



ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРЕНИЯ АЛМАЗОВ V РАЗНОВИДНОСТИ В ЖЕЛЕЗО-СУЛЬФИДНОМ РАСПЛАВЕ ПРИ ВЫСОКИХ P-T ПАРАМЕТРАХ

В результате растворения алмазов V разновидности при P 4 ГПа и T 1400–1450°C в Fe-S расплаве установлено, что их исходная форма трансформируется в форму октаэдроида. На данный эволюционный тренд накладываются микроморфологические элементы, обусловленные дефектным внутренним строением кристаллов: впадины травления, шрамы. Вследствие высоких скоростей растворения в Fe-S расплаве «нормальный» тип травления с образованием каверн и шрамов играет существенную роль в морфологии кристаллов. Делается вывод, что алмазы V разновидности в естественных условиях при выносе в верхние слои литосферы растворялись в менее реакционной среде, вероятно, в силикатной магме.

Ключевые слова: алмаз, морфология, высокое давление, растворение.

Сонин Валерий Михайлович¹

доктор геолого-минералогических наук
ведущий научный сотрудник
sonin@igm.nsc.ru

Жимулев Егор Игоревич¹

доктор геолого-минералогических наук
старший научный сотрудник
oda_stk@mail.ru

Чепуров Анатолий Ильич¹

доктор геолого-минералогических наук
заведующий лабораторией
chepurov@igm.nsc.ru

Помазанский Богдан Степанович²

заведующий лабораторией
PomazanskiyBS@alrosa.ru

Земнухов Алексей Леонидович³

начальник отдела

Афанасьев Валентин Петрович¹

доктор геолого-минералогических наук
главный научный сотрудник
avp-diamond@mail.ru

¹ Институт геологии и минералогии
СО РАН им. В.С.Соболева,
г. Новосибирск

² НИГП АК «АЛРОСА» (ПАО),
г. Якутск

³ АО «Алмазы Анабара»,
г. Якутск

На северо-востоке Сибирской платформы имеются россыпные месторождения алмазов с неустановленными коренными источниками [3, 11]. В первую очередь, это относится к алмазам V и VII разновидностей по классификации Ю.Л.Орлова [9]. Алмазы V и VII разновидностей (V – монокристаллы алмаза, VII – сростки кристаллов алмаза) обладают комплексом особенностей, которые отличают их от всех известных типов алмазов. Характерными признаками алмазов данных разновидностей являются: габитус (редко октаэдры, часто додекаэдроиды и переходные формы от октаэдра к додекаэдроиду); наличие многочисленных флюидных включений с аморфизованным графитом; присутствие на поверхности кристаллов шрамов травления; мозаично-блочное внутреннее строение; лёгкий изотопный состав углерода; аномально высокая структурная примесь азота в форме A; пониженная плотность; эклогитовый тип парагенезиса силикатных включений [6, 7, 10, 11, 13]. Высказано предположение, что указанные алмазы эндемичны для рассматриваемой территории и больше нигде в мире не встречаются [7, 11].

Следует подчеркнуть, что каждый из перечисленных признаков не является характерным исключительно для алмазов V и VII разновидностей, по отдельности они отмечаются у алмазов других типов. Отличительным от других разновидностей алмазов является только комплекс этих типоморфных признаков. Например, по морфологии и наличию включений графита подобные алмазы обнаружены в кимберлитах Архангельской алмазоносной провинции [8]. Ю.Л.Орлов выделил эти разновидности природных алмазов фактически по морфологическим особенностям и наличию многочисленных включений графита [9].

Цепочечное распределение расплавных (флюидных) включений в алмазах V и VII разновидностей обусловлено мозаично-блочным внутренним строением кристаллов. «Внутренняя струк-



тура кристаллов представляет собой набор совершенных удлинённых субиндивидов, находящихся в тесном срастании, но немного разориентированных между собой. Система таких субиндивидов образует на рентгенограммах радиально-лучистую структуру» [10]. Включения, трассирующие границы этих субиндивидов, представлены набором фаз, отвечающим карбонатитовой системе. Именно таким включениям уделяется повышенное внимание, но, тем не менее, в алмазах V и VII разновидностей присутствуют включения силикатов, сульфидов и даже металлических фаз, что фиксируется по магнитным свойствам кристаллов [8, 10, 13].

