

СИНТЕЗЫ АЛМАЗА В СИЛИКАТ-КАРБОНАТ-УГЛЕРОДНЫХ РАСПЛАВАХ ПРИ 6 – 8.5 ГПа: ПРЕДЕЛЫ АЛМАЗООБРАЗОВАНИЯ И ФОРМЫ РАСТВОРЕНИЯ УГЛЕРОДА

Литвин В.Ю., Литвин Ю.А., Кадик А.А.
vladoison@nm.ru тел/факс: (096)5246205

Сингенетические флюид-содержащие и минеральные включения в алмазах являются фрагментами материнских алмазообразующих сред. Их составы свидетельствуют о сложности и изменчивости природных материнских сред. Флюид-содержащие включения отличаются сложными химическими составами [1, 2]. Установлено, что при комнатной температуре они содержат также силикатные, карбонатные, фосфатные, оксидные, хлоридные и др. фазы наряду с флюидными – водой и углекислотой. Твердые первичные включения содержат минералы как перидотитовых, так и эклогитовых парагенезисов [3].

Хотя статистически силикатные минералы доминируют в первичных включениях в алмазах, экспериментальные попытки осуществить синтезы алмаза в силикатных системах в широких диапазонах температур и давлений показали их неэффективность как материнских сред алмазообразования. Эксперименты по кристаллизации алмаза в карбонатных системах различных составов с природным химизмом, подобным упрощенным и многокомпонентным карбонатным составам первичных включений, показали их высокую эффективность в отношении алмазообразования [4, 5, 6]. Тем не менее, в отношении концентрационных вкладов главными компонентами многокомпонентных материнских алмазообразующих сред являются карбонатные и силикатные [7], и на передний план выходит проблема оценки физико-химической роли силикатных компонентов в процессах природного алмазообразования в карбонат-силикат-углеродных материнских расплавах.

Имеются экспериментальные данные [8, 9] по синтезу алмаза в простых карбонат – силикат-углеродных системах: $K_2CO_3-SiO_2-C$ и $K_2CO_3-Mg_2SiO_4-C$ по упрощенной методике – стартовыми веществами служили механические смеси компонентов, при этом сообщалось об определении пороговых концентраций силикатных компонентов для спонтанной нуклеации алмаза, соответственно, 25 и 50 мас. %.

Проблема кристаллизации алмаза в природных карбонат-силикат-углеродных расплавах представляет интерес по ряду причин, среди которых вопросы происхождения и эволюции материнских алмазообразующих расплавов, физико-химические условия сингенезиса алмаза и силикатных минералов перидотитового и эклогитового парагенезисов, формы растворения углерода в карбонатно-силикатных расплавах и др.

Экспериментальные исследования в данной работе начаты в карбонатно-силикатных системах с модельными составами, в определенных отношениях приближенных к природным алмазообразующим средам. Силикат представлен в исследуемых системах как модельный эклогит состава $(Di_{50}Jd_{50})_{50}(Grs_{60}Py_{40})_{50}$, не содержащий компонентов железа как элемента с переменной валентностью (чтобы избежать влияния изменчивых окислительно-восстановительных условий на формы растворенного в расплавах углерода).

В начальной стадии исследований карбонатные составляющие представлены щелочным карбонатом K_2CO_3 и доломитом $CaMg(CO_3)_2$, в дальнейшем намечается приближение состава карбонатной составляющей системы к многокомпонентным составам, характерных для природных материнских сред. Существенной новизной является использование в качестве стартовых веществ однородных карбонатно-силикатных стекол. При плавлении такие стекла создают в эксперименте единственную границу раздела со стартовым графитом, через которую и осуществляется растворение углерода в однородный карбонатно-силикатный расплав. В механической же смеси первоначально формируются три границы раздела: карбонат – графит, силикат – графит и карбонат – силикат. По мере формирования карбонатно-силикатных расплавов появляется наиболее важная граница карбонатно-силикатного расплава с графитом, однако в силу высокой скорости спонтанной нуклеации алмаза на границе карбонат – графит к тому времени в системе уже возможно образование алмазов, что является некорректной составляющей эксперимента по оценке алмазообразующей способности карбонатно-силикатных систем.

Эксперименты проводились на аппарате высокого давления типа “наковальня с лункой” [10] при 6 – 8.5 ГПа в температурном диапазоне 1200 – 1800°C. Стартовые карбонатно-силикатные прозрачные стекла были приготовлены в газовом аппарате высокого давления в атмосфере аргона при 1 кбар и 1350°C в открытых платиновых ампулах. Их гомогенность подтверждается оптическими и микрозондовыми исследованиями. Измельченные стекла смешивались с порошком графита марки МГОСЧ в пропорции 60 : 40 и помещались в графитовые ампулы диаметром 5 мм (толщина стенки 1 мм), которые одновременно служили нагревателями. Это позволяет для проводимых экспериментов считать фугитивность кислорода лимитированной буферной парой C/ CO₂(CO₃²⁻) в пределах 1-2 логарифмических единиц ниже буфера FMQ. Ранее проводившиеся эксперименты показали стабильность потенциала кислорода в экспериментах [11].

Цель проводимых экспериментов – определение максимального содержания силикатной составляющей, при которой наблюдается эффективная нуклеация и кристаллизация алмаза в карбонат-силикатной системе. Критерием оценки эффективности является факт спонтанной нуклеации алмаза.

Экспериментальные исследования начаты с модельных систем эклогит [(Di₅₀Jd₅₀)₅₀(Grs₆₀Py₄₀)₅₀]₅₀ – [K₂CO₃]₅₀ или доломит CaMg(CO₃)₂ и [(Di₅₀Jd₅₀)₅₀(Grs₆₀Py₄₀)₅₀]₇₀ – [K₂CO₃]₃₀ или доломит CaMg(CO₃)₂.

В системе модельный эклогит₅₀[K₂CO₃]₅₀ при 7.5 - 8.5 ГПа наблюдается формирование пере-сыщенных к алмазу лабильных растворов и интенсивная спонтанная нуклеация и кристаллизация алмаза - не менее 3 – 5·10³ “выживших” зародышей в 1 мм³ в областях высоких температурных градиентов – ниже 1700°C (рис. 1 – 3, в скобках – параметры опыта). В центральной зоне образца, в условиях

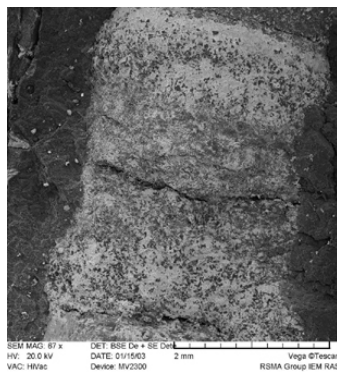


Рис. 1. Спонтанная кристаллизация алмаза в модельной системе эклогит₅₀ - (K₂CO₃)₅₀ с алмазом в зонах высоких температурных градиентов – по краям образца (общий вид образца 965, 7.5 ГПа, 1700°C, 40 мин.).

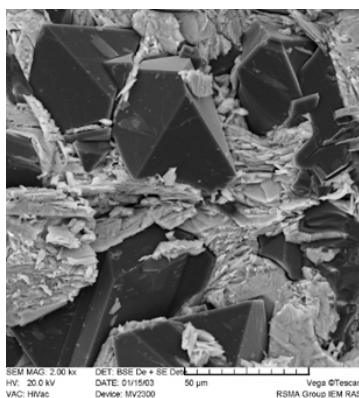


Рис. 2. Массовая кристаллизация алмаза в карбонатно – силикатном расплаве (после опыта закаливается в однородное карбонатно – силикатное стекло; обр. 965, 7.5 ГПа, 1700°C, 40 мин.).

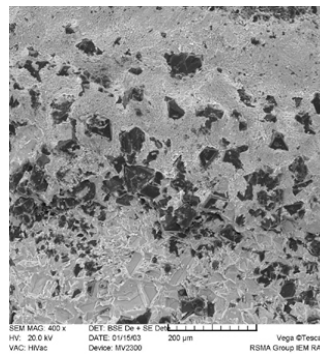


Рис. 3. Кристаллы алмаза на месте образования в карбонатно – силикатном расплаве с углеродом (после опыта - закалочном стекле; обр. 965, 7.5 ГПа, 1700°C, 40 мин.).

невысоких температурных градиентов (около 1700 °C), наблюдается спонтанная нуклеация и формирование монокристаллических форм метастабильного графита (рис. 4). В продуктах эксперимента в системе состава эклогит₇₀[K₂CO₃]₃₀ (Рис. 5), углеродная фаза представлена хорошо раскристаллизованными графитами, которые являются метастабильной фазой при параметрах проведения эксперимента. При отсутствии спонтанно образовавшихся алмазов, наблюдался рост граней алмазных затравок как при составах системы, указанных выше, так и при содержании эклогитового компонента в системе до 70 вес.%, что указывает на кинетические затруднения в спонтанной нуклеации алмаза в карбонат – силикат – углеродных расплавах в области составов, богатых силикатной составляющей, для условий термодинамической стабильности алмаза. По полученным экспериментальным данным для системы эклогит - K₂CO₃, предел спонтанной нуклеации алмаза лежит в интервале составов эклогит₆₀ – эклогит₅₀. Более высокое содержание силикатной составляющей в исследуемой системе подавляет образование лабильно-пресыщенных к алмазу растворов.

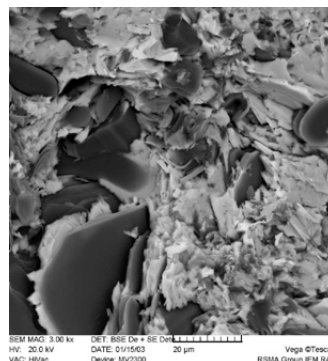


Рис. 4. Формы монокристаллического графита, формировавшегося как метастабильная фаза в поле алмаза, в модельной системе эклогит₅₀ - (K₂CO₃)₅₀ с углеродом (обр. 965, 1700°C, 40 мин.).

