

## **Флюидные и ксеноминеральные включения в карбонадо**

Петровский В.А., Силаев В.И., Сухарев А.Е.

*Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия, petrovsky@geo.komisc.ru*

## **Fluid and xenomineral inclusions in carbonados**

Petrovsky V.A., Silaev V.I., Sukharev A.E.

*Institute of Geology Komi SC Ural Branch RAS, Syktyvkar, Russia petrovsky@geo.komisc.ru*

**Summary.** Carbonados characterized greater on one – three order by a saturation fluid inclusions are in comparison with monocrystalline diamonds. The gas phase multicomponent and widely varying on structure, is abnormal is enriched with charcoal gas. Scanning electron microscope and X-ray microprobe data showed that the inclusions in carbonado can be considered solid solutions of baddeleyite ( $ZrO_2$ ), rutile ( $TiO_2$ ), corundum ( $Al_2O_3$ ), iozite ( $FeO$ ), and many other solid phase components. Inclusions found in carbonado have unusual composition. They are similar only to Ti–Fe–Si–Zr–Al oxide solid solutions detected in monocrystal diamonds from the Middle Urals.

Объектом исследований послужили образцы бразильских карбонадо, отобранные из неоген-четвертичных и современных аллювиальных россыпей. Общая геологическая характеристика соответствующих алмазоносных территорий и месторождений приведена в работе (Сухарев, Петровский, 2007).

Проведенные исследования показали, что в состав порово-интерстициального парастерезиса минералов-примесей в карбонадо входят более 100 минеральных видов и разновидностей, число которых неуклонно возрастает (Сухарев, Петровский, 2007). Среди исследуемых минералов оказалось аномально много простых веществ (самородных металлов и карбидов) и, напротив, относительно мало силикатов и кислородных солей. Кроме того, рассматриваемый парастерезис в сравнении с минеральным континуумом земной коры характеризуется меньшей долей сульфидов, но большей долей оксидов. В целом совокупность минералов-примесей, выявленных в карбонадо, является промежуточной между земнокоровым и «лунно-мантийным» минеральными континуумами, больше тяготея, однако, к последнему.

Онтогенетический анализ показал, что ксеноминералы карбонадо по своему происхождению могут быть подразделены на три группы: (1) сингенетическую, (2) эпигенетическую эндогенную, (3) эпигенетическую экзогенную. Минералы первой группы, вероятно, кристаллизовались близко одновременно с алмазной фазой, на что прямо указывает характер их сростаний с алмазными индивидами. Во вторую группу входят минералы, попавшие в карбонадо после образования алмазной фазы, но явно в эндогенной обстановке. К третьей группе мы отнесли минералы, образование которых возможно преимущественно в экзогенных условиях, отвечающих нахождению карбонадо в аллювиальных россыпях. Ниже приводится краткая характеристика наиболее интересных представителей упомянутых генетических групп.

**Самородные металлы** представлены субмикронными и более крупными выделениями в порах и интерстициях алмазного агрегата, а также в виде микропленок на поверхности алмазных индивидов. По составу среди этих минералов преобладают твердые растворы на основе железа, никеля и хрома.

**Карбиды**, представленные когенимом, муассанитом и WC выявлены нами в карбонадо впервые.

**Сульфидные** включения в карбонадо относительно редки. Состав сульфидных фаз аппроксимируется несколькими формулами:  $MeS_{1-x}$ ,  $MeS$ ,  $Me_{1+x}S$ ,  $Me_2S_2$ ,  $Me_9S_8$ ,  $Me_3S_2$ . В число катионов входят Fe, Ni, Zn, Cu, Pb, Ag.

**Оксиды** в рассматриваемом парастрезисе представлены множеством минеральных видов и разновидностей, часть которых встречается здесь только в составе твердых растворов. Основным оксидным минералом является рутил.

Особое значение имеет факт обнаружения в карбонадо выделений частично распавшихся твердых растворов на основе  $\text{TiO}_2$ . Ранее подобные фазы были установлены в кимберлитовых алмазоносных трубках (Ковальский и др., 1979) и мантийных ксенолитах (Haggerty, 1987). Микрозондовый анализ показал, что в рассматриваемом случае в пределах таких образований на фоне их матрикса, отвечающего по составу рутилу, выделяются локальные участки весьма сложного состава, явно имеющие отношение к экссолюции: (1)  $(0.36-0.75)\text{TiO}_2 + (0.25-0.64)(\text{Y}_{0-0.82}\text{Ce}_{0-0.54}\text{La}_{0-0.24}\text{Nd}_{0-0.19}\text{Gd}_{0-0.03}\text{Dy}_{0-0.06}\text{Er}_{0-0.05}\text{Th}_{0-0.03})\text{PO}_4$ ; (2)  $0.57\text{FeO} + 0.13 \text{ZrSiO}_4 + 0.14 \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.08 \text{SiO}_2 + 0.03\text{K}_2\text{O} + 0.02\text{TiO}_2 + 0.03\text{P}_2\text{O}_5$ ; (3)  $0.62\text{ZrSiO}_4 + 0.19\text{FeO} + 0.1\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.01\text{CaO} + 0.08\text{P}_2\text{O}_5$ . Все это позволяет сопоставить выявленные в карбонадо твердые растворы на основе рутила с Ti-Fe-Si-Zr-Al оксидными твердыми растворами, выявленными в монокристалльных алмазах Среднего Урала (Силаев и др., 2004).

Среди примесных **силикатов** наибольший интерес представляют циркон и специфические твердые растворы на основе циркона. Как показали исследования, упомянутые цирконоподобные твердые растворы характеризуются весьма многокомпонентным и широко варьирующим составом при сохранении фазовой гомогенности, являясь, вероятно, продуктом высокотемпературного и высокобарического минералообразования.

Среди **кислородных солей**, обнаруженных в составе минералов-примесей в карбонадо, преобладают фосфаты, представленные как простыми минеральными видами (апатит, ксенотим, монацит), так и сложными поликомпонентными твердыми растворами фосфат-алюмофосфатного состава (Силаев и др., 2005). Помимо упомянутых фосфатов здесь также выявлены стронциевые гидрогенфосфат и ассоциация сульфатных минералов.

Мы считаем, что в карбонадо к первичным включениям можно уверенно отнести, прежде всего, циркон, большую часть рутила, а также твердые растворы на основе этих минералов. На сингенетичность всех этих минералов указывает, прежде всего, характер их сростаний с алмазом. Об этом же свидетельствует своеобразная каплевидная форма многих выделений упомянутых фаз, дающая основание предполагать их захват в виде расплавных капель. Вероятность таких эффектов при алмазообразовании уже рассматривалась (Гневушев, Футергендлер, 1965). К первичным включениям мы также относим ксенотим, поскольку соответствующий минерал установлен нами в составе твердых растворов на основе циркона, а еще ранее был выявлен в составе «ксенотим-цирконовых образований переменного состава» из микрополикристаллических алмазов кимберлитовых месторождений (Горшков и др., 1996; Титков и др., 2001).

Большинство других минералов, обнаруженных нами в карбонадо, мы относим к эпигенетическим эндогенным (часть рутила, ильменит, шпинелидные и стрюверит-ильменорутитовые твердые растворы, гематит, церианит, сульфиды) и экзогенным (каолинит, антигорит, монацит, фосфат-алюмофосфатные твердые растворы, сульфаты, карбонаты, галиды, гидрогетит) включениям.

Наряду с ксеноминеральными включениями интерстициальной и микропоровой локализации в исследуемых карбонадо выявлены включения, локализованные внутри индивидов алмазной фазы (табл.). Кроме того, в алмазных кристаллитах выявлены сильно агрегированные азотные дефекты, зарегистрированные в виде системы характерных пластинчатых форм нанометровой размерности. Очевидно, что наличие таких структурных дефектов, образование которых обычно связывается с длительным высокотемпературным отжигом алмаза, свидетельствует в пользу представлений о мантийном происхождении карбонадо.

Таблица. Минералы-примеси карбонадо, выявленные внутри индивидов алмазной фазы.

Образцы карбонадо	Минералы	Размеры индивидов минералов-примесей, нм
MGC11* (CMR01)	Апатит, барит, кальцит, Са-карбонат + Ва-карбонат, слюда (?), мусковит, флогопит, Fe-слюда, каолинит, силикат К-Са-Fe-Ва-Се, силикат Са-Ва-Fe-Аl, силикат Ва-Са-К-Fe-Mg-Аl-S, силикат Al-K-Mg, идиоморфный циркон + самородный Pb, ZnO, PbO, (Pb,Zn)O, KCl (Са,Ва,Се, Fe)	70–220
MGC12* (CMR02) $\rho=4.07 \text{ г/см}^3$	Флоренсит + BaSO <sub>4</sub> + PbS	< 500
MGC13* (CMR03) $\rho=3.7 \text{ г/см}^3$	Слоистые силикаты + кварц, титанит + кварц + слоистые силикаты	~1
CMR04*, приповерхностная часть образца	KCl + S	< 500
CMR04, центральная мелкопористая часть образца $\rho=3.51 \text{ г/см}^3$	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , KCl, силикат К-Са-Fe-Ti-Аl-Cl, слюда + кварц	< 100
MtGrC4	Циркон, $\alpha$ -Fe (Cr)	< 500
MtGrC5	Церианит, рутил	300
MGC5/2	Барит	300
		400

*Примечание.* MGC (CMR) – штат Минас Жерайс (район Макаукас); MtGrC – штат Мату Гроссу (район Жуина).

\* Одни участки кристаллита насыщены включениями (размером  $\ll 1$  мкм), которые представлены твердыми (кварц, апатит и др.), жидкими или газообразными фазами, выделяемыми в вакуум во время исследований, другие – свободные от включений. Плотность дислокаций низкая. Зафиксированы неравномернoзернистые агрегаты алмазной фазы – индивиды размером  $\geq 5$ -10 мкм в окружении кристаллов размером  $< 1$  мкм. Множественные полости вдоль зигзагообразных границ кристаллитов заполнены каолинитом. Вариации плотности обусловлены пористостью образцов и включениями минеральных фаз.

Первичные флюидные включения были исследованы в карбонадо и монокристалльных алмазах из бразильских аллювиальных россыпей (Петровский и др., 2005). При этом использовался метод пиролитической газовой хроматографии в режимах одноактного, двух- и многоступенчатого нагревания. В составе выделившейся из алмазов флюидной фазы были обнаружены  $[\text{H}_2\text{O} > \text{CO}_2 > \text{CO}] \gg [\text{N}_2 > \text{H}_2] > [\text{CH}_4 > > (\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6) > (\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8) > (\text{C}_4\text{H}_8 + \text{iC}_4\text{H}_{10} + \text{nC}_4\text{H}_{10})]$ . На долю  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{CO}$  приходилось 96-99 %. Внутри последней группы почти всегда преобладает вода, а пропорция между  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  колеблется от  $\text{CO}_2 > \text{CO}$  (в 65 % образцов, включая и монокристалльные алмазы) до  $\text{CO} > \text{CO}_2$  (в остальных образцах). Анализ данных многоступенчатого нагревания привел к выводу о том, что состав выделяющейся из алмазов флюидной фазы по мере роста температуры непрерывно и упорядоченно изменяется. В газах, выделяющихся в диапазоне 20-500 °С, быстро сокращаются содержания  $\text{N}_2$  и углеводородов, но увеличивается относительное содержание воды. При достижении 700 °С происходит скачкообразное возрастание относительного содержания сначала углекислого, а затем и угарного газов. В целом, температурный тренд состава газов, выделяющихся из карбонадо и монокристалльных алмазов, может быть определен

как переход от преимущественно водных или углекислотно-водных к угарно-углекислотно-водным, а затем к углекислотно-угарно-водным или даже водно-угарногазовым включениям. Таким образом, флюидная фаза, законсервированная в алмазах, обнаруживает аномальное обогащение угарным газом., что весьма контрастно обособляет алмазы не только от продуктов корового минерало-, породо- и рудообразования, но и от результатов так называемых корово-мантйных взаимодействий.

Полученные нами данные дают все основания присоединиться к сторонникам мантийно-магматической гипотезы происхождения карбонадо. При этом однако обращает на себя внимание тот факт, что среди минералов-примесей в этих объектах практически нет включений-сингенетических спутников кимберлитовых и лампроитовых алмазов – оливина, хромшпинелидов, хромистого пирропа, пироп-альмандина, хромсодержащих клинопироксенов (парагенезисы У- и Э-типов). Следовательно, наши данные подтверждают неоднократно высказанные ранее выводы о «некимберлитовой» природе коренных источников карбонадо. Нам представляется, что состав предположительно первичных минералов-примесей в этой разновидности алмазов соответствует иоцит-рутил-цирконовой ассоциации минералов-спутников, выявленной в алмазных месторождениях «уральского» флюидизатно-эксплозивного типа.

#### **Литература:**

- Гневушев М. А., Футергендлер С. И. Следы магматического расплава в алмазах // Геология и геофизика, 1965. № 2. С. 155–157.
- Горшков А. И., Титков С. В., Сивцов А. В., Бершов Л. В. Редкоземельные минералы в карбонадо из якутских алмазных месторождений // Геохимия, 1996. № 6. С. 501–506.
- Ковальский В. В., Буланова Г. П., Никишов К. Н. и др. Состав гранатов, хромитов и рутилов, ассоциирующих с алмазами из кимберлитовых трубок Якутии // Доклады АН СССР, 1979. Т. 247. № 4. С. 946–951.
- Петровский В. А., Силаев В. И., Сухарев А. Е., Шанина С. Н., Мартинс М. Газово-флюидные включения в карбонадо // Труды XII Международной конференции по термобарогеохимии. Александров: ВНИИСИМС, 2005. С. 32–56.
- Силаев В. И., Чайковский И. И., Ракин В. И., Филиппов В. Н. Новый тип сингенетических ксеноминеральных включений в алмазе // Доклады РАН, 2004. Т. 394. № 1. С. 96–100.
- Сухарев А. Е., Петровский В. А. Минералогия карбонадо и экспериментальные модели их образования. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 193 с.
- Титков С. В., Горшков А. И., Винокуров С. Ф. и др. Геохимия и генезис карбонадо из якутских алмазных месторождений // Геохимия, 2001. № 3. С. 261–270.
- Haggerty S. E. Metasomatic mineral titanates in upper mantle xenoliths // Mantle xenoliths / Ed. P. H. Nixon. Chichester J. Wiley and Sons. 1987. P. 671–690.