

ВКЛЮЧЕНИЯ СУЛЬФИДОВ В АЛМАЗАХ НЕ ЯВЛЯЮТСЯ МОНОСУЛЬФИДНЫМ ТВЕРДЫМ РАСТВОРОМ

Л.А. Тэйлор, Я. Ли

*Planetary Geosciences Institute, Department of Earth and Planetary Sciences,
University of Tennessee, Knoxville, TN 37996 USA*

Сульфидные включения в алмазах — наиболее распространенный тип. Они содержат важные сведения о времени и физико-химических условиях, существовавших при формировании алмаза. Типичным сульфидным включением является моносульфидный твердый раствор (Mss), состав которого принадлежит системе Fe—Ni—S с небольшой добавкой Cu. Этот Mss и его алмазная матрица имеют различное тепловое расширение, поэтому после помещения в капсулу Mss образует серию трещин в алмазе, расходящихся от сульфида. При охлаждении увеличение объема способствует протеканию реакции распада Mss с образованием ассоциации: пирротин + пентландит + халькопирит ± пирит. Распад происходит очень быстро, поэтому Mss фактически отсутствует во включениях. В результате в извлекаемых алмазах весь первоначальный Mss состоит из мелкодисперсного ансамбля продуктов его распада. Халькопирит предпочтительно образуется по краям включений и мигрирует в неглубокие трещины в алмазах. Для интерпретации петрогенезиса алмаза (соотношение перидотитового (P-) и эклогитового (E-) типов) и обычно используемой методики Re-Os датирования решающее значение имеет общий состав захваченного сульфида. Однако его нельзя отождествлять с результатами анализа полированного среза включений. Эта некорректность связана с отличием состава основного вещества включения и его пограничной части, обогащенной главным образом халькопиритом, который мигрировал в окружающие трещины.

Алмазы, сульфидные включения, система Fe—Ni—S, моносульфидный твердый раствор, пентландит, кинетика распада.

SULFIDE INCLUSIONS IN DIAMONDS: NOT MONOSULFIDE SOLID SOLUTION

L.A. Taylor and Yang Liu

Sulfide inclusions in diamonds, the most common of all inclusions, contain critical evidence about the timing and physical/chemical conditions prevailing during diamond formation. Typically, sulfide inclusions are encapsulated as a monosulfide solid solution (Mss) in the Fe—Ni—S system, with a minor amount of Cu. This Mss and the enclosing diamond have sufficiently different thermal expansion properties, so that, after encapsulation, the Mss creates a series of cracks in the diamond radiating from the sulfide. On cooling, this increase in volume permits the Mss to undergo exsolution to an assemblage of pyrrhotite + pentlandite + chalcopyrite ± pyrite. The kinetics of this exsolution is so rapid that practically no Mss remains in nature. Instead, in recovered diamonds, all sulfides that originally were Mss now consist of this fine-grained assemblage. Chalcopyrite prefers to form around the edges of the inclusions and also migrates into the minute cracks in the diamonds. It is the bulk composition of the Mss as encapsulated that is important for interpretation of diamond petrogenesis (P-versus E-type diamonds) and to the commonly used Re-Os dating technique. However, this bulk composition is definitely not attainable with polished sections cut through the inclusions. The assumption that the kernel of the sulfide inclusion for Re-Os age dating represents the entire original Mss may also be incorrect, depending what has been lost, mostly chalcopyrite, which has migrated into the surrounding cracks within the diamond host.

Diamonds, sulfide inclusions, Fe—Ni—S system, monosulfide solid solution, pentlandite, exsolution kinetics

ВВЕДЕНИЕ

Минеральные включения в алмазах предоставляют бесценную научную информацию о мантийном окружении, связанном с процессами роста алмаза. Из всех минералов, присутствующих во включениях, наиболее распространены сульфиды [Sharp, 1966; Соболев, 1974; Sobolev et al., 1999, Соболев и др., 2001]. В связи с этим для получения данных о генезисе алмазов, идентификации индивидуальности алмазов, их датирования, а также для выявления процессов, происходящих в мантии, сульфидные включения являются предметом интенсивных исследований в течение многих лет [Соболев, 1974; Ефимова и др., 1983; Eldridge et al., 1991; Bulanova et al., 1996; Pearson et al., 1998; Richardson et al., 2001; Litvin, 2007].

В работе [Bulanova, 1995] предположено, что сульфидные расплавы играют важную роль в формировании преобладающей массы мантийных алмазов. В образовании алмазов возможна следующая их роль: 1) как носителей углерода: алмаз кристаллизуется из углерода, растворенного в сульфидном рас-

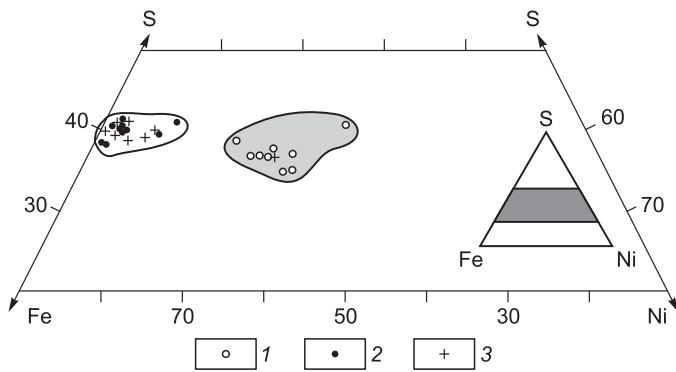


Рис. 1. Разные типы алмаза, основанные на содержании Ni в сульфиде (мас.%), по упрощенным данным Э.С. Ефимовой и др. [1983].

1 — перидотиты, 2 — эклогиты, 3 — алмазы неизвестного типа.

вания о возможной роли сульфидов в образовании алмаза. Более подробная информация может быть получена из недавнего обзора, сделанного Ю.А. Литвиным [Litvin, 2007]. Опыты при высоких температурах и давлениях с участием сульфидных расплавов (пирротина, пентландита, халькопирита) дают неоднозначные результаты [Litvin et al., 2002; Palyanov et al., 2006, 2007; Shushkanova, Litvin, 2008a]. Тем не менее общепринято, что пересыщенные углеродом сульфидные расплавы принимают участие только в формировании ограниченного числа природных алмазов, если вообще этот процесс реально существует. С другой стороны, экспериментально установлено, что сульфидные и основные карбонатно-силикатные расплавы являются полностью несмесимыми [Wang et al., 1991; Шушканова, Литвин, 2005]. Поэтому сами по себе расплавленные сульфиды не могут растворять углерод и силикатные компоненты в количестве, достаточном для образования природных алмазов и их первичных включений [Wang et al., 1991; Шушканова, Литвин, 2005]. Основываясь на этих современных исследованиях, ученые считают, что большинство алмазов с большой долей вероятности образуются путем взаимодействия карбонат + силикат ± сульфидные флюиды [Gunn, Luth, 2006; Litvin, 2007; Palyanov et al., 2007; Shushkanova, Litvin, 2008b].

Основные составы сульфидных включений могут предоставить информацию о природе сульфидов, участвующих в формировании алмаза в мантии Земли. Содержание никеля в сульфидных включениях является традиционным идентификатором перидотитового или эклогитового типов парагенезисов алмазов [Ефимова и др., 1983; Bulanova et al., 1996] (рис. 1). В последнее время Re-Os радиоактивные изотопы сульфидных включений были использованы для определения возраста алмазов [Pearson et al., 1998; Richardson et al., 2001]. Кроме того, стабильные изотопы этих включений позволили получить факты о рециркуляции коровой серы [Eldridge et al., 1991] и изучить характерные признаки алмазов различного происхождения.

