

## ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ АЛМАЗООБРАЗУЮЩИХ КАРБОНАТ-СИЛИКАТ-СУЛЬФИДНЫХ СИСТЕМ

А.В. Шушканова, Ю.А. Литвин\*

*Московский государственный университет им. Ломоносова, 119899, Москва, Воробьевы горы, Россия  
\* Институт экспериментальной минералогии РАН, 142432, Московская обл., Черноголовка, Россия*

Целью работы является экспериментальное исследование фазовых равновесий при плавлении карбонат-силикат-сульфидной системы  $\text{CaCO}_3\text{—Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (пироп)— $\text{FeS}$  (пирротин), моделирующей составы минеральных фаз, ассоциированных с природными алмазами. Эксперименты выполнены при давлении 7 ГПа и температурах 1200—1600 °С (отвечают условиям стабильности алмаза). Граничная система гранат—пирротин при 7 ГПа и 1400—2000 °С характеризуется эффектом силикатно-сульфидной жидкостной несмесимости. В системе  $\text{CaCO}_3\text{—Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (пироп)— $\text{FeS}$  (пирротин) установлено, что карбонатный и силикатный расплавы полностью смесимы. Фазовые отношения карбонатных, силикатных и карбонатно-силикатных расплавов, с одной стороны, и сульфидных расплавов, с другой — характеризуются эффектами практически полной жидкостной несмесимости. В начальной стадии зерна пироба подвергаются воздействию Са-карбонатного расплава, в результате чего на них формируются каемки пироп-гроссулярового граната метасоматического типа; схема реакции:  $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (твердая фаза) +  $\text{CaCO}_3$  (расплав)  $\rightarrow$   $(\text{Mg,Ca})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (твердая фаза) +  $(\text{Ca,Mg})(\text{CO}_3)_2$  (расплав) с формированием расплавов доломитового типа. Карбонатно-силикатные и сульфидные расплавы с растворенным углеродом высокоэффективны как алмазообразующие среды, однако сульфидные материнские среды в отличие от карбонатно-силикатных не могут обеспечить сингенезис алмазов и первичных силикатных и карбонатных включений в них. Это дает дополнительную аргументацию в пользу карбонатно-силикатной модели материнских алмазообразующих сред при генезисе алмаза в условиях мантии.

*Генезис алмаза, карбонат-силикат-сульфидная система, эксперимент.*

### PHASE RELATIONS IN DIAMOND-FORMING CARBONATE-SILICATE-SULFIDE SYSTEMS ON MELTING

A.V. Shushkanova and Yu.A. Litvin

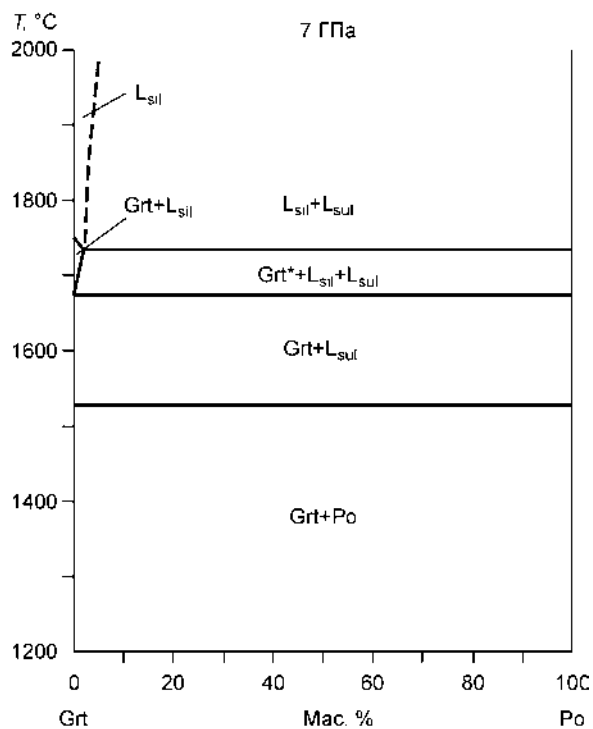
The goal of this work was an experimental study of phase relations on melting of the system  $\text{CaCO}_3\text{—Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (pyrope)— $\text{FeS}$  (pyrrhotite) modeling the compositions of mineral phases associated with natural diamonds. The experiments were carried out at 7 GPa and 1200—1600°C (diamond stability conditions). At 7 GPa and 1400—2000°C, the boundary system garnet—pyrrhotite shows a silicate-sulfide liquid immiscibility. In the system  $\text{CaCO}_3\text{—Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{—FeS}$ , the carbonate and silicate melts are completely miscible. The carbonate, silicate, and carbonate-silicate melts are quite immiscible with the sulfide melts. The interaction of pyrope grains with  $\text{CaCO}_3$  melt produces metasomatic rims of pyrope-grossular garnet on them:  $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (solid phase) +  $\text{CaCO}_3$  (melt)  $\rightarrow$   $(\text{Mg,Ca})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (solid phase) +  $(\text{Ca,Mg})(\text{CO}_3)_2$  (dolomite-type melt). Carbonate-silicate and sulfide melts with dissolved carbon are highly efficient as diamond-forming media, but the latter, in contrast to the former, cannot ensure syngenesis of diamonds and primary silicate and carbonate inclusions in them. This supports the carbonate-silicate model of mantle diamond genesis.

*Diamond genesis, carbonate-silicate-sulfide system, experiment*

Вопрос о химическом и фазовом составе материнских алмазообразующих сред имеет существенно важное значение для проблемы генезиса алмаза.

В последнее время развиты представления о карбонатно-силикатных (карбонатитовых) расплавах, пересыщенных растворенным углеродом, как материнских средах при формировании алмаза в мантии Земли. Прямая аргументация этой версии связана с наблюдениями в природных алмазах из кимберлитов первичных флюидосодержащих микровключений, представляющих в большинстве случаев многокомпонентные карбонатно-силикатные вещества. Хлоридные, фосфатные, сульфидные и другие компоненты входят в состав этих веществ в виде примесей [1—3]. Карбонатитовая версия подтверждается в экспериментах при давлениях и температурах, отвечающих *PT*-условиям термодинамической устойчивости алмаза [4—10].

Сульфиды являются распространенными первичными включениями в алмазах из кимберлитовых месторождений [11]. В ростовых центрах монокристаллов природных алмазов также находят сильно сжатые сульфидные фазы [12, 13]. Осуществление в эксперименте спонтанной кристаллизации алмаза в природных сульфид-углеродных системах при *PT*-условиях, отвечающих условиям его стабильности [14], доказывает эффективность сульфидных сред для алмазообразования.



**Рис. 1. Фазовая диаграмма системы гранат—пирротин.**

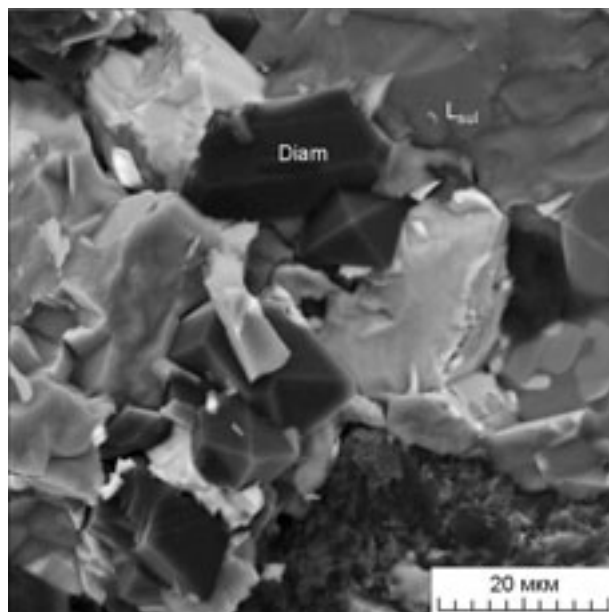
Здесь и далее: Diam — алмаз; Dol — доломит  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ; Grt — гранат  $(\text{Ca,Mg})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ; Grt\* — реститовый гранат; Grt<sup>Prp-Gross</sup> — гранат пироп-гроссулярового состава; L<sup>carb-sil</sup> — карбонатно-силикатный расплав; L<sup>carb-sil</sup>\* — раскристаллизованный карбонатно-силикатный расплав; L<sup>sil</sup> — силикатный расплав; L<sup>sul</sup> — сульфидный расплав; Po — пирротин FeS; Prp — пироп  $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ .

Поскольку составы первичных включений отражают состав расплава, из которого кристаллизовался и рос минерал-хозяин, можно допустить, что природные алмазы кристаллизовались в условиях мантии в карбонатно-силикатных расплавах с растворенным углеродом, которые содержали хлоридные, фосфатные, сульфидные и другие компоненты.

Наибольший интерес в отношении возможной роли каждого из компонентов материнских расплавов в образовании алмазов представляют сульфиды и их расплавы. Они принадлежат к одной из наиболее распространенных групп первичных включений в природных алмазах, а также постулированы в качестве возможных материнских сред для алмазов [13, 15].

Ранее нами исследовалась граничная сульфид-силикатная система, конечными членами которой являлись природные мантийные минералы, пирротин и эклогитовый гранат [16, 17]; построена диаграмма плавления данной системы (рис. 1). По своему типу полученная диаграмма относится к фазовым диаграммам систем с компонентами, кристаллизующимися из собственных расплавов [18]. Установлена практически полная несмесимость сульфидных и силикатных расплавов при давлении 7 ГПа и температурах 1400—2000 °С. Слабая растворимость твердого сульфида и сульфидных расплавов в силикатных жидкостях составляет 0,5—0,8 мас.% FeS. В то же время растворимость компонентов граната, а также частичного и полного силикатных расплавов граната в сульфидных расплавах — ниже экспериментального предела обнаружения (например, по кремнию и алюминию 0,16—0,50 и 0,18—0,40 мас.% соответственно). Именно этот результат является существенно значимым для проблемы генезиса алмаза. Он означает, что физико-химических условий для сингенетической кристаллизации алмаза и граната из сульфидного расплава не существует (этот вывод можно распространить и на другие силикатные минералы). Таким образом, силикатные минералы не могут растворяться в сульфидных расплавах и, соответственно, кристаллизоваться из них, в отличие от самих минералов-хозяев, алмазов. Вместе с тем расплавы пирротина с растворенным углеродом, как установлено в серии экспериментов при 7,5—8,9 ГПа и 1800—2100 °С, обеспечивают эффективную спонтанную нуклеацию и кристаллизацию алмаза. Кристаллы алмаза, спонтанно формирующиеся в расплаве пирротина с растворенным углеродом (система FeS—C), представлены на рис. 2.

Таким образом, растворимость силикатных компонентов в сульфидных расплавах практически отсутствует, а сульфидные компоненты слабо растворяются в силикатных расплавах. Полученные данные свидетельствуют о том, что формирование включений силикатных минералов



**Рис. 2. Кристаллы алмаза, формирующиеся спонтанно в сульфид-углеродном расплаве-растворе.**

Обр. 1/895, 8,2 ГПа, 1910 °С, выдержка 30 мин.

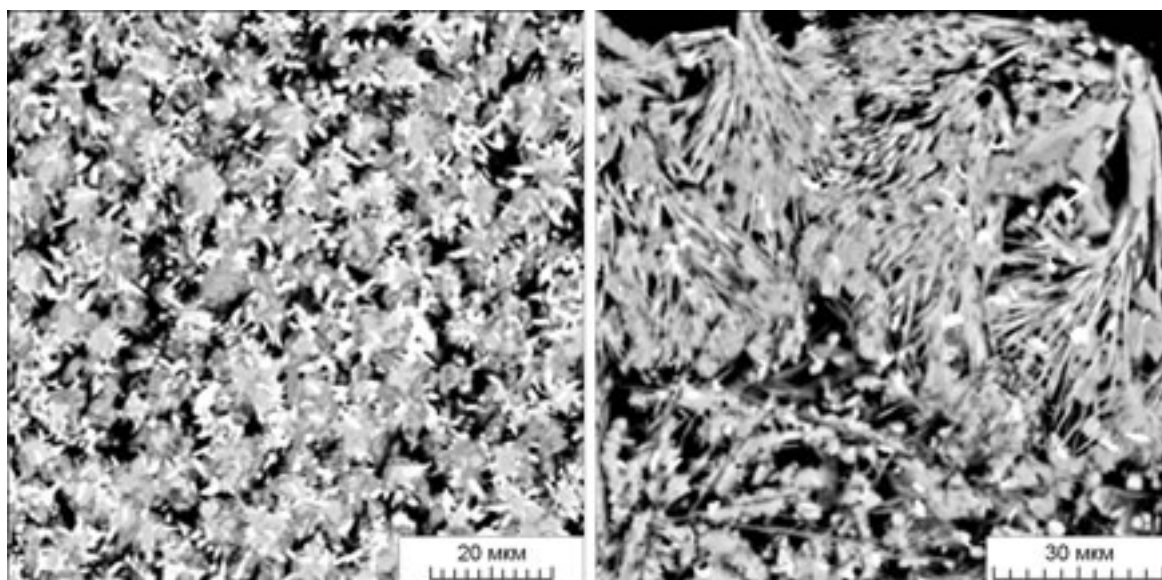
в природных алмазах, как и сульфидных включений, содержащихся в алмазах вместе с силикатными включениями или без них, может осуществляться из карбонатно-силикатных (карбонатитовых) расплавов, несущих несмешиваемые сульфидные расплавы и формирующиеся из последних сульфидные минералы.

В данной работе приведены результаты экспериментальных исследований фазовых равновесий карбонат-силикат-сульфидной тройной системы  $\text{CaCO}_3\text{—Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (пироп)— $\text{FeS}$  (пирротин), моделирующей состава минеральных фаз, ассоциированных с природными алмазами, а также ее граничных сечений — бинарных карбонат-силикатной и карбонат-сульфидной систем.

При проведении опытов в качестве стартовых веществ использованы синтетические минеральные порошки:  $\text{CaCO}_3$ , пироп  $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  и пирротина  $\text{FeS}$ . Измельченные и гомогенизированные при перетирании под спиртом в твердосплавной ступке сплава ВК8 (состава  $\text{WC}_{92}\text{Co}_{08}$ ) карбонат-силикат-сульфидные смеси с заданными составами запрессовывали в полости диаметром 2 мм и высотой 2 мм, выполненные в стержнях диаметром 6 мм и высотой 7,5 мм из высокочистого графита марки МГОСЧ, которые одновременно служили и резистивными нагревателями. Графитовые стержни размещали в центральных отверстиях в ячейках высокого давления из литографского камня (известняк Алгети, Грузия). Высокие давления и температуры создавали в аппарате типа „наковальня с лункой“. Эксперименты выполнены при давлении 7 ГПа и температурах 1200—1800 °С (отвечают условиям стабильности алмаза). В условиях экспериментов распределение температуры в образцах было достаточно однородным из-за их центральной позиции и малых размеров. Давление и температура были предварительно откалиброваны с помощью соответственно висмутовых датчиков и термодпары  $\text{Pt}_{70}\text{Rh}_{30}/\text{Pt}_{94}\text{Rh}_{06}$  с коррекцией давления по кривой равновесия графит—алмаз. Точность определения давления и температуры оцениваются как  $\pm 0,1$  ГПа и  $\pm 20$  °С. После закалки со скоростью около 300 °С/с образцы извлекались, готовились полированные препараты, которые изучались на электронном микроскопе CamScan M2300 (VEGA TS 5130MM) с анализом составов фаз на электронном энергодисперсионном микрозонде Link INCA Energy в ИЭМ РАН (при участии А.Н. Некрасова и К.В. Вана).

Для системы  $\text{CaCO}_3\text{—Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (пироп)— $\text{FeS}$  (пирротин) и для ее граничного сечения  $\text{CaCO}_3\text{—Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (пироп) установлено, что при 7 ГПа карбонатный и силикатный расплавы полностью смешиваемы. Они образуют однородный расплав, который при закалке формирует дендритные агрегаты (рис. 3). Сульфидный расплав образует в карбонатно-силикатном расплаве округлые крупные и мелкие капли, форма которых сохраняется и после закалки (рис. 4).

Подобные закалочные конфигурации образцов указывают на несмешиваемость карбонатно-силикатного и сульфидного расплавов. Микрозондовый фазовый анализ этой системы (табл. 1) показал некоторое наличие Са в сульфидном расплаве и Fe в карбонатно-силикатном расплаве при отсутствии S.



**Рис. 3. Вид карбонатно-силикатных расплавов после затвердевания в процессе закалки под давлением (сканирующая электронная микроскопия).**

Обр. 1/1152, 7 ГПа, 1670 °С, выдержка 20 мин (слева) и 1/1154, 7 ГПа, 1730 °С, выдержка 13 мин (справа).

Таблица 1. Химический состав равновесных фаз в системе  $\text{Pgr}-\text{CaCO}_3-\text{FeS}$  при различных температурах и времени выдержки

Образец	Состав	T, °C; τ, мин	Составы карбонатно-силикатных фаз, мас. %										Состав сульфидных фаз, мас. %						
			MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	FeO	O	S	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	O		
1/1097	Pr <sub>23</sub> (CaCO <sub>3</sub> ) <sub>25</sub> FeS <sub>50</sub>	1725,45; 3	27,98	70,10	0,38	0,00	0,00	0,45	И/а	0,00	<2σ	0,00	<2σ	0,00	<2σ	37,36	58,82	1,61	
			18,81	24,25	40,23	0,38	10,64	5,22	»	0,15	0,04	<2σ	37,54	59,58	1,56				
			27,30	65,76	1,95	<2σ	2,01	1,31	»	<2σ	—	—	—	—	—	—			
			29,83	24,85	44,56	0,00	<2σ	0,54	»	0,00	—	—	—	—	—	—			
			19,69	23,38	42,70	<2σ	8,85	4,86	»	<2σ	—	—	—	—	—	—			
			18,26	22,66	41,88	<2σ	10,97	6,40	»	<2σ	—	—	—	—	—	—			
			19,52	22,90	42,74	<2σ	10,03	5,85	»	<2σ	—	—	—	—	—	—			
			30,27	24,60	44,83	<2σ	<2σ	0,45	»	<2σ	—	—	—	—	—	—			
			19,20	22,20	42,10	0,30	9,83	5,48	»	0,12	—	—	—	—	—	—	—		
			29,89	24,90	44,07	<2σ	<2σ	0,36	»	<2σ	—	—	—	—	—	—	—		
1/1098	Pr <sub>23</sub> (CaCO <sub>3</sub> ) <sub>25</sub> FeS <sub>50</sub>	1916,68; 2	21,45	23,15	43,19	<2σ	8,03	4,01	»	<2σ	—	—	—	—	—	—	—		
			21,95	24,36	43,20	<2σ	7,13	3,73	»	<2σ	—	—	—	—	—	—	—		
			19,66	21,86	43,08	<2σ	9,52	5,32	»	0,00	—	—	—	—	—	—	—		
			29,93	25,03	44,69	<2σ	<2σ	0,32	»	<2σ	—	—	—	—	—	—	—		
			19,32	2,54	9,45	<2σ	25,40	2,42	»	<2σ	—	—	—	—	—	—	—		
			31,05	25,26	46,02	0,00	<2σ	0,47	»	0,00	0,03	<2σ	38,60	59,81	1,55				
			21,36	23,43	44,59	0,00	9,04	4,34	»	0,00	<2σ	0,00	37,95	59,70	1,75				
			19,48	22,51	43,77	0,00	9,78	5,10	»	0,00	0,00	<2σ	37,80	59,67	1,83				
			31,50	25,72	46,70	0,00	<2σ	0,58	»	0,00	<2σ	0,25	37,99	59,61	2,09				
			22,44	24,27	43,42	0,00	7,89	4,06	»	0,00	0,00	<2σ	37,96	59,39	2,17				
1/1099	Pr <sub>35</sub> (CaCO <sub>3</sub> ) <sub>15</sub> FeS <sub>50</sub>	1605; 2	21,63	25,04	46,64	0,00	10,11	5,63	»	0,00	0,00	38,46	59,41	1,89					
			29,95	24,66	46,12	<2σ	1,64	1,23	»	<2σ	<2σ	38,23	60,33	1,61					
			20,10	23,18	42,60	<2σ	10,38	5,55	»	<2σ	—	—	—	—	—	—			
			19,32	21,64	40,47	0,32	12,94	5,43	»	0,13	—	—	—	—	—	—			
			21,33	23,57	43,22	0,00	8,89	4,18	»	0,00	—	—	—	—	—	—			
			12,06	21,66	40,69	<2σ	19,86	4,45	»	<2σ	—	—	—	—	—	—	—		
			30,11	24,41	43,88	0,00	2,87	0,43	»	0,00	—	—	—	—	—	—	—		
			12,67	20,87	38,94	0,47	19,41	4,97	»	0,19	—	—	—	—	—	—	—		
			29,03	24,95	43,70	0,00	0,90	1,14	»	0,00	—	—	—	—	—	—	—		
			14,10	22,12	41,75	<2σ	18,11	5,30	»	<2σ	—	—	—	—	—	—	—		
12,41	21,80	40,96	0,40	19,79	5,17	»	0,16	—	—	—	—	—	—	—					

1/1100		25,74	67,58	0,58	0,00	<2σ	4,88	»	0,00	<2σ	0,00	<2σ	36,58	0,00	58,20	3,21
	1793; 10	25,25	68,04	0,52	<2σ	0,22	5,08	»	<2σ	<2σ	<2σ	<2σ	36,72	<2σ	58,22	3,13
		29,07	24,32	42,77	<2σ	<2σ	0,84	»	<2σ	<2σ	<2σ	<2σ	36,55	0,16	58,76	3,18
		17,44	22,24	39,39	<2σ	12,92	4,56	»	<2σ	0,00	<2σ	<2σ	36,55	0,17	59,60	3,18
		29,64	25,12	43,94	0,00	0,69	0,82	»	0,00	—	—	—	—	—	—	—
		17,31	22,44	41,26	0,00	12,03	4,29	»	0,00	—	—	—	—	—	—	—
		19,39	22,95	41,55	<2σ	10,68	3,09	»	<2σ	—	—	—	—	—	—	—
		18,97	23,17	41,01	0,00	11,67	3,73	»	0,00	—	—	—	—	—	—	—
1/1088		44,24	1,08	2,44	0,57	0,28	9,93	18,75	0,23	—	—	—	—	—	—	—
	1793; 2	36,27	10,22	24,68	1,04	0,21	7,93	19,49	0,42	—	—	—	—	—	—	—
1/1087		59,17	<2σ	0,62	<2σ	0,24	8,15	31,41	<2σ	—	—	—	—	—	—	—
	1656; 2	47,63	6,22	21,65	<2σ	0,37	8,04	15,71	<2σ	—	—	—	—	—	—	—
		64,17	<2σ	0,82	0,00	0,39	5,52	28,92	0	—	—	—	—	—	—	—
1/1086		26,55	23,58	43,53	<2σ	0,13	5,93	n/a	<2σ	—	—	—	—	—	—	—
	1567; 2	26,11	23,05	42,84	0,51	0,85	2,68	»	0,21	—	—	—	—	—	—	—
		23,96	21,02	42,79	1,36	0,38	7,24	»	0,54	—	—	—	—	—	—	—
		36,18	0,47	1,54	2,51	0,17	6,20	»	1,00	—	—	—	—	—	—	—
1/1088		35,38	0,38	1,21	<2σ	0,41	5,11	»	<2σ	<2σ	<2σ	<2σ	36,78	0	59,27	1,59
	1793; 2	44,01	<2σ	0,53	0,72	0,20	5,18	»	0,29	—	—	—	—	—	—	—
1/1158		21,63	24,48	43,11	n/a	7,60	3,16	»	—	0,00	<2σ	0,18	38,40	<2σ	61,25	n/a
		22,22	24,27	43,07	»	7,34	3,09	»	—	<2σ	<2σ	<2σ	38,18	<2σ	61,39	»
		22,35	24,03	42,72	<2σ	7,46	3,29	»	<2σ	<2σ	<2σ	0,16	38,13	0,26	61,22	»
		21,59	24,05	42,73	<2σ	7,87	3,68	»	<2σ	<2σ	0,07	0,32	38,31	<2σ	61,06	»
	1658; 21	37,19	0,66	17,93	0,00	37,13	7,09	»	—	<2σ	<2σ	<2σ	40,08	<2σ	59,79	»
		36,68	0,46	19,21	0,57	34,99	8,09	»	0,23	0,06	0,17	0,06	40,19	0,00	59,52	»
		9,75	14,36	23,21	5,80	40,48	6,47	»	2,31	—	—	—	—	—	—	—
		27,90	<2σ	8,53	0,93	58,05	4,51	»	0,36	—	—	—	—	—	—	—
		26,60	10,86	27,43	0,67	28,41	6,03	»	0,26	—	—	—	—	—	—	—
		25,65	11,92	29,32	0,64	27,95	4,52	»	0,25	—	—	—	—	—	—	—
1/1159		26,20	68,19	0,89	0,00	0,18	4,56	»	0,00	0,00	<2σ	0,00	38,64	<2σ	61,14	n/a
		26,28	68,20	0,91	<2σ	<2σ	4,44	»	<2σ	0,00	<2σ	0,00	38,76	0,00	61,22	»
	1720; 15	17,19	18,45	44,45	<2σ	16,24	3,52	»	<2σ	<2σ	<2σ	<2σ	38,74	<2σ	60,89	»
		18,88	18,54	41,63	<2σ	16,18	4,44	»	<2σ	0,00	0,18	<2σ	38,68	0,28	60,82	»
		24,28	13,98	32,94	0,50	22,03	6,27	»	0,20	—	—	—	—	—	—	—
		23,32	13,43	32,01	1,36	22,56	7,31	»	0,55	—	—	—	—	—	—	—

Pr<sub>25</sub>(CaO)<sub>25</sub>F<sub>50</sub>

Примечание: n/a — не анализировалось; <2σ — менее инструментального предела обнаружения.

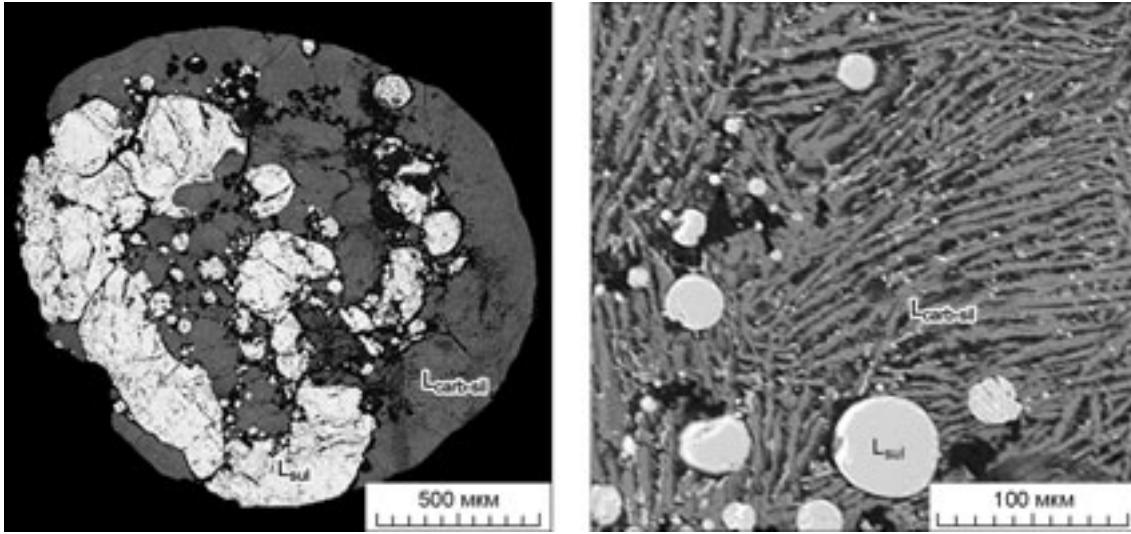


Рис. 4. Эффект несмесимости сульфидного и карбонатно-силикатного расплавов — вид экспериментального образца после закалки (сканирующая электронная микроскопия).

Обр. 1/1119 (слева) и 1/1155 (справа).

Аналогичная картина несмесимости наблюдается и для двойной карбонатно-сульфидной системы Dol—FeS (табл. 2). Здесь также сульфидный расплав содержит десятые доли мас.% Ca при отсутствии Mg, а карбонатный расплав — Fe при отсутствии S. Очевидно, что Fe могло попасть в карбонатный и карбонатно-силикатный расплавы только из сульфидного, но не в виде сульфида, так как сера не обнаруживается, а, вероятно, в виде карбоната или оксида. Таким образом, нет оснований говорить о растворимости компонентов расплава пирротина в карбонатитовом расплаве. Это еще раз подтверждает, что сульфидные первичные включения могут захватываться растущим алмазом только в виде сульфидных расплавов, несмесимых с карбонатитовыми, или в виде образовавшихся из них минералов, которые в результате могут присутствовать в карбонатно-силикатных расплавах как „чужеродные“. Присутствие Ca в сульфидных жидкостях может быть связано с небольшой растворимостью компонента  $\text{CaCO}_3$  в сульфидном расплаве. Вместе с тем проблема возможной растворимости карбонатных компонентов в сульфидных расплавах требует дальнейших целенаправленных исследований, так как предварительные опыты показали, что в системе доломит  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ —пирротин FeS при 7 ГПа в закалочных образцах, свидетельствующих об условиях жидкостной несмесимости карбонатных и сульфидных расплавов, в составах

сульфидов содержание Mg находится ниже пределов обнаружения, тогда как Ca в небольших количествах появляется нередко (см. табл. 2).

По результатам экспериментов построена предварительная фазовая диаграмма ликвидусной поверхности тройной системы  $\text{CaCO}_3$ — $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ —FeS (рис. 5). Компоненты карбонатно-силикатных расплавов, образующихся при 7 ГПа и высоких температурах, полностью смесимы, а граничная бинарная система  $\text{CaCO}_3$ — $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  относится к эвтектическому типу, субсолидусная ассоциация которой представлена карбонатом кальция и пирропом, не взаимодействующих между собой с образованием твердых рас-

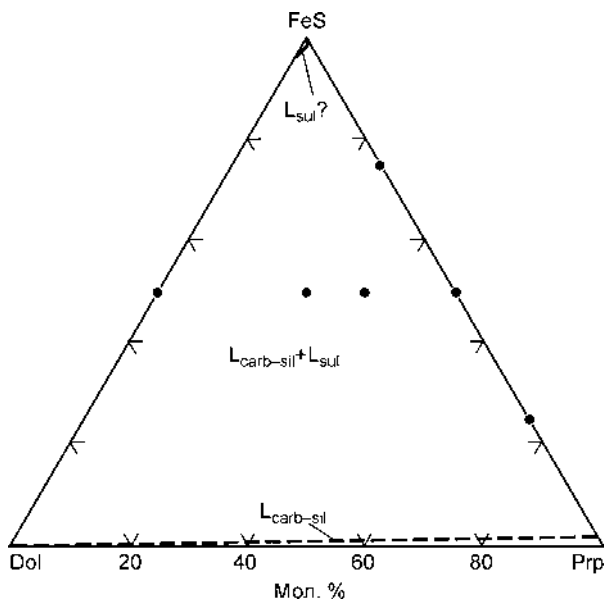


Рис. 5. Диаграмма ликвидусной поверхности системы  $\text{CaCO}_3$ — $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ —FeS при давлении 7 ГПа (проекция главных элементов на треугольник составов).

Показано положение экспериментальных точек.

Таблица 2. Химический состав равновесных фаз в системе Dol—FeS при различных температурах и времени выдержки. Состав Dol<sub>50</sub>FeS<sub>50</sub>

Образец	Т, °С, τ, мин	Составы карбонатных фаз, мас.%						Составы сульфидных фаз, мас.%					
		O	MgO	SO <sub>3</sub>	CaO	FeO	O	Mg	S	Ca	Fe		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
1/1119	1732; 3	32,85	24,99	0,68	37,29	3,48	1,75	<2σ	38,06	0,26	59,40		
		36,19	17,22	<2σ	43,27	2,10	2,00	<2σ	38,09	0,40	58,96		
		н/а	34,97	<2σ	61,06	2,99	1,35	0,00	37,23	0,31	60,70		
		—	—	—	—	—	1,06	<2σ	37,38	0,29	60,68		
		—	—	—	—	—	1,95	<2σ	37,16	0,38	59,54		
		—	—	—	—	—	0,86	0,00	37,77	0,36	60,35		
		—	—	—	—	—	1,37	0,00	37,46	0,28	60,21		
		—	—	—	—	—	1,14	<2σ	37,27	0,23	60,40		
		—	—	—	—	—	1,31	0,00	37,32	0,37	60,68		
		—	—	—	—	—	<2σ	0,00	37,25	0,33	61,31		
1/1118	1608; 5	33,36	24,25	<2σ	38,64	2,63	—	—	—	—	—		
		33,28	29,47	<2σ	33,89	3,24	—	—	—	—	—		
		29,40	29,69	<2σ	33,73	6,21	—	—	—	—	—		
		36,72	24,32	<2σ	35,87	2,59	—	—	—	—	—		
		н/а	29,44	<2σ	67,30	2,44	н/а	<2σ	37,39	0,20	62,24		
		»	29,70	<2σ	67,94	1,80	»	0,00	37,19	0,32	62,35		
1/1155	1579; 15	»	24,82	0,00	72,98	1,90	»	<2σ	38,00	0,31	61,55		
		»	20,81	<2σ	77,42	1,22	»	<2σ	37,06	0,48	62,27		
		—	—	—	—	—	»	<2σ	37,52	0,29	62,02		
		—	—	—	—	—	»	0,00	37,95	0,22	61,64		
		—	—	—	—	—	»	<2σ	37,00	0,23	62,64		
		—	—	—	—	—	»	0,00	37,98	<2σ	61,84		
1/1156	1579; 15	—	—	—	—	—	»	0,00	37,87	0,40	61,49		
		—	—	—	—	—	»	<2σ	34,83	0,92	63,98		
		н/а	36,22	1,56	55,97	5,70	»	<2σ	40,89	<2σ	58,96		
		»	35,20	0,80	56,93	6,70	»	0,00	37,99	0,30	61,45		
		»	35,49	<2σ	56,64	6,96	»	0,00	37,11	<2σ	62,63		
		—	—	—	—	—	»	<2σ	38,18	0,39	61,24		
—	—	—	—	—	»	<2σ	38,20	0,17	61,41				

Окончание табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1/1157	1789; 10	n/a	31,78 33,56 33,25 34,48	0,80 <2σ 2,12 0,91	58,73 58,22 56,49 57,76	7,63 7,14 7,76 6,52	» » » » » » » » » » » »	0,00 <2σ 0,00 0,00 <2σ 0,00 <2σ 0,00 0,00 <2σ <2σ 0,00 <2σ	39,23 37,99 39,02 39,34 37,81 39,17 38,68 39,17 38,79 38,93 38,74 38,32	0,00 0,00 <2σ <2σ 0,00 0,00 <2σ <2σ <2σ 0,18 0,17	60,47 61,81 60,67 60,35 61,96 60,68 60,95 60,66 60,91 60,84 60,88 61,31

творов. В однородных карбонатно-силикатных расплавах обнаруживается невысокая растворимость сульфидных расплавов (0,5—0,8 мас.%), что показано на диаграмме в виде узкого поля, а небольшое выклинивающееся поле сульфидных расплавов с растворенными, как предполагается, карбонатными компонентами также показано на диаграмме у вершины пирротина.

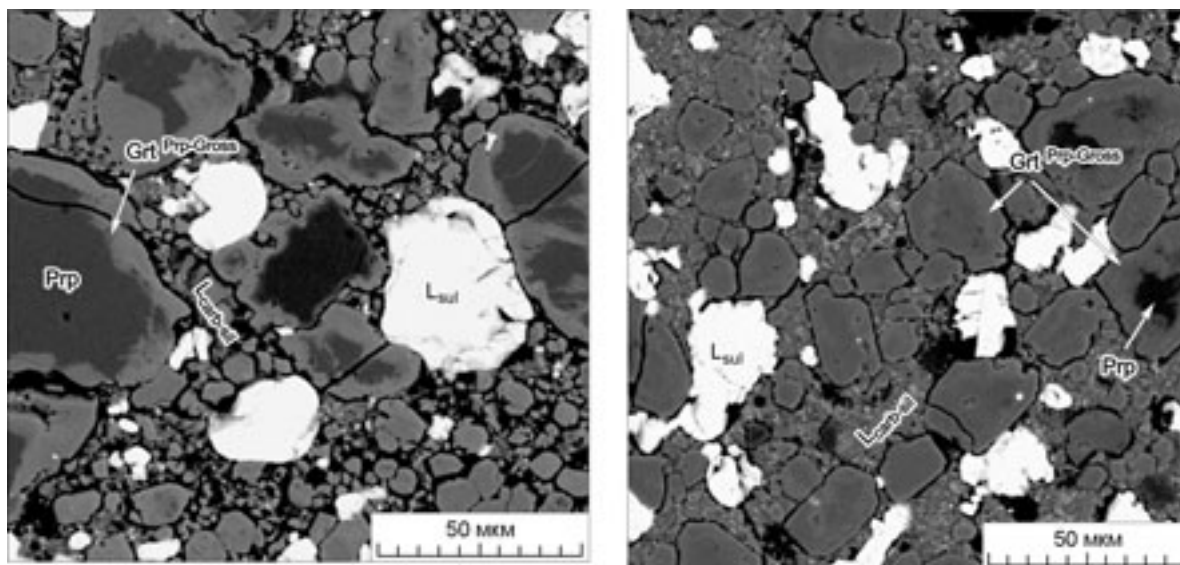
При давлении 7 ГПа и высоких температурах для карбонатно-силикатных составов обнаруживается реакция с участием  $\text{CaCO}_3$  и пирропа  $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ . Наиболее интенсивно данная реакция проявляется при температурах солидуса и выше, когда зерна исходного пирропа подвергаются воздействию Са-карбонатного расплава и на них формируются каемки пироп-гроссулярового граната метасоматического типа. Формирование граната пироп-гроссулярового состава  $(\text{Mg,Ca})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  в виде каемок по пирропу является кинетическим метасоматическим эффектом (ширина каемок возрастает с увеличением времени выдержки в опытах в пределах 3—60 мин, вплоть до полного исчезновения пирроповой фазы при больших временах выдержки) (рис. 6).

Реакция обменного равновесия происходит, по-видимому, по следующей схеме:  $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (твердая фаза) +  $\text{CaCO}_3$  (расплав) →  $(\text{Mg,Ca})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (твердая фаза) +  $(\text{Ca,Mg})(\text{CO}_3)_2$  (расплав). Можно представить, что первоначально пироп растворяется в Са-карбонатном расплаве, где формируются гроссуляровые и Mg-карбонатные компоненты, последние вместе с „избыточным“  $\text{CaCO}_3$  образуют Са-Mg-расплавы с доломитовым химизмом. Каемки, по-видимому, образуются при закалочном охлаждении образца, когда пироп-гроссуляровый гранат быстро кристаллизуется вокруг реститового кристалла пирропа, как на затравке.

Карбонатный, карбонатно-силикатный и сульфидный расплавы с растворенным углеродом высокоэффективны как алмазообразующие среды, по данным опытов при *PT*-условиях стабильности алмаза [19]. Однако сульфидные материнские среды не могут обеспечить сингенезис алмаза и силикатных, и карбонатных первичных включений в нем. Таким образом, выполненные экспериментальные исследования дают дополнительную аргументацию в пользу карбонатно-силикатной модели материнских алмазообразующих сред при генезисе алмаза в условиях мантии.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ: № 04-05-97220 (совместно с Минпромнауки), 04-05-64979 и 05-05-64101, проекта РАН № 27-П, а также гранта НШ 1301.2003.5.





**Рис. 6.** Метасоматическое замещение зерен исходного пирропа гранатом пирроп-гроссулярового состава на контакте Са-карбонатного расплава с пирропом.

Обр. 1/1097 (слева) и 1/1100 (справа).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Schrauder M., Navon O.** Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana // *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1994, v. 58, № 2, p. 761—771.
2. **Navon O.** Diamond formation in the Earth's mantle / J.J. Gurney, J.L. Gurney, M.D. Pascoe, S.H. Richardson (Eds.) // *Proceedings of the 7th International Kimberlite Conference / Eds. J.J. Gurney, J.L. Gurney, M.D. Pascoe, S.H. Richardson.* Cape Town, Red Roof Design, 1999, v. 2, p. 584—604.
3. **Izraeli E.S., Harris J.H., Navon O.** Brine inclusions in diamonds: a new upper mantle fluid // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2001, v. 187, p. 323—332.
4. **Литвин Ю.А., Чудиновских Л.Т., Жариков В.А.** Кристаллизация алмаза и графита в мантийных щелочно-карбонатных расплавах в эксперименте при 7—11 ГПа // *Докл. РАН*, 1997, т. 355, № 5, с. 669—672.
5. **Литвин Ю.А., Жариков В.А.** Первичные флюидно-карбонатитовые включения в алмазе, моделируемые системой  $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-FeO-CO_2$ , как среда алмазообразования в эксперименте при 7—9 ГПа // *Докл. РАН*, 1999, т. 367, № 3, с. 397—401.
6. **Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н., Борздов Ю.М. и др.** Кристаллизация алмаза в расплаве  $Na_2CO_3$  // *Докл. РАН*, 1998, т. 361, № 3, с. 388—391.
7. **Литвин Ю.А., Жариков В.А.** Экспериментальное моделирование генезиса алмаза: кристаллизация алмаза в многокомпонентных карбонат-силикатных расплавах при 5—7 ГПа, 1200—1570 °C // *Докл. РАН*, 2000, т. 372, № 6, с. 808—811.
8. **Пальянов Ю.Н., Шацкий В.С., Сокол А.Г. и др.** Экспериментальное моделирование кристаллизации метаморфогенных алмазов // *Докл. РАН*, 2001, т. 380, № 5, с. 671—675.
9. **Шацкий А.Ф., Борздов Ю.М., Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н.** Особенности фазообразования и кристаллизации алмаза в ультракалийевых карбонат-силикатных системах с углеродом // *Геология и геофизика*, 2002, т. 43, № 10, с. 940—950.
10. **Pal'yanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M. et al.** Diamond formation through carbonate-silicate interaction // *Amer. Miner.*, 2002, v. 87, p. 761—771.
11. **Ефимова Э.С., Соболев Н.В., Поспелова Л.Н.** Включения сульфидов в алмазах и особенности их парагенезиса // *Зап. ВМО*, 1983, т. 62, вып. 3, с. 300—309.
12. **Буланова Г.П., Варшавский А.В., Лескова Н.В., Никишова Л.В.** О центральных включениях в природных алмазах // *Докл. АН СССР*, 1979, т. 244, № 3, с. 704—706.
13. **Буланова Г.П., Шестакова О.Е., Лескова Н.В.** Включения сульфидов в Якутских алмазах // *Зап. ВМО*, 1982, т. 111, вып. 5, с. 557—562.

14. **Литвин Ю.А., Бутвина В.Г., Бобров А.В., Жариков В.А.** Первые синтезы алмаза в сульфид-углеродных системах: роль сульфидов в генезисе алмаза // Докл. РАН, 2002, т. 382, № 1, с. 106—109.
15. **Spetsius Z.V.** Two generations of diamonds in the eclogite xenoliths // Proceedings of the 7th International Kimberlite Conference / Eds. J.J. Gurney, J.L. Gurney, M.D. Pascoe, S.H. Richardson. Cape Town, Red Roof Design, 1998, v. 2, p. 584—604.
16. **Шушканова А.В., Литвин Ю.А.** Равновесные отношения расплавов эклогитовой системы гранат—пирротин при 7 ГПа // Вестн. отд-ния наук о Земле РАН, 2004, 1(22), URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dggms/1-2004/informbul-1/term-10.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dggms/1-2004/informbul-1/term-10.pdf)
17. **Литвин Ю.А., Шушканова А.В., Жариков В.А.** Несмесимость сульфид-силикатных расплавов в мантии: роль в сингенезисе алмаза и включений (опыты при 7 ГПа) // Докл. РАН, 2005, т. 402, № 5, с. 1—5.
18. **Захаров А.М.** Диаграммы состояния двойных и тройных систем. М., Metallurgia, 1990, 239 с.
19. **Litvin Yu.A., Spivak A.V., Butvina V.G. et al.** Diamond growth from melt—solutions of the carbonate—silicate —sulfide—carbon systems of natural chemistry: boundary conditions, mechanisms and kinetics of mass transfer (experiment at 5,5—8,5 GPa) // Proceedings of the 5th International Conference “Single crystal growth and heat & mass transfer”, v. 1. 2003, p. 173—185.

*Поступила в редакцию  
16 июня 2005 г.*