За алмазами V и VII разновидностей признаётся субдукционный генезис. Поэтому интересны результаты детального исследования включений в крупных малоазотных алмазах ювелирного качества (тип II по физической классификации), генезис которых также связан с субдукционными процессами. Причём по этим данным они кристаллизовались в металл-сульфидном расплаве в присутствии силикатных компонентов [19]. Приведённые факты дают основание предполагать, что, возможно, генезис алмазов V и VII разновидностей также связан с мантийными металл-сульфидными расплавами. Растворимость углерода в металл-сульфидных расплавах значительно превышает таковую в силикатных расплавах. Возникает необходимость исследования процесса растворения алмазов V и VII разновидностей в металл-сульфидной системе в целях установления его влияния на морфологию алмазов для решения вопроса о месте и времени приобретения реальных морфологических особенностей природных кристаллов данного типа.

Эксперименты проводились на беспрессовом многопуансонном аппарате типа «разрезная сфера» (БАРС) в твёрдофазной ячейке высокого давления, изготовленной из прессованных порошков тугоплавких оксидов ZrO_2 , CaO, MgO, с цилиндрическим графитовым нагревателем. Методика экспериментов достаточно детально описана в работах [4, 5]. Образцы от нагревателя изолировались втулкой и шайбами из прессованного порошка MgO. Параметры экспериментов: P 4 ГПа, T 1400–1450°C.

Для растворения использовались природные алмазы V разновидности по классификации Ю.Л.Орлова [9] из россыпного месторождения

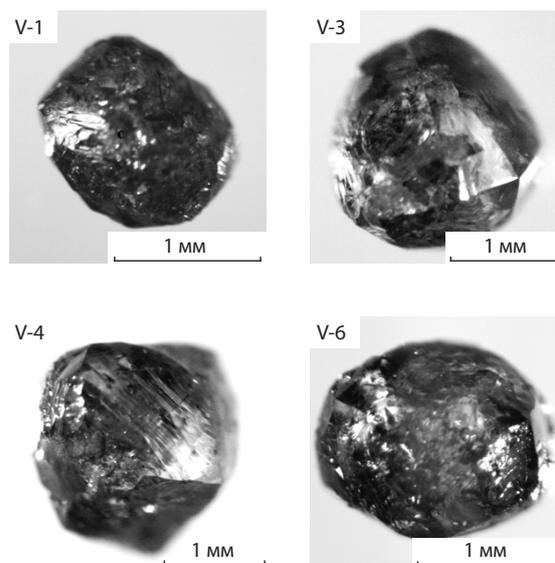


Рис. 1. ОБЩИЙ ВИД КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА V РАЗНОВИДНОСТИ ДО ЭКСПЕРИМЕНТОВ (оптические микрофотографии)

Эбелях (Якутия). Они представляли собой изометрические полупрозрачные, грубоскульптурованные ромбододекаэдровиды. Цвет кристаллов коричневый разных оттенков. На некоторых кристаллах хорошо различимы гранный шов и штриховка по направлению $\langle 110 \rangle$. Исходная масса природных кристаллов алмаза, мг: 9,12 (номер алмаза V-1), 15,53 (V-3), 20,79 (V-4), 10,64 (V-6). Микрофотографии кристаллов приведены на рис. 1. Основной средой для растворения алмазов служил состав: Fe 80 мас. % (~70 ат. %), S 20 мас. % (~30 ат. %). Алмазы помещались в порошкообразную смесь из компонентов растворителя и опрессовывались в специальной пресс-форме. Полученный образец цилиндрической формы вставлялся в центральную зону внутри нагревателя в ячейке высокого давления.

После экспериментов для выделения алмазов образцы растворялись в смеси кислот HCl и HNO_3 , а сами алмазы очищались в окислительной смеси (раствор $K_2Cr_2O_7$ в концентрированной H_2SO_4). После обработки в кислотах кристаллы алмаза промывались дистиллированной водой и высушивались при T 120°C. Кристаллы изучались с помощью оптического микроскопа МБС-10 с фотоприставкой и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) MIRA3 TESCAN во вторичных электронах в ЦКП ИГМ СО РАН. Гониометрическое изучение

кристаллов алмаза выполнялось фотометодом в цилиндрической камере, юстировка осуществлялась на двукружном отражательном гониометре ZRG-3. Затем кристалл на юстировочной головке переносился в цилиндрическую фотокамеру и устанавливался таким образом, чтобы одна из осей кристалла L_4 совпадала с осью фотокамеры. При освещении кристалла параллельным пучком света на фотобумаге, расположенной на цилиндрической поверхности камеры, фиксировались рефлексы – отражения от поверхности кристалла, т.е. получалась фотограмма кристалла.