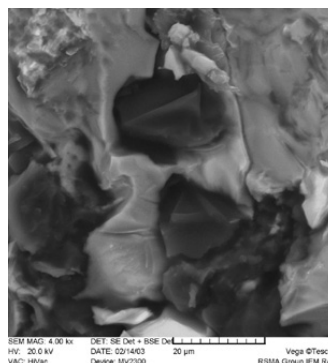


Рис. 5. Формы монокристаллического графита, сформировавшегося как метастабильная фаза в поле алмаза, в модельной системе эклогит₇₀ - (K₂CO₃)₃₀ с углеродом (обр. 1000, 8.5 ГПа, 1700°C, 40 мин.).

При проведении экспериментов в системе эклогит – доломит отмечался рост на затравочных монокристаллах, но спонтанная нуклеация и кристаллизация алмаза не установлена для всего изученного диапазона давлений (6,5 – 8, 5 ГПа, температур (1200 – 1800 °С) и составов (массовые отношения карбонат/силикат от 70/30 до 30/70). Во всех экспериментах углеродсодержащая фаза была представлена термодинамически нестабильным графитом (рис. 6). Такие результаты позволяют предположить, что для данной системы кинетический порог спонтанной нуклеации алмаза не был достигнут (т.е. граница лабильно пересыщенных к алмазу растворов находится в области более высоких давлений). Интересны установленные факты сильного конвективного перемешивания в опытах с карбонатно – силикатно – углеродными расплавами различных составов (что, вероятно, происходит и в условиях мантии Земли), например, рис. 7. Это свидетельствует о том, что наряду с диффузионным механизмом массопереноса углерода при формировании алмаза и метастабильного графита важное значение может иметь и конвективный массоперенос углерода, растворенного в карбонат – силикатных расплавах.

В рамках настоящей работы начаты исследования форм растворенного углерода и его соединений с использованием методов ИК и РАМАН – спектроскопии. Интерес представляет и возможная зависимость между спонтанной нуклеацией алмаза и фугитивностью кислорода.

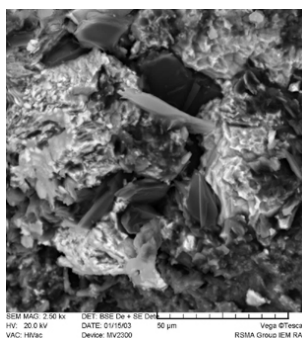


Рис. 6. Формы монокристаллического графита, сформировавшегося как метастабильная фаза в поле алмаза, в модельной системе эклогит₅₀ - доломит₅₀ с углеродом (обр. 964, 7.5 ГПа, 1700°С, 40 мин.).

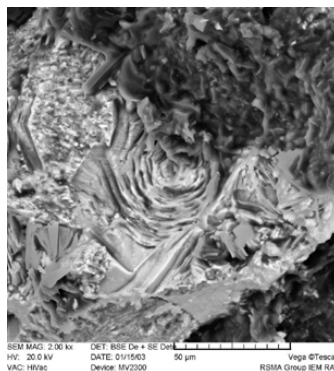


Рис. 7. Формы конвекции типа «торнадо» в карбонат-силикат-углеродном расплаве системы эклогит₅₀ – доломит₅₀ с углеродом (обр. 967, 7 ГПа, 1700°С, 45 мин.).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (по проекту № 02-05-64684) и ОНЗ РАН (приоритетная тема 10-6, 2003 г).

Литература

1. Schrauder M., Navon O. (1994). *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 58, 2, 761-771.
2. Israeli E.S., Harris J.M., Navon O. (2001). *Earth and Planet. Sci. Lett.* 187, 323-332.
3. Соболев Н.В. (1974). Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 264 с.
4. Литвин Ю.А., Чудиновских Л.Т., Жариков В.А. (1997). *ДАН*, 355, 5, 669-672.

5. Литвин Ю.А., Алдушин К.А., Жариков В.А. (1999). ДАН, 367, 4, 529-532.
6. Литвин Ю.А., Жариков В.А. (2000). ДАН, 372, 6, 808-811.
7. Литвин Ю.А. (2003). ДАН, 389, 3.
8. Борздов Ю.М., Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н., Калинин А.А., Соболев Н.В. (1999). ДАН, 366, 4, 550-533.
9. Шацкий А.Ф., Борздов Ю.М., Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н. (2002). Геология и геофизика, 43, 10, 936-946.
10. Литвин Ю.А. (1991). Физико – химические исследования плавления глубинного вещества Земли. Москва: Наука, 311 с.
11. Kadik A.A., Pineau F., Litvin Yu.A., Javoy M. (2003). J. Petrol. (in press).

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(21) 2003

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2003 года (ЕСЭМПГ-2003)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/term-3.pdf

Опубликовано 15 июля 2003 г.

© Отделение наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2003

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна