, главным образом определяют не P-T условия его образования, а состав среды кристаллизации.

Возраст большинства природных литосферных алмазов также относит нас к архейским временам [Richardson et al., 1984; Richardson et al., 2001; Gurney et al., 2010]. В те далекие эпохи в верхних горизонтах мантии, сохранялись высоковосстановительные условия [Кадик, 1999; Kadik et al., 2004], в которых могло существовать железо в свободном состоянии. Несмотря на то, что находки включений самородного железа в природных алмазах известны уже несколько десятилетий [Соболев и др., 1981; Meyer, 1987; Garanin, Kudryavtseva, 1990; Буланова и Зайкина, 1991; Гаранин и др., 1991; Горшков и др., 1995,1997,1998; Bulanova, 1995; Bulanova et al., 1998; Stachel et al., 1998], роль металлических расплавов в генезисе алмаза до сих пор практически не обсуждалась в литературе [Smith et al., 2016]. На фоне процессов активного разделения вещества или продвижения пород в зонах субдукции, расплавы железа могли разными путями просачиваться через силикатную матрицу, при этом часть металла оставалась законсервированной в силикатной породе [Terasaki et al., 2007, 2008] в виде своеобразных “капель”. Уже на этапе миграции расплава железа происходило его насыщение присутствующим в мантийных породах углеродом [Zhimulev et al., 2018], что практически сразу могло приводить к кристаллизации алмаза.

В работе экспериментально продемонстрировано, что при кристаллизации алмаза из гетерогенного металл-силикатного расплава, присутствие силикатов в среде кристаллизации не снижает каталитическую способность металлических расплавов превращать графит в алмаз [Федоров и др., 2008]. Основным влиянием силикатов на рост алмазов в металл-углеродной системе оказалась потеря морфологической устойчивости граней {111} [Чепуров и др., 2002], которая начинает сказываться уже при 10 вес.% силикатного вещества в среде кристаллизации. При более высоком содержании в системе, силикатные фазы могут блокировать отдельные области кристаллизационной камеры, препятствуя проникновению в них металлического расплава. В этом случае рост кристалла алмаза прекращается. При этом, высоковосстановительные условия приводят к кристаллизации силикатных и оксидных минералов с низкой железистостью, близкой к их природным аналогам из

включений в природных алмазах [Meyer, 1987; Bulanova, 1995; Harris, Gurney, 1979; Sobolev et al., 1997; Daniels, Gurney, 1999].

Развитие метасоматических процессов в более поздние эпохи [Harte et al., 1987; Agashev et al., 2013; Shu, Brey, 2015 и др.], не могли не отразиться и на составе кристаллизующихся гранатов. В диссертации было экспериментально продемонстрировано образование гранатов, состав которых изменяется в широком диапазоне, демонстрируя тренд от низкокальциевых пироповых разновидностей гарцбургитовой ассоциации до высококальциевых уваровитовых гранатов из верлитов [Chepurov et al., 2018].

Мантийный метасоматоз с участием карбонатитовых расплавов [Shu, Brey, 2015] мог явиться основным источником формирования протокимберлитовых магм [Похиленко и др., 2015] путем растворения силикатных минералов в расплаве, обогащая его в первую очередь SiO₂ [Russell et al., 2012]. В работе экспериментально установлено, что мантийные силикатные минералы различаются по скорости растворения в кимберлитовом расплаве при 4 ГПа и 1300-1500 °С, а именно: клинопироксен ≥ ортопироксен > гранат > оливин. Было также показано, что при мантийных P-T параметрах в кимберлитовом расплаве происходит кристаллизация граната с содержанием CaO до 24 мас.% [Чепуров и др., 2013], что в первую очередь свидетельствует о роли кимберлита как транспортера мантийных низкокальциевых гранатов к поверхности Земли и указывает на то, что рост природного алмаза с захватом включений субкальциевых гранатов осуществлялся в средах с очень низким содержанием кальция.