МИНЕРАЛОГИЯ СУЛЬФИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Традиционно считалось, что первичный сульфид во включении в алмазе при определенных *PT*-условиях его формирования представлен Mss (моносulfидным твердым раствором) системы Fe—Ni—S, протягивающимся примерно на 2 % в систему Fe—Ni—S (рис. 2). Многие исследователи полагают, что именно этот Mss они обнаруживают в алмазе, но это неверно. Существует большая разница в термическом расширении между алмазом и Mss; поэтому при значительном охлаждении вокруг сульфидного включения образуется ореол малых трещин. Практически все сульфидные включения в алмазах, возможно, за исключением совсем мелких, меньше 100 нм (А. Логвинова, устное сообщение), окружены системой небольших, часто оптически невидимых трещин [Anand et al., 2004; Taylor, Anand, 2004; Spetsius, Taylor, 2008], которые являются причиной положительного изменения объема ($+\Delta V$). При понижении температуры Mss становится неустойчивым и претерпевает распад с образованием мелкозернистых сростаний из пирротина ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$), пентландита ($(\text{FeNi})_9\text{S}_8$), халькопирита (CuFeS_2), иногда пирита (FeS_2). Это также было доказано данными рентгенофазового анализа индивидуальных сульфидных включений, извлеченных из южно-африканских алмазов [Sharp, 1966], и хорошо проиллюстрировано на примере аналогичных ассоциаций во вмещающих эклогитах. Образующаяся при распаде Mss ассоциация сульфидных минералов усложняет интерпретацию петрологической значимости включений.

Важность валового состава сульфидного включения и трудность его определения до сих пор не достаточно оценены. Используются различные методики приготовления сульфидных включений для анализа их основного состава. Сульфидные включения, наблюдаемые на полированных поверхностях алмазов, могут быть изменены при высоких температурах, возникающих в процессе полировки. Часто сульфидные включения в алмазах извлекаются путем дробления алмазов [Ефимова и др., 1983]. *Очевидно, что процесс сжигания алмаза при температуре 500—800 °C для получения минеральных включений,*

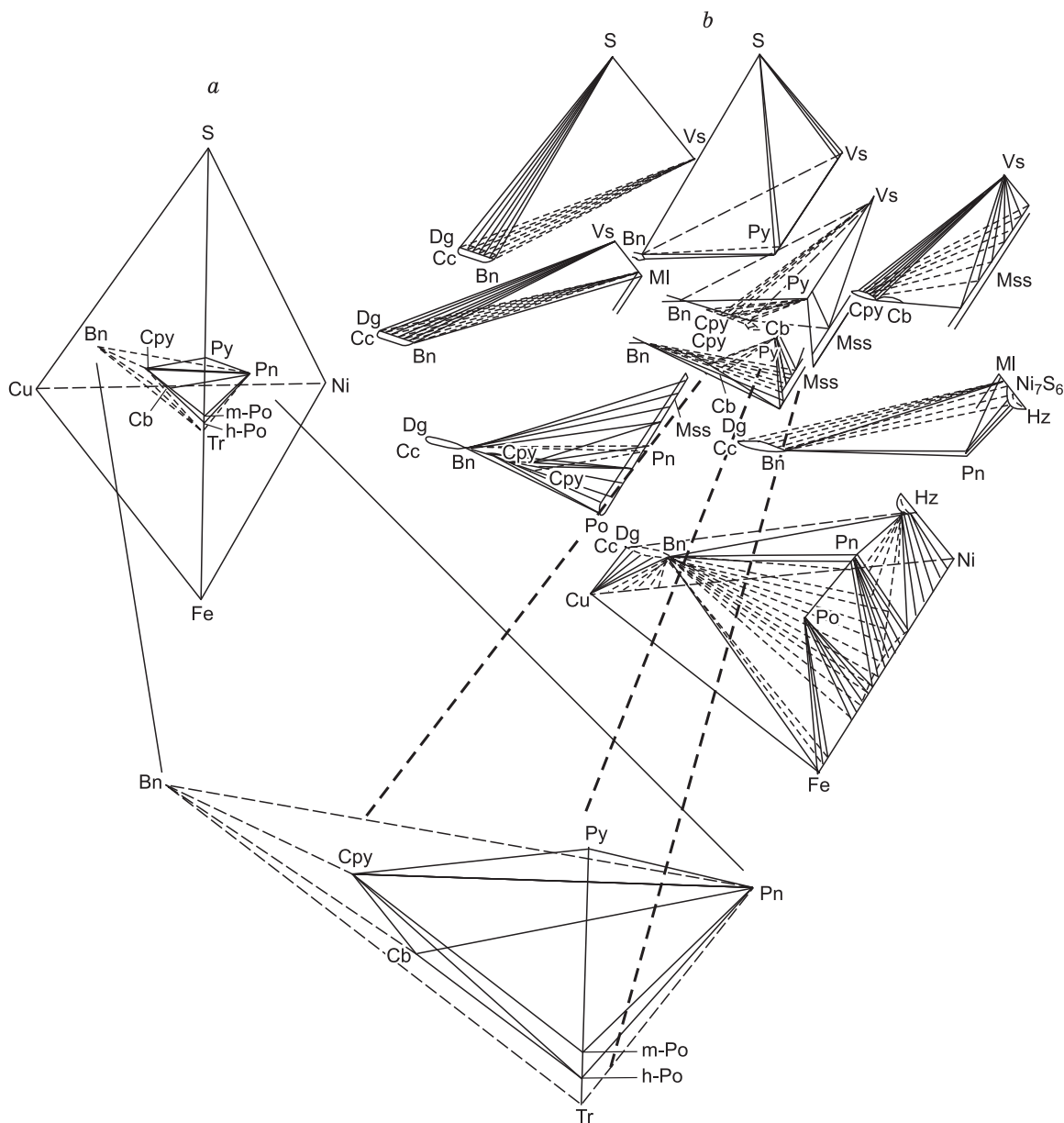


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы Fe—Ni—Cu—S, по данным работы [Craig, Kullerud, 1969], на которой показана ассоциация: Po + Pn + Cpy + Py (a). Пирит — редко встречаемая фаза ассоциации, но возможная. Схематические фазовые отношения в системе Cu—Fe—Ni—S при 500 °C (b).

Сру — халькопирит, Py — пирит, Pn — пентландит, m-Po — моноклинный пирротин, h-Po — гексагональный пирротин, Tr — троилит, Cb — кубанит, Bn — борнит, Dg — дигенит, Cc — халькозин, Ml — миллерит, Vs — ваэсит, Hz — хизлеводит.

так же как его использование для других видов включений, значительно изменит сульфиды. Сульфидные зерна затем монтируются в эпоксидную смолу и полируются для определения валового химического состава. Сульфидные включения обнажаются при полировке алмазов [Ruzicka et al., 1999]. Однако при неправильной полировке чрезмерное нагревание алмаза при трении может изменить фазовую ассоциацию. Во всех случаях состав Mss в полированном сечении сульфидного включения определяется с помощью микрорентгеноспектрального анализа (ЭМР). Анализ «явно» однородных сульфидных включений, даже тонко сфокусированным пучком, обычно показывает «яркие точки» повышенных концентраций Ni или Cu. Ранее это различие было установлено Э.С. Ефимовой с соавторами [1983], которые стали первыми использовать состав Mss для определения P- и E-типов парагенезисов алмазов (рис. 3). На практике анализы, возможно, с довольно сильно различающимися составами усредняют или получают усредненный анализ с помощью расфокусированного зонда. Микрорентгеноспектральные анализы вводят в заб-