В качестве примера на рис. 2, *а* представлена фотограмма алмаза V-3, экспонированного до эксперимента. Фотограммы остальных кристаллов идентичны. На фотограмме наблюдаются двойные дугообразные засветы от поверхностей тригонтриоктаэдров, что свидетельствует о наличии на поверхности ромбододекаэдрических псевдограней кристаллов сноповидно-заноистой штриховки. Кроме того, отмечаются также световые треугольники – рефлексы от поверхностей тетрагексаэдроидов [1]. Представленная фотограмма типична для алмазов V разновидности [7]. Пятнистая засветка световых треугольников обусловлена блоковым рельефом округлых псевдограней.

В результате проведенной серии экспериментов по растворению алмазов V разновидности получены следующие результаты. Наименьшая потеря массы из всей серии зафиксирована у кристалла V-4. После эксперимента масса кристалла составила 19,75 мг, т.е. он утратил при растворении 5% массы (1,04 мг). Условия опыта: состав растворителя Fe 80, S 20 мас. %, T 1400°C, длительность 1 ч. Микрофотография кристалла приведена на рис. 3.

Вследствие незначительного уменьшения массы кристалл сохранил габитусную форму, но микроморфология поверхности изменилась кардинально. На поверхностях кристалла, близких по положению к форме октаэдра, появились треугольные ямки травления – отрицательные тригоны (см. рис. 3, *а*). Ямки травления располагаются отдельно друг от друга или группами, сочленяясь друг с другом. Особый интерес представляют группы ямок травления в виде прерывистых или сплошных линейных фигур (см. рис. 3, *а*) как начальная стадия образования так называемых «шрамов», часто встречающихся на алмазах V разновидности. Вблизи выхода осей симметрии L_4 на

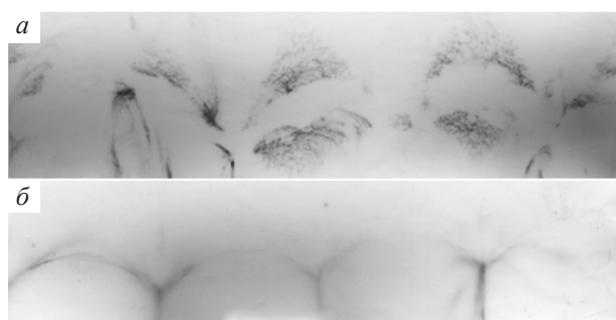


Рис. 2. ФОТОГРАММЫ КРИСТАЛЛА АЛМАЗА V-3 ДО (*а*) И ПОСЛЕ (*б*) ЭКСПЕРИМЕНТА

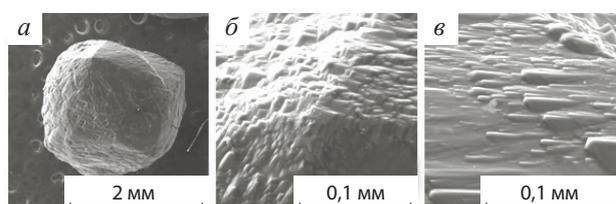


Рис. 3. КРИСТАЛЛ АЛМАЗА V-4 ПОСЛЕ ОПЫТА ПО РАСТВОРЕНИЮ (СЭМ-микрофотографии):

а – общий вид; *б, в* – фрагменты поверхности

кристалле появилась ярко выраженная черепитчатая скульптура (см. рис. 3, *б*), а на ромбододекаэдрических псевдогранях вблизи выхода осей симметрии L_2 – вытянутые по направлению $\langle 110 \rangle$ холмики травления (см. рис. 3, *в*). На природных округлых алмазах они известны как каплевидные холмики, но в отличие от природных аналогов они, как и элементы черепитчатой скульптуры, огранены поверхностями, близкими к плоскостям $\{111\}$.

После эксперимента масса кристалла V-3 составила 12,4 мг, т.е. он потерял при растворении 20% исходной массы (3,09 мг). Условия опыта: состав растворителя Fe 80, S 20 мас. %, T 1450°C, длительность 1,5 ч. Микрофотография кристалла приведена на рис. 4, *а*. Все вышеперечисленные элементы микроморфологии, образовавшиеся на кристалле V-4, характерны и для кристалла V-3, за исключением появившейся штриховки в направлении $\langle 110 \rangle$. Отличие состоит в усилении «кавернозности» поверхности кристалла в результате углубления и увеличения в размерах ямок и каверн травления. Кроме того, хорошо выраженные углубления появились

в местах выхода осей симметрии L_4 , т.е. на месте нахождения граней $\{100\}$, которых на кристалле до опыта не было (см. рис. 4, б).

