

РАВНОВЕСНЫЕ ОТНОШЕНИЯ РАСПЛАВОВ ЭКЛОГИТОВОЙ СИСТЕМЫ ГРАНАТ – ПИРРОТИН ПРИ 7 ГПа

Шушканова А.В. (МГУ, г. Черноголовка), Литвин Ю.А. (ИЭМ РАН)
nastashushkanova@newmail.ru; тел/факс (096) 524-62-05

Проблема генезиса алмаза в условиях мантии Земли относится к числу наиболее важных научных проблем генетической минералогии, петрологии и геохимии. Одним из наиболее дискуссионных в научных представлениях о генезисе алмаза является вопрос о химическом и фазовом составах материнских алмазообразующих сред.

В настоящей работе главное внимание уделяется минералого-генетическим вопросам, связанным с установленными фактами присутствия первичных включений сульфидных минералов и расплавов в алмазах, которые, как и силикатные включения, относятся к числу наиболее распространенных. Это свидетельствует об участии сульфидного вещества в процессах алмазообразования. Однако в вопросе о роли сульфидов в процессах алмазообразования существуют противоречивые представления.

Так, обнаружение включений сульфидных минералов в центрах нуклеации алмаза [1,2] дало повод для гипотезы о ведущем значении сульфидных сред в генезисе алмазов.

Эффективность сульфидных расплавов для формирования алмаза в мантийных условиях впервые доказана в 2002 году [3;4].

В последние годы убедительное обоснование, базирующееся на природных и экспериментальных данных, получила **карбонатитовая (или, карбонатно-силикатная)** модель генезиса алмаза. Дело в том, что экспериментальные данные показывают, что силикатные расплавы не растворяют углерод и не эффективны для алмазообразования [5] в отличие от расплавов с химизмом природных материнских сред - карбонат-силикат-углеродных [6,7] и сульфид-углеродных [3;8;9;10].

Карбонатитовая модель опирается на составы первичных флюидных микровключений, представляющие собой многокомпонентные карбонатно-силикатные расплавы с растворенными в них хлоридными, фосфатными и другими компонентами [11;12], а также на наблюдения карбонатных и силикатных включений в алмазах, включая центральные [13].

Представление о карбонатитовой природе материнских сред, в которых происходила спонтанная кристаллизация алмаза в РТ-условиях его термодинамической устойчивости, получило убедительное экспериментальное обоснование благодаря осуществлению процессов кристаллизации алмаза в расплавах веществ – химических аналогов природных материнских сред как в упрощенных модельных [14;15;16], так и в реальных многокомпонентных приближениях [6, 7].

Минералогами предложены версии, в соответствии с которыми материнские алмазообразующие среды представляют собой сложные гибридные расплавы, в составе которых участвуют карбонатные, силикатные и сульфидные компоненты [13;17]. Развитию таких представлений могли способствовать находки включений силикатов и сульфидов, сосуществующих в одном кристалле алмаза, в позиции центрального включения [2].

Между тем, жидкостная несмешиваемость сульфидных, с одной стороны, силикатных и карбонатных, с другой, обнаружена в образцах карбонатитов из верхней мантии [18]. Имеются также предварительные качественные экспериментальные данные о жидкостной несмешиваемости сульфидных и карбонатно-силикатных расплавов [19; 20].

Таким образом, проблемы фазовых отношений, прежде всего, сульфидных и силикатных расплавов при РТ-параметрах алмазообразования представляются актуальными и важными для развития современных представлений о материнских алмазообразующих средах.

В связи с этим, главными задачами проводимых экспериментальных исследований являлись:

- ◆ Экспериментальное исследование фазовых отношений мантийных сульфидно-силикатных систем, отвечающих алмазоносным парагенезисам, на примере модельной многокомпонентной эклогитовой системы гранат – пирротин при давлении 7 ГПа и высоких температурах, отвечающих области термодинамической стабильности алмаза. При исследовании фазовых отношений предполагалось изучить возможность сингенетической кристаллизации алмаза и силикатов из сульфидных расплавов;
- ◆ Экспериментальное изучение самой возможности и главных физико-химических особенностей кристаллизации алмаза в сульфид - углеродной системе пирротин – углерод и си-

ликат – сульфид - углеродной системе гранат – пирротин – углерод для оценки алмазообразующей способности исследуемой сульфидно – силикатной системы.

