

УДК 549.211:552.543(522.55)

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ АЛМАЗОВ В ГРАФИТОВЫХ “РУБАШКАХ” В МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОДАХ СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

© 2004 г. А. В. Корсаков, член-корреспондент РАН В. С. Шацкий

Поступило 29.06.2004 г.

Присутствие микроалмазов в графитовой “рубашке” является характерной особенностью метаморфических пород сверхвысоких давлений. Вместе с тем их мелкие размеры долгое время оставались непреодолимым препятствием в исследовании подобных агрегатов. Ранее они были установлены, как в виде включений в высокобарических минералах (гранат, калийсодержащий клинопироксен и циркон, а также в псевдоморфозах, замещающих эти фазы) [1], так и межзерновом пространстве (рис. 1); такие алмазы также наблюдались Г.-П. Шертлом (устное сообщение). В гранат-клинопироксеновых породах межзерновые алмазы, окруженные графитом, встречаются особенно часто в виде отдельных кристаллов. Вместе с тем нередко они образуют шлировые скопления, приуроченные к границам зерен (рис. 1). Относительно крупный размер кристаллов (200–300 мкм) и их частота встречаемости способствовали выбору алмазов из гранат-пироксеновых пород в качестве объекта исследования. Эти находки позволяют на новом уровне подойти к решению вопроса о взаимоотношениях графита и алмаза в высокобарических породах. Образование графитовой оболочки вокруг кристаллов алмаза за счет его графитизации на регрессивном этапе является на сегодняшний день доминирующей точкой зрения [2–4]. Предположение о возможности совместной кристаллизации обеих полиморфных модификаций углерода в поле стабильности алмаза высказывалось лишь в работе [5], однако убедительных доказательств в пользу той или иной гипотезы не было приведено. Вместе с тем в ходе последних экспериментальных исследований [6–9] установлено, что в относительно низкотемпературных условиях ($T < 1500^\circ\text{C}$) в поле стабильности алмаза осуществляется кристаллизация обеих полиморфных модификаций. В то же время в высокотемпературной области только алмаз наблюдался в продуктах

опытов. Таким образом, совместная кристаллизация графита и алмаза в силикатно-карбонатных системах может интерпретироваться как свидетельство относительно низкотемпературных условий их образования. Вместе с тем выявление критериев различия между совместно кристаллизовавшимися фазами (графит и алмаз), с одной стороны, и замещением алмаза графитом – с другой, остается на сегодня одной из наиболее сложных задач петрологии высоких давлений.

Примененная авторами методика полировки микроалмазов непосредственно в шлифах позволила получить значительный объем принципиально новой генетической информации, недоступной при работе с одиночными извлеченными кристаллами. Благодаря использованию этой методики удалось выявить, что большинство агрегатов графита кубического облика содержат алмаз в центральной части (рис. 2). Алмазы, покрытые графитовой “рубашкой”, встречаются как в виде включений в “устойчивых минералах” (гранат, клинопироксен, циркон), так и межзерновом пространстве (рис. 1).

Катодоллюминесцентная микроскопия (с ускоряющим напряжением 18 кВ и временем экспозиции 6 мин) была использована в качестве основного метода для изучения внутреннего строения алмазов в лаборатории Католического университета г. Лювена, Бельгия. Спектры комбинационного рассеяния (КР) использовались для однозначной идентификации полиморфных модификаций углерода. Изучение алмазов в графитовой оболочке позволило установить следующие особенности взаимоотношения между этими полиморфными модификациями углерода. Для алмазов данной группы характерно наличие желтого ядра, богатого микровключениями (средний размер 1–2 мкм) и иногда содержащего значительное количество полупрозрачных пластинчатых вростков графита. Нередко их концентрация настолько высока, что ядро становится черным и непрозрачным. Центральная зона таких кристаллов, как правило, имеет очень слабую желтую люминесценцию, а иногда и не люминесцирует

Институт минералогии и петрографии
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск

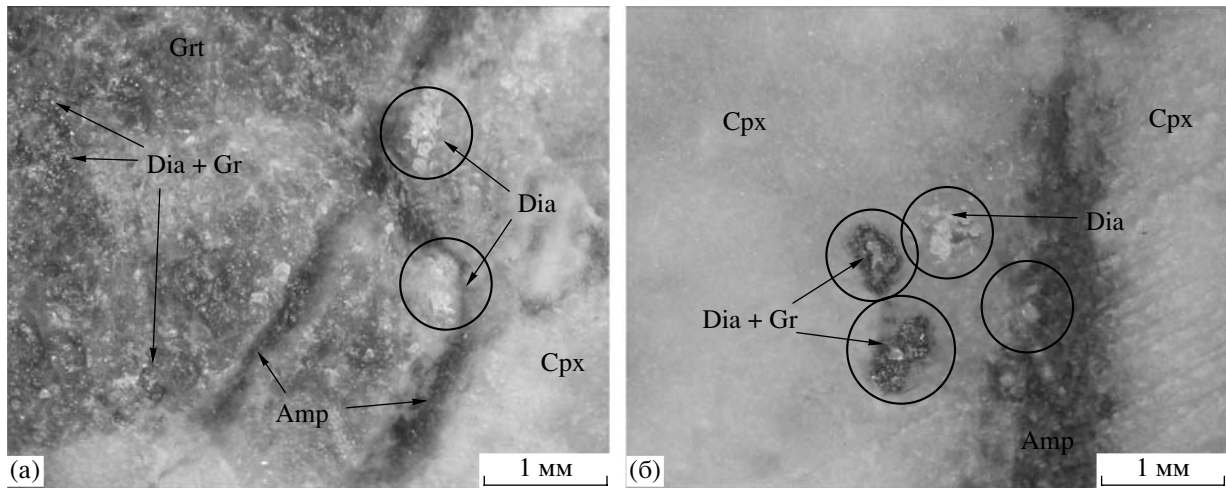


Рис. 1. Кристаллы алмаза в графитовой оболочке и без нее из гранат-пироксеновой породы (обр. 2–4).

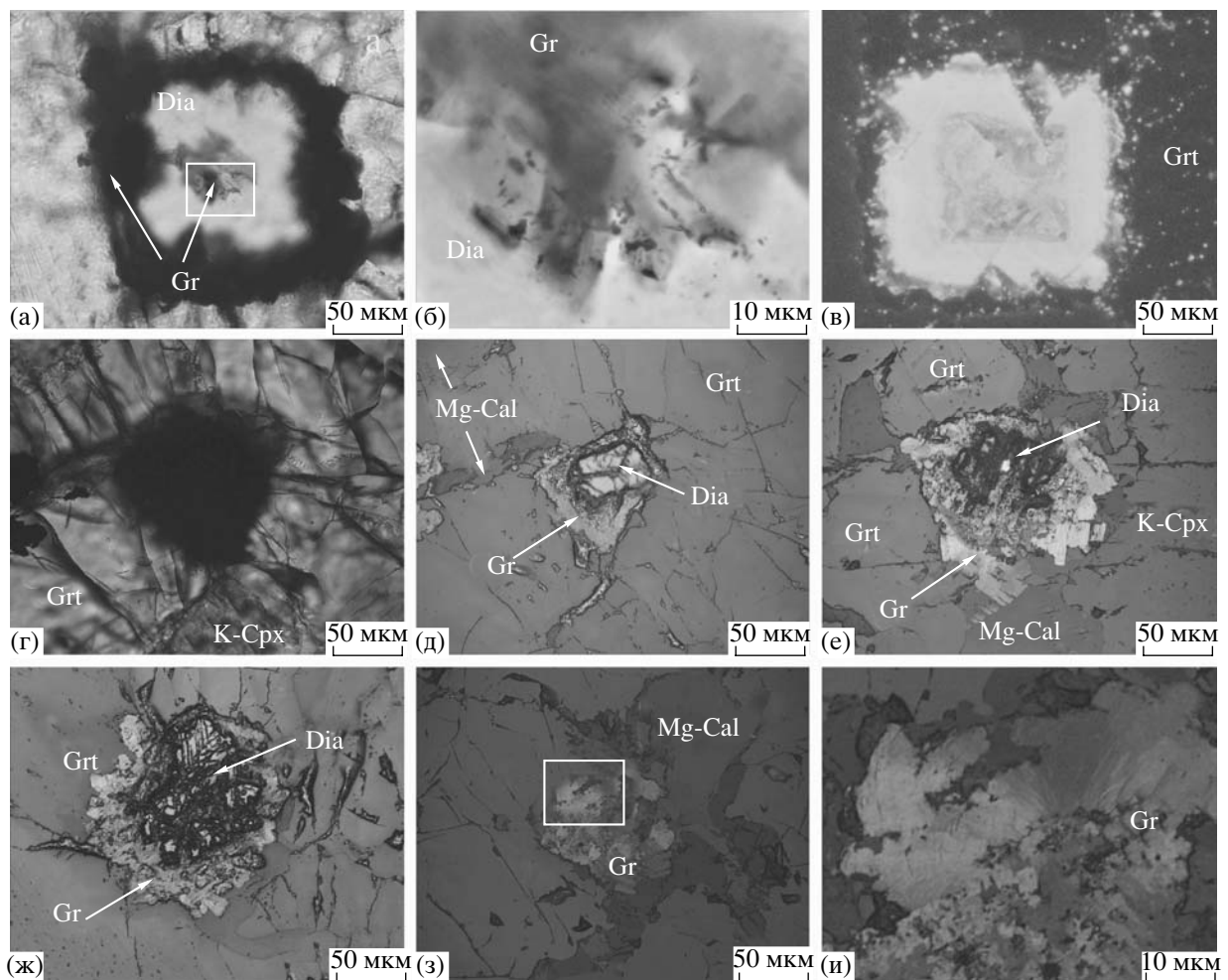


Рис. 2. Внутреннее строение алмазов в графитовой “рубашке” (обр. В-G0). а – включение алмаза в графитовой оболочке в К-содержащем клинопироксене; б – центральная часть кристалла (рис. а) с многочисленными включениями полупрозрачного графита и не идентифицированными включениями (размер < 5 мкм); в – зональность, установленная при помощи катодоллюминесценции, в кубоидах алмаза, покрытых графитом; г – включение алмаза в графитовой “рубашке” в гранате; д–ж – тонкозернистая (д) и грубозернистая (е–ж) графитовые “рубашки”. Следует подчеркнуть, что соотношение графит/(алмаз + графит) сильно варьирует от кристалла к кристаллу (от 0 до 60%). з, и – сферолитовое строение графитовой “рубашки” вокруг кристалла алмаза.

вовсе (рис. 2в). Сходное строение алмазов описано в работе [10], но в отличие от наших образцов цвет люминесценции был зеленоватым. Аналогичные полупрозрачные чешуйки графита установлены и в силикатных фазах, сопровождающих алмаз, – гранате и калиевом клинопироксене. В последнем случае пластинки графита ориентированы параллельно структурам распада – ламелям калиевого полевого шпата и/или фенгита и биотита. В гранате не установлено каких-либо закономерностей распределения полупрозрачных чешуек графита (рис. 1).

Промежуточная зона в кристаллах алмаза бесцветна, не содержит включений и обладает наиболее сильной ярко-желтой люминесценцией (рис. 2в). Краевая зона, так же, как и центральная, обычно оказывается черной из-за обилия графита. Рост агрегата графита начинается непосредственно от шероховатых поверхностей кубоидов {100}. В направлении [100] происходит закономерное увеличение размеров субиндивидов, сопровождающееся их заметным расщеплением (рис. 2и). В результате вокруг кристаллов алмаза возникает “рубашка”, состоящая из относительно крупночешуйчатого (до 30 мкм) графита, а грани кубоида искривляются, становясь сферически выпуклыми. Мощность графитовой оболочки варьирует от кристалла к кристаллу, нередко достигая 50–70 мкм, что составляет более 60% от объема алмаза в “рубашке”.

Если традиционная точка зрения [2–4] о превращении алмаза в графит на регрессивном этапе верна, то следовало бы ожидать, что степень полноты протекания этой реакции должна превышать 60%. Вместе с тем общеизвестно, что графитизация алмаза очень медленный процесс. Вследствие чего его кинетические параметры определены только для высокотемпературной области ($T > 1800^\circ\text{C}$). Установлены [11] два механизма графитизации алмаза, различающихся по энергиям активации. Температуры регрессивного этапа преобразования высокобарических пород Кокчетавского массива не превышали $850\text{--}900^\circ\text{C}$ [12–14]. При столь низких температурах продолжительность графитизации Кокчетавских алмазов (60% от массы исходных кристаллов), рассчитанная с использованием уравнения [11], сопоставима с длительностью всего геологического прошлого Земли, что делает механизм прямой полиморфной трансформации маловероятным. Участие флюидной фазы существенно ускоряет рассматриваемый процесс, но лишь до определенного асимптотического предела 30-процентной графитизации [15]. В дальнейшем реакция замедляется и практически прекращается. Поэтому даже участие водно-углекислотного флюида в качестве среды, катализирующей процесс трансформации алмаз–графит, не позволяет удовлетворительно объяснить процесс формирования алмазов в графитовой “рубашке”.

Напротив, морфологические особенности графитового агрегата (его крупнозернистость и отсутствие закономерной ориентировки индивидов относительно кристалла алмаза) указывают на то, что реакции синтеза самородных форм углерода эволюционировали от алмазгенерирующих к графитгенерирующим. При этом наиболее вероятным источником вещества для кристаллизации алмаза/графита выступал углерод, растворенный в расплаве/флюиде. К сожалению, пока не удалось однозначно установить, какой из интенсивных параметров (P , T или состав системы) оказывает наиболее существенное влияние на процесс кристаллизации алмаза или графита.

Вместе с тем наши наблюдения указывают на то, что формирование алмазов в графитовой “рубашке” происходило до их захвата минералом-хозяином (гранатом, пироксеном, цирконом и др.). Данный факт очень важен при построении геодинамических моделей. Если предположить, что кристаллизация графита обусловлена снижением давления (иными словами – графит рос в поле его термодинамической стабильности), тогда минералы, содержащие алмазы в “рубашках”, формируются на регрессивном этапе и не могут характеризовать PT -условия, отвечающие пику метаморфизма. С другой стороны, если предположение о смене флюидного режима высокобарического метаморфизма верно, то находки подобных алмазов являются индикаторами резкого изменения состава флюидной фазы.

Проведенные исследования и полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. Впервые с применением прецизионных методов анализа и оптики исследовано внутреннее строение кубоидов алмаза, ранее не доступных для подобного рода операций. Получена принципиально новая и генетически чрезвычайно важная информация о возможных механизмах зарождения и роста графита и алмаза.

2. Установлено, что фактически с момента нуклеации морфология алмаза не претерпевает существенных изменений, вследствие чего доминирующей формой в течение всего периода роста кристалла остается кубоид.

3. На основании онтогенетической информации схема формирования алмазов в графитовой “рубашке” представляется следующей. Образование графита и алмаза происходит по одним и тем же химическим реакциям высвобождения самородного углерода и при прочих равных условиях преимущественно контролируется составом флюидной фазы. Этот вывод хорошо согласуется с новейшими экспериментальными данными [6–9].

4. Источником вещества для формирования обоих полиморфов может являться флюид и/или расплав специфического состава. Кристаллизация графита за счет (с использованием) вещества ра-

нее образованного алмаза имеет подчиненное значение или не реализуется вообще.

Авторы благодарят акад. Н.В. Соболева и Ю.Н. Пальянова за ценные замечания и комментарии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия отечественной науке и РФФИ (гранты 04-05-64360а, 02-05-64632а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sobolev N.V., Shatsky V.S.* // Nature. 1990. V. 343. P. 742–746.
2. *Katayama I., Zayachkovsky A.A., Maruyama S.* // The Island Arc. 2000. V. 9. P. 417–427.
3. *Ogasawara Y., Ohta M., Fukasawa K. et al.* // The Island Arc. 2000. V. 9. P. 400–416.
4. *Zhu Y.F., Ogasawara Y.* // Geology. 2002. V. 30. P. 947–950.
5. *Shatsky V.S., Sobolev N.V., Vavilov M.A.* In: Ultra-High Pressure Metamorphism. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1999. P. 427–455.
6. *Пальянов Ю.Н., Шацкий В.С., Сокол А.Г. и др.* // ДАН. 2001. Т. 380. № 5. С. 671–675.
7. *Pal'yanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M. et al.* // Lithos. 2002. V. 60. P. 145–159.
8. *Sokol A.G., Tomilenko A.A., Pal'yanov Yu.N. et al.* // Eur. J. Miner. 2000. V. 12. P. 367–375.
9. *Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Pal'yanov Yu.N. et al.* // Eur. J. Miner. 2001. V. 13. P. 893–900.
10. *Schertl H.-P., Neuser R.D., Sobolev N.V. et al.* // Eur. J. Miner. 2004. V. 16. P. 49–57.
11. *Андреев В.Д.* // ФТТ. 1999. Т. 41. № 4. С. 695–701.
12. *Корсаков А.В., Шацкий В.С., Соболев Н.В.* // ДАН. 1998. Т. 360. № 1. С. 77–81.
13. *Hermann J., Rubatto D., Korsakov A. et al.* // Contribs Mineral. and Petrol. 2001. V. 141. P. 66–82.
14. *Добрецов Н.Л.* // Петрология. 2000. Т. 8. № 5. С. 451–476.
15. *Qian J., Pantea C., Voronin G. et al.* // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. P. 1632–1637.