Фотограмма кристалла V-3 после эксперимента (см. рис. 2, б) в значительной степени отличается от исходной (см. рис. 2, а). Дугообразные засветы соответствуют местоположению тригон-триоктаэдров. По номенклатуре [1] представленная фотограмма отвечает октаэдрическому алмазу с тригональной (параллельной рёбрам) штриховкой, хотя и с фрагментарным скруглением слоёв у выхода осей симметрии L_4 , о чём свидетельствует двойной дугообразный засвет. Таким образом, исходная форма кристалла (тетрагексаэдроид) при растворении в расплаве Fe-S трансформируется в форму октаэдроида.

Эксперимент с кристаллом V-1 проведён с составом растворителя Fe 80, S 20 мас. % при температуре 1450°C , длительности 1 ч. После эксперимента масса кристалла составила 5,83 мг, т.е. он потерял при растворении 36% исходной массы (3,29 мг). В результате ямки и каверны травления занимают уже около половины поверхности кристалла (рис. 5). На оставшейся части наблюдаются черепитчатая скульптура и шестоватая, развившаяся из параллельной направлению $\langle 110 \rangle$ штриховки, холмики травления удлинённой формы.

Кристалл V-6 подвергся растворению дважды. Первый опыт проведён с составом растворителя Fe 80, S 20 мас. % при температуре 1400°C , длительности 3 ч. Масса алмаза после опыта 8,67 мг, т.е. потеря её составила 18,5%. Морфология кристалла полностью соответствовала вышеописанным образцам. Второго эксперимента с кристаллом V-6 выполнен с составом растворителя Fe 85, S 15 мас. % при температуре 1400°C , длительности 1 ч. Наличие многочисленных каверн и шрамов травления привело к расколу образца на несколько фрагментов. Два из них приведены на рис. 6. Кристалл раскололся по центральной зоне, в результате внутри него обнаружилось прозрачное бесцветное ядро октаэдрической формы (см. рис. 6, б). В объёмном отношении центральная зона незначительна, не более 10% от исходного объёма кристалла.

Итак, основной эволюционный тренд морфологии кристаллов алмаза V разновидности при растворении в серосодержащем расплаве железа при высоких P - T параметрах заключается в трансформации исходной формы тетрагексаэдроида в

форму октаэдроида с присущими ей поверхностными скульптурами на природных алмазах из кимберлитов. Образование формы октаэдроида зафиксировано нами ранее при растворении в расплаве Fe-S плоскогранных октаэдров алмаза [14].

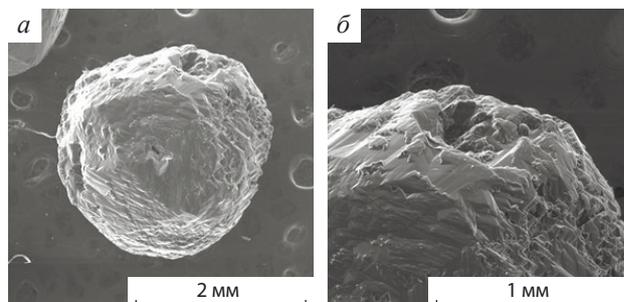


Рис. 4. КРИСТАЛЛ АЛМАЗА V-3 ПОСЛЕ ОПЫТА ПО РАСТВОРЕНИЮ (СЭМ-микрофотографии):

а – общий вид, б – фрагмент

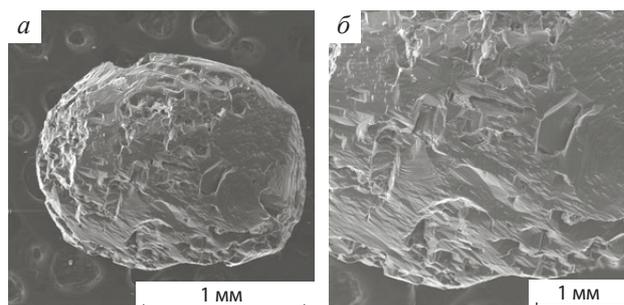


Рис. 5. КРИСТАЛЛ АЛМАЗА V-1 ПОСЛЕ ОПЫТА ПО РАСТВОРЕНИЮ (СЭМ-микрофотографии):

а – общий вид, б – фрагмент

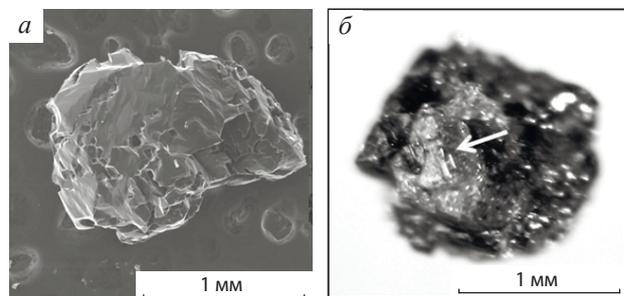


Рис. 6. КРИСТАЛЛ АЛМАЗА V-6 ПОСЛЕ ОПЫТА ПО РАСТВОРЕНИЮ:

а – СЭМ-микрофотография, б – оптическая микрофотография

Как известно, кривизна возникающих поверхностей при растворении кристалла зависит от условий растворения [2]. Поэтому указанный эволюционный тренд определён внешними условиями растворения (состав среды, температура, давление), но на него накладываются морфологические особенности, связанные с дефектностью алмазов V разновидности (большое количество включений и блочное внутреннее строение).

При тангенциально-послойном растворении кристаллов процесс инициируется на рёбрах и вершинах, причём их роль максимальна при небольших недосыщениях в среде, а при больших возрастает значение внутренних дефектов [12]. В результате форма растворения кристаллов меняется следующим образом: от округлого индивида при малых недосыщениях до индивидов с грубо ячеистой формой при больших недосыщениях, что и было реализовано в настоящем исследовании. Другими словами, укрупнение ямок и каверн травления на кристаллах алмаза связано с высокой скоростью растворения. На природных образцах алмазов V разновидности их значительно меньше, хотя они и присутствуют. Поэтому, вероятно, алмазы этой разновидности при выносе в верхние горизонты литосферы находились в среде, имевшей более низкую растворимость углерода по сравнению с Fe-S расплавом.

Фотограмма кристалла алмаза, подобная изображённой на рис. 2 б, нами была получена при растворении плоскогранных октаэдров в сухом силикатном расплаве при высоких *P-T* параметрах [17], в котором растворение происходит с очень низкой скоростью. При этом новые слои травления инициируются на рёбрах кристалла, что не приводит к появлению формы тетрагексаэдроидов. Для образования формы тетрагексаэдроидов слои растворения должны развиваться на вершинах кристалла. Это имеет место при растворении в силикатных расплавах с добавлением в систему воды, что было установлено с помощью хроматографического анализа [16]. Считается, что форма тетрагексаэдроидов является конечной при растворении в водосодержащем кимберлитовом расплаве [18].

Фотогониометрические характеристики алмазов V разновидности полностью совпадают с алмазами типа ламинарного додекаэдроидов из кимберлитов [6]. Наличие относительно крупных впадин травления, включая шрамы, – особенность вну-

тренного строения кристаллов. Как отмечалось выше, главная особенность алмазов V разновидности – рост посредством многочисленных субиндивидов, вытянутых в направлении $\langle 111 \rangle$. Такое внутреннее строение кристаллов сближает их с алмазами II, III и IV разновидностей по классификации Ю.Л.Орлова [9]. Однако температуры, при которых росли алмазы V разновидности, были выше, поскольку не происходило переограничения кристаллов в кубическую форму [15].

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что с учётом известных в настоящее время фактов, включая экспериментальные данные, морфология алмазов V и VII разновидностей возникла, вероятно, на этапе выноса из мантии в водосодержащей силикатной магме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бартошинский З.В., Квасница В.Н. Кристалломорфология алмаза из кимберлитов. – Киев: Наук. Думка, 1991.
2. Войцеховский В.Н., Мокиевский В.А. Некоторые вопросы взаимосвязи роста и растворения кристаллов // Зап. ВМО. 1965. Ч. 94. Вып. 1. С. 71–89.
3. Граханов С.А. Россыпи алмазов северо-востока Сибирской платформы и их коренные источники // Отечественная геология. 2006. № 5. С. 20–28.
4. Жимулев Е.И., Сонин В.М., Миронов А.М., Чепуров А.И. Влияние содержания серы на кристаллизацию алмаза в системе Fe-C-S при 5,3–5,5 ГПа и 1300–1370°C // Геохимия. 2016. № 5. С. 439–446.
5. Кристаллизация алмаза в системах Fe-Co-S-C и Fe-Ni-S-C и роль металл-сульфидных расплавов в генезисе алмазов / Е.И.Жимулев, А.И.Чепуров, Е.Ф.Синякова и др. // Геохимия. 2012. № 3. С. 227–239.
6. Лобанов С.С., Афанасьев В.П. Фотогониометрия кристаллов алмаза Сибирской платформы // Зап. РМО. 2010. Ч. СXXXIX. № 5. С. 67–78.
7. Минералогия и некоторые вопросы генезиса алмазов V и VII разновидностей (по классификации Ю.Л.Орлова) / В.П.Афанасьев, А.П.Елисеев, В.А.Надолинный и др. // Вестн. Воронежского гос. ун-та. 2000. Вып. 5. № 10. С. 79–97.
8. О генезисе алмазов V разновидности из месторождения им. Ломоносова (Архангельская алмазоносная провинция) / В.П.Афанасьев, Н.Н.Зинчук, П.В.Гриб и др. // Вестн. Воронежского гос. ун-та. 2005. № 2. С. 38–59.
9. Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. – М.: Наука, 1973.
10. Особенности фазового состава наноразмерных кристаллофлюидных включений в аллювиальных алма-

- зах северо-востока Сибирской платформы / А.М.Логвинова, Р.Вирт, А.А.Томиленко и др. // Геология и геофизика. 2011. Т. 52. № 11. С. 1634–1648.
11. Полигенез алмазов Сибирской платформы / В.П.Афанасьев, С.С.Лобанов, Н.П.Похиленко и др. // Геология и геофизика. 2011. Т. 52. № 3. С. 335–353.
 12. Пшеничных Ю.П. Выявление тонкой структуры кристаллов. Справочник. – М.: Metallurgia, 1974.
 13. Рагозин А.Л., Шацкий В.С., Зедгенизов Д.А. Новые данные о составе среды кристаллизации алмазов V разновидности из россыпей северо-востока Сибирской платформы // ДАН. 2009. Т. 425 (4). С. 5 27–531.
 14. Расплав Fe-S – возможный растворитель алмаза при мантийных условиях / Е.И.Жимулев, В.М.Сонин, В.П.Афанасьев и др. // ДАН. 2016. Т. 471. № 5. С. 583–585.
 15. Сонин В.М., Багрянцев Д.Г., Чепуров А.И., Дириппе Дж.-М. О механизме возникновения волокнистой структуры в кубических кристаллах алмаза // Зап. ВМО. 2003. № 2. С. 95–98.
 16. Сонин В.М., Жимулев Е.И., Федоров И.И., Осоргин Н.Ю. Травление кристаллов алмаза в силикатном расплаве в присутствии существенно водного флюида при высоких P-T параметрах // Геохимия. 1997. № 4. С. 451–455.
 17. Травление кристаллов алмаза в «сухом» силикатном расплаве при высоких P-T параметрах / В.М.Сонин, Е.И.Жимулев, И.И.Федоров и др. // Геохимия. 2001. № 3. С. 305–312.
 18. Khokhryakov A.F., Pal'yanov Yu.N. The evolution of diamond morphology in the process of dissolution: Experimental data // Am. Mineral. 2007. Vol. 92. P. 909–917.
 19. Large gem diamonds from metallic liquid in Earth's deep mantle / E.M.Smith, S.B.Shirey, F.Nestola et al. // Science. 2016. Vol. 35. No. 6318. P. 1403–1405.

FEATURES OF V VARIETY DIAMOND DISSOLUTION IN Fe-SULFIDE MELT AT HIGH P-T PARAMETERS

V.M.Sonin¹, E.I.Zhimulev¹, A.I.Chepurov¹, B.S.Pomazansky², A.L.Zemnukhov³, V.P.Afanasiev¹
(¹NIGP ALROSA, ²Almazy Anabara, ³IGM SB RAS)

It is found that the result of V variety diamonds dissolution in Fe-S melt at P=4 GPa and T=1400–1450°C is transformation of their initial form into octahedral shape. This evolutionary trend is superimposed by micromorphological elements caused by defective internal crystal structure: etching cavities, scars. Due to high rates of dissolution in Fe-S melt, the «normal» etching type with caverns and scars is essential in crystal morphology. It is concluded that V variety diamonds were dissolved in less reactive environment (presumably in silicate magma) when removed to the upper lithosphere layers under natural conditions.

Keywords: diamond, morphology, high pressure, dissolution.