Для осуществления поставленных целей применялся аппарат высоких давления и температуры наковальня с лункой. Были изучены системы силикат – сульфид: природная система «пироп – альмандин – гроссуляровый гранат (Grt)¹ из эклогита трубки Удачная (Якутия) - природный пирротин(Po)» и система, конечными членами которой являются синтетические сульфид и пироп – «Fe_{1-x}S – Prp». Состав граната: SiO₂ - 39.16, TiO₂ - 0.64, Al₂O₃ - 21.05, Cr₂O₃ - 0.03, FeO - 21.86, MnO - 0.44, MgO - 8.55, CaO - 8.50, Na₂O - 0.09 (мас.%). Состав пирротина: S - 38.96, Fe - 60.74, Ni - 0.00, Cu - 0.00, Co - 0.06, As - 0.04 (мас.%).

Смеси порошков минералов в пропорциях 0:100, 25:75, 50:50, 75:25 и 100:0 мас. % помещались в графитовые ампулы-нагреватели, после чего подготовленные образцы подвергались давлению 7-8 ГПа и температурам 1200 - 2030°C при помощи установки высокого давления «наковальня с лункой» с ячейкой из литографского камня [21]. При выборе данных значений мы руководствовались условиями стабильности алмаза. О некоторых предварительных данных сообщалось ранее [9, 10]. Экспериментальные данные приведены в табл. и на рис. 5 и 6. Фазовая диаграмма исследуемой системы представлена на рис. 5. Диаграмма плавления модельной системы Prp – Fe_{1-x}S показана на рис. 6 и обсуждается ниже.

Исследованием фазовых отношений эклогитовой системы пирротин – гранат (представлен многокомпонентным пироп – альмандин – гроссуляровым составом), а также граничной системы Fe_{1-x}S – пироп при 7 ГПа установлено формирование двухфазовой субсолидусной ассоциации Po + Grt (или Prp) (рис. 6), частично плавящихся ассоциаций сульфидный расплав (Lsulf) + Grt (или Prp) (рис. 7), а также Lsulf + силикатный расплав (Lsil) + Grt* (рестит Grt) (рис. 8), а в условиях полного плавления сульфидно-силикатных систем двухфазовых ассоциаций Lsulf + Lsil (рис. 9а, б).

Рис. 1 Карта химических элементов. Обр. №1/875. T=1450°C, соотношение стартовых материалов – Grt₂₅Po₇₅.

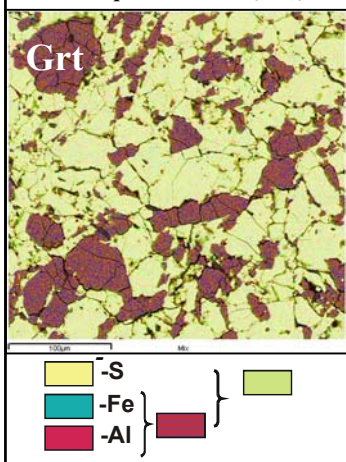


Рис. 2 Фотография СЭМ. Обр. № 1/868. T=1607°C, соотношение стартовых материалов Grt₅₀Po₅₀.

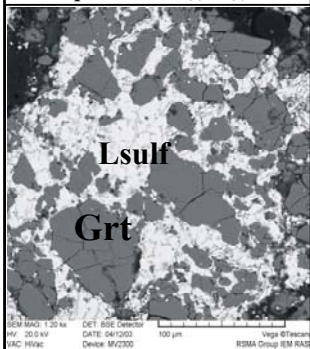


Рис. 3 Фотография СЭМ. Обр. № 1/998. T=1725°C, соотношение стартовых материалов Grt₇₅Po₂₅.

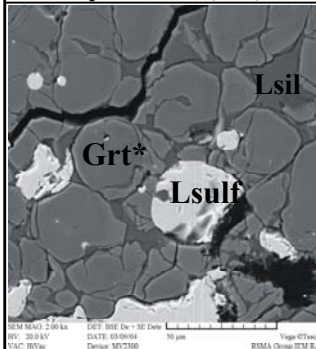
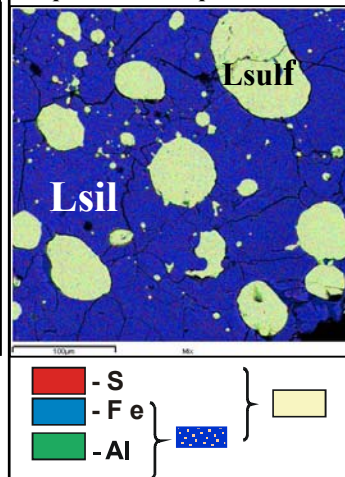


Рис. 4 Карта химических элементов. Обр. №1/873. T=1760°C. соотношение стартовых материалов Grt₇₅Po₂₅.



Таким образом, впервые экспериментально установлен существенно важный эффект полной сульфид – силикатной жидкостной несмесимости при параметрах алмазообразования. Тщательным микрозондовым исследованием признаков формирования сульфид – силикатных твердых и жидких растворов не установлено для обеих изученных систем. При этом очень четкие контуры различных фаз и их химические анализы на присутствие посторонних «чужих» элементов, - серы в силикате и магния и алюминия в сульфиде (табл.) свидетельствуют о том, что взаимная растворимость компонентов системы в сосуществующих сульфидном и силикатном расплавах отсутствует, т.е. миграция компонентов из одной жидкой фазы в другую не происходит: гранатовые компоненты не растворяются в сульфидном расплаве, сульфидные – в силикатном. Таким образом, сульфидный и силикатный расплавы находятся в состоянии полной жидкостной несмесимости.

¹ **Условные обозначения:** Grt – гранат, Po – пирротин, Prp – пироп, Sulf – сульфид, Lsil – силикатный расплав, Lsulf – сульфидный расплав, β - базальт ,

Табл. 1 Экспериментальные условия и составы фаз системы эклогитовый гранат Grt - пирротин Po (P = 7 ГПа)

№обр.	Состав, мас. %	T, C	Выдержка, мин	Фазы	Составы фаз, масс. %±2σ					
						Grt(875-1)	Grt(875-2)	Grt(875-3)	Po(875-4)	Po(875-5)
1/875	Grt ₂₅ (Fe _{1-x} S) ₇₅	1446	5	Grt+Po						
					Mg	4.70±0.23	4.44±0.18	4.76±0.24	<2σ	<2σ
					Al	10.71±0.28	10.45±0.25	10.48±0.31	<2σ	<2σ
					Si	19.09±0.50	19.23±0.42	19.35±0.47	<2	<2σ
					S	<2σ	<2σ	<2σ	41.72±0.58	41.55±0.59
					Ca	6.27±0.21	6.20±0.29	6.00±0.30	<2σ	<2σ
					Ti	0.51±0.20	0.41±0.20	0.43±0.20	<2 σ	<2σ
					Mn	0.38±0.15	0.24±0.12	0.29±0.12	<2σ	<2σ
					Fe	16.31±0.50	17.01±0.48	16.55±0.53	57.88±1.00	58.07±0.89
O	42.02±0.62	41.94±0.57	42.09±0.61	-	-					
1/868	Grt ₅₀ (Fe _{1-x} S) ₅₀	1607	15	Grt+Lsulf		Grt центр (868-22)	Grt край(868-26)	Lsulf(868-24)	Lsulf(868-25)	Lsulf вкл.(868-27)
					Na	<2σ	<2σ	<2σ	<2σ	<2σ
					Mg	4.62±0.30	4.74±0.30	<2σ	<2σ	<2σ
					Al	10.40±0.35	10.28±0.35	<2σ	<2σ	<2σ
					Si	19.27±0.46	19.20±0.46	<2σ	<2σ	<2σ
					P	<2σ	<2σ	<2σ	<2σ	<2σ
					S	<2σ	<2σ	41.51±0.63	41.08±0.64	<2σ
					K	<2σ	<2σ	<2σ	<2σ	<2σ
					Ca	6.20±0.28	6.10±0.26	<2σ	<2σ	<2σ
					Ti	0.35±0.17	0.33±0.17	<2σ	<2σ	<2σ
					Cr	<2σ	0.17±0.15	<2σ	<2σ	<2σ
					Mn	0.43±0.20	0.35±0.20	<2σ	<2σ	<2σ
					Fe	16.46/6.76	16.32±0.61	57.03±1.04	58.01±1.05	<2σ
					Co	<2σ	<2σ	<2σ	<2σ	<2σ
					Ni	<2σ	<2σ	<2σ	<2σ	<2σ
					Cu	<2σ	<2σ	<2σ	<2σ	<2σ
					Zn	<2σ	<2σ	<2σ	<2σ	<2σ
					As	<2σ	<2σ	<2σ	<2σ	<2σ
					O	41.99±0.81	42.03±0.95	-	-	-
1/988	Grt ₂₅ (Fe _{1-x} S) ₇₅	1657	10	Lsulf+Grt*+Lsil		Lsulf(1/988-2)	Grt(1/988-3)	Lsil(1/988-4)	Lsil(1/988-5)	Grt(1/988-6)
					O	1.35±0.53	41.78±0.77	45.84±0.78	44.93±0.77	41.90±0.75
					Na	<2σ	<2σ	1.75±0.31	1.27±0.29	<2σ
					Mg	<2σ	4.99±0.30	0.43±0.18	0.65±0.15	5.26±0.31
					Al	<2σ	11.33±0.38	4.75±0.27	6.29±0.29	11.57±0.36
					Si	<2σ	18.24±0.43	30.23±0.51	27.56±0.50	18.24±0.42
					S	37.29±0.57	<2σ	<2σ	0.24±0.13	<2σ
					K	<2σ	<2σ	1.52±0.18	1.00±0.15	<2σ
					Ca	<2σ	6.01±0.26	6.95±0.29	7.16±0.29	5.85±0.25
					Ti	<2σ	0.24±0.16	1.84±0.22	1.39±0.21	0.28±0.15
					Cr	<2σ	<2σ	<2σ	<2σ	<2σ
					Mn	<2σ	0.32±0.20	<2σ	<2σ	0.42±0.19
					Fe	61.08±0.98	16.89±0.57	6.60±0.45	9.45±0.48	16.33±0.56
1/874	Grt ₂₅ (Fe _{1-x} S) ₇₅	1768	5	Lsil+Lsulf		Lsilкрай (874-5)	Lsilцентр (874-6)	Lsilкрай (874-8)	Lsulfцентр (874-1)	Lsulfкрай (874-2)
					Mg	4.51±0.18	4.27±0.17	4.17±0.15	<2σ	<2σ
					Al	10.99±0.27	10.76±0.22	10.85±0.27	<2σ	<2σ
					Si	19.43±0.62	19.39±0.57	19.37±0.58	<2σ	<2σ
					S	<2σ	0.13±0.10	<2σ	41.67±0.64	41.62±0.62
					Ca	12.14±0.21	11.70±0.27	11.83±0.31	<2σ	<2σ
					Fe	10.27±0.45	11.20±0.67	11.33±0.65	58.09±0.98	58.13±1.00
					O	42.66±0.69	42.54±0.54	42.44±0.64	-	-

Таким образом, впервые экспериментально изучены фазовые равновесия в системе гранат Grt – пирротин Po. Полученная диаграмма состояния мантийной сульфид-силикатной системы (рис. 5) относится к типу диаграмм состояния систем «с компонентами, кристаллизующимися из собственных расплавов» по определению Захарова [22].

Рис.7 Фотография СЭМ. Обр. №1/1005.
 $T = 1610^{\circ}\text{C}$. Соотношение стартовых
 материалов $(\text{Fe}_{1-x}\text{S})_{90}\beta_{10}$

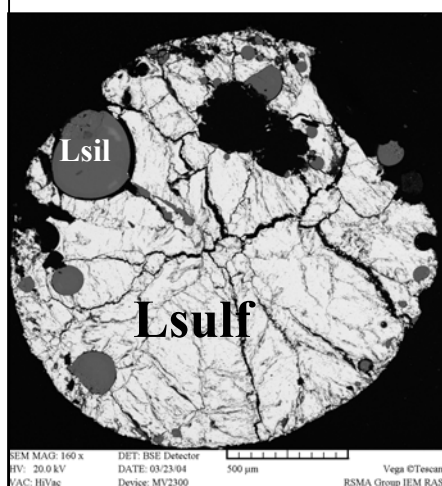
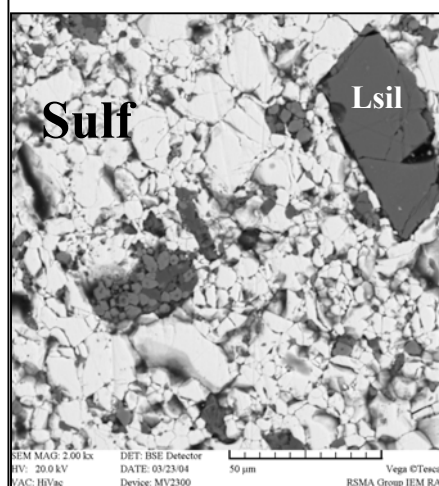


