

## СВИДЕТЕЛЬСТВА ЭВОЛЮЦИИ СОСТАВА СРЕДЫ ОБРАЗОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ АЛМАЗОВ

*Зедгенизов Д.А.<sup>1</sup>, Рагозин А.Л.<sup>1</sup>, Шацкий В.С.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск  
zed@uiggm.nsc.ru

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет

Природный алмаз является уникальным геологическим материалом, т.к. в силу своих специфических физических и химических свойств он способен сохранять первичные включения материнской среды образования в процессе длительного нахождения в мантийных условиях и транспортировки на поверхность кимберлитовым расплавом. Таким образом, было установлено, что образование алмазов из кимберлитовых месторождений преимущественно происходит в мантийных породах перидотитового или эклогитового парагенезиса на глубинах 150-200 км и при температурах 900-1300°C. Предполагается, что формирование алмазов в мантийных субстратах связано с просачиванием флюидов/расплавов, из которых может происходить осаждение свободных форм углерода. Для мантийных условий перенос вещества многокомпонентными растворами может быть весьма эффективным, а различие между флюидами и расплавами вероятно отсутствует [1]. Выводы о составе флюидной фазы главным образом основываются на геохимических исследованиях метасоматизированных мантийных пород и включений в минералах ксенолитов. В настоящее время в алмазах из разных месторождений мира описаны включения полностью или частично раскристаллизованных мантийных жидкостей, состав которых варьирует в широких пределах. Совокупность имеющихся в мировой литературе данных позволили выявить непрерывные переходы между составами водно-силикатных и карбонатитовых включений и между составами карбонатитовых и водно-солевых включений [2-7]. Выявленные особенности состава часто не позволяют однозначно определить процессы, ответственные за генерацию и эволюцию алмазообразующих сред. В настоящей работе описаны свидетельства эволюции состава среды образования природных алмазов, полученные нами на основании изучения алмазов с включениями минералообразующей среды из разных кимберлитовых и россыпных месторождений Якутии и других регионов мира.

В алмазах с признаками смены морфологии от кубоида к октаэдру, микровключения во внутренней зоне свидетельствуют о зарождении и росте таких кристаллов из карбонатитового (окисленного) флюида пересыщенного углеродом. Последующее уменьшение величины

пересыщения, вероятно обусловленное истощением углерода в системе, связанным с высокой скоростью роста кристаллов алмаза на начальной стадии, привело к смене механизма роста и переограниению кубоидов в октаэдрические формы (рис. 1). Вариации изотопного и примесного состава между внутренним кубическим ядром и внешней октаэдрической зоной в таких кристаллах имеют систематический характер: внешняя зона всегда обогащена тяжелым изотопом углерода ( $^{13}\text{C}$ ) по сравнению с кубическим ядром, а общее содержание примеси азота всегда уменьшается при переходе от кубоида к октаэдру. Причиной такой неоднородности может быть: (i) направленное изменение состава при фракционировании флюида; (ii) различная кинетика роста алмазов кубического и октаэдрического габитуса; (iii) разные источники (астеносферный или коровый) флюида приводящие к смене роста алмазов разного габитуса. Систематические вариации изотопного состава углерода вплоть до 5‰ могут быть объяснены процессами фракционирования. На это также указывает корреляция состава флюидсодержащих микровключений и изотопного состава углерода, установленная нами для алмазов из кимберлитовой трубки Интернациональная. Однако вариация в 10‰ между кубическим ядром и внешней октаэдрической зоной, обнаруженные в одном из кристаллов, слишком велика, чтобы это можно было бы объяснить без привноса дополнительного вещества.

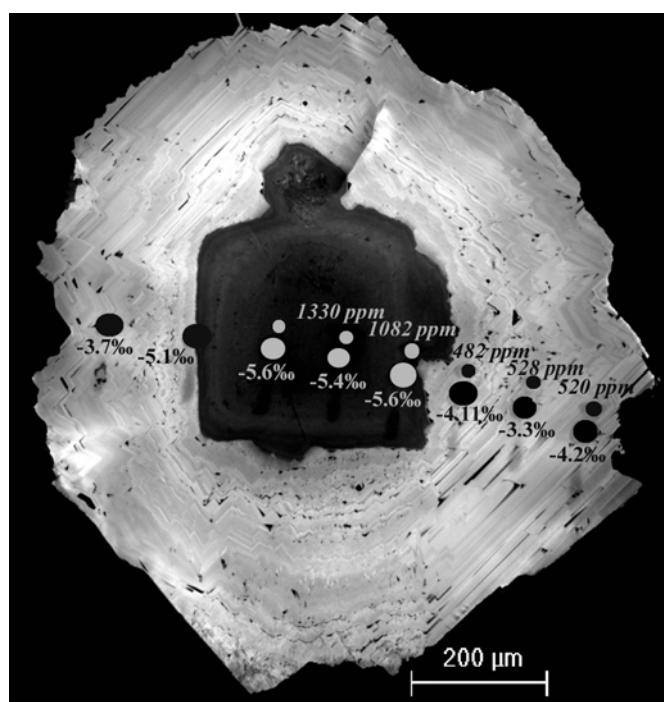


Рис.1. Катодолюминесцентная топограмма, иллюстрирующая изменение морфологии алмаза в процессе роста. При этом наблюдается изменение изотопного состава углерода ( $\delta^{13}\text{C}$ ) и содержание примесного азота.

Комплексное спектроскопическое исследование минеральных и флюидных микровключений в алмазах позволило определить многофазные ассоциации, в которых были зафиксированы карбонаты серии кальцит-доломит-анкерит, оливин, апатит, графит, кварц, рутил,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (ОН) и неопределенные силикатные фазы (вероятно аморфное вещество). Алмазы с микровключениями различаются между собой по фазовому составу и соотношению основных компонентов (вода, карбонат, силикаты). Содержание силикатов в большинстве случаев положительно коррелирует с содержанием водных компонент, что выражается в более высоком молярном соотношении вода/карбонат в алмазах с преобладанием силикатов.

Таблица 1. Представительные составы минералообразующей среды алмазов из месторождений Якутии.

	тр. Интернациональная					тр. Удачная					тр. Юбилейная			
	Inter-16	Int 3-12	Int 3-4	Int 4-6	Inter-2	Ud 2-7	Ud 1-10	Ud-02-179	Ud-02-155	UDR	Уб-1-08		Уб-2-08	
											центр	край	центр	край
$\text{SiO}_2$	52.73	44.74	42.43	22.26	6.33	15.11	9.72	9.40	5.67	4.51	50.18	23.51	10.82	48.08
$\text{TiO}_2$	2.71	4.46	5.21	0.41	1.24	1.81	1.60	1.37	4.64	5.36	2.05	1.96	1.06	0.41
$\text{Al}_2\text{O}_3$	15.88	11.25	9.72	6.75	6.69	9.87	6.21	3.66	2.51	1.54	10.05	6.05	3.22	9.54
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0.32	0.21	0.15	0.43	0.70	0.95	0.41	0.87	1.75	0.32	0.12	0.07	0.76	0.11
$\text{MnO}$	0.27	0.51	0.36	0.49	0.45	0.65	1.01	1.31	0.75	0.65	0.08	0.33	0.22	0.29
$\text{FeO}$	4.22	10.39	18.99	11.89	10.03	5.76	22.85	12.07	9.74	14.40	7.20	8.40	11.20	3.30
$\text{MgO}$	2.02	2.35	3.28	28.67	23.00	3.53	20.47	20.11	14.81	2.96	4.75	7.89	15.69	10.57
$\text{CaO}$	1.20	2.77	3.56	11.31	28.80	27.98	14.95	17.57	14.19	9.06	2.70	15.07	21.01	9.94
$\text{K}_2\text{O}$	12.31	12.89	8.79	6.89	13.52	10.53	11.80	15.33	25.00	20.78	12.29	10.52	9.62	0.76
$\text{Na}_2\text{O}$	0.91	1.33	1.21	4.23	4.91	1.62	5.65	6.57	3.43	5.01	4.54	11.85	17.61	12.20
$\text{P}_2\text{O}_5$	4.83	4.63	3.59	2.04	1.09	4.07	3.30	3.53	2.22	н.а.	2.17	5.11	1.65	1.30
$\text{SO}_3$	1.04	0.89	0.78	0.37	1.24	1.45	0.47	2.93	3.69	н.а.	0.32	1.82	0.80	0.95
$\text{Cl}$	1.57	2.32	0.89	2.29	2.00	3.59	1.48	5.31	11.60	24.27	1.31	3.98	3.03	1.41
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2^*$	0.63	0.48	0.14	0.08	0.05	0.06	0.01	0.12	0.15	0.10	н.а.	н.а.	н.а.	н.а.

Примечание: \* - молярное отношение  $\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2)$ , где содержание  $\text{CO}_2$  определено в карбонатной фазе

По распределению главных и редких элементов микровключения в целом схожи с материнским кимберлитом и карбонатитами и по составу располагаются между ними. Между тем нами отмечены важные отличия по сравнению с кимберлитами: (i) микровключения в значительной степени обогащены К и в меньшей степени Na и Fe; (ii) микровключения также имеют более крутой наклон распределения РЗЭ; (iii) многие алмазы в различной степени характеризуются обеднением микровключений по Ti, Zr, Y и Sr. Установленный высокощелочной характер алмазообразующих флюидов и может иметь важные геохимические следствия: щелочные флюиды обладают высокой транспортирующей способностью по отношению ко многим редким и рассеянным элементам. Это подтверждается полученными в настоящей работе данными.

В таблице 1 приведены представительные составы минералообразующей среды алмазов из кимберлитовых трубок Якутии. Как правило, для алмазов из разных месторождений выявляются некоторые различия по составу микровключений минералообразующих сред. Так, большинство алмазов из кимберлитовой трубки Удачная имеют состав микровключений, варьирующий от обогащенного Ca, Mg, Fe и карбонатами до обогащенного щелочами (K, Na) и Cl. В то же время состав

микровключений в значительной части алмазов из кимберлитовой трубки Интернациональная варьирует от карбонатного до силикатного (Si, Al), обогащенного водными компонентами. Установлено также, что микровключения в алмазах из трубки Удачная представляют непрерывный ряд от магниевых до кальциевых составов Ca/(Ca+Mg) при относительно постоянном соотношении Mg/(Mg+Fe). В то же время, микровключения в алмазах из трубки Интернациональная напротив имеют значительные вариации по соотношению Mg/(Mg+Fe) при небольших колебаниях значений Ca/(Ca+Mg).

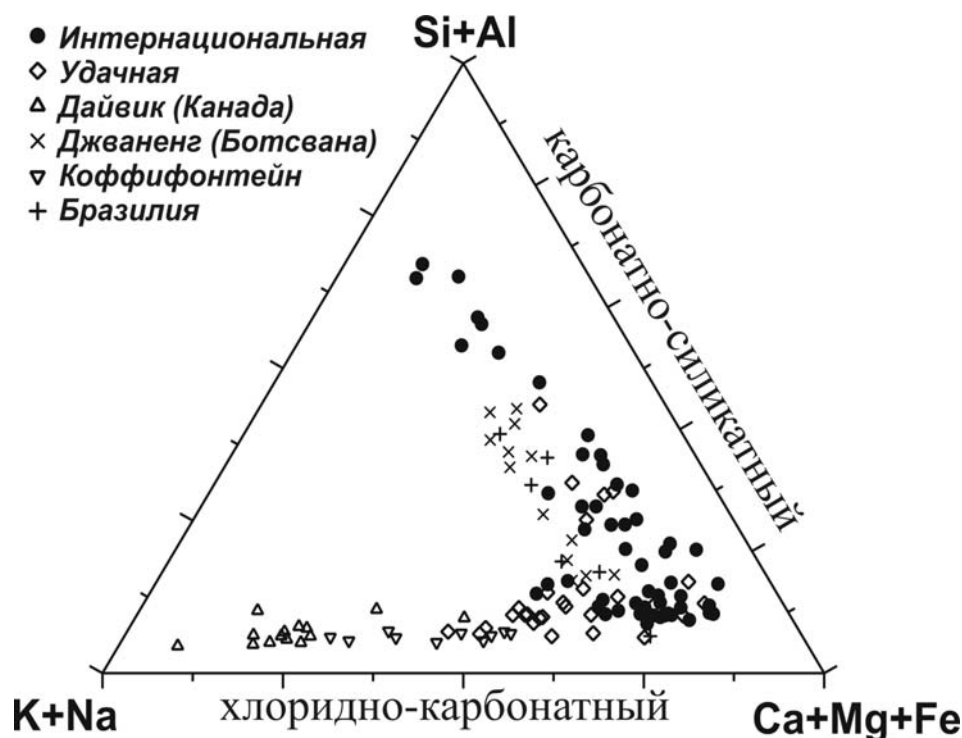


Рис.2. Особенности состава микровключений минералообразующей среды в алмазах из разных месторождений мира.

На рисунке 2 приведены данные, характеризующие особенности состава микровключений в исследованных нами алмазах из трубок Интернациональная и Удачная, а также других месторождений мира. Непрерывные переходы между составами водно-силикатных и карбонатитовых включений и между составами карбонатитовых и водно-солевых включений указывает на возможную смесимость этих жидкостей в условия стабильности алмаза. Отсутствие переходов между составами водно-силикатных и водно-солевых включений свидетельствует о возможной широкой области несмесимости между этими жидкостями в мантийных условиях, которая сокращается с добавлением карбонатной составляющей [8]. Вероятным механизмом сосуществования карбонатно-силикатных расплавов с водно-солевыми жидкостями является их

ликвация [9]. Модель жидкостной несмесимости в мантийных ультракалийевых жидкостях может объяснить некоторые особенности эволюции этих сред. Однако, отмеченные вариации состава микровключений в алмазах могут быть обусловлены также фракционированием компонентов в процессе кристаллизации или смешением флюидов/расплавов разного состава и/или имеющих разный источник. Так, именно смешением флюидной фазы были объяснены вариации состава микровключений от водно-солевого до карбонатитового в зональном алмазе из месторождения Дайвик (Канада) [10]. Подобное изменение состава микровключений от хлоридно-карбонатного в центре до карбонатно-силикатного в периферийной зоне зафиксировано в алмазе из трубки Юбилейная (табл. 1 образец Ub-2-08). В нескольких так называемых алмазах в «оболочке» нами было отмечено изменение состава микровключений в пределах карбонатно-силикатного тренда (например образец Ub-1-08 в табл. 1). При этом с начала нарастания «оболочки» до завершающей стадии ее образования в среде кристаллизации наблюдается уменьшение силикатной составляющей. Это подтверждает модель эволюции мантийных жидкостей при фракционной кристаллизации силикатных минералов и как следствие их обогащение карбонатным материалом [3].

Для того чтобы определить роль метасоматических преобразований в генезисе алмаза нами были изучены несколько алмазоносных эклогитов из ксенолитов из кимберлитовой трубки Удачная (Якутия) [11, 12]. По характеру взаимоотношения алмазов с породообразующими минералами установлено, что алмазообразование имеет наложенный характер. При этом полученные данные также свидетельствуют о многостадийной эволюции эклогитов. Свидетельством этого является смена габитуса кристаллов в пределах одного ксенолита, вариации степени агрегации атомов азота, как в пределах разных зон роста одного кристалла, так и у кристаллов разной морфологии из одного ксенолита. Отмеченные вариации могут быть объяснены их образованием, по крайней мере, в два этапа. Большая разница в степени агрегации азота, наблюдаемая в алмазах из ксенолитов, свидетельствует о большом временном интервале между этими этапами. В двух контрастных по составу алмазоносных эклогитах было установлено, что по содержанию главных элементов включения в алмазах систематически отличаются от минералов матрицы. Наиболее отчетливо это отличие проявляется в более высоком содержании в первых примеси  $K_2O$  в клинопироксенах. Вариации состава включений могут отражать первичную неоднородность матрицы или изменение состава силикатных минералов во время роста алмазов в результате метасоматоза, частичного плавления или кристаллизации расплава. В ходе этого взаимодействия могло также происходить частичное плавление и вынос компонентов. С частичным плавлением породы во время или после образования алмазов первой генерации согласуется изменение

петрогенного состава системы. Химическая неоднородность, отмеченная в одном из изученных нами ксенолитов, возникла на поздних этапах истории породы либо в результате совмещения пород разного состава, либо в ходе этапа метасоматоза. Характер химической неоднородности свидетельствует о значительной роли диффузионного переноса в её формировании. Присутствие флюида или расплава значительно увеличивает скорость межзерновой диффузии. Поэтому особенности химической неоднородности породы указывают на ограниченное время присутствия или полное отсутствие флюидной фазы в системе в период пребывания в мантии после образования алмазов. Калийсодержащий клинопироксен (КСрх) является одним из достоверных минералогических индикаторов равновесия пород мантии с ультракалиевыми жидкостями [9]. Таким образом, обогащение калием клинопироксенов из включений в алмазах определенно указывает на то, что они формировались в равновесии с богатыми калием расплавами или флюидами, которые вероятно и послужили источником для кристаллизации алмазов. Это также подтверждается находкой включений ультракалиевых жидкостей в алмазах в одном из изученных нами ксенолитов эклогитов (UDR). Основной отличительной характеристикой состава изученных микровключений является крайне высокое содержание Cl и щелочей, в особенности  $K_2O$  (см. табл. 1), что свидетельствует о значительной роли рассолов в составе среды кристаллизации алмазов из данного эклогита. Наряду с хлоридами такие микровключения обогащены карбонатами (соотношение карбонат/(карбонат+вода) составляет около 90%).

Предполагается, что алмазы кристаллизовались при взаимодействии высококалиевого углеродсодержащего флюида с субстратом. Отмеченные геохимические особенности микровключений в изученных нами алмазах подтверждают их генетическую связь с эфемерным ультракалиевым флюидом/расплавом. Такой флюид или расплав мог образоваться как за счет метасоматоза мантии при внедрении водно-карбонатных агентов, так и за счет частичного плавления ранее карбонатизированных эклогитов и перидотитов. Источником флюида могли являться метапелиты и карбонатные породы субдуцированной океанической коры. Вариации состава микровключений в алмазах могут быть обусловлены фракционированием компонентов в процессе кристаллизации или смешением флюидов/расплавов разного состава и/или имеющих разный источник. Значительное перекрытие в области составов, обогащенных карбонатами, является показателем того, что в глубинных зонах континентальной литосферы именно карбонатные расплавы являются эффективной средой алмазообразования. При этом экспериментально было показано, что, в зависимости от температуры, зарождение и рост алмаза происходят как непосредственно в карбонатном флюидсодержащем расплаве, так и за счет флюида без плавления субстрата [13]. Доказательством этого является находка хлоридно-карбонатных

расплавов/флюидов в алмазах из ксенолита эклогита. Вместе с тем просачивание этих высококалийевых расплавов, не отразилось в составах клинопироксенов (омфацитов) из матрицы.

Работа выполнена при поддержке Сибирского отделения РАН (интеграционный проект №7), фонда президента РФ (грант МК-1613.2007.5) и ИГМ им. В.С. Соболева СО РАН (грант ВМТК).

1. *Wyllie P.J., Ryabchikov I.D.* Volatile components, magmas, and critical fluids in upwelling mantle // *Journal of Petrology*. 2000. V.41. P.1195-1206.

2. *Navon O., Hutcheon I.D., Rossman G.R., Wasserburg G.J.* Mantle-derived fluids in diamond micro-inclusions // *Nature*. 1988. V.335. P.784-789.

3. *Schrauder M., Navon O.* Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1994. V.52. P.761-771.

4. *Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O.* Brine inclusions in diamonds: a new upper mantle fluid // *Earth and Planetary Science Letters*. 2001. V.187. P.323-332.

5. *Klein-BenDavid O., Izraeli E.S., Hauri E., Navon O.* Fluid inclusions in diamonds from the Diavik mine, Canada and the evolution of diamond-forming fluids // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2007. V.71. P.723-724.

6. *Шуряев А. А., Израэли Е. С., Хаури Э. Г., Захарченко О. Д., Навон О.* Химические, оптические и изотопные особенности волокнистых алмазов из Бразилии // *Геология и геофизика*. 2005. Т. 46 (12). С. 1207-1222.

7. *Zedgenizov D.A., Rege S., Griffin W.L., Kagi H., Shatsky V.S.* Composition of trapped fluids in cuboid fibrous diamonds from the Udachnaya kimberlite: LAM-ICPMS analysis // *Chemical Geology*. 2007. V.240. P.151-162.

8. *Safonov O.G., Perchuk L.L., Litvin Yu.A.* Melting relations in the chloride-carbonate-silicate systems at high-pressure and the model for formation of alkalic diamond-forming liquids in the upper mantle // *Earth and Planetary Science Letters*. 2007. V.253. P.112-128.

9. *Perchuk L.L., Safonov O.G., Yapaskurt V.O., Barton J.M.* Crystal-melt equilibria involving potassium-bearing clinopyroxene as indicator of mantle-derived ultrahigh-potassic liquids: an analytical review // *Lithos*. 2002. V.60. P.89-111.

10. *Klein-BenDavid O., Izraeli E. S., Hauri E., Navon O.* Mantle fluid evolution - a tale of one diamond // *Lithos*. 2004. V.77. P.243-253.

11. *Shatsky V.S., Ragozin A.L., Zedgenizov D.A., Mitykhin S.I.* Evidence for multistage evolution in a xenolith of diamond-bearing eclogite from the Udachnaya kimberlite pipe // *Lithos*. 2008. in press.

12. *Степанов А.С., Шацкий В.С., Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л.* Особенности химической неоднородности в ксенолите алмазоносного эклогита из кимберлитовой трубки Удачная // *Доклады РАН*. 2008. Т.418. №6. С.817-820.

13. *Pal'yanov Yu. N., Sokol A. G., Borzdov Yu. M., Khokhryakov A. F., Sobolev N. V.* Diamond formation through carbonate-silicate interaction // *American Mineralogist*. 2002. V.87. P.1009-1013.