Список основных публикаций по теме диссертации

1. Федоров И.И., Багрянцев Д.Г., **Чепуров А.А.**, Осоргин Н.Ю., Похиленко Л.Н., Чепуров А.И. Экспериментальное изучение захвата летучих примесей алмазами при их кристаллизации // Геохимия. – 1998. – № 4. – С. 416-421.
2. Фёдоров И.И., **Чепуров А.А.**, Сонин В.М., Туркин А.И., Чепуров А.И. Влияние фугитивности кислорода на железистость силикатов в условиях верхней мантии // Геохимия. – 1999. – № 9. – С. 961-966.
3. **Chepurov A.A.**, Dereppe J.M., Fedorov I.I., Chepurov A.I. The change of Fe-Ni alloy inclusions in synthetic diamond crystals due to annealing // *Diamond and Related Materials*. – 2000. – V. 9. – P. 1374-1379.
4. **Чепуров А.А.**, Федоров И.И., Чепуров А.И. Экспериментальное изучение кристаллизации алмаза в металл-силикатно-углеродных системах // Отечественная геология. – 2001. – № 1. – С. 56-60.
5. **Чепуров А.А.**, Сонин В.М., Чепуров А.И. Влияние силикатов на рост синтетических кристаллов алмаза // Записки ВМО. – 2002. – Ч.СXXXI. – № 1. – С. 107-110.
6. Fedorov I.I., **Chepurov A.A.**, Dereppe J.M. Redox conditions of metal-carbon melts and natural diamond genesis // *Geochemical Journal*. – 2002. – V. 36. – № 3. – P. 247-253.
7. Надолинный В.А., Юрьева О.П., Елисеев А.П., Похиленко Н.П., **Чепуров А.А.** Разрушение азотных V1-центров при пластической деформации природных алмазов типа IaB и поведение образующихся при этом дефектов при P,T –

- обработке // Доклады Академии Наук. – 2004. – Т. 399. – № 4. – С. 532-536.
8. Федоров И.И., Чепуров А.И., **Чепуров А.А.**, Куроедов А.В. Оценка скорости «самоочищения» алмазов от металлических включений в мантии Земли в посткристаллизационный период // Геохимия. – 2005. – № 12. – С. 1340-1344.
 9. Федоров И.И., Чепуров А.И., Сонин В.М., **Чепуров А.А.**, Логвинова А.М. Экспериментальное и термодинамическое изучение кристаллизации алмаза и силикатов в металл-силикатно-углеродной системе // Геохимия. – 2008. – № 4. – С. 376-386.
 10. Чепуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М., Логвинова А.М., **Чепуров А.А.** Температурные воздействия на сульфидные включения в алмазах // Геология и геофизика. – 2008. – Т. 49. – № 10. – С. 978-983.
 11. Nadolny V.A., Yuryeva O.P., **Chepurov A.A.**, Shatsky V.S. Titanium Ions in the Diamond Structure: Model and Experimental Evidence // Applied Magnetic Resonance. – 2009. – V. 36. – № 1. – P. 109-113.
 12. Чепуров А.И., Томиленко А.А., Жимулев Е.И., Сонин В.М., **Чепуров А.А.**, Сурков Н.В., Ковязин С.В. Проблема воды в верхней мантии: разложение антигорита // Доклады Академии Наук. – 2010. – Т. 434. – № 3. – С. 391-394.
 13. Чепуров А.И., Сонин В.М., **Чепуров А.А.**, Жимулев Е.И., Толочко Б.П., Елисеев В.С. Взаимодействие алмаза с ультрадисперсным порошком железа, полученным различными способами // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47. – № 8. – С. 957-961.
 14. Чепуров А.И., Жимулев Е.И., Сонин В.М., **Чепуров А.А.**, Томиленко А.А., Похиленко Н.П. Экспериментальная оценка скорости гравитационного фракционирования ксенокристаллов в кимберлитовой магме при высоких P-T параметрах // Доклады Академии Наук. – 2011. – Т. 440. – № 5. – С. 678-681.
 15. Чепуров А.И., Томиленко А.А., Жимулев Е.И., Сонин В.М., **Чепуров А.А.**, Ковязин С.В., Тимина Т.Ю., Сурков Н.В. Консервация водного флюида во включениях в минералах и межзерновом пространстве при высоких P-T параметрах в процессе разложения антигорита // Геология и геофизика. – 2012. – Т. 53. – № 3. – С. 305-320.
 16. Чепуров А.И., Сонин В.М., **Чепуров А.А.**, Жимулев Е.И., Косолобов С.С., Соболев Н.В. Взаимодействие алмаза с ультрадисперсными частицами железа в среде водорода: микроморфология поверхности // Доклады Академии Наук. – 2012. – Т. 447. – № 3. – С. 322-325.
 17. Сонин В.М., **Чепуров А.А.**, Щеглов Д.В., Косолобов С.С., Логвинова А.М., Чепуров А.И., Латышев А.В., Соболев Н.В. Исследование поверхности природных алмазов методом атомно-силовой микроскопии // Доклады Академии Наук. – 2012. – Т. 447. – № 4. – С. 437-439.
 18. **Чепуров А.А.**, Тычков Н.С., Соболев Н.В. Экспериментальное моделирование условий кристаллизации субкальциевых хромистых пиропов // Доклады Академии Наук. – 2013. – Т. 452. – № 6. – С. 664-668.
 19. Чепуров А.И., Жимулев Е.И., Агафонов А.В., Сонин В.М., **Чепуров А.А.**, Томиленко А.А. Устойчивость ромбического и моноклинного пироксенов, оливина и граната в кимберлитовой магме // Геология и геофизика. – 2013. – Т. 54. – № 4. – С. 406-415.
 20. **Чепуров А.А.**, Туркин А.И. Изменение состава пиропы в кимберлитовом

- субстрате при высоких P-T параметрах // Геохимия. – 2015. – Т. 53. – № 1. – С. 83-87.
21. **Чепуров А.А.,** Похиленко Н.П. Экспериментальная оценка вязкости кимберлитового расплава // Доклады Академии Наук. – 2015. – Т. 462. – № 4. – С. 467-470.
 22. **Чepurov A.A.,** Turkin A.I., Dereppe J.M. Interaction of serpentine and chromite as a possible formation mechanism of subcalcic chromium garnet in the upper mantle: an experimental study // European Journal of Mineralogy. – 2016. – V. 28. – № 2. – P. 329-336.
 23. **Чепуров А.А.,** Косолобов С.С., Щеглов Д.В., Сонин В.М., Чепуров А.И., Латышев А.В. Наноскульптуры на округлых поверхностях природных алмазов // Геология рудных месторождений. – 2017. – Т. 59. – № 3. – С. 251-260.
 24. **Чепуров А.А.,** Туркин А.И.. Проблема генезиса высокохромистых гранатов в перидотитах верхней мантии по экспериментальным данным // Отечественная геология. – 2017. – № 3. – С. 69-73.
 25. **Чепуров А.А.,** Туркин А.И., Похиленко Н.П. Кристаллизация высококальциевого хромистого граната при взаимодействии серпентина, хромита и Са-содержащего водного флюида // Доклады Академии Наук. – 2017. – Т. 476. – № 6. – С. 688-692.
 26. **Чепуров А.А.,** Сонин В.М., Чепуров А.И., Томиленко А.А.. Влияние содержания ксенокристаллов оливина на вязкость кимберлитового расплава (экспериментальные данные) // Вулканология и сейсмология. – 2018. – № 2. – С. 1-10.
 27. Sonin V.M., Leech M., **Чepurov A.A.,** Zhimulev E.I., Chepurov A.I. Why are diamonds preserved in UHP metamorphic complexes? Experimental evidence for the effect of pressure on diamond graphitisation // International Geology Review. – 2018, in press.
 28. Chepurov A.I., Sonin V.M., Zhimulev E.I., **Чepurov A.A.,** Pomazansky B.S., Zemnukhov A.L. Dissolution of diamond crystals in a heterogeneous (metal-sulfide-silicate) medium at 4 GPa and 1400 °C // Journal of Mineralogical and Petrological Sciences. – 2018. – V. 113. – P. 59-67.
 29. **Чepurov A.A.,** Dereppe J.M., Turkin A.I., Lin V.V. From subcalcic pyropes to uvarovites: experimental crystallization of Cr-rich garnets in ultramafic systems with presence of Ca-bearing hydrous fluid // Neues Jahrbuch für Mineralogie. – 2018. – V. 195 (1). – P. 65-78.
 30. Zhimulev E.I., Chepurov A.I., Sonin V.M., Litasov K.D., **Чepurov A.A.** Experimental modeling of percolation of molten iron through polycrystalline olivine matrix at 2.0-5.5 GPa and 1600°C // High Pressure Research. – 2018, DOI: 10.1080/08957959.2018.1458847.
 31. **Чepurov A.,** Sonin V., Shcheglov D., Latyshev A., Filatov E., Yelissev A.A highly porous surface of synthetic monocrystalline diamond: Effect of etching by Fe nanoparticles in hydrogen atmosphere // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2018. – V. 76. – P. 12-15.

Патенты на изобретение

1. **Чепуров А.А.**, Булатов А.В. Способ обработки алмаза и реакционная ячейка многопуансонного аппарата для его осуществления. Патент РФ № 2201797. Приоритет от 07.12.2001. Зарегистрирован в Гос. реестре изобретений РФ 10 апреля 2003 года.
2. **Чепуров А.А.** Реакционная ячейка многопуансонного аппарата высокого давления для выращивания малоазотных монокристаллов алмаза. Приоритет от 17.01.2003. Патент РФ № 2254910. Зарегистрировано в Гос. реестре изобретений РФ 27 июня 2005.
3. **Чепуров А.А.** Реакционная ячейка многопуансонного аппарата для отжига алмазов. Патент РФ на полезную модель № 54045. Приоритет от 15.03.2005. Зарегистрирован в Гос. реестре изобретений РФ 10 июня 2006.
4. Чепуров А.И., Сонин В.М., **Чепуров А.А.**, Жимулев Е.И. Способ обработки алмаза. Патент РФ № 2451774. Приоритет от 02.12.2010. Зарегистрирован в Гос. реестре изобретений РФ 27 мая 2012. Патентообладатель: ИГМ СО РАН.