Рис. 8 Фотография СЭМ. Обр. №1/1006.
 $T = 1400^{\circ}\text{C}$. Соотношение стартовых
 материалов $(\text{Fe}_{1-x}\text{S})_{90}\beta_{10}$



Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что силикатные минералы, в отличие от алмаза не могут кристаллизоваться из сульфидных расплавов, что говорит о невозможности сингенезиса алмаза и силикатных минералов в сульфидных расплавах.

Система пирротин – углерод, а также изучаемая система, гранат-пирротин с графитом в качестве источника углерода для алмаза впервые успешно использованы для синтеза алмаза. Условия эксперимента – 7,5 – 9,6 ГПа и 1800 - 2200°C. Выбор подобных параметров определялся известными значениями температур и давлений для кривой равновесия графит – алмаз [23].

Нуклеация и рост алмазов произошли в сульфид-углеродном расплаве в состоянии лабильного пересыщения углеродом относительно алмаза. Отмечен также рост алмазов на затравку, что свидетельствует о существовании условий метастабильного пересыщения углерода к алмазу.

Рис. 9 Фотография РЭМ. $P=8.2\text{ ГПа}$, $T=1900^{\circ}\text{C}$.
 Система пирротин – углерод

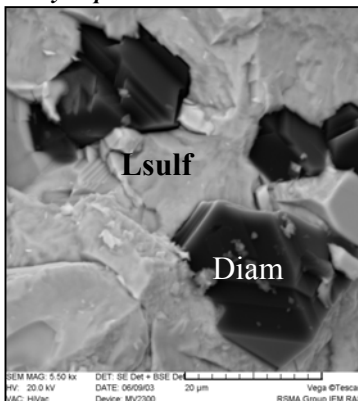
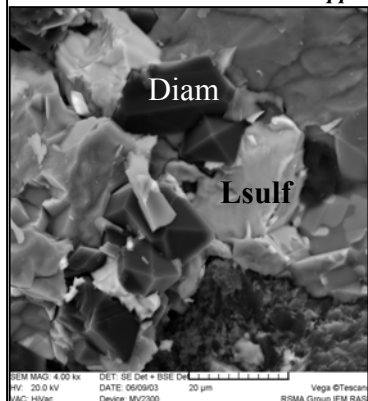
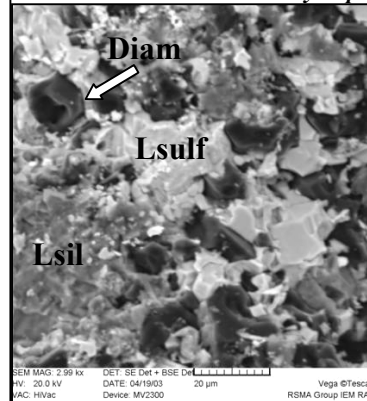


Рис. 10 Фотография РЭМ. $P=8.9\text{ ГПа}$,
 $T=1960^{\circ}\text{C}$. Система Grt-Po-углерод



Таким образом, «сульфидные» синтезы алмаза впервые выполнены с использованием пирротин – углеродных расплавов в системах мантийный пирротин – углерод (рис.9) и эклогитовый гранат – пирротин – углерод (рис. 10) при высоких давлениях и температурах. На рис. 10 в образце вместе с алмазами присутствуют два несмешиваемых расплава – силикатный и сульфидный.

На основании результатов проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы:

Впервые природная система гранат – пирротин и модельная система пироп – Fe_{1-x}S изучены с точки зрения фазовых равновесий. Итогом этого исследования явились фазовые диаграммы, относящиеся к типу диаграмм с компонентами, кристаллизующимися из собственных расплавов. Диаграммы, а также микрозондовое изучение экспериментальных образцов свидетельствует о несмешиваемости силикатных и сульфидных расплавов при давлении 7.5 – 9.6 ГПа и температуре 1800 - 2200°C. Благодаря последнему заключению, становится возможным объяснение образования центральных минеральных включений в алмазах, состоящих из сосуществующих сульфида и силиката.

По-видимому, широкая распространенность сульфидных минеральных включений в природных алмазах является результатом «переплывания» растущего кристалла из карбонатно-силикатной материнской среды в сульфидную, сульфиды, являясь примесными компонентами алмазообразующих сред, образуют локальные скопления-капли, несмешиваемые с карбонатными материнскими расплавами.

Экспериментально показана эффективность природных сульфидных сред для алмазообразования. Синтез алмаза успешно осуществлен в системах пирротин – углерод и гранат – пирротин – углерод при давлении 7.0 ГПа и температуре 1800 - 2200°C, условиях, отвечающим условиям стабильности алмаза.

Поддержка: № 04-05-64979 (рук. А.В. Бобров), совместный грант РФФИ и Министерства экономики и науки Московской обл. №04-05-97220 (рук. Ю.А. Литвин), грант ведущих научных школ 1301.2003.5 (рук. академик А.А. Маракушев)

Литература

1. Буланова Г.П., Варшавский А.В., Лескова Н.В. Свойства и минералогия природных алмазов // Изд. ЯФ СО АН СССР, Якутск, (1979).
2. Ефимова Э.С., Соболев Н.В., Поспелова Л.Н. // ЗВМО, 112, 3, 300–309 (1983).
3. Литвин Ю.А., Бутвина В.Г., Бобров А.В., Жариков В.А. // ДАН, 382, 106–109 (2002).
4. Bobrov A.V., Litvin Yu.A., Butvina V.G., Shushkanova A.V. // *Geochem. Cosmochim. Acta, Spec. Suppl. Abstracts of 13th Annual V.M. Goldschmidt Conf., Kurashiki, Japan, Sept. 7-12, 67, 18 (S1). P. 41. (2003).*
5. Борздов Ю.М., Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н., Калинин А.А., Соболев Н.В. // ДАН, 366, 4, 530-533 (1999).
6. Литвин Ю.А., Жариков В.А. // ДАН, 367, 3, 397-401 (1999).
7. Литвин Ю.А., Жариков В.А. // ДАН, 372, 6, 808–811 (2000).
8. Пальянов Ю.Н., Борздов Ю.М., Овчинников И.Ю., Соболев Н.В. // ДАН, 39, 3, 388-391 (2003).
9. Шушканова А.В., Литвин Ю.А. // *Вестник отделения наук о Земле РАН, №21, 2003. (электронный журнал).*
10. Shushkanova A.V., Litvin Yu.A. // *Experiment in Geosciences*, 11, 1, 36-38 (2003)
11. Schrauder M., Navon O. // *Geochem. Cosmochim. Acta*, 58, 2, 761-771 (1994).
12. Izraeli E.S., Harris J.H., Navon O. // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 187, 323-332 (2001).
13. Bulanova G.P., Griffin W.L., Ryan C.G. // *Mineral. Mag.*, 62, 3, 409-419 (1998).
14. Taniguchi T., Dobson D., Jones A.P., et al. // *J. Mater. Res.*, 11, 10, 1-11 (1996).
15. Литвин Ю.А., Чудиновских Л.Т., Жариков В.А. // ДАН, 355, 5, 669-672 (1997).
16. Литвин Ю.А., Алдушин К.А., Жариков В.А. // ДАН, 367, 4, 529-532 (1999).
17. Spetsius Z.V. // *Proc. VII Int. Kimberlite Conf., Cape Town, PP. 823-828 (1998).*
18. Kogarko L.N., Henderson C.M.B., Pacheko H. // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 121, 267-274 (1995).
19. Литвин Ю.А., Джонс А.П., Берд А.Д. и др. // ДАН, 381, 4, 528 – 531 (2001).
20. Литвин Ю.А., Бутвина В.Г. // *Петрология*, 12, 4, 425-437 (2004).
21. Литвин Ю.А. Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли // М.: Наука, 1991. 311с.
22. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем // М.: Металлургия. 1990.
23. Kennedy C.S., Kennedy G.C. // *J. Geoph. Res.*, 81, 14, 2467-2470 (1976).

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(22) 2004

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2004)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/informbul-1/term-10.pdf

Опубликовано 1 июля 2004 г

© *Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2004*

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