

УДК 550.89+553.81+548.5

ЩЕЛОЧНО-ХЛОРИДНЫЕ КОМПОНЕНТЫ В ПРОЦЕССАХ РОСТА АЛМАЗА В УСЛОВИЯХ МАНТИИ И ВЫСОКОБАРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

© 2003 г. Ю. А. Литвин

Представлено академиком В.А. Жариковым 10.11.2002 г.

Поступило 14.11.2002 г.

Материнские среды при образовании алмазов в условиях мантии, судя по первичным флюидным микровключениям [1–3], представляют собой частичные или полные многокомпонентные карбонатно-силикатные расплавы с растворенными в них хлоридными, фосфатными и другими компонентами, а также водой. Их эффективность для формирования алмаза доказана прямыми экспериментами при высоких давлениях [4, 5]. При этом раскрыты как химическая природа, так и физико-химические механизмы процессов алмазообразования в мантии, что существенно важно для проблемы генезиса алмаза. По многократным термобарометрическим оценкам, кристаллизация природных алмазов происходит чаще при 4.5–7.5 ГПа и 950–1350°C [6]; это соответствует *PT*-области термодинамической устойчивости алмаза на фазовой диаграмме углерода [7].

Исследования захваченных алмазами материнских сред свидетельствуют о существенной вариации их химических составов. Так, сильно концентрированные щелочно-хлоридные водные растворы (рассолы) обнаружены в облакоподобных первичных флюидных микровключениях в алмазах трубки Коффифонтейн, Ю. Африка [8]. Средние составы рассолов выражены как $(K,Na)_8(Ca,Fe,Mg)_4SiO(CO_3)Cl_{10}(H_2O)_{28-44}$, что соответствует 30–42 мас. % H_2O , 19–22 мас. % Cl , 14–17 мас. % $K + Na$, 22–25 мас. % $Fe-Ca-Mg$ карбонатов и 3–4 мас. % SiO_2 . При комнатной температуре (и давлениях порядка 1.5–2.0 ГПа [9]) щелочно-хлоридные и карбонатные компоненты рассолов находятся во включениях вместе с сингенетическими силикатными минералами как перидотитового, так и эклогитового парагенезисов. Необходимо отметить, что общий компонентный состав включений, содержащих щелочно-хлоридные рассолы, такой же, как и в случае более рас-

пространенных флюидных включений с низкими содержаниями хлоридов [1–3]. Все карбонатные, силикатные, щелочно-хлоридные и другие вещества, ассоциированные в первичных включениях, являются продуктами материнской среды, образованными при охлаждении под давлением. В связи с находкой щелочно-хлоридных водных рассолов во включениях вопросы кристаллизации алмаза в системах $KCl-C$ и $KCl-H_2O-C$ приобретают особый интерес, так как позволяют оценить способность материнских сред к алмазообразованию в условиях их химической эволюции при заметном изменении концентрационных отношений компонентов.

В настоящей работе экспериментально изучены возможность спонтанной нуклеации и кристаллизации алмаза, а также рост на затравочных монокристаллах в расплавах ключевой системы хлорид калия KCl – углерод при высоких давлениях.

Ранее галоидные расплавы – растворы углерода были опробованы для синтеза алмазов в смесях углерода (графита) с $LiCl$, $NaCl$, KCl , $RbCl$, $CsCl$, NaF , $NaBr$ и NaI при 6 ГПа и 1620°C [10], однако спонтанную нуклеацию алмаза во всех случаях осуществить не удалось, хотя были получены наростные слои на алмазных затравках. При этом KCl , $RbCl$ и $CsCl$ были в твердом состоянии в отличие от остальных галоидов, которые плавилась в условиях этих опытов по синтезу алмазов. Полученные эффекты роста алмазов на затравках были объяснены наличием примесей кислорода в использованных солях, синтезом и последующим разложением окиси углерода с выделением элементарного углерода на поверхности затравки. Предложенная версия, как можно видеть, не допускает прямой химической “работы” щелочно-хлоридного вещества в синтезе алмаза.

Для достижения поставленной цели были проведены опыты в смесях KCl и графита (соответственно, при соотношении компонентов 3 : 2 по массе) при давлениях 7–8 ГПа и температурах 1200–1700°C. В качестве стартовых веществ использо-

Институт экспериментальной минералогии
Российской Академии наук,
Черноголовка Московской обл.

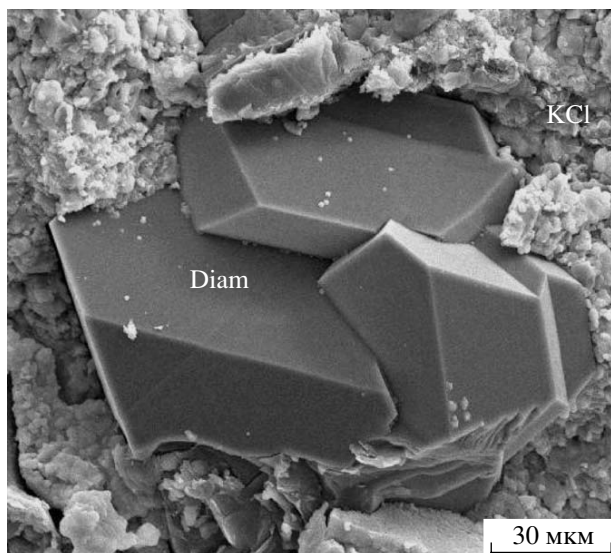


Рис. 1. Сросток кристаллов алмаза, сформировавшийся в условиях спонтанной кристаллизации, на месте образования в разломе экспериментального образца после опыта (обр. 876, 8 ГПа, 1550°C, выдержка 40 мин).

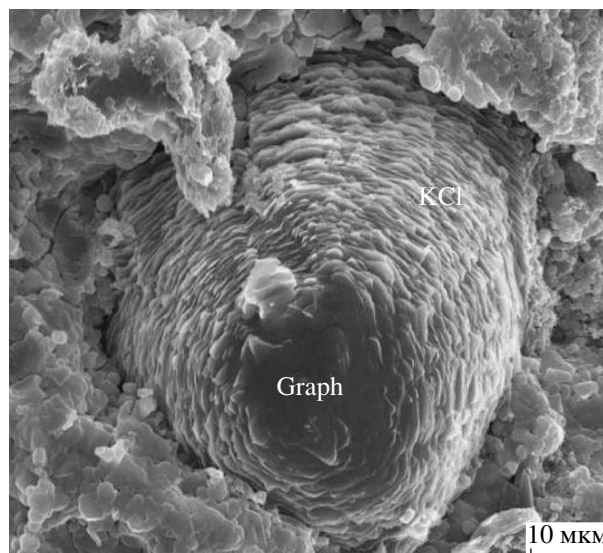


Рис. 2. Сферула графита внутри “корзинчатой” оболочки из затвердевшего расплава KCl. (Здесь и на рис. 3, 4 обр. 877, 7.5 ГПа, 1550°C, выдержка 40 мин).

вались однородные смеси высушенных порошков спектрально чистых KCl и графита. Эксперименты выполняли по методике, подобной описанной ранее [4, 5, 11]: графитовый нагреватель – ампула (диаметр 3–4 мм, толщина стенки 0.5 мм), аппарат высокого давления типа “наковальня с лункой” с ячейкой из литографского камня. Стартовая смесь загружалась либо непосредственно в графитовую ампулу-нагреватель, либо в ампулу из вольфрамовой фольги толщиной 0.05 мм, которая была изолирована от графитового нагревателя керамикой на основе оксида магния. При этом существенных различий в результатах экспериментов не обнаруживалось. В центральную зону, снаряженную смесью KCl и графита, помещали монокристалл алмаза размером около 0.6 мм для тестирования условий эксперимента (по эффектам роста, растворения или “без изменений”). Точность определения давления ± 0.01 ГПа, температуры ± 15 – 20°C (по калибровочной кривой для температуры в зависимости от мощности тока на нагревателе). Полученные в результате экспериментов образцы изучали методами сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа*.

Спонтанная кристаллизация и рост алмаза в расплавах системы KCl – углерод на затравочных монокристаллах “металл-синтетических” алмазов наблюдались при давлениях 7–8 ГПа и температурах 1500–1700°C. Плотность нуклеации и

массовой кристаллизации алмаза высокая при 8 ГПа и заметно уменьшается с понижением давления до 7 ГПа. Надо отметить, что скорости спонтанной кристаллизации очень большие – в первые 10 с с момента ее начала формировались монокристаллы алмаза размером до 0.1 мм. Но в большинстве случаев выдержки в режиме опытов составляли 40–60 мин, чтобы обеспечить время, достаточное для выявления эффектов затравочного роста алмаза. Примеры кристаллизации алмаза в щелочно-хлоридных расплавах KCl – растворах углерода при высоких давлениях приведены на рис. 1, 3 и 4. Это первые документальные микрофотографии алмазов, кристаллизовавшихся из растворов углерода в расплавах KCl в условиях спонтанной кристаллизации и при росте на затравке; наросты на затравках в системе NaCl–C документированы в [10].

В процессах спонтанной кристаллизации алмаза в щелочно-хлоридных (KCl) расплавах-растворах углерода формируются монокристаллы алмаза размерами до 0.1 мм октаэдрического габитуса с плоскими гранями (111) в виде как отдельных кристаллов, так и сростков (рис. 1). Плоские грани (100) не развиваются, иногда на месте кубических граней можно наблюдать углубления, имеющие вид “отрицательного полуоктаэдра”. Обычным является двойникование шпинелевого типа по плоскости октаэдра. В разломах экспериментальных образцов, как на рис. 1, можно наблюдать алмазы на месте их образования в затвердевшем щелочно-хлоридном растворителе. Расплав хлорида калия затвердевает в основном в виде

*Прибор CamScan, кафедра петрологии МГУ, оператор Е.В. Гусева.

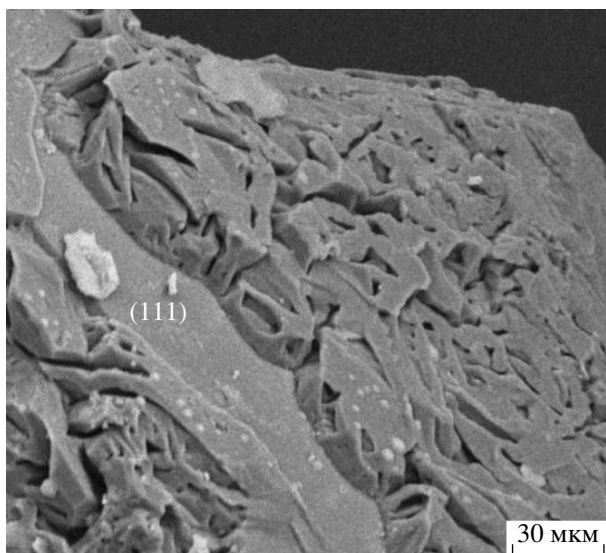


Рис. 3. Детали роста на грани (111) затравочного монокристалла.

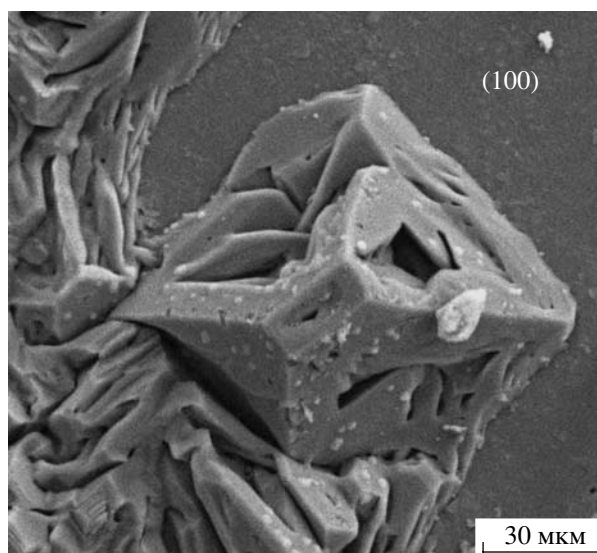


Рис. 4. Детали роста на грани (100) затравочного монокристалла.

мелкозернистой массы со сферолитовой текстурой. Можно также наблюдать ритмические “корзинчатые” формы затвердевшего хлорида калия (рис. 2) вокруг сферул перекристаллизованного метастабильного графита, формирующихся совместно с алмазами в условиях, приближенных к границе равновесия графит–алмаз со стороны алмазного поля. Микрорентгеноспектральные исследования затвердевших сред в зонах контактов как с монокристаллами алмаза, так и со сферулами графита дают стехиометрический состав KCl. Все это приводит к выводу, что кристаллизация как алмаза, так и метастабильного графита осуществлялась из щелочно-хлоридных расплавов KCl с растворенным углеродом.

Эффекты роста на затравочных монокристаллах обнаружены для их главных габитусных граней – октаэдрической и кубической. В качестве затравок использованы плоскогранные кубооктаэдрические монокристаллы “металл-синтетических” алмазов размерами около 0.6 мм (синтезированы при высоких давлениях в расплавах системы Ni–Mn–C). На грани октаэдра (рис. 3) рост “хлорид-синтетического” алмаза осуществлялся слоями, плоскости (111) которых были ориентированы параллельно одноименной грани затравки. Рост происходил, по-видимому, с достаточно высокой скоростью, что привело к формированию алмазного слоя скелетного вида с характерными ростовыми дефектами. На грани куба рост осуществлялся слоями тесно сросшихся октаэдрических микрокристаллов, иногда относительно более крупными пирамидами роста в форме “полуоктаэдров” (рис. 4). Скелетный вид наростов свидетельствует о высоких скоростях кристалли-

зации. Интересно, что плоские кубические грани не развиваются и в наростах на затравках, а на их месте можно обнаружить стремление к формированию “отрицательных полуоктаэдров”.

Полученные экспериментальные данные по спонтанной кристаллизации и росту кристаллов алмаза на затравках в системе KCl–углерод позволяют сделать следующее заключение о физико-химических условиях исследованных процессов. При параметрах термодинамической устойчивости алмаза стартовый графит, смешанный с KCl, сохраняется как метастабильная фаза. При температурах выше температур эвтектического плавления системы KCl–C метастабильный графит растворяется в расплаве KCl, формируя щелочно-хлоридные расплавы-растворы углерода. Как термодинамически метастабильная фаза, графит обладает более высокой растворимостью в щелочно-хлоридном расплаве, чем алмаз, при одних и тех же физических условиях. Поэтому при растворении графита формируются расплавы-растворы углерода, автоматически пересыщенные по отношению к алмазу. Факты спонтанной нуклеации алмаза в щелочно-хлоридных расплавах-растворах углерода свидетельствуют о достижении ими лабильных уровней пересыщенного состояния углерода. Следует заметить, что в реальных условиях экспериментов при высоких давлениях термодинамический стимул формирования алмаза за счет графитового источника, рассмотренный в терминах “разницы растворимостей”, дополняется “аппаратурным”, обусловленным существованием в зоне реакции градиентов температуры, также влияющих на уровень концентрации углерода в щелочно-хлоридном рас-

плаве-растворе. Для роста алмаза на затравке достаточны более низкие, по принятой терминологии, “метастабильные” пересыщения. Однако в условиях пересыщений уровня лабильных рост на затравке происходит совместно с конкурирующим процессом спонтанной кристаллизации алмаза, отличается повышенными скоростями и формированием скелетной морфологии. Отметим, что в кристалломорфологическом отношении рост кристаллов алмаза в расплавах KCl с растворенным углеродом аналогичен росту в карбонатных, карбонатно-силикатных и сульфидных системах [4, 5, 11–13].

При формулировании современной концепции химического состава материнских алмазообразующих сред надо учитывать, что главное значение имеют многокомпонентные карбонатно-силикатные расплавы. В их составе целесообразно выделить главные и примесные компоненты. Эти расплавы эффективно растворяют углерод из мантийных источников (идея “астеносферного” углерода кажется предпочтительной [3]). Спонтанная нуклеация алмаза обеспечивается лабильными пересыщениями углерода в расплавах-растворах. Лабильные пересыщения не возникают в силикатных расплавах, так как растворимость углерода в них незначительна. В карбонатно-силикатных же расплавах она высока и создает лабильные пересыщения; это однозначно указывает на критически важную роль карбонатной составляющей. Тем не менее и карбонатные, и силикатные компоненты – главные компоненты природных материнских карбонатно-силикатных расплавов по концентрационным вкладам.

Выяснение возможности и особенностей кристаллизации алмаза в индивидуализированных системах углерода с примесными компонентами интересно для оценки их роли и влияния на природные процессы формирования алмаза и минералогические свойства алмазов. Примесные компоненты многообразны: оксиды, фосфаты, сульфиды, галоиды, уголекислота, вода и др. Прямыми экспериментами уже доказано [13], что в сульфидных расплавах растворимость углерода при высоких давлениях достаточно высока для достижения лабильных пересыщений углерода и спонтанной кристаллизации алмаза. Сообщалось также о процессах спонтанной кристаллизации алмаза в системах вода–углерод [14], а также вода–уголекислота–углерод и в индивидуальной системе [14] и с добавлением карбонатов Na_2CO_3 и K_2CO_3 [15].

Минералогические данные свидетельствуют об эффектах существенного локального повышения концентраций примесных компонентов, когда они становятся главными наряду с карбонатными и силикатными. Наиболее яркий пример – включения сульфидов, локальное повышение содержания которых таково, что позволяет говорить о возник-

новении дополнительного “сульфидного” способа формирования алмазов в условиях мантии [13]. С локальным повышением содержаний примесных компонентов в материнских расплавах связано и появление сильно концентрированных щелочно-хлоридных водных растворов.

Изменчивость химического состава карбонатно-силикатной материнской среды при росте природных алмазов может быть объяснена процессами фракционной кристаллизации силикатных и карбонатных минералов с накоплением в остаточных расплавах “некогерентных” компонентов, в том числе хлоридов щелочных металлов K и Na, а также воды. На обобщенной диаграмме составов флюидных включений (рис. 5 в работе [8]) выявлены тренды изменения составов материнских сред при преимущественном фракционировании силикатных минералов, а затем и карбонатных с накоплением щелочно-хлоридных компонентов и воды. Реальность процессов фракционирования карбонатно-силикатных расплавов подтверждается экспериментами по совместной кристаллизации алмазов и сингенетических минералов в расплавах карбонатно-силикатных пород комплекса Чагатай, Узбекистан [14].

Таким образом, экспериментальными исследованиями при высоких давлениях и температурах впервые показано, что процессы спонтанной нуклеации и кристаллизации алмаза эффективно осуществляются в расплавах системы KCl–C, которая является ключевой для проблемы щелочно-хлоридных рассолов в облакоподобных микровключениях в природных алмазах. Поскольку рост алмаза при высоких давлениях происходил в системе H_2O –C [12], не возникает сомнений в эффективности расплаво-растворов углерода системы KCl– H_2O –C, базовой системы рассолов флюидных микровключений, для алмазообразования. Это означает, что рост природных алмазов не прекратится при локальном и сильном повышении содержаний компонентов щелочно-хлоридных водных растворов в составе материнских карбонатно-силикатных расплаво-растворов, хотя можно ожидать влияния на кинетику роста и дефектную структуру алмазов (флюидные микровключения, кристалломорфологические дефекты роста).

Благодарю О. Навона и Э. Израэли за дискуссии во время моего визита в Университет Иерусалима в феврале 2002 г., Израильскую и Российскую Академии наук за финансирование визита.

Работа поддержана РФФИ (грант 02–05–64684).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schrauder M., Navon O.* // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1994. V. 58. № 2. P. 761–771.

2. *Izraeli E., Schrauder M., Navon O.* VII Intern. Kimberlite Conf. Extended Abstr. Cape Town, 1998. P. 352–354.
3. *Navon O.* In: Proc. VII Intern. Kimberlite Conf. Cape Town, 1999. V. 2. P. 584–604.
4. *Литвин Ю.А., Жариков В.А.* // ДАН. 1999. Т. 367. № 3. С. 397–401.
5. *Литвин Ю.А., Жариков В.А.* // ДАН. 2000. Т. 372. № 6. С. 808–811.
6. *Harris J.W.* In: The Properties of Natural and Synthetic Diamonds. L.: Acad. Press, 1992. V. 345–393.
7. *Kennedy C.S., Kennedy G.C.* // J. Geophys. Res. 1976. V. 8. № 14. P. 2467–2470.
8. *Izraeli E.S., Harris J.M., Navon O.* // Earth and Planet. Sci. Lett. 2001. V. 187. P. 323–332.
9. *Navon O.* // Nature. 1991. V. 353. P. 746–748.
10. *Wang Y., Kanda H.* // Diamond and Related Materials. 1998. V. 7. P. 57–63.
11. *Litvin Yu.A., Chudinovskikh L.T., Saparin G.V. et al.* // Diamond and Related Materials. 1999. V. 8. P. 267–272.
12. *Литвин Ю.А., Джонс А.П., Берд А.Д. и др.* // ДАН. 2001. Т. 381. № 4. С. 528–531.
13. *Литвин Ю.А., Бутвина В.Г., Бобров А.В., Жариков В.А.* // ДАН. 2002. Т. 382. № 1. С. 106–109.
14. *Akaishi M., Yamaoka S.* // J. Cryst. Growth. 2000. V. 209. P. 999–1003.
15. *Pal'yanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M. et al.* // Nature. 1999. V. 400. P. 417–418.