

На правах рукописи



СКУЗОВАТОВ Сергей Юрьевич

**КРИСТАЛЛОГЕНЕЗИС ЗОНАЛЬНО-СЕКТОРИАЛЬНЫХ
АЛМАЗОВ ИЗ КИМБЕРЛИТОВЫХ ТРУБОК
СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ**

25.00.05 – минералогия, кристаллография

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

ИРКУТСК – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования Новосибирском национальном исследовательском государственном университете.

Научный руководитель: Шацкий Владислав Станиславович,
член-корреспондент РАН, профессор,
доктор геолого-минералогических наук,
директор ИГХ СО РАН

Официальные оппоненты: Владыкин Николай Васильевич,
доктор геолого-минералогических наук,
заведующий лабораторией геохимии щелочных
пород ИГХ СО РАН

Реутский Вадим Николаевич,
кандидат геолого-минералогических наук,
заместитель директора ИГМ СО РАН

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Минералогический музей им.
А. Е. Ферсмана Российской академии наук (г.
Москва)

Защита состоится «13» декабря 2012 года в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 003.059.01 при Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН по адресу: 664033, Иркутск, ул. Фаворского 1А.
Факс: (3952)427050. E-mail: korol@igc.irk.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН по адресу: 664033, Иркутск, ул. Фаворского 1А.
Автореферат разослан « 7 » ноября 2012 г.

Ученый секретарь совета,
к. г.-м. н.



Королева Г.П.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Многолетние исследования показали, что природные алмазы характеризуются разнообразием морфологических и физических свойств [Harrison, Tolansky, 1964; Suzuki, Lang, 1976; Орлов, 1984; Шацкий и др., 1998; Shatsky et. al., 1999]. Для природных алмазов известны случаи переогранения октаэдра в кубоид [Орлов, 1984; Boyd et. al., 1987, 1992, 1994] и кубоида в октаэдр [Zedgenizov et. al., 2006; Rondeau et.al., 2007; Скузоватов и др., 2011]. Кроме того, существуют описания кристаллов с выраженным секториальным строением и пирамидами роста плоских граней октаэдра и кривогранных поверхностей кубоида [Frank, 1967; Варшавский, 1968; Годлевский, Гуркина, 1977; Геншафт и др., 1977; Lang, 1974; Suzuki, Lang, 1976; Welbourn et. al., 1989, Шацкий и др., 1998; Bulanova et. al., 2002; Zedgenizov, Harte, 2004; Lang et. al., 2004, 2007; Rondeau et. al., 2004]. Для кимберлитовых трубок Сибирской платформы данные о подобных алмазах имеют крайне отрывочный характер. Проведенное исследование типоморфных характеристик отобранных из представительной коллекции образцов направлено на решение проблемы их кристаллогенезиса.

Цель и задачи исследования. Цель данной работы заключалась в выявлении особенностей условий кристаллизации природных алмазов с признаками смены морфологии в процессе роста и/или совместного роста основных габитусных форм из ряда кимберлитовых месторождений Сибирской платформы на основании комплексных исследований морфологии, внутреннего строения, дефектно-примесного состава и изотопного состава углерода алмазов, а также содержания главных и редких элементов микровключений. Для достижения этой цели решались следующие задачи:

1. Определение особенностей морфологии и внутреннего строения кристаллов алмаза.
2. Выявление систематических вариаций характеристик дефектно-примесного состава алмазов и распределения основных дефектов по зонам и секторам роста алмазов.
3. Характеристика изотопного состава источника углерода алмазов.
4. Определение химического состава и геохимических особенностей среды кристаллизации алмазов на основе изучения микровключений.

5. Интерпретация полученных данных, сравнение с имеющимися результатами в литературе.

Фактический материал, методы исследований, личный вклад автора.

Представленная работа содержит результаты исследования около 100 кристаллов природного алмаза с признаками смены морфологии и совместного роста двух габитусных форм. В процессе работы были получены и обработаны около 3 тысяч ИК-спектров, более 700 анализов состава микровключений рентгеноспектральным методом, для 9 кристаллов - содержания микроэлементов методом LA-ICP-MS, для 15 кристаллов методом SIMS (более 100 анализов) изучены локальные вариации изотопного состава углерода методом SIMS (более 100 анализов). Основная часть аналитических работ выполнена в лаборатории экспериментальной минералогии и кристаллогенезиса и Аналитическом центре ИГМ СО РАН. Исследования методом рентгеновской топографии проведены в Институте ядерной физики СО РАН. Точечный изотопный анализ углерода выполнен методом масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS) в Университете г. Эдинбург (Великобритания). Пробоподготовка, все исследования, за исключением локального изотопного анализа углерода и рентгеновской топографии, а также обработка и интерпретация исходных данных, выполнены автором самостоятельно. Работа выполнялась при поддержке проекта РФФИ 09-05-00985-а, интеграционных проектов СО РАН № 51 и №16.

Научная новизна.

1. Для кристаллов алмаза с облакоподобными микровключениями из трубок Интернациональная и Мир, представляющих собой результат смены габитусной формы от кубоида к октаэдру, установлено образование из окисленного флюида расплава существенно карбонатного состава. Также установлено, что центральные кубические зоны алмазов данного типа принадлежат к отдельной генерации кубоидов, для которой характерно более длительное время или более высокие температуры пребывания в мантии в сравнении с типичными волокнистыми кубоидами.

2. Для оболочек алмазов IV разновидности из трубки Сытыканская получены новые данные о силикатно-карбонатном составе их среды кристаллизации. Впервые получены данные по содержанию редких и рассеянных элементов в микровключениях в оболочках алмазов IV разновидности из трубки Сытыканская, подтверждающие наличие

генетической связи между алмазогенерирующей средой и протокимберлитовым расплавом.

3. Впервые проведено комплексное исследование вариаций основных характеристик дефектно-примесного состава в пределах представительной выборки алмазов с ярко выраженной кубооктаэдрической секториальностью из кимберлитов Якутии.

Практическая значимость. Опыт комплексного исследования морфологии, внутреннего строения, дефектно-примесного и изотопного состава углерода алмазов, а также химического состава и геохимических особенностей среды кристаллизации, использованный в данной работе, может быть применен к другим месторождениям. Основная задача исследований является фундаментальной, однако полученные результаты исследования типоморфных характеристик могут быть практически использованы при разработке и улучшении прогнозных методов поиска алмазных месторождений и экспериментальных исследованиях.

Основные защищаемые положения:

1. Кристаллизация октаэдрических алмазов с центральной частью кубического габитуса происходила из окисленного расплава/флюида преимущественно карбонатного состава и сопровождалась утяжелением изотопного состава углерода во внешней октаэдрической зоне кристаллов ($\Delta\delta^{13}\text{C} = 1,5\text{-}2\%$). Согласно данным о степени агрегации азота, кристаллы с таким внутренним строением находились в мантии при более высокой температуре или в течение значительно более длительного периода времени в сравнении с кристаллами кубического габитуса и волокнистыми оболочками алмазов IV разновидности.

2. Кристаллизация оболочек алмазов IV разновидности из трубки Сытыканская происходила из обогащенного водой силикатно-карбонатного расплава/флюида, схожего по составу с микровключениями в алмазах кубического габитуса из целого ряда месторождений, и по времени близко к эпизоду кимберлитового магматизма. В отличие от других алмазоносных кимберлитов Сибирской платформы микровключения в алмазах из трубки Сытыканская характеризуются отрицательными аномалиями по магнию, высокозарядным элементам, переходным металлам и положительными аномалиями по крупноионным литофильным элементам.

3. Широкий диапазон характеристик дефектно-примесного состава алмазов смешанного габитуса, содержащих сектора роста $\{111\}$ и $\{100\}$ обусловлен значительными вариациями условий их роста. Содержание примеси азота в секторах роста $\{111\}$ систематически выше в сравнении с секторами роста $\{100\}$, что обусловлено кристаллохимическими особенностями соответствующих граней.

Публикации и апробация работы. Главные научные и практические выводы докладывались и обсуждались на III, IV, V и VI Сибирских конференциях молодых ученых по наукам о Земле (г. Новосибирск, 2006, 2008, 2010, 2012 г.), II Международной конференции «Кристаллогенезис и минералогия» (г. Санкт-Петербург, 2007 г.), V Международной школе по наукам о Земле (г. Одесса, Украина, 2009 г.), XXVII Международной конференции «Геохимия щелочных пород» (г. Москва, п. Коктебель, Крым, Украина, 2010 г.), XXIV Всероссийской молодежной конференции «Строение литосферы и геодинамика» (г. Иркутск, 2011 г.), Европейской Минералогической конференции (г. Франкфурт, 2012 г.). По теме диссертации опубликовано 11 работ, из них - 2 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав и заключения, общим объемом 172 страницы и сопровождается 45 рисунками и 4 таблицами. Список использованной литературы составляет 174 наименования.

Работа выполнена в лаборатории экспериментальной минералогии и кристаллогенезиса №453 Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН под руководством чл.-корр. РАН, д. г.-м. н. В.С. Шацкого, которому автор выражает искреннюю благодарность. Отдельную благодарность за многолетнюю поддержку, ценные советы и наставления автор выражает д. г.-м. н. Д.А. Зедгенизову и к. г.-м. н. А.Л. Рагозину. За ценные советы и комментарии к публикациям и диссертационной работе автор признателен руководителю лаборатории № 453 ИГМ СО РАН, д. г.-м. н. Ю.Н. Пальянову. За помощь в аналитических работах автор выражает благодарность И.Н. Куприянову и к. г.- м. н. К.Э. Куперу.

Глава 1. Современное состояние проблемы

Многолетние исследования показали, что для природных алмазов характерны две основные габитусные формы: октаэдр и кубоид (кривогранная форма примерно кубического габитуса) [Орлов, 1984]. С позиций

существующих подходов к объяснению морфологии растущего алмаза (посредством механизма роста и величины пересыщения, примесного состава среды, режима роста кристалла и др.) [Kamiya, Lang, 1965; Sunagawa, 1984, 1990; Taylor, Green, 1989; Буланова и др., 1993; Реутский, Зедгенизов, 2007], октаэдрические и кубические кристаллы алмаза должны характеризоваться различными условиями роста. В пользу данного факта свидетельствуют особенности внутреннего строения, дефектно-примесного и изотопного состава алмазов. По данным многочисленных исследований октаэдрические алмазы характеризуются прямолинейной октаэдрической зональностью, присутствием V1-центров [Jones et. al., 1992] наряду с преобладанием примеси азота в А-форме [Соболев, Лисойван, 1978] и широким диапазоном значений $\delta^{13}\text{C}$ [Cartigny et. al., 2001]. Кристаллы алмаза кубического габитуса обладают криволинейной зональностью [Moore, Lang, 1972; Rondeau et. al., 2007] или волокнистой структурой [Lang, 1974; Геншафт и др., 1977; Мартовицкий, 1981], характерным является преобладание азота в форме А-центров и нередко наличие одиночных С-центров, а также узкий диапазон значений $\delta^{13}\text{C}$ (в большинстве случаев от -5 до -8‰) [Cartigny et. al., 2001].

Результатом совместного роста совместного роста граней октаэдра и кривогранных поверхностей кубоида являются кристаллы с выраженной кубооктаэдрической секториальностью [Frank, 1967; Варшавский, 1968; Годлевский, Гуркина, 1977; Геншафт и др., 1977; Lang, 1974; Suzuki, Lang, 1976; Welbourn et. al., 1989, Шацкий и др., 1998; Бескрованов, 2000; Antonyuk, Mironov, 1998; Bulanova et. al., 2002; Harrison, Tolansky, 1964; Zedgenizov, Harte, 2004; Lang et. al., 2004; Rondeau et. al., 2004; Lang et. al., 2007]. Изучение синтетических алмазов подобного строения показало повышенное содержание примеси азота в секторах октаэдра в сравнении с секторами кубоида и повышение устойчивости пирамид роста октаэдра при повышении концентрации азота в среде кристаллизации [Boyd et. al., 1988; Reutsky et. al., 2008; Бабич, Фейгельсон, 2009а, б; Palyanov et. al., 2010]. Детальные исследования единичных природных секториальных алмазов рознятся в полученных результатах и их интерпретации [Bulanova et. al., 2002; Cartigny et. al., 2003; Zedgenizov, Harte, 2004; Rondeau et. al., 2004; Lang et. al., 2007].

Объектом особого научного интереса являются слабо охарактеризованные в литературе алмазы в оболочке, представляющие собой результат смены морфологии в процессе роста от октаэдра к кубоиду. Для

подобных алмазов характерно наличие прозрачного, бесцветного ядра (алмаз I разновидности) и непрозрачной оболочки, которые значительно различаются по дефектно-примесному и изотопному составу углерода и азота [Swart et al., 1983; Галимов, 1984; Boyd et al., 1987, 1992, 1994; Cartigny et al., 2001; Yelissev et al., 2004; Klein-BenDavid et al., 2007; Janson et al., 2008], что обусловлено существенным различием в условиях кристаллизации и дискретностью процесса алмазообразования. Имеющиеся данные по степени агрегации азота предполагают значительно более молодой возраст оболочек в сравнении с ядрами, а также возможный рост оболочек в процессе подъема кимберлитового расплава или непосредственно перед ним [Boyd et al., 1987]. Ранее было показано, что непрозрачность оболочек обусловлена присутствием большого количества субмикронных включений [Chrenko et al., 1967; Lang, Walmsley, 1983; Guthrie et al., 1991; Walmsley, Lang, 1991]. Данные изотопии Sr в подобных микровключениях в волокнистых алмазах и карбонатов из вмещающих их кимберлитов [Akagi, Masuda, 1988] и характер распределения микроэлементов для микровключений в алмазах и кимберлитов [Akagi, Masuda, 1988; Schrauder et al., 1996] указывают на возможную генетическую связь между алмазогенерирующей средой и протокимберлитовым расплавом.

Находки природных алмазов с признаками переограничения кубоида в октаэдр из кимберлитов и метаморфических пород сверхвысоких давлений описаны в литературе [Antonyuk, Mironov, 1998; Шацкий и др., 1998; Harte et al., 1999; Izraeli et al., 2001; Zedgenizov et al., 2006; Rondeau et al., 2007]. По данным исследований для подобных кристаллов отмечается преимущественное присутствие азота в форме А-дефектов при повышенном содержании азота в кубическом центре и слабых вариациях степени агрегации азота в В1-центры в пределах кристаллов, а содержание СН-дефекта всегда больше в кубической области. Согласно данным по дефектно-примесному и изотопному составу единичных алмазов подобного строения наиболее вероятной авторами предполагается одностадийная модель кристаллизации с постепенным уменьшением пересыщения среды.

По существовавшим ранее представлениям эволюция морфологии алмаза является однонаправленной от высокотемпературных октаэдров к низкотемпературным кубоидам, что подтверждалось данными экспериментов, предположениями о снижении температуры в процессе кимберлитового магматизма, а также внутренним строением находками кристаллов III

разновидности кубического габитуса с октаэдрическим ядром [Солодова и др., 1974; Орлов, 1984]. Противовесом к данным фактам послужили обнаружение центральных областей кубической формы в октаэдрических кристаллах [Zedgenizov et. al., 2006; Rondeau et. al., 2007; Скузоватов и др., 2011] и нередко секториальное строение октаэдрических центральных областей в кубических кристаллах. Эти данные подтверждают возможность обратного перехода между двумя основными габитусными формы в сторону уменьшения энтропии (от высокоэнтропийной кубической к низкоэнтропийной октаэдрической).

Глава 2. Материал и методы изучения

В главе рассмотрены использованные в работе методы исследования кристаллов алмаза: оптическая микроскопия, электронная сканирующая микроскопия, поляризационно-оптический метод, катодолюминесцентная топография, рентгеновская топография, ИК-Фурье-спектроскопия, масс-спектрометрия вторичных ионов, энергодисперсионная спектрометрия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией. Приводятся особенности использования данных методов применительно к изученным объектам и используемые технические параметры аналитических работ.

Глава 3. Типоморфные характеристики алмазов с выраженным зонально-секториальным строением

Алмазы переходной формы «кубоид → октаэдр»

Среди изученных кристаллов преобладают плоскогранные и остросереберные октаэдры, а также октаэдры с грубослоистым строением граней, с параллельной или сноповидной штриховкой на узких комбинационных поверхностях ромбододекаэдра (рис. 1).

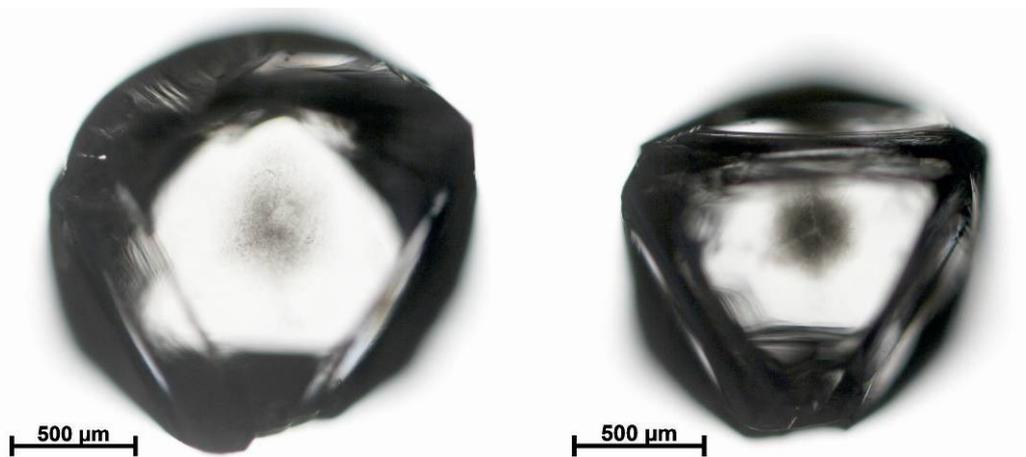


Рис. 1. Микрофотографии алмазов с облакоподобными микровключениями.

Для изученных кристаллов выявляется сложное внутреннее строение: внешняя октаэдрическая зона с прямолинейной зональностью и центральная часть в форме кубоида с криволинейной зональностью, содержащая многочисленные микровключения и дислокации.

Большинство изученных кристаллов переходной морфологии от кубоида к октаэдру характеризуются присутствием азота преимущественно в А-форме (пара атомов азота в соседних замещающих позициях) [Соболев, Лисойван, 1978]. Содержание азота в изученных алмазах варьирует в значительных пределах, в большинстве случаев уменьшается при переходе от кубоида к октаэдру. Центральные кубические части изученных кристаллов характеризуются систематически повышенной концентрацией азота в В1-форме (четыре атома азота вокруг вакансии [Jones et. al., 1992]): в центральных частях большинства алмазов из трубки Интернациональная - 15-25%, для некоторых кристаллов из других трубок - до 35%. Интенсивность полосы поглощения водородсодержащего дефекта (линия 3107 см^{-1}) [Blackwell, Sutherland, 1949; Chrenko et. al., 1967; Suzuki, Lang, 1976; Woods, Collins, 1983; Davies et. al., 1984] практически всегда заметно больше в центральной части кристаллов и довольно резко падает при переходе от кубоида к октаэдру.

Центральные кубические зоны кристаллов имеют облегченный изотопный состав углерода ($-6,7\text{‰} \dots -5,0\text{‰}$) а при переходе от кубоида к октаэдру значение $\delta^{13}\text{C}$ изменяются в сторону более тяжелого изотопного состава. Для наиболее контрастных образцов разница в значениях между ядром и внешней зоной для этих образцов составляет 1,5-2‰.

Облакоподобные микровключения в большинстве алмазов из трубок Интернациональная и Мир имеют карбонатный состав. Отношение $\text{H}_2\text{O}/$

(H₂O+CO₂), рассчитанное по пикам поглощения ОН-группы (3420 см⁻¹) и кальцита (~1430 см⁻¹) из ИК-спектров [Navon et.al., 1988], составляет от 0,01 до 0,30. Вода в молекулярной форме (деформационные колебания НОН, 1650 см⁻¹) практически отсутствует, а присутствует в виде ОН-группы в минералах микровключений. Установленные зависимости между содержаниями главных компонентов и данные по фазовому составу подобных микровключений [Chrenko, 1967; Lang, Walmsley, 1983; Navon et al., 1988; Guthrie et. al., 1991; Walmsley, Lang, 1992a,b; Zedgenizov et al., 2004; Logvinova et. al., 2008] позволяют предполагать в качестве главных фаз микровключений карбонаты Са, Mg и Fe и К-Na-хлориды при подчиненном содержании силикатных и алюмосиликатных фаз (900-1200 см⁻¹). Для микровключений в некоторых алмазах из кимберлитовой трубки Мир преимущественно силикатный тип спектра, отношение H₂O/(H₂O+CO₂) до 0,44, присутствие молекулярной воды и высокое содержание SiO₂ и Al₂O₃.

Изучение алмазов с микровключениями из разных месторождений мира выявило широкие вариации их состава [Navon et.al., 1988; Schrauder, Navon, 1994; Izraeli et. al., 2001; Ширяев и др., 2005; Zedgenizov et. al.2009; Klein-Ben David et. al., 2007; Зедгенизов и др., 2007; Weiss et. al., 2009]. Составы микровключений в алмазах октаэдрического габитуса из трубки Интернациональная образуют диапазон от хлоридно-карбонатных к карбонатным. Микровключения в алмазах из трубки Мир образуют две области: обогащенную карбонатами и преимущественно силикатного состава (рис. 2).

Алмазы переходной формы «октаэдр → кубоид»

Изученные алмазы в оболочке преимущественно кубического и кубооктаэдрического габитуса, часто несут фигуры растворения, связанные с травлением в местах выхода дислокаций, микротрещин и микровключений [Khokryakov, Palyanov, 2006]. Толщина оболочек серого и серо-желтого цвета варьирует от первых десятков микрон до 400-500 мкм для кристаллов кубического габитуса (рис. 3).

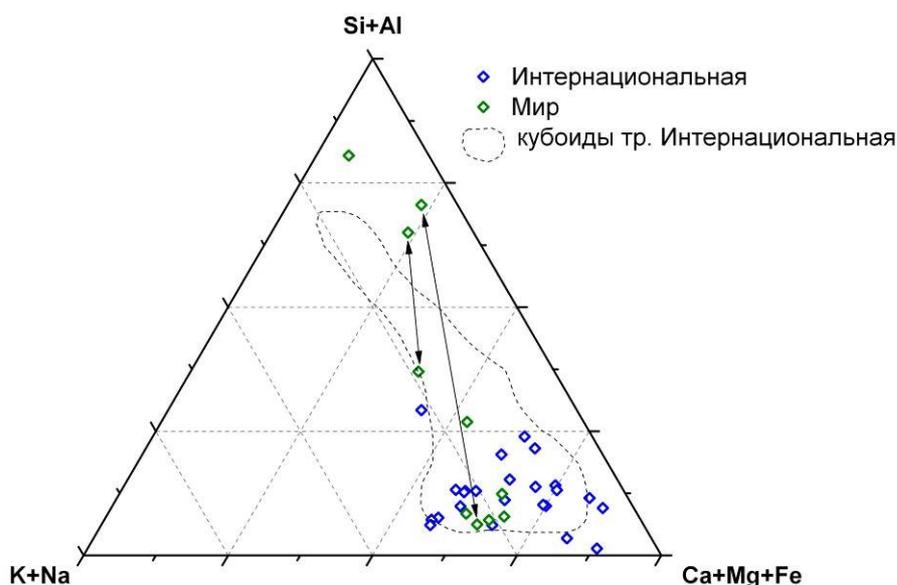
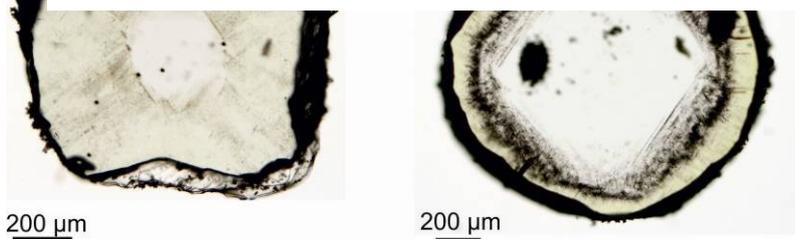


Рис. 2. Состав облакоподобных микроквлючений в алмазах из трубок Интернациональная и Мир по содержанию главных компонентов. Стрелками соединены составы групп микроквлючений разного состава в пределах одного образца.



изготовленных из алмазов в оболочке. Николи (-).

Исследованные кристаллы алмаза IV разновидности имеют ярко выраженную зональность - октаэдрическое ядро и внешнюю волокнистую оболочку. Очевидно, что в момент времени, соответствующий границе ядро-оболочка, имела место смена механизма роста от послойного к нормальному, который способствовал захвату минералообразующей среды в виде микроквлючений [Lang, 1974]. Ядра некоторых кристаллов имеют более сложное строение, вероятно отражающее их образование в несколько стадий роста и растворения.

Для алмазов из трубки Сытыканская выявлен широкий диапазон характеристик дефектно-примесного состава ядер (содержание примеси азота 160-2100 ат. ppm, степень агрегации азота в В1-центры 19-94%, $k_{3107 \text{ см}^{-1}} = 0,4-18,5 \text{ см}^{-1}$) и сравнительно небольшие вариации среди оболочек разных кристаллов (760-990 ат. ppm, 5-26%, $0,4-2,1 \text{ см}^{-1}$). Для изученных алмазов из других трубок (Удачная, Юбилейная, Айхал) аналогичные характеристики составляют 90-2180 ат. ppm, от 17% до практически чистого IaB-типа, $0-29,3 \text{ см}^{-1}$ для ядер и 730-1400 ат. ppm, 0-28%, $0,1-15,7 \text{ см}^{-1}$. Высокоагрегированные ядра практически во всех случаях содержат дефекты типа В2 [Woods, 1986]. Интенсивность полосы С-Н колебаний (3107 см^{-1}) всегда больше в ядре кристалла и резко уменьшается в оболочке.

В ядрах алмазов из трубки Сытыканская наблюдается широкий диапазон значений $\delta^{13}\text{C}$ от -3,8 до -19,7‰, тогда как значения $\delta^{13}\text{C}$ в оболочках кристаллов близки и варьируют от -5,9 до -7,1‰. В пределах ядер индивидуальных кристаллов изотопный состав углерода либо меняется в сторону более тяжелого, либо варьирует незначительно, при этом корреляция между изотопным составом и содержанием азота отсутствует.

Микровключения в оболочках изученных алмазов имеют силикатно-карбонатный состав, богаты SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , содержат воду как в виде ОН-групп, так и в молекулярной форме. Для образцов с максимальными рассчитанными содержаниями SiO_2 в ИК-спектрах зафиксировано присутствие кварца, полосы поглощения которого сдвинуты от своего положения при 1 атм (779 и 798 см^{-1}) и указывают на остаточное давление в микровключениях фазы SiO_2 около 1,7 ГПа (810 и 783 см^{-1}) [Navon, 1991]. Отношение $\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2)$ составляет 0,13-0,29. Данные рентгеноспектрального анализа позволяют предполагать в качестве главных фаз микровключений карбонаты Ca, Mg, Fe, алюмосиликаты K и Na (флогопит, биотит, санидин), апатит. Для части микровключений вхождение щелочных катионов в состав хлоридов. Наиболее близки по составу к алмазам в оболочке из трубки Сытыканская волокнистые алмазы и алмазы в оболочке из целого ряда месторождений и регионов: трубок Джваненг (Ботсвана) [Schrauder, Navon, 1994], Интернациональная [Zedgenizov

et. al., 2009], россыпей Бразилии [Ширяев и др., 2005] и северо-востока Сибирской платформы [Зедгенизов и др., 2011] (рис. 4).

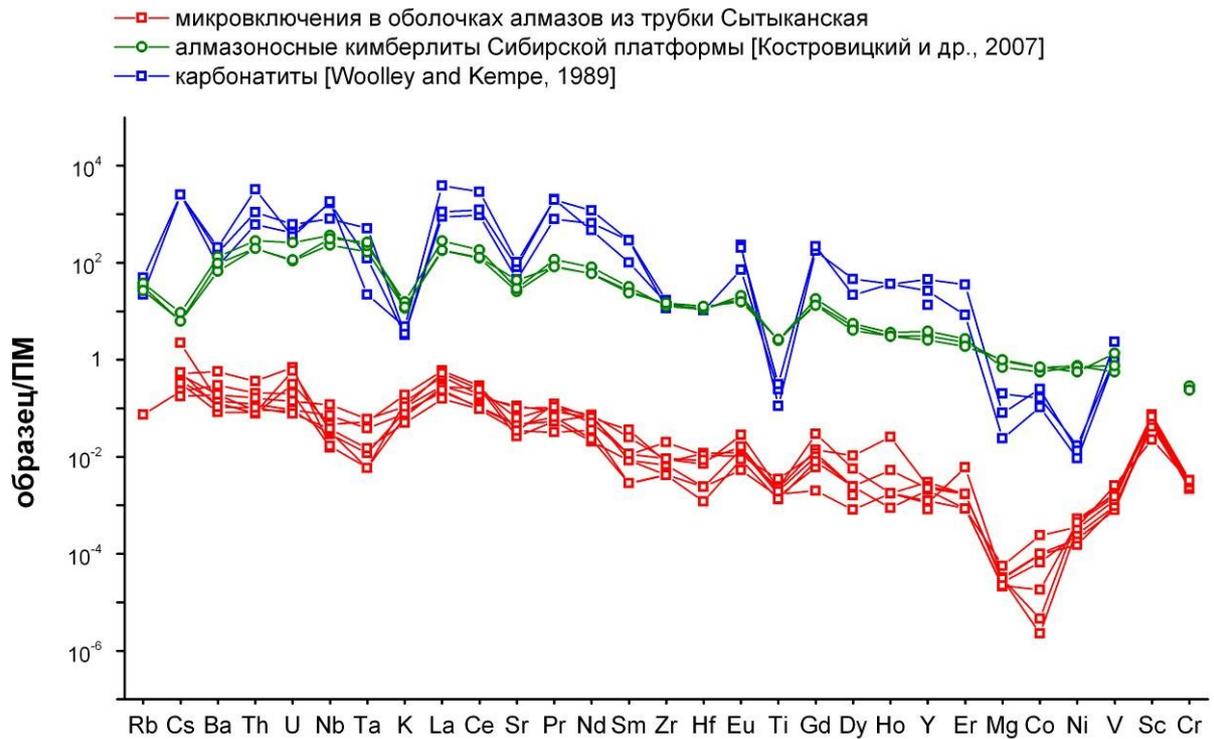


Рис. 5. Мультиэлементные спектры микровключений в оболочках алмазов из трубки Сытыканская в сравнении с алмазоносными кимберлитами и карбонатитами.

Микровключения в оболочках изученных алмазов обнаруживают значительное сходство характера распределения редких и рассеянных элементов с алмазоносными кимберлитами Сибирской платформы (рис. 5). Относительно кимберлитов микровключения обогащены крупноионными литофильными элементами, ураном, калием, а также обеднены, магнием и

- Мир
- Джваненг (Ботсвана) [Schrauder, Navom, 1994]
- × россыпи Бразилии [Ширяев и др., 2005]
- ▨ Сытыканская
- ▨ Интернациональная [Zedgenizov et al., 2009]
- ▨ россыпи северо-востока Сибирской платформы [Зедгенизов и др., 2011]

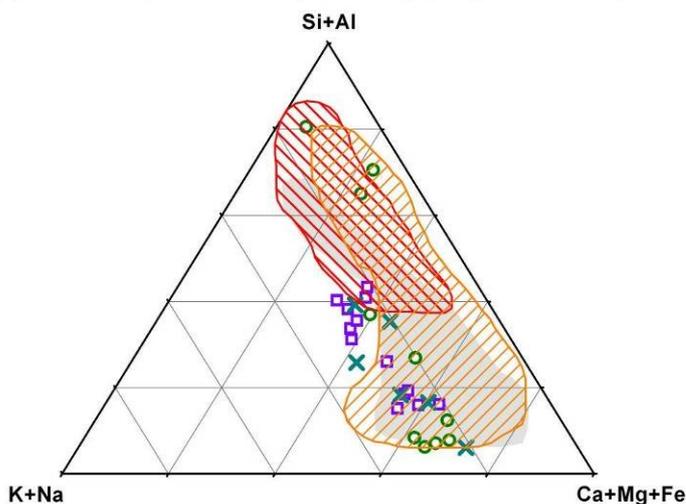


Рис. 4. Состав микровключений в оболочках алмазов из трубки Сытыканская.

переходными металлами (особенно Ni). Наблюдаются минимумы по Sr, Ti и Nb-Ta, однако данные минимумы проявлены в разной степени для отдельных образцов.

Алмазы с кубооктаэдрической секториальностью

Среди изученных алмазов кубооктаэдрическая секториальность выявлена в центральных областях остросереберных октаэдров, кристаллах кубооктаэдрического и кубического габитуса. Установленные вариации дефектно-примесного состава (содержание азота 250-1700 ат. ppm, степень агрегации азота в V1-центры 6-55%, $k_{3107\text{ см}^{-1}}$ 0-25 см^{-1}) в пределах кристаллов различной морфологии с кубооктаэдрической секториальностью определенно указывают на широкий диапазон возможных условий образования подобных алмазов в мантии, которые принципиально не отличаются от таковых для октаэдрических и кубических алмазов. В пределах изученной выборки алмазов общее содержание азота в пределах кристаллов систематически выше в секторах роста $\langle 111 \rangle$ в сравнении с соседними секторами $\langle 100 \rangle$, что согласуется с данными ряда других работ по единичным кристаллам природного алмаза [Rondeau et. al., 2004; Zedgenizov, Harte, 2004]. Подобные систематические вариации не зафиксированы для значений степени агрегации азота в V1-центры и содержания дефектов V2-типа. Для ряда кристаллов четко фиксируется процесс постепенного разрастания секторов $\langle 100 \rangle$ с выклиниванием секторов $\langle 111 \rangle$; содержание азота в пределах кристалла при этом может как уменьшаться, так и увеличиваться: отсутствие корреляции между внутренним строением и содержанием азота, а также идентичность условий формирования секторов кубоида и октаэдра может указывать на кристаллохимическую природы вариаций N между секторами кубоида и октаэдра, а также оставляет дискуссионным влияние примеси азота на устойчивость двух габитусных форм, отмеченное по данным экспериментов [Palyanov et. al., 2010]. Концентрация СН-дефекта во многих случаях имеет более высокие значения в секторах роста $\{100\}$ в сравнении с секторами $\{111\}$, что ранее также отмечалось в литературе [Rondeau et. al., 2004; Zedgenizov, Harte, 2004]. Однако на уровне всей изученной нами выборки эта закономерность не воспроизводится.

Глава 4. Обсуждение результатов

Вариации дефектно-примесного состава и их связь с кристалломорфологией природных зонально-секториальных алмазов

Многочисленными исследованиями для природных алмазов октаэдрического и кубического габитуса установлены широкие вариации дефектно-примесных и изотопных характеристик [Бокий и др., 1986]. Предлагаемые в литературе модели трактуют вариации содержания азота в алмазах с позиций скорости роста [Пальянов и др., 1997; Khachatryan, Kaminsky, 2003; Cartigny et. al., 2001], концентрации данной примеси в среде кристаллизации [Deines et. al., 1987; Stachel et. al., 2009; Smart et. al., 2011], температура отжига [Chrenko et al., 1977; Evans and Qi, 1992; Boyd et. al., 1994; Taylor et. al., 1996], влияния фугитивности кислорода [Deines et. al., 1989]. Присутствие в спектрах поглощения различных зон кристаллов алмаза полосы колебаний С-Н-связи (3107 см^{-1}) рядом исследователей объясняется присутствием ацетиленовой группы $\text{CH}=\text{CH}$ [Соболев, Ленская, 1965] или винилиденовой группы $>\text{C}=\text{CH}_2$ [Woods, Collins, 1983] на поверхности микропустот и микровключений. Исследования природных и синтетических алмазов ранее показали, что процесс вхождения водорода в структуру алмаза коррелирует с содержанием примеси азота [Kiflawi et. Al., 1996; Borzdov et. al., 2002; Iakoubovskii and Adriaenssens, 2002], а также может контролироваться температурой пребывания алмаза в мантии [Куприянов и др., 2006; Shiryayev et. al., 2007].

Характер изменения характеристик дефектно-примесного состава на границе «кубоид-октаэдр» в алмазах с облакоподобными микровключениями позволяют предполагать непрерывную кристаллизацию подобных алмазов со сменой нормального механизма роста послойным при снижении величины пересыщения по углероду во флюиде/расплаве, снижении температуры и постепенном обеднении алмазогененирующей среды азотом и водородом. Высокий процент нахождения примеси азота в виде V1-центров в центральных частях исследованных алмазов с облакоподобными микровключениями (до 15-25% IaB) свидетельствует о более длительном времени и/или более высокой температуре пребывания в мантии данных алмазов в сравнении с типичными кубоидами и оболочками алмазов IV разновидности. Статистически повышенная концентрация СН-дефекта в центральных частях подобных

кристаллов, в которых отсутствуют микровключения, свидетельствует о том, что водород входит в алмазную матрицу преимущественно структурно.

Для алмазов в оболочке значительные вариации характеристик дефектно-примесного состава свидетельствуют о кристаллизации и/или пребывании в мантии ядер и оболочек в различных условиях. Роль величины пересыщения при реализации смены механизма роста на границе «октаэдр-кубоид» в двустадийной модели образования так же, как и роль других возможных факторов, в случае подобных алмазов среды дискуссионна. Пониженная концентрация или отсутствие СН-дефекта в оболочках кристаллов IV разновидности, в которых в значительной степени сосредоточены микровключения, подтверждают гипотезу о структурной природе СН-дефекта.

В пределах кристаллов с кубооктаэдрической секториальностью систематически повышенная концентрации азота в октаэдрических секторах очевидно не может быть обусловлена различием в скорости и существенным различием в механизмах роста соседних пирамид $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ и является следствием кристаллохимического различия граней данных простых форм. Существенных различий в содержании СН-дефекта между пирамидами роста $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ не установлено. Отсутствие подобной закономерности может указывать на сходство значений энергии адсорбции водорода между гранями $\{111\}$ и поверхностями $\{100\}$. Проведенные исследования оставляют дискуссионным механизм роста неволокнистых кубоидов и секторов $\{100\}$, для которых волокнистое строение также не фиксируется.

Источник углерода и локальные вариации изотопного состава углерода зональных алмазов

Многочисленными исследованиями установлено, что изотопный состав мантийного углерода имеет значение $\delta^{13}\text{C} = -5 \pm 1\%$ [к примеру, Deines et. al., 1980; Cartigny, 2005]. Алмазы эклогитового парагенезиса в сравнении с перидотитовым парагенезисом имеют значительно более широкий диапазон значений (от -41 до +2.5‰), менее значительный пик в распределении на -5‰ и вторую, менее проявленную моду в распределении значений $\delta^{13}\text{C}$, на -14±5‰. [Kirkley et. al., 1991; Stachel, 2007].

Данные, полученные по кристаллам алмаза IV разновидности из трубки Сытыканская, в очередной раз свидетельствуют в пользу единого гомогенного по своим изотопным характеристикам источника углерода в мантии для оболочек (-5,9 ÷ -7,1 ‰) алмазов и гетерогенного – для ядер (-3,8 ÷ -19,7 ‰), а

значительно облегченный изотопный состав углерода ядер некоторых кристаллов вероятно обусловлен участием в кристаллизации алмаза углерода корового происхождения. Экстремально низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ в настоящее время объясняются с позиций субдукции океанической коры, являющейся субстратом для эклогитов, вместе с органическим веществом осадков (от -35 до -20‰) и неорганическим углеродом карбонатов ($0\pm 2\%$) [Соболев, Соболев, 1980]. Помимо этого, исходным для алмазов с облегченным изотопным составом может быть углерод, растворенный в породообразующих мантийных минералах [Deines, 2002], однако низкая растворимость углерода в силикатных минералах [Kerpler et. al., 2003] сильно ограничивает возможности реализации данного механизма при генерации алмазов.

В исследованных алмазах с облакоподобными микровключениями октаэдрическая внешняя зона всегда на 1-2 ‰ обогащена ^{13}C в сравнении с кубическим ядром. При непрерывном росте подобных кристаллов подобные вариации могут быть обусловлены фракционированием изотопов углерода в закрытой системе [Zedgenizov et. al., 2006]. Термодинамическими расчетами показано, что изотопное фракционирование между сосуществующими алмазом и другими фазами, содержащими углерод, крайне мало [Bottinga, 1969; Deines, 1980]. Сравнительно большие (порядка 3-4‰) величины фракционирования могут быть достигнуты в результате кристаллизации алмаза в среде, содержащей CH_4 или CO_2 при мантийных P-T. По данным теоретических вычислений кристаллизация алмаза из источника с мантийным изотопным составом углерода и непрерывным ростом содержания ^{13}C возможна только из окисленного (содержащего CO_2 или карбонаты) флюида/расплава [Deines, 1980; Kirkley et. al., 1991].

Состав среды кристаллизации различных онтогенических зон алмазов зонально-секториального строения

В настоящее время для алмазов из разных месторождений мира отмечено, что валовый состав микровключений варьирует непрерывно между водно-солевым и карбонатными, а также между карбонатным и водно-силикатным крайними членами [Navon et.al., 1988; Schrauder, Navon, 1994; Izraeli et. al., 2001; Ширяев и др., 2005; Klein-Ben David et. al., 2007; Zedgenizov et. al., 2009]. Генерация подобных ультракалийевых мантийных жидкостей может быть результатом частичного плавления карбонатизированных эклогитов и перидотитов [Wallace, Green, 1988; Yaxley, Green, 1994; Dalton, Presnall, 1998;

Yaxley, 1999; Hammouda, 2003], а разнообразие составов вероятно обусловлено смешением жидкостей разного состава [Schrauder, Navon, 1994; Izraeli et. al., 2001; Klein-Ben David et. al., 2004; Zedgenizov et. al., 2009] и фракционированием флюида/расплава [Schrauder, Navon, 1994].

Состав микровключений в изученных октаэдрических алмазах из трубки Интернациональная является преимущественно карбонатным с небольшим обогащением солевой составляющей, тогда как для кубоидов из того же месторождения установлен карбонатно-силикатный состав микровключений. Перекрытие области полученных данных с данными по алмазам кубического габитуса из различных месторождений в области составов, обогащенных карбонатами, подтверждает, что именно богатые летучими карбонатные расплавы являются наиболее эффективной средой образования таких алмазов.

Силикатно-карбонатные микровключения в оболочках алмазов из трубки Сытыканская наиболее близки по составу к микровключениям в серии алмазов кубического габитуса и алмазов в оболочке из трубок Джваненг (Ботсвана) [Schrauder, Navon, 1994], Интернациональная (Якутия) [Zedgenizov et. al., 2009], Канкан [Weiss et. al., 2009], россыпей Бразилии [Ширяев и др., 2005] и северо-востока Сибирской платформы [Зедгенизов и др., 2011]. Это не противоречит представлениям о процессе образования волокнистых кубоидов близко по времени к эпизоду кимберлитового магматизма. Микровключения, обогащенные хлоридами, предположительно являются результатом гетерогенного захвата двух несмесимых жидкостей силикатно-карбонатного и водно-солевого составов [Safonov et. al., 2007]. По характеру распределения некогерентных элементов микровключения в исследованных алмазах имеют сходства с алмазоносными кимберлитами Сибирской платформы, однако имеют существенные отличия по LILE, