——— ГЕОХИМИЯ —

УДК 548.58:549.211

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА, ВОЗНИКАЮЩИЕ ПРИ РАСТВОРЕНИИ В РАСПЛАВЕ Fe-Ni-S ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ И. А. Грязнов^{1,2}, Е. И. Жимулев^{1,*}, В. М. Сонин¹, Е. С. Линденблот^{1,2}, А. А. Чепуров¹, академик РАН Н. В. Соболев^{1,2}

Поступило 29.05.2019 г.

Приводятся первые результаты по растворению плоскогранных кристаллов алмаза октаэдрического габитуса в расплаве Fe—Ni—S при 3,5 ГПа и 1400 °C. Установлено, что в результате растворения плоскогранные кристаллы алмаза преобразуются в кривогранные индивиды с морфологическими особенностями, характерными для алмазов из кимберлитов. Делается вывод, что подобные формы природных алмазов могли образоваться в восстановленных доменах мантии Земли до попадания в кимберлитовую магму.

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

DOI: https://doi.org/10.31857/S0869-56524895497-501

Морфологическое разнообразие алмазов из кимберлитов определяется главным образом растворением кристаллов на этапе выноса из мантии. Эта концепция стала превалирующей после экспериментального получения округлых алмазов, подобных природным индивидам, в результате растворения исходно плоскогранных алмазов в силикатном расплаве при высоком давлении [1]. Считается, что округлые алмазы типа тетрагексаэдроида являются конечной формой растворения в кимберлитовом расплаве [2, 3]. Это явление обусловлено флюидонасыщенностью кимберлитовой магмы, поскольку подобные округлые индивиды образуются в результате тангенциального растворения плоскогранных октаэдров водным флюидом посредством дитригональных слоёв травления [4].

С другой стороны, среди алмазов из кимберлитов часто встречаются ламинарные октаэдры (октаэдроиды) алмаза, представляющие собой индивиды с тригональной, т.е. строго параллельной рёбрам кристаллов, штриховкой. Имеются также индивиды переходной формы от октаэдра к ромбододекаэдру без "гранного шва" — преломления псевдограни ромбододекаэдра по короткой диагонали [5]. Подобные кристаллы были получены нами недавно при растворении исходно плоскогранных октаэдров алмаза в расплаве Fe—S при высоком давлении, причём с морфологическими особенностями, характерными для алмазов из кимберлитов [6, 7]. Интерес представляет также то обстоятельство, что при добавлении в систему Fe—S силикатных компонентов кристаллы алмаза растворяются с появлением очень сложной морфологии [8], а иррегулярность внешней формы характерна для глубинных мантийных алмазов типа II по физической классификации [9, 10].

В последнее время большой интерес вызвало исследование так называемых алмазов "CLIPPIR" (Cullinan-like, Large, Inclusion-Poor, Pure, Irregular, and Resorbed). Этот интерес обусловлен главным образом специфической ассоциацией включений в данных алмазах: когенит (Fe,Ni)C₃, сплав Fe–Ni, пирротин с небольшим количеством акцессорных фаз в виде Fe-фосфата, Cr–Fe-оксида, Fe-оксида и силикатных включений в виде майджеритового граната, CaSi-перовскита, CaSiO₃-валстромита, CaSi₂O₅-титанита [11, 12].

Валовый состав металл-сульфидных включений в алмазах CLIPPIR $Fe_{0,61-0,75}Ni_{0,10-0,13}C_{0,15-0,20}S_{0,05-0,12}$ [11, 12], т.е. можно предположить, что среда кристаллизации алмазов данного типа содержала до 6—7 мас.% серы. Расплав с таким содержанием серы является алмаз-продуцирующим, что подтверждено экспериментально [13] и имеет очень высокую растворимость углерода (в диапазоне 2,5— 5,5 мас.%) при высоком давлении в зависимости от количества Ni и S в системе [14]. Если среда кристаллизации глубинных алмазов представляла собой

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской Академии наук, Новосибирск

² Новосибирский национальный исследовательский

^{*}E-mail: gryaznov_9@mail.ru

металл-сульфидный расплав в окружении силикатоксидных минералов [11, 12], то, возможно, алмазы в данной маточной среде не только росли, но и растворялись. Данное предположение было высказано на основании результатов экспериментального исследования по растворению алмазов в расплаве Fe–S [6, 7]. В соответствии с данными [11, 12] было необходимо провести исследование по растворению алмазов в расплаве Fe–Ni–S при высоком давлении.

Эксперименты по растворению кристаллов алмаза проводили на беспрессовом многопуансонном аппарате типа "разрезная сфера" (БАРС) в твердофазной ячейке высокого давления по методике, аналогичной [6, 7, 13]. В опытах использовали синтетические кристаллы алмаза октаэдрического габитуса с второстепенными мелкими гранями {100}. {311}, {110}. Алмазы выращены в системе Fe-Ni-C при высоком давлении. Алмазы (по одному кристаллу в эксперимент) помещали в порошкообразную смесь из компонентов растворителя (общий вес 1200 мг, соотношение Fe : Ni - 9 : 1, содержание серы: 15, 20, 25 мас.%) и опрессовывали в специальной пресс-форме. Использовали порошки металлов и молекулярной серы. Эксперименты проведены в капсулах из прессованного порошка MgO. Параметры экспериментов: 3,5 ГПа, 1400 °С. Погрешность определения давления и температуры в реакционной зоне ячейки высокого давления в экспериментах составляла ± 0.2 ГПа и $\pm 25^{\circ}$ соответственно. Охлаждение образцов осуществляли закалкой отключением электротока на нагревателе.

После экспериментов кристаллы изучали с помощью оптического микроскопа МБС-10 с фотоприставкой и сканирующего электронного микроскопа "Jeol" JSM-6510LV в ЦКП ИГМ СО РАН во вторичных электронах по стандартной процедуре. Взвешивание кристаллов алмаза проводили с точностью ±0,02 мг, а компонентов растворителя ±5 мг. Гониометрическое изучение кристаллов алмаза проводили фотометодом в цилиндрической камере [6].

Исходный вес (4,79 мг) и морфология кристалла № 1 после эксперимента (30 мин) с расплавом Fe— Ni—S с содержанием серы 25 мас.% не изменились (рис. 1а). Кристалл № 2 (исходный вес 6 мг) в эксперименте (30 мин) с растворителем, содержавшем 20 мас.% серы, потерял 1,5 мг (25%) первоначальной массы. Соответственно изменилась и морфология кристалла алмаза (рис. 16). Около исходных рёбер появились округлые поверхности со штриховкой, параллельной <110> (рис. 2а). На реликтах октаэдрических граней проявился лесенковидный узор по терминологии [6], переходящий в черепитчатую







Рис. 1. Кристаллы алмаза после экспериментов по растворению в расплаве Fe−Ni−S при 3,5 ГПа и 1400 °C: а — кристалл № 1; б — кристалл № 2; в — кристалл № 3 (пояснения в тексте).

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 489 № 5 2019



Рис. 2. Фрагменты поверхности кристаллов (СЭМ-фотографии): а – кристалл № 2; б – кристалл № 3.

скульптуру. Кристалл № 3 (исходный вес — 6,30 мг) в 15-минутном эксперименте претерпел более существенные изменения (содержание серы в расплаве-растворителе было 15 мас.%). Потеря веса составила 3,48 мг, или 55,24%. Грани простой формы {111} практически исчезли, на их месте остались уменьшающиеся в размерах треугольные пластины. Новообразованные округло-ступенчатые поверхности осложнены грубой шестоватой штриховкой, имеющей тригональные очертания относительно исходных октаэдрических граней (рис. 1в, 2б). Кристалл приобрёл визуально ромбододекадрический габитус.

Подобные индивиды довольно широко распространены среди алмазов из кимберлитов [2, 5]. Кривогранные формы, полученные нами при растворении исходно плоскогранных кристаллов, полностью соответствуют алмазам из кимберлитов, включая микроморфологию кристаллов. Важное значение имеет также установленная зависимость уменьшения степени растворения алмазов вследствие увеличения содержания серы в расплаве.

Более точную информацию о форме растворения кристаллов алмаза дают их фотограммы (рис. 3). Фотограмма кристалла № 1 соответствует плоскогранному октаэдру, поскольку на ней присутствуют только точечные засветы. Фотограммы кристаллов № 2 и 3 после опытов почти идентичны. Отчётливо проявились точечные засветы от плоскостей {111}, между которыми располагаются одинарные дугооб-



Рис. 3. Фотограммы кристаллов алмаза после растворения в расплаве Fe−Ni−S при 3,5 ГПа и 1400 °C: а — кристалл № 1; б — кристалл № 2; в — кристалл № 3.

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК том 489 № 5 2019

разные засветы, по своему положению отвечающие геометрическому месту тригон-триоктаэдров и ромбододекаэдру. На фотограмме кристалла № 3, потерявшего более 55% исходной массы, проявились также небольшие засветы от тетрагон-триоктаэдров. Исходя из основного мотива рефлексов на фотограммах кристаллов № 2 и 3 форма растворённых кристаллов алмаза близка к форме природных октаэдров с тригональной штриховкой (II/1 и II/2 по классификации [5]).

Таким образом, полученная при растворении в расплаве Fe—Ni—S форма кристаллов распространена среди алмазов из кимберлитов. Но такие кристаллы строго кристаллографически не являются тетрагексаэдроидами и поэтому не могут быть продуктом растворения в кимберлитовой магме. Следуя модели [11, 12], алмазы CLIPPIR образовывались при субдукционных процессах, но металлические и сульфидные включения имеются и в природных алмазах других типов [15], поэтому вероятность их растворения в металл-сульфидных расплавах в восстановленных доменах мантии имеет более общий характер.

Считается, что плоскогранные октаэдры алмаза из кимберлитов сохранились благодаря консервации в ксенолитах мантийных пород [2]. Отсюда можно сделать вывод, что и алмазы групп II/1 и II/2 по классификации [5] также сохранились вследствие консервации в ксенолитах и, соответственно, не подвергались процессу естественного растворения в кимберлитовой магме. Тем не менее они являются продуктом растворения, но в восстановленных участках мантии в условиях стабильности Fe–Ni– S-расплава до попадания в кимберлитовую магму.

Источники финансирования. Исследование выполнено по государственному заданию ИГМ СО РАН (№ 0330-2016-0012) при поддержке РНФ (проект № 19-17-00128, руководитель — Н.В. Соболев).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Чепуров А.И., Хохряков А.Ф., Сонин В.М. и др. О формах растворения кристаллов алмаза в силикатных системах при высоком давлении // Доклады АН СССР. 1985. Т. 285. № 1. С. 212–216.
- 2. Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. М.: Наука, 1984.
- 3. *Khokhryakov A.F., Pal'yanov Yu.N.* The Evolution of Diamond Morphology in the Process of Dissolution:

Experimental Data // Am. Mineral. 2007. V. 92. P. 909–917.

- 4. Сонин В.М., Жимулев Е.И., Федоров И.И. и др. Травление кристаллов алмаза в силикатном расплаве в присутствии существенно водного флюида при высоких *P*−*T*-параметрах // Геохимия. 1997. № 4. С. 451–455.
- 5. *Бартошинский З.В., Квасница В.Н.* Кристалломорфология алмаза из кимберлитов. Киев: Наукова думка, 1991. 172 с.
- Сонин В.М., Жимулев Е.И., Помазанский Б.С. и др. Морфологические особенности растворения кристаллов алмаза в расплаве Fe_{0,7}S_{0,3} при 4 ГПа и 1400 °C // ГРМ. 2018. Т. 60. № 1. С. 91–102.
- 7. Сонин В.М., Грязнов И.А., Жимулев Е.И. и др. Морфология алмазов, растворенных в расплаве Fe–S при разном содержании серы // Изв. вузов. Геология и разведка. 2018. № 4. С. 23–29.
- Chepurov A.I., Sonin V.M., Zhimulev E.I., et al. Dissolution of Diamond Crystals in a Heterogeneous (Metal—Sulfide—Silicate) Medium at 4 GPa and 1400 °C //J. Mineral. Petrol. Sci. 2018. V. 113. P. 59–67.
- Bowen D.C., Ferraris R.D., Palmer C.E., et al. On the Unusual Characteristics of Diamonds from Letsengla-Terae Kimberlites, Lesotho // Lithos. 2009. V. 112S. P. 767–774.
- Moore A.E. The Origin of Large Irregular Gem-Quality Type II Diamonds and the Rarity of Blue Type IIb Varieties // S. African J. Geology. 2014. V. 117. P. 219–236.
- 11. *Smith E.M., Shirey S.B., Nestola F., et al.* Large Gem Diamonds from Metallic Liquid in Earth's Deep Mantle // Science. 2016. V. 35. P. 1403–1405.
- Smith E.M., Shirey S.D., Wang W. The Very Deep Origin of the World's Biggest Diamond // Gems & Gemology. 2017. V. 53. P. 388–403.
- Жимулев Е.И., Чепуров А.И., Синякова Е.Ф. и др. Кристаллизация алмаза в системах Fe-Co-S-C и Fe-Ni-S-C и роль металл-сульфидных расплавов в генезисе алмазов // Геохимия. 2012. № 3. С. 227-239.
- Zhang Z., Hasting P., Von der Handt A., et al. Experimental Determination of Carbon Solubility in Fe-Ni–S melts // Geochim. Cosmochim. Acta. 2018. V. 225. P. 66–79.
- Соболев Н.В., Ефимова Е.С., Поспелова Л.Н. Самородное железо в алмазах Якутии и его парагенезис // Геология и геофизика. 1981. Т. 22. № 12. С. 25–29.

MORPHOLOGICAL CHARACTERISTICS OF DIAMOND CRYSTALS ARISING AS THE RESULT OF DISSOLUTION IN Fe–Ni–S MELT AT HIGH PRESSURE

I. A. Gryaznov^{1,2}, E. I. Zhimulev¹, V. M. Sonin¹, E. S. Lindenblot^{1,2}, A. A. Chepurov¹, Academician of the RAS N. V. Sobolev^{1,2}

> ¹Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation ²Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russian Federation

Received May 29, 2019

The first results on the dissolution of flat-faced diamond crystals of octahedral habit in Fe–Ni–S melt at 3,5 GPa and 1400 $^{\circ}$ C are presented. It has been established that as a result of dissolution, flat-faceted diamond crystals are transformed into curve-faced individuals with morphological features similar to kimberlite diamonds. It is concluded that similar forms of natural diamonds could have been formed in reducing domains of the Earth's mantle before entering the kimberlite magma.

Keywords: diamonds, morphology, high pressure and high temperature, metal — sulphide melt, dissolution of crystals.