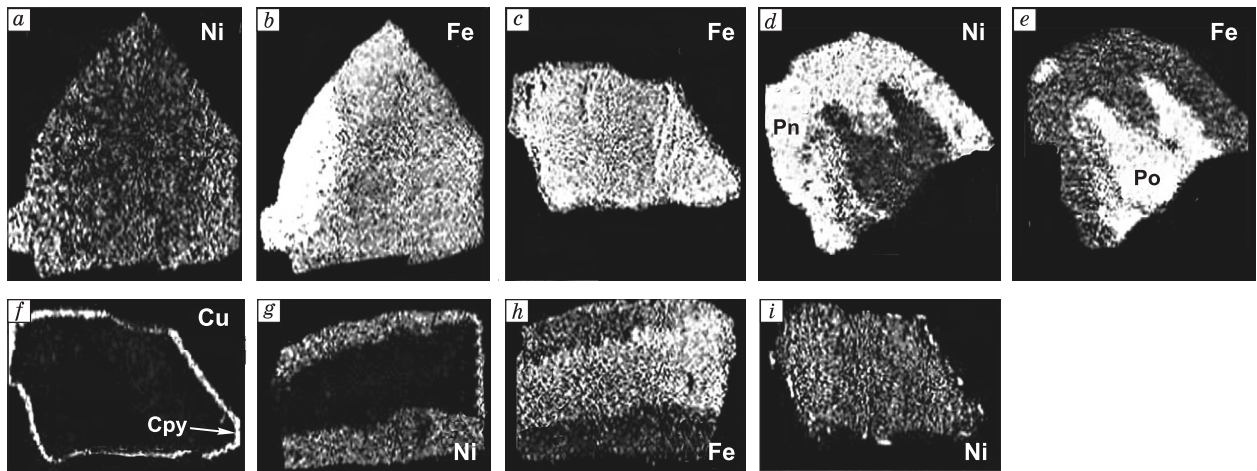


Рис. 3. Карты распределения интенсивности рентгеновского излучения Fe, Ni и Cu четырех сульфидных включений из различных кимберлитовых трубок Сибири.

Каждое включение имеет ширину ~150 мкм. *a, b* — тр. Мир, *d, e, g, h* — тр. Удачная, *c, f, i* — тр. Айхал (Центральная Якутия). На этих картах заметны каемки *Cru* и *Pn*. Данные взяты из работы [Ефимова и др., 1983]. Здесь и далее усл. обозн. см. на рис. 2.

луждение тем, что пучок анализирует некоторую площадь, давая суммарный химический состав мелкозернистых сростков фаз, таких как $Po + Pn + Cru \pm Py$, и он принимается за *Mss*. Однако в состав сульфида, полученного таким путем, входит общий состав включения по одному срезу. Даже если видна только одна фаза, то часть минералов, потерянных при полировке или оставшихся скрытыми, может быть пропущена. Более детальные исследования с использованием обратнорассеянных электронов (BSE) и элементного картирования часто показывают, что предполагаемое однофазное включение *Mss* в действительности состоит из смеси $Po + Pn + Cru$ (рис. 4). Поэтому оценки валовых составов с применением вскрытых сульфидов являются спорными [Deines, Harris, 1995], так как отдельные микрокристаллы неравномерно распределены в любом сульфидном включении (например, *Cru* выделяется в виде кайм и присутствует в мелких трещинах).

Г.П. Буланова с соавторами [Bulanova et al., 1996], основываясь на микрорентгеноспектральном определении химического состава сульфидных включений, предложили существование третьего варианта генезиса алмаза, кроме E- и P-типов. Использование несогласованных данных совершенно не обосновано, о чем предупреждают другие исследователи [Stachel, Harris, 2008].

Что касается алмазов, то зерна распавшихся сульфидов во вмещающих эклогитах обычно содержат ту же самую ассоциацию $Po + Pn + Cru \pm Py$, которая показана на рис. 5. В эклогитах, как и в сульфидных включениях в алмазах, гомогенный первичный минерал *Mss* при распаде образует такую же минеральную ассоциацию.

В настоящем исследовании рассматривается достоверность предположения о том, что крупные сульфидные включения являются в основном *Mss*, и что первоначальный состав *Mss* может быть получен путем обычного микрорентгеноспектрального анализа полированного среза (срезов) включения. Вначале мы обсуждаем фазовые отношения в системе Fe—Ni—S, основанные на новейших исследованиях, и суммируем наблюдаемые данные о структурах сульфидов в алмазах вмещающих эклогитов и сульфидных включениях в алмазах из различных тел, а затем сравниваем их с характерными экспериментами по кинетике выделения пентландита из *Mss*, приведенными в работах [Durazzo, Taylor, 1982; Kelly, Vaughan, 1983; Etschmann et al., 2004].

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ СИСТЕМЫ Fe—Ni—S

Детальные исследования системы Fe—Ni—Cu—S были проведены многими учеными [Craig, Scott, 1976; Воган, Крейг, 1981; Vaughan, Craig, 1997; Fleet, 2006]. Поскольку большинство сульфидных включений содержит лишь небольшое количество Cu, особое внимание мы уделяем системе Fe—Ni—S; однако общепринятой версии строения фазовой диаграммы системы Fe—Ni—S не имеется. Поэтому мы выбрали фрагменты диаграммы, которые отвечают цели данной работы. Во всяком случае, это не высокотемпературные фазовые равновесия, что наиболее важно для обсуждения в статье.

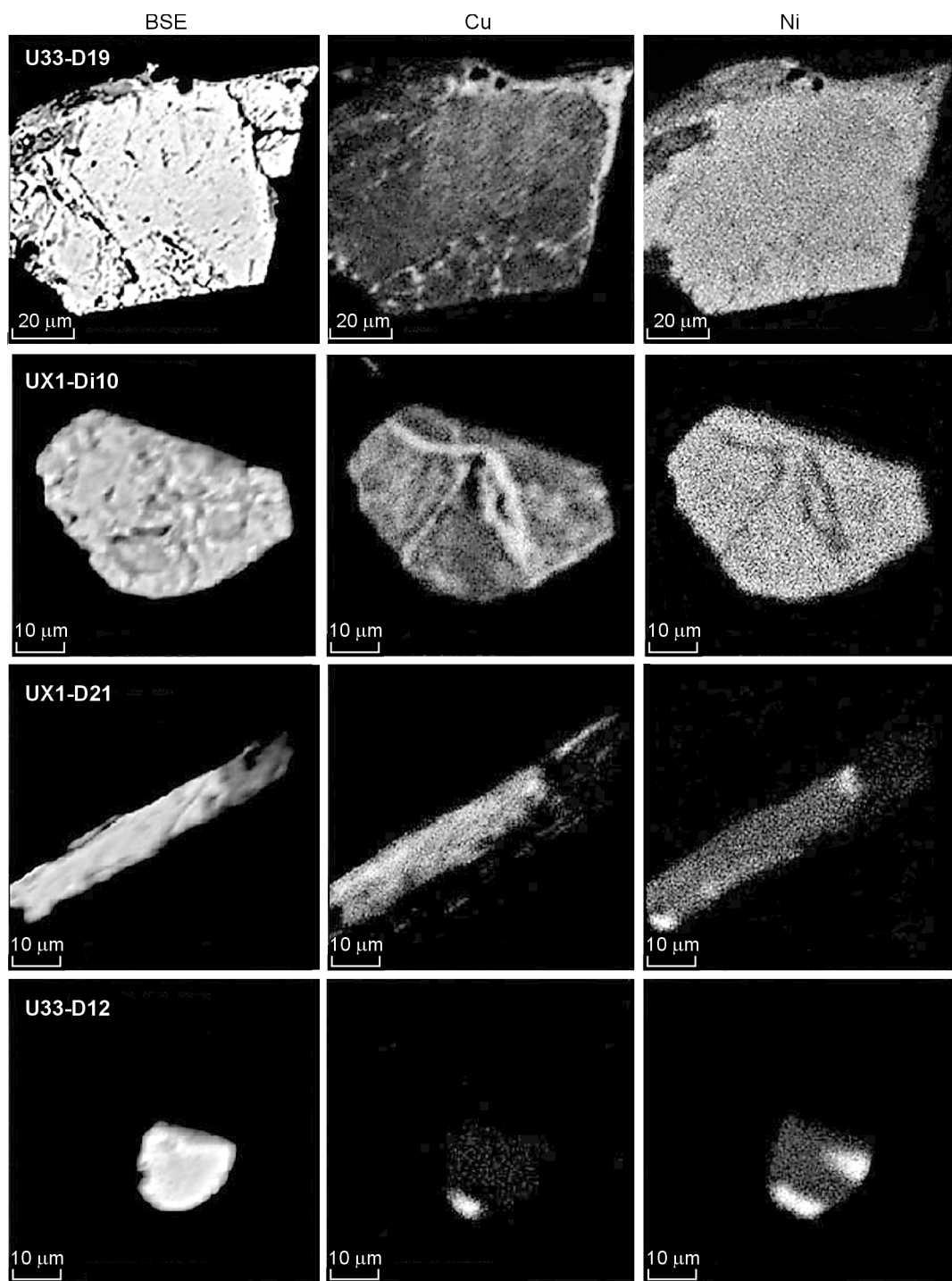


Рис. 4. Изображения сульфидных включений в алмазах из алмазоносных эклогитов тр. Удачная в обратнорассеянных электронах (BSE) и в виде карт распределения интенсивности рентгеновского излучения Cu и Ni.

Карты в рентгеновских лучах были получены путем сканирования электронным зондом при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 10 нА при шаге (<1 мкм). На каждом шаге рентгеновские измерения CuK_α и NiK_α линий набирались в течение 70 мс. Ламели, обогащенные Cu, слабо заметны в обр. U33-D19. Снимки образцов U33-D19 и U33-D12 заимствованы из [Anand et al., 2004].

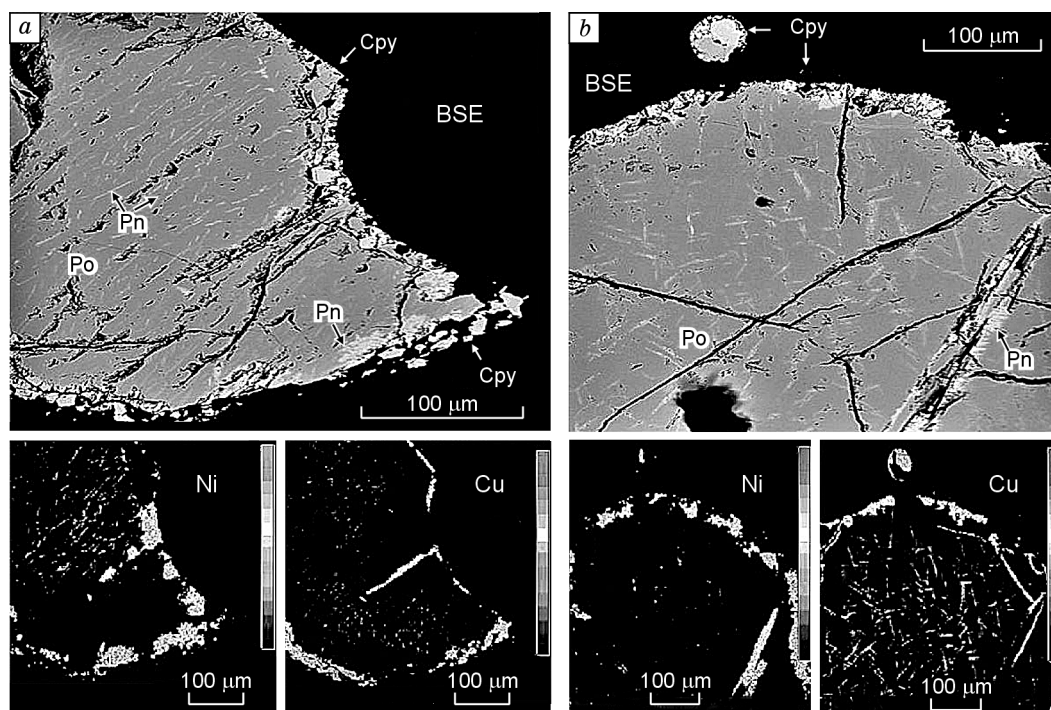


Рис. 5. Изображения типичных сульфидных включений во вмещающих алмазонасных эклогитовых ксенолитах тр. Удачная в обратнорассеянных электронах и в виде карт распределения интенсивности рентгеновского излучения Cu и Ni.

Пентландит образует пламенивидные выделения на границе сульфидных зерен, халькопирит — пламенивидные включения вблизи границы зерен или грубую ячеистую структуру. Типичные включения: *a* — в виде ступенчатых пластинок, *b* — в виде системы грубых вытянутых пластинок. Справа дана шкала изменения цвета в соответствии с содержанием элемента.

При температуре >1200 °C центральное поле системы Fe—Ni—S содержит гомогенную жидкость. При температуре 1192 °C в чистой системе Fe—S появляется $Fe_{1-x}S$ (Mss), с понижением температуры его состав вклинивается в тройную систему и протягивается в сторону границы Ni—S. При температуре 992 °C Mss достигает системы Ni—S, где становится стабильным $Ni_{1-x}S$ [Kullerud, Yund, 1962]. Как показано на рис. 6, *a*, при 900 °C в системе Fe—Ni—S доминирует полный ряд твердых растворов Mss между бинарными системами Fe—S и Ni—S. При понижении температуры ($T < 865$ °C) появляется поле высокотемпературного «пентландита» (см. рис. 6, *b*), который формируется в результате взаимодействия Mss с расплавом в тройной «сингулярной» точке, по данным [Sugaki, Kitakaze, 1998], тогда как, согласно [Kullerud, 1963], он образуется в результате субсолидусной реакции при температуре 610 °C. Действительно, существуют некоторые разногласия по поводу фазовых равновесий в этой части системы, связанные с возможностью образования пентландита при высокой температуре [Федорова, Синякова, 1993; Косяков и др., 1996, 2001, 2003; Sinyakova et al., 1999, Синякова, Косяков, 2001]. Однако важно, и с этим согласны все исследователи, что пентландит устойчив при температуре 700 °C. На рис. 7 схематически представлены обработанные данные из работ [Misra, Fleet, 1973; Sugaki, Kitakaze, 1998] по фазовым взаимоотношениям в разрезе системы Fe—Ni—S, проходящем через Mss примерно вдоль линии AB. Высокотемпературная форма пентландита находится в равновесии с Mss от ~ 700 до ~ 610 °C, при которой Pn реагирует с Mss, образуя низкотемпературный пентландит с немного более низким содержанием серы.

Для обсуждения важным является положение сольвуса между Mss и Pn. Сульфид, исходный состав которого находится в поле Mss, при охлаждении попадает в поле Pn + Mss, в котором происходит выделение пентландита. При дальнейшем охлаждении еще большее количество Pn выделяется из Mss, так как сольвус смещается в сторону более высокого содержания серы. Поскольку в Mss присутствует несколько процентов Cu, то при некоторой температуре в структуре распада с пентландитом появляется халькопирит.

При температуре <400 °C в системе Fe—Ni—S фаза Mss распадается на две фазы, каждая из которых при понижении температуры приближается к соответствующим бинарным системам [Misra, Fleet, 1973]. При более низкой температуре, около 250 °C, по перитектической реакции с участием фаз Mss, богатых Fe и Ni, становится устойчивой ассоциация пентландита с пиритом. Положение областей Mss,

Рис. 6. Фазовые отношения в области образования высокотемпературного пентландита.

a — система Fe—Ni—S (ат.%) при 900 °С, *b* — изотермическое сечение (ат.%) при 860 °С. При этой температуре в тройной «сингулярной» точке, которую можно считать бинарной перитектикой, по реакции $Mss + L = Hpn + V$ образуется высокотемпературный пентландит (Hpn). Данные взяты из работы [Sugaki, Kitakaze, 1998]. L — сульфидный расплав, V — газовая фаза, S_l — жидкая сера, α —Fe, Ni сплав со структурой α -Fe, γ —Fe, Ni сплав со структурой γ -Fe.

богатых Fe и Ni, по данным [Misra, Fleet, 1973], показано на рис. 8.

Из-за того, что с понижением температуры Mss обогащается серой и его область приближается к системе Fe—S, Pn (+Сру) продолжает выпадать из Mss, поэтому состав Mss обедняется Ni (и Cu). При низких температурах (~100 °С), когда становится устойчивой ассоциация $Py + Pn + Сру \pm Ру$, в твердом растворе пирротина присутствует только 1—2 мас.% Ni. Наличие пирита зависит главным образом от исходного состава Mss. При этом составы, обогащенные Ni (перидотитовые), обычно содержат ничтожное количество пирита.

Включения сульфидов в алмазах как породо-хозяине имеют похожие, но более разнообразные структуры распада (см. рис. 5). Обычно в матрице сульфида присутствуют геометрически правильные ориентированные вроски пентландита в Mss, похожие на видманштеттовские структуры в железистых метеоритах. Пентландит также образует пламенивидные выделения по границам сульфидных зерен, а халькопирит, как правило, — тонкие каемки вокруг сульфидных зерен, но иногда встречается в виде пламенивидных выделений или грубых ячеек. В экспериментах по кинетике распада, проведенных авторами [Durazzo, Taylor, 1982; Kelly, Vaughan, 1983; Etschmann et al., 2004], эти различные структуры появляются при разных скоростях охлаждения и степенях пересыщения. Этот вопрос обсуждается ниже.

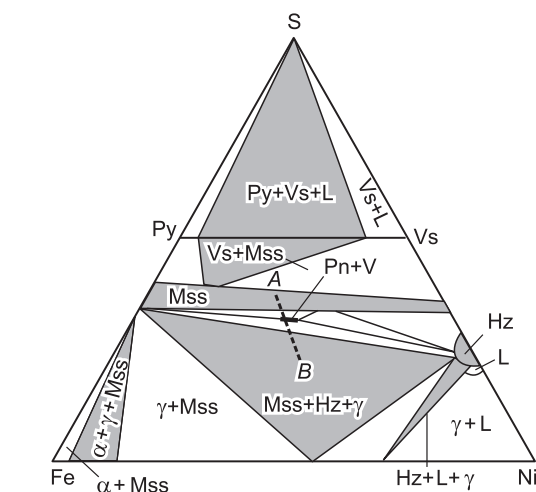
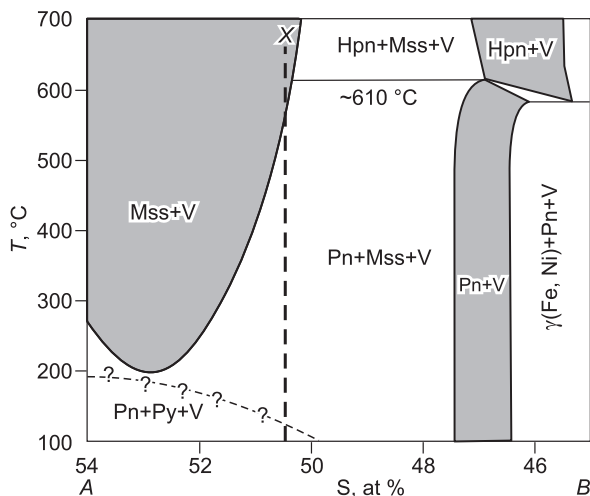


Рис. 7. Фазовые равновесия вдоль схематического разреза *AB* системы Fe—Ni—S, показанного на изотермическом сечении при 600 °С.

Показан состав X, для которого при понижении температуры начинается выделение пентландита из Mss в виде структуры распада. Наклон сольвуса между Mss и Pn является функцией уменьшения размера области Mss при понижении температуры.

Состав экспериментов

№ эксперимента	Fe	Ni	S	Fe	Ni	S
	мас.%			ат.%		
1	57.0	6.0	37.0	44.83	4.49	50.68
2	56.5	6.0	37.5	44.30	4.48	51.22
3	49.5	13.0	37.5	38.92	9.72	51.36
4	43.0	20.0	37.0	34.00	15.04	50.96
5	42.5	20.0	37.5	33.51	15.00	51.49

КИНЕТИКА ВЫДЕЛЕНИЯ СУЛЬФИДОВ ИЗ MSS

На протяжении многих лет изучались характер фазовых отношений в системе Cu—Fe—Ni—S и образование различных типов структур сульфидов. Авторы работы [Durazzo, Taylor, 1982] провели экспериментальное исследование кинетики выделения пентландита из Mss и рассмотрели взаимосвязь между различными типами структур и валовым составом Mss, скоростями охлаждения, а также степенью пересыщения. Эта работа послужила основой для последующих исследований [Kelly, Vaughan, 1983; Etschmann et al., 2004].

А. Дюразо, Л. Тэйлор [Durazzo, Taylor, 1982] провели опыты как в условиях изотермического отжига, так и при охлаждении с определенной скоростью. Они были выполнены для области составов (металл/сера)_{ат.} = 0.941—0.973; (Fe/Ni)_{ат.} = ~10—22 и интервалов температур 200—400 °С (изотермический отжиг), 500—100 °С (охлаждение с определенной скоростью) (рис. 9, таблица). В экспериментальных образцах наблюдалось разнообразие структур (рис. 10). Формы С (грубые ячейки) и Р (мелкие «очажковые» скопления), показанные на рис. 10, развивались при низких степенях пересыщения (рис. 11; см. таблицу, 2, 5), тогда как форма W (похожая на видманштеттовую) образовывалась только при высоких степенях пересыщения (см. рис. 11; таблицу, экс. 1, 3, 4). Форма В (тонкие клиновидные пластинки) распространена по всей матрице и появлялась, как правило, при более коротком времени отжига. Формы С1 (крупные пластинчатые выделения) и Wo (червеобразные) были укрупненными формами В и С. При охлаждении со скоростью 1°С/ч формы W никогда не развивались в экспериментальных образцах, вместо этого доминирующими в различных составах были формы Wo. Пламенеvidные (наиболее развитые формы С1), образующиеся при охлаждении опытных образцов, аналогичны формам, наблюдающимся в природных образцах (см. рис. 10).

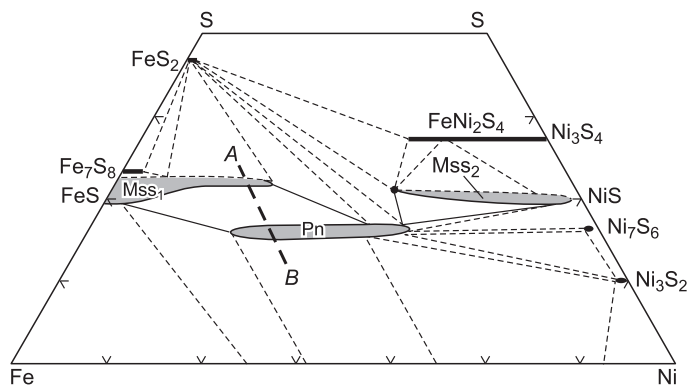


Рис. 8. Положение низкотемпературной области Mss на изотермическом сечении при 230 °С системы Fe—Ni—S (ат.%) по [Misra, Fleet, 1973].

Mss распадается на области твердых растворов, богатые Fe (Mss₁) и Ni (Mss₂). С понижением температуры составы Mss выклиниваются на бинарные системы Fe—S и Ni—S.

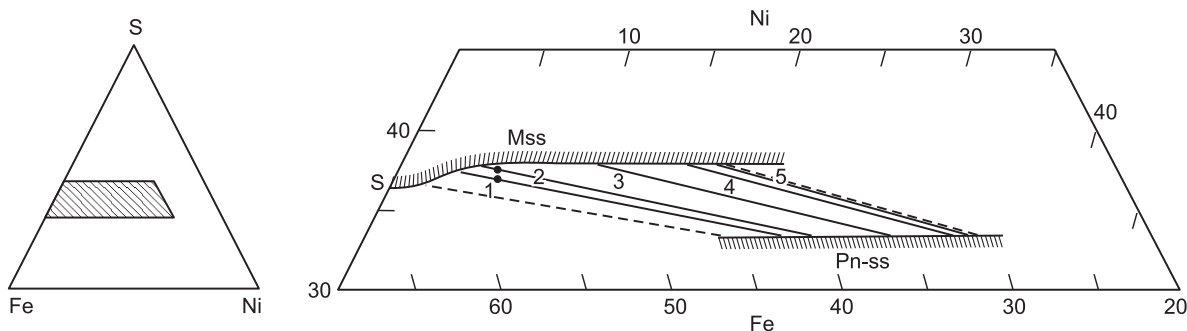


Рис. 9. Схематическая фазовая диаграмма фрагмента системы Fe—Ni—S (мас.%) при 300 °С, иллюстрирующая составы экспериментов (1—5) по кинетике из [Durazzo, Taylor, 1982].

Pn-ss — пентландитовый твердый раствор.

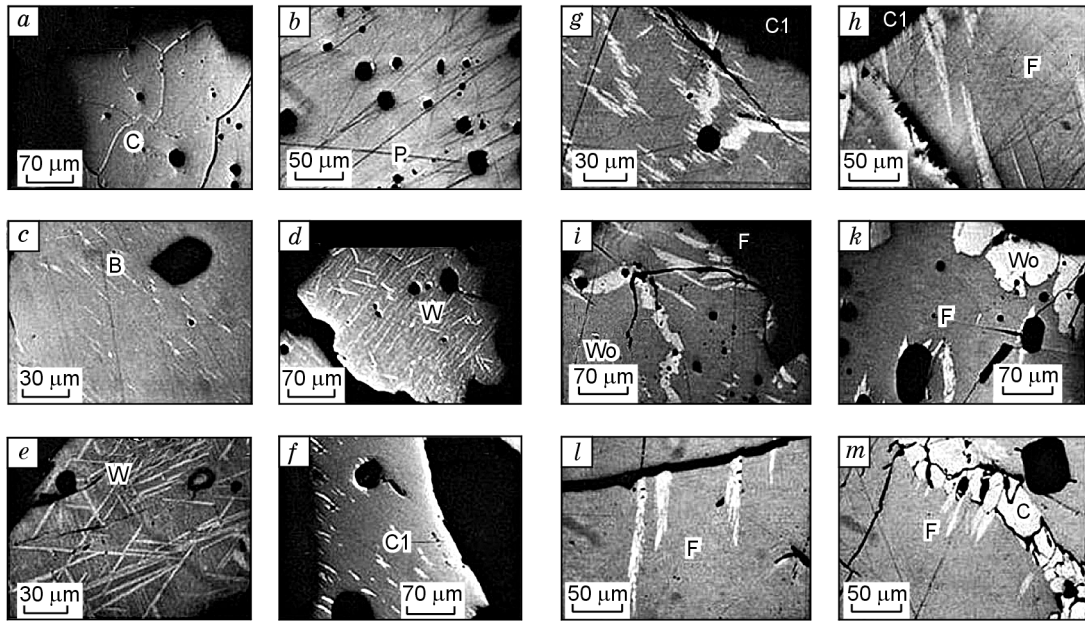


Рис. 10. Микрофотографии, полученные в отраженном свете для сростаний Mss с пентландитом (a–f). Они были использованы для классификации подобных микроструктур в образцах из опытов, описанных в работе [Durazzo, Taylor, 1982]. Фотографии микроструктур, полученные при охлаждении с определенной скоростью (g–k). Микрофотографии из образцов медно-никелевой руды месторождения Седбери, Онтарио (l, m).

С — ячейки, P — «очаговые» скопления, F — пламевидные включения, B — клиновидные пластинки, W — ориентированные сростки, похожие на видманштеттовские структуры, Wo — червеобразные выделения, C1 — ступенчатое расположение включений.

Выделение пентландита из Mss происходит быстро даже при низкой температуре, как это наблюдалось в 20-минутных экспериментах при 200 °C (рис. 12). Скорость выделения Pn из Mss зависит от содержания Ni (чем >Ni, тем больше скорость реакции) и отношения металл/сера (чем выше содержание металла, тем быстрее протекает реакция). Важный вывод из систематических кинетических исследований [Durazzo, Taylor, 1982] состоит в том, что Mss в природе, будь он в рудном месторождении или в алмазе, всегда распадается с образованием минеральной ассоциации Po + Pn + Cru ± Py. Возможно, исключением являются крошечные сульфидные включения (<1 мкм), обнаруженные в некоторых волокнистых алмазах [Logvinova et al., 2008].

Авторы статьи [Kelly, Vaughan, 1983] провели также исследование структур, полученных в экспериментах по изотермическому отжигу при 200, 400 и 600 °C ряда составов Mss. По существу, они поддержали ранее опубликованные результаты [Durazzo, Taylor, 1982] и вновь продемонстрировали, что высокое содержание Ni в Mss способствует формированию пентландита. Авторы работы [Etschmann et al., 2004] сообщили об экспериментальных исследова-

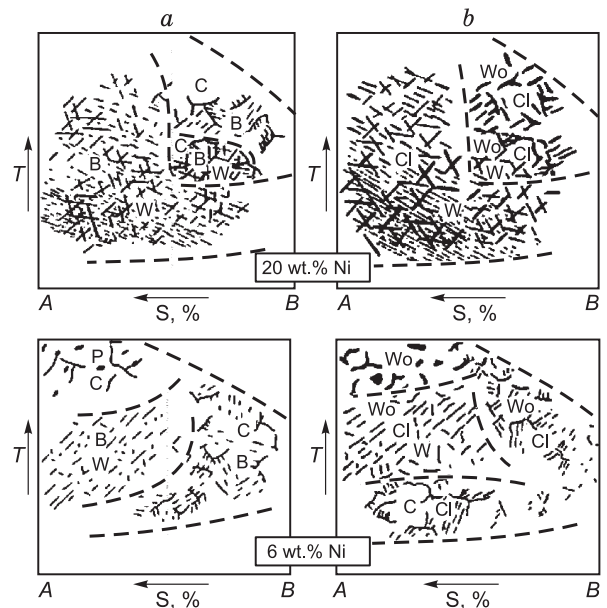


Рис. 11. Схематическое изображение начальных (a) и конечных (b) структурных взаимоотношений в ассоциации Mss—пентландит в зависимости от температуры.

Проиллюстрированы два исходных содержания Ni (20 мас.% Ni, 6 мас.% Ni). Стрелками показано возрастание температуры (T) или возрастание степени пересыщения (S). Измененные данные из работы [Durazzo, Taylor, 1982]. Здесь и далее усл. обозн. см. на рис. 10.

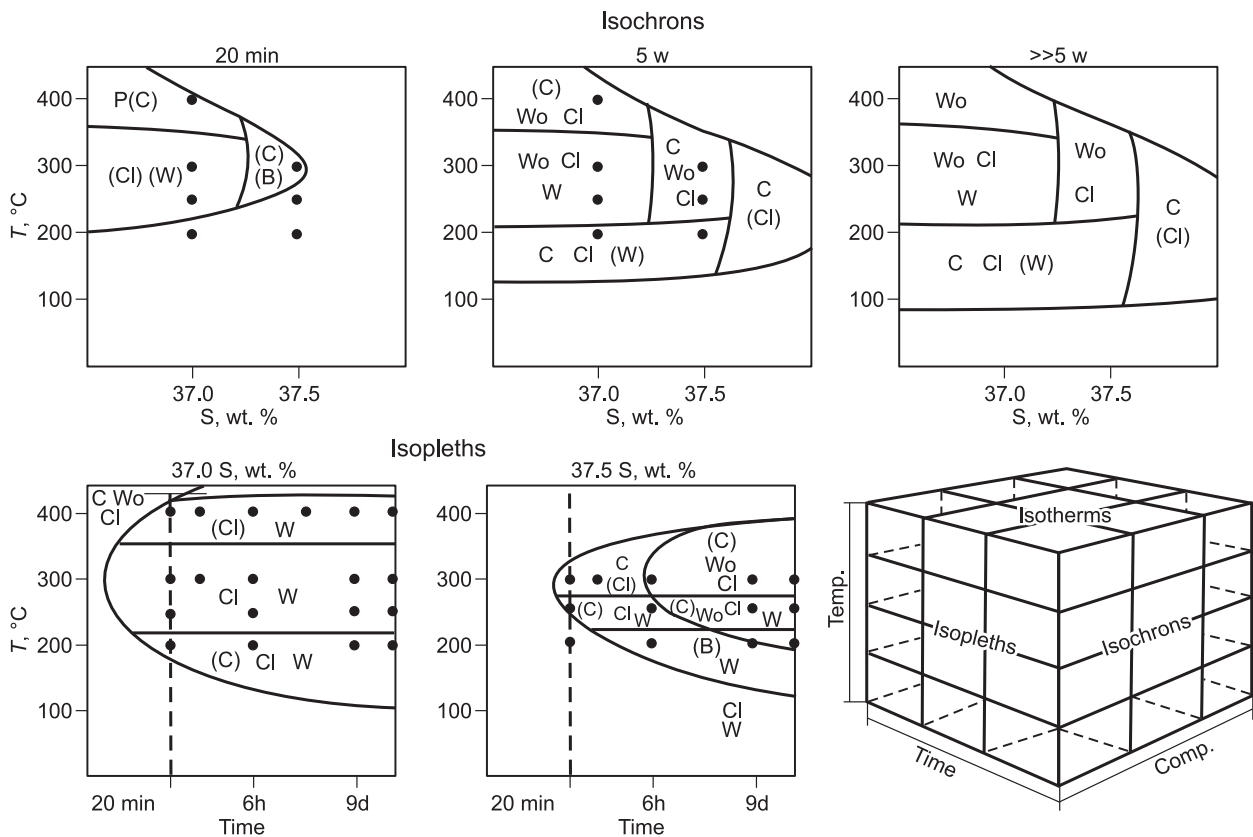


Рис. 12. Диаграммы изохрон и изоплет, отражающие эволюцию структурных отношений в ассоциации Mss—Pn.

Отмечается увеличение количества выпавшего из Mss пентландита при низких температурах (200—300 °С) в 20-минутных экспериментах. Объемная диаграмма показывает взаимоотношение изоплет, изохрон и изотерм. h — часы, d — дни, w — недели. Данные модифицированы из работы [Durazzo, Taylor, 1982].

ниях кинетики выделения Pn из Mss с использованием нейтронной дифракции для определения фаз, образующихся в результате распада, и их количества. Они обнаружили, что при 300 °С выделение Pn из Mss происходило очень быстро и полностью завершилось за 30 мин изотермического отжига. Они также определили константы энергии активации и скорости для некоторых составов Mss. В действительности, высокая подвижность металла сохраняется в области Mss в системе Fe—Ni—S даже при комнатной температуре. Они подчеркнули, что структуры и составы, наблюдаемые в рудных месторождениях, являются результатом равновесного превращения исходного Mss вплоть до очень низких температур (<<100 °С). Эти данные подтвердили первоначальные выводы, сделанные А. Дюразо и Л. Тейлором [Durazzo, Taylor, 1982].

Все упомянутые исследования показывают, что экспериментально полученные структуры распада подобны структурам, наблюдаемым в природе. Это сходство предполагает, что природные сульфиды, в том числе *сульфидные включения в алмазах, состоят не из Mss, а из мелкозернистых структур распада, включающих сростки достаточно чистых фаз Po + Pn + Cru ± Py*. При изучении полированных сечений соотношения этих минералов меняются в зависимости от глубины положения внутри включения. Поэтому невозможно получить общий состав сульфидного включения в алмазе из данных по одному сечению, проходящему через включение. Даже целая серия сечений не может воссоздать реальный состав.

Возраст сульфидных включений в алмазе определяется с помощью Re-Os метода. Важно подчеркнуть, что всё включение должно быть исследовано для определения исходного и изотопного состава Mss [Pearson et al., 1998; Richardson et al., 2001; Shirey et al., 2004]. Однако из-за трещин в ядре сульфидного включения в алмазе часть вещества не учитывается. Католюминесцентный и микрорентгеноспектральный анализы сульфидных включений в алмазах, выполненные на полированных поверхностях, показали, что в таких включениях, как правило, присутствуют трещины [Anand et al., 2004], которые обычно содержат фрагменты халькопирита. Совершенно точно, что количество вещества в них обычно несущественно. Однако оно может быть значимым, так как наиболее распространенной сульфидной фа-

зой в этих трещинах является Cu-содержащий минерал халькопирит. Поэтому следует учитывать отсутствие Сру в общем составе сульфидного включения, используемого для исследования Re-Os методом.

ВЫВОДЫ

– Большинство сульфидных включений первоначально находились в алмазах в виде моносульфидного твердого раствора (Mss) системы Fe—Ni—S.

– При охлаждении различие коэффициентов термического расширения между алмазами и их сульфидными включениями Mss приводит к появлению трещин. Это увеличение объема вызывает распад Mss.

– Экспериментальные кинетические исследования показали, что при распаде Mss с образованием ассоциации $Рo + Рn + Сру \pm Ру$ равновесие достигается за несколько минут.

– Из-за чрезвычайно быстрой кинетики распада Mss он не остается во включении в алмазе.

– Изучение сульфидных включений в полированном сечении и даже в серии сечений не может дать общий состав сульфида.

– При радиоактивном Re-Os изотопном методе исследования датирования возраста используют состав ядра из включения сульфида, однако халькопирит—обычный минерал, расположенный в трещинах в алмазе, теряется из реального валового состава первоначального Mss.

Эта статья посвящена памяти академика В.С. Соболева, выдающегося ученого в области петрологии метаморфических пород и пород мантии. Мы благодарим академика Н.В. Соболева, Е.Ф. Синякову, анонимного рецензента за конструктивную критику статьи, что существенно улучшило ее содержание. Мы выражаем признательность А.М. Логвиновой за обсуждения включений в алмазах.

Частично исследования были выполнены при поддержке Планетарного института наук о Земле при Университете Теннесси.

ЛИТЕРАТУРА

Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов / Ред. И.Я. Некрасов. М., Мир, 1981, 573 с.

Ефимова Э.С., Соболев Н.В., Поспелова Л.Н. Включения сульфидов в алмазах и особенности их парагенезиса // Зап. ВМО, 1983, т. 112, с. 300—310.

Косяков В.И., Краева А.Г., Федорова Ж.Н., Синякова Е.Ф. Топологический анализ эволюции фазовых равновесий в системе Fe—Ni—S в области $X_S < 0.5$ при понижении температуры // Геология и геофизика, 1996, т. 37 (12), с. 7—17.

Косяков В.И., Синякова Е.Ф., Ненашев Б.Г. О механизме образования пентландита в системе Fe—Ni—S // Докл. РАН, 2001, т. 381, № 6, с. 814—817.

Косяков В.И., Синякова Е.Ф., Шестаков В.А. Зависимость фугитивности серы от состава фазовых ассоциаций системы Fe—FeS—NiS—Ni при 873 К // Геохимия, 2003, № 7, с. 730—740.

Синякова Е.Ф., Косяков В.И. Изотермическое сечение фазовой диаграммы Fe—FeS—NiS—Ni при 600 °С // Неорганические материалы, 2001, т. 37, № 11, с. 1327—1335.

Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии // Труды ИГиГ СО АН СССР. Новосибирск, Наука, 1974, № 183, 264 с.

Соболев Н.В., Ефимова Э.С., Логвинова А.М., Суходольская О.В., Солодова Ю.П. Распространенность и состав минеральных включений в крупных алмазах Якутии // Докл. РАН, 2001, т. 376, № 3, с. 382—386.

Федорова Ж.Н., Синякова Е.Ф. Экспериментальное исследование физико-химических условий образования пентландита // Геология и геофизика, 1993, т. 34 (2), с. 84—92.

Шушканова А.В., Литвин Ю.А. Фазовые отношения при плавлении алмазообразующих карбонат-силикат-сульфидных систем // Геология и геофизика, 2005, т. 46 (12), с. 1335—1344.

Anand M., Taylor L.A., Misra K.C., Carlson W.D., Sobolev N.V. Nature of diamonds in Yakutian eclogites: views from eclogite tomography and mineral inclusions in diamonds // Lithos, 2004, v. 77, p. 333—348.

Bulanova G.P. The formation of diamond // J. Geochem. Explor., 1995, v. 53, p. 1—23.

Bulanova G.P., Griffin W.L., Ryan C.G., Shestakova O.Y., Barnes S.J. Trace elements in sulfide inclusions from Yakutian diamonds // Contr. Miner. Petrol., 1996, v. 124, p. 111—125.

Craig J.R., Kullerud G. The Cu—Zn—S system // Carnegie Inst. Wash. Year Book 67, 1969, p. 177—179.

Craig J.R., Scott S.D. Sulfide phase equilibria // Rev. Miner. v. 1, Miner. Soc. Amer., 1976, CS1-110.

Deines P., Harris J.W. Sulfide inclusion chemistry and carbon isotopes of African diamonds // Geochim. Cosmochim. Acta, 1995, v. 59, p. 3173—3188.

- Durazzo A., Taylor L.A.** Exsolution in the Mss—pentlandite system: textural and genetic implications for Ni-sulfide ores // *Miner. Depos.*, 1982, v. 17, p. 313—332.
- Eldridge C.S., Compston W., Williams I.S., Harris J.W., Bristow J.W.** Isotope evidence for the involvement of recycled sediments in diamond formation // *Nature*, 1991, v. 353, p. 649—653.
- Etschmann B., Pring A., Putnis A., Grguric B.A., Studer A.** A kinetic study of the exsolution of pentlandite (Ni,Fe)₉S₈ from the monosulfide solid solution (Fe,Ni)S // *Amer. Miner.*, 2004, v. 89, p. 39—50.
- Fleet M.E.** Phase equilibria at high temperatures // *Rev. Miner. Geochem.*, 2006, v. 61, p. 365—419.
- Gunn S.C., Luth R.W.** Carbonate reduction by Fe-S-O melts at high pressure and high temperature // *Amer. Miner.*, 2006, v. 91, p. 1110—1116.
- Haggerty S.E.** Diamond genesis in a multiply-constrained model // *Nature*, 1986, v. 320, p. 34—37.
- Kelly D.P., Vaughan D.J.** Pyrrhotine-pentlandite ore textures — a mechanistic approach // *Miner. Mag.*, 1983, v. 47, p. 453—463.
- Kullerud G.** Thermal stability of pentlandite // *Canad. Miner.*, 1963, v. 7, p. 353—366.
- Kullerud G., Yund R.** The Ni—S system and related minerals // *J. Petrol.*, 1962, v. 3, p. 126—175.
- Litvin Y. A.** High-pressure mineralogy of diamond genesis // *Advances in high-pressure mineralogy / Ed. E. Ohtani. GSA Special Paper 421*, 2007, p. 83—103.
- Litvin Y.A., Butvina V.G., Bobrov A.V., Zharikov V.A.** The first syntheses of diamond in sulfide—carbon system: the role of sulfides in diamond genesis // *Dokl. Earth Sci.*, 2002, v. 382, p. 40—43.
- Logvinova A.M., Wirth R., Federova N.R., Sobolev N.R.** Nanometer-sized mineral and fluid inclusions in cloudy Siberian diamonds: new insights on diamond inclusions // *Eur. J. Miner.*, 2008, v. 20, p. 317—331.
- Marx P.C.** Pyrrhotite and the origin of terrestrial diamonds // *Miner. Mag.*, 1972, v. 38, p. 636—638.
- Misra K.C., Fleet M.E.** The chemical compositions of synthetic and natural pentlandite assemblages // *Econ. Geol.*, 1973, v. 68, p. 518—539.
- Palyanov Y.N., Borzdov Y.M., Khokhryakov A.F., Kupriyanov I.N., Sobolev N.V.** Sulfide melts—graphite interaction at HPHT conditions: implications for diamond genesis // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006, v. 250, p. 269—280.
- Palyanov Y.N., Borzdov Y.M., Bataleva Y.V., Sokol A.G., Palyanova G.A., Kupriyanov I.N.** Reducing role of sulfides and diamond formation in Earth's mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, v. 260, p. 242—256.
- Pearson D.G., Shirey S.B., Harris J.W., Carlson R.W.** Sulphide inclusions in diamonds from the Koffiefontein kimberlite, S. Africa: constraints on diamond ages and mantle Re-Os systematics // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1998, v. 160, p. 311—326.
- Richardson S.H., Shirey S.B., Harris J.W., Carlson R.W.** Archean subduction recorded by Re-Os isotopes in eclogitic sulfide inclusions in Kimberley diamonds // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2001, v. 191, p. 257—266.
- Ruzicka A., Riciputi L.R., Greenwood J., Taylor L.A., Snyder G.A., Keller R.A., Bulanova G.P., Millidge H.J.** Petrogenesis of mantle-derived sulfide inclusions in Yakutian diamonds: chemical and isotopic disequilibrium during quenching from high temperatures // *Proc. 7th Inter. kimb. conf., V. 2 / Eds. J.J. Gurney, J.L. Gurney, M.D. Pascoe, S.H. Richardson. National Printers, So. Afr.*, 1999, p. 741—749.
- Sharp W.E.** Pyrrhotite; a common inclusion in South African diamonds // *Nature*, 1966, v. 211, p. 402—403.
- Shirey S.B., Richardson S.H., Harris J.W.** Age, paragenesis and composition of diamonds and evolution of the Precambrian mantle lithosphere of southern Africa // *So. Afr. J. Geol.*, 2004, v. 107, p. 91—106.
- Shushkanova A.V., Litvin Y.A.** Diamond nucleation and growth in sulfide-carbon melts: an experimental study at 6.0—7.1 GPa // *Eur. J. Miner.*, 2008a, v. 20, p. 349—355.
- Shushkanova A.V., Litvin Y.A.** Experimental evidence for liquid immiscibility in the model system CaCO₃—pyrope—pyrrhotite at 7.0 GPa: the role of carbonatite and sulfide melts in diamond genesis // *Canad. Miner.*, 2008b, v. 46, p. 991—1005.
- Sinyakova E.F., Kosyakov V.I., Shestakov V.A.** Investigation of the surface of the liquidus of the Fe—Ni—S system at $X_S < 0.51$ // *Metall. Trans.*, 1999, B 30, p. 715—722.
- Sobolev N.V., Yefimova E.S., Koptil V.I.** Mineral inclusions in diamonds in the northeast of the Yakutian diamondiferous province // *Proc. 7th Inter. kimb. conf., V. 2 / Eds. J.J. Gurney, J.L. Gurney, M.D. Pascoe, S.H. Richardson. Cape Town, Red Roof Design*, 1999, p. 816—822.
- Spetsius Z., Taylor L.A.** Diamonds of Siberia: photographic and petrographic of their origin. Tranquility Base Publ., Lenoir City, TN, 2008, 278 p.
- Stachel T., Harris J.W.** The origin of cratonic diamonds — constraints from mineral inclusions // *Ore Geol. Rev.*, 2008, v. 34, p. 5—32.
- Sugaki A., Kitakaze A.** High form of pentlandite and its thermal stability // *Amer. Miner.*, 1998, v. 83, p. 133—140.

Taylor L.A., Anand M. Diamonds: time capsules from the Siberian Mantle // *Chemie der Erde*, 2004, v. 64, p. 1—74.

Vaughan D.J., Craig J.R. Sulfide ore mineral stabilities, morphologies, and intergrowth textures // *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 3rd ed., N.Y., John Wiley & Sons, 1997, p. 367—434.

Wang C., Hiram J., Nakasaka T., Ban-ya S. Phase equilibria of liquid Fe-S-C // *Iron Steel Inst. Japan*, 1991, v. 31, p. 1292—1299.

*Поступила в редакцию
24 сентября 2008 г.*