

О ПРОИСХОЖДЕНИИ АЛМАЗОВ В МАНТИЙНОМ КЛИНЕ

^{1,2}**Симакин А.Г.**, ¹**Салова Т.П.**

¹Институт экспериментальной минералогии (ИЭМ) РАН,
Черноголовка, salova@iem.ac.ru

²Институт Физики Земли (ИФЗ) РАН, Москва, simakin@ifz.ru

Новый тип алмазов связанных с вулканическими флюидами обнаружен на Камчатке [Силаев и др., 2015]. При извержении вулкана Толбачик 2012-2013 гг. значительное число алмазов найдено в пустотах пирокластики, так что силикатные фазы идентифицированы лишь в неровностях поверхности минерала. Необычно высоким оказалось содержания Ni (86 ppm), Mn (1130 ppm), что породило сомнение в природном происхождении алмаза. В последовавшем описании алмазов из вулкана Авача, эти сомнения были рассеяны [Kaminsky et al., 2016]. Алмазы Авачи формально отнесены к карбонадо. Однако, классические карбонадо представляют полиминеральный спек мелкокристаллических алмазов, тогда как на Аваче мелкие кристаллы алмаза (несколько микрон) сцементированы в, основном, аморфным кремнеземом. Кристаллы авачинских алмазов содержат многочисленные включения самородных Ni, Mn и сплавов на основе этих металлов, в количестве, примерно, соответствующих валовому содержанию металлов в Толбачинских кристаллах. В качестве механизма образования Камчатских алмазов предложено CVD (chemical vapor deposition) при низком давлении [Kaminsky et al., 2016]. Нами получены экспериментальные данные, указывающие на высокое (возможно равновесное) давление флюида в момент роста алмазов. Рассмотрен физический механизм локального временного достижения условий равновесия алмаза в мантийном клине в зоне субдукции.

Изучение свойств сухого углекислого восстановленного флюида при $T=850-1000^{\circ}\text{C}$ и $P=2$ кбар показало, что в нем достаточно высоки растворимость марганца и платины (15 ppm). Растворимость марганца в форме примеси в вюстите (4-5 мас.% MnO) составляет не менее 150 ppm [Simakin et al., 2016]. В этих условиях по нашим термодинамическим расчетам растворимость металлического никеля в форме карбонила $\text{Ni}(\text{CO})_4$ составляет всего лишь около 0.2 ppm. Она достигает высокого уровня в 1000 ppm при магматической температуре 1000°C только при давлении около 1 ГПа. CVD механизм предполагает некоторую реакцию, например термического разложения CH_4 , при которой часть углерода из газообразной формы переходит в элементарную. Одновременно с этим, видимо происходило термическое разрушение

металлоорганических соединений с образованием CO, углерода и самородных металлов. Mn и Ni, по нашим данным, это те элементы, которые склонны к образованию металлоорганических соединений при высоких P-T параметрах. К ним также относятся Pt. Равновесная концентрация никеля и марганца во флюиде должна быть достаточно высока, чтобы образующиеся алмазы захватывали наблюдаемое количество металлов. Следует отметить, что среди включений в оливине извержения Толбачика 1941 года найден титанистый гранат со значительным содержанием пиропового минала. В этих образцах также присутствуют хромдиопсиды отвечающие по составу давлению 2-3 ГПа [Simakin et al., 2015]. На Аваче также присутствуют мантийные минералы. Эти наблюдения не противоречат предполагаемому высокобарному состоянию флюида при CVD процессе.

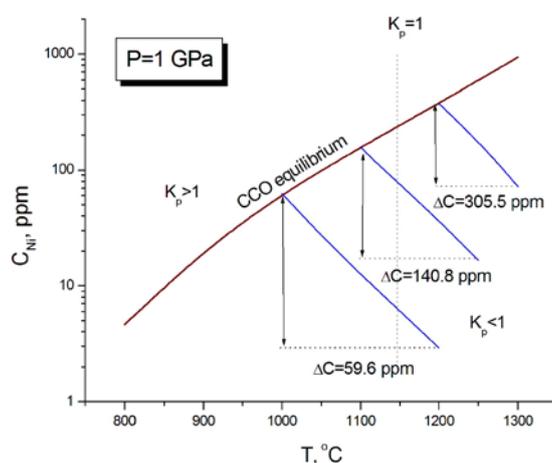


Рис.1 Рассчитанная растворимость металлического никеля в виде $Ni(CO)_4$ во флюиде CO-CO₂ при составе флюида задаваемом буфером CCO при P=1 ГПа. Отходящие вниз линии отвечают термическому разложению карбонила при постоянном составе флюида, количество выделяющегося металла по отношению к флюиду указано на графике.

Карбонаты неустойчивы в смеси с силикатами при давлениях ниже 2-3 ГПа (в зависимости от составов фаз). Границы равновесия реакции декарбонатизации с выделением CO₂ проходят в P-T пространстве под большим углом так, что нагревание на 150°C повышает равновесное давление до 15 кбар. Иначе говоря, если карбонатизированная мантия или всплывший в мантийном клине агрегат карбонатов и силикатов корового происхождения пересекаются потоком горячего магматического расплава, то давление локально может значительно повыситься за счет генерации CO₂.

металлоорганических соединений с образованием CO, углерода и самородных металлов. Mn и Ni, по нашим данным, это те элементы, которые склонны к образованию металлоорганических соединений при высоких P-T параметрах. К ним также относятся Pt. Равновесная концентрация никеля и марганца во флюиде должна быть достаточно высока, чтобы образующиеся алмазы захватывали наблюдаемое количество металлов. Следует отметить, что среди включений в оливине извержения Толбачика 1941 года найден титанистый гранат со значительным содержанием пиропового минала. В этих образцах также присутствуют хромдиопсиды отвечающие по составу давлению 2-3 ГПа [Simakin et al., 2015]. На Аваче также присутствуют мантийные минералы. Эти наблюдения не противоречат предполагаемому высокобарному состоянию флюида при CVD процессе.

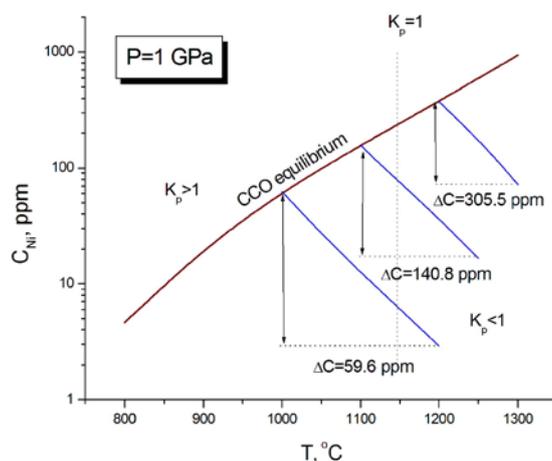


Рис.1 Рассчитанная растворимость металлического никеля в виде $Ni(CO)_4$ во флюиде CO-CO₂ при составе флюида задаваемом буфером CCO при P=1 ГПа. Отходящие вниз линии отвечают термическому разложению карбонила при постоянном составе флюида, количество выделяющегося металла по отношению к флюиду указано на графике.

Карбонаты неустойчивы в смеси с силикатами при давлениях ниже 2-3 ГПа (в зависимости от составов фаз). Границы равновесия реакции декарбонатизации с выделением CO₂ проходят в P-T пространстве под большим углом так, что нагревание на 150°С повышает равновесное давление до 15 кбар. Иначе говоря, если карбонатизированная мантия или всплывший в мантийном клине агрегат карбонатов и силикатов корового происхождения пересекаются потоком горячего магматического расплава, то давление локально может значительно повыситься за счет генерации CO₂.

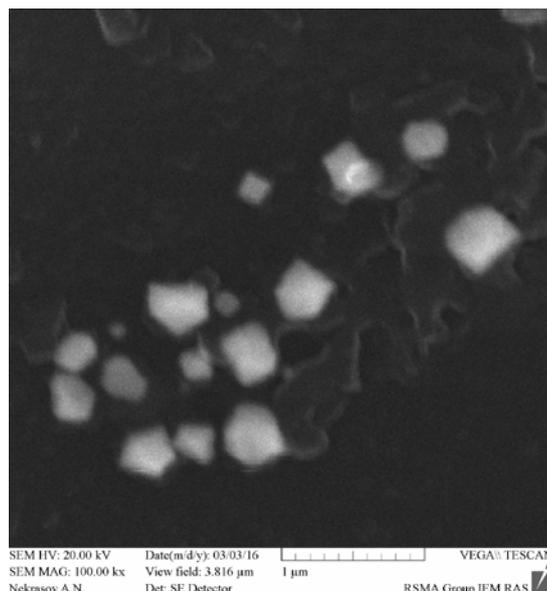


Рис. 2 Кристаллы платины, декорирующие стенки пузыря в альбитовом расплаве. Они образовались при термическом разложении карбонила платины в эксперименте с восстановленным углекислым флюидом.

Для простоты рассмотрено сферическое включение смеси карбонатов и силикатов, в которой выделилось некоторое количество CO_2 за счет реакции декарбонатизации. Сфера помещается в бесконечную упругую среду, лишенную пористости. Задача решается в пороупругом приближении [Detournay and Cheng, 1993], т.е. рассматривается немедленная реакция без учета вязкой релаксации и фильтрации. На границе сред сшиваются радиальные напряжения и перемещения, на бесконечном удалении напряжения (избыточные относительно начальных литостатических) стремятся к 0. Решение, удовлетворяющее условию механического равновесия и уравнениям состояния сред, достаточно просто (если избыточный флюид распределен равномерно): внутри включения постоянный средний стресс и давление флюида. Подставив реалистичные значения механических параметров, получим, что давление флюида возрастает на 1.5 ГПа при росте количества флюида на 25 % (начальная пористость 1%), при этом литостатическое давление во включении растет на 0.13 ГПа, а максимальный девиаторный стресс на границе включения достигает 0.19 ГПа. Размер включения определяется параметрами теплового взаимодействия с магмой.

Предполагается, что за счет девиаторных напряжений происходит разрушение включения и впрыскивание флюида в магму. Рост алмазов начинается внутри включения, так, видимо, получают авчинские алмазы с многочисленными дислокациями и двойниками [Kaminsky et al., 2016], отражающими высокие

девиаторные напряжения. Рост продолжается в свободной газовой фазе при попадании флюида в магму (толбачинские алмазы). Магма при впрыскивании флюида поднимается с ускорением и выносит алмазы на поверхность.

Литература

1. F.V. Kaminsky, R. Wirth, L.P. Anikin, L. Morales, A. Schreiber Carbonado-like diamond from the Avacha active volcano in Kamchatka, Russia. *Lithos.* 2016 (in press) <http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2016.02.021>
2. E. Detournay and A.H.-D. Cheng Fundamentals of poroelasticity, in *Comprehensive Rock Engineering Vol. II*, ed. C. Fairhurst, Pergamon Press, pp. 113-171, 1993.
3. В.И. Силаев, Г.А. Карпов, В.И. Ракин, Л.П. Аникин, Е.А. Васильев, В.Н. Филиппов, В.А. Петровский Алмазы в продуктах трещинного Толбачинского извержения 2012–2013, Камчатка. Вестник Пермского университета. Геология. Вып. 1 (26), 2015, стр. 6-27.
4. Simakin, T. Salova, V. Devyatova and M. Zelensky Reduced carbonic fluid and possible nature of high K magmas of Tolbachik. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Vol. 307, 2015, pp. 210-221.
5. A.G. Simakin, T.P. Salova, R.I. Gabitov, S.I. Isaenko Dry CO₂-CO fluid as an important potential Deep Earth solvent. *Geofluids*, 2016 (in review).

ON THE ORIGIN OF DIAMONDS IN MANTLE WEDGE

^{1,2}**Simakin A.G.**, ²**Salova T.P.**

¹Institute of experimental mineralogy (IEM) RAS, Chernogolovka, salova@iem.ac.ru

²Institute of Earth Physics (IFZ) RAS, Moscow, simakin@ifz.ru

Formation of diamonds rich in Mn and Ni found Kamchatka lavas can be explained by the Chemical Vapor Deposition at the elevated pressure in the mantle. This scheme is supported by the relatively low solubilities of Mn observed in experiments with dry reduced carbonic fluid at the low pressure of 0.2 GPa and calculated for Ni. Solubilities sufficient to produce at the thermal decomposition of metal-organic compounds contents of Ni and Mn observed in diamonds are expected for pressures above 1 GPa. Mechanical modeling shows that local decarbonation in the mantle at input of the hot magma can temporarily rise fluid pressure on the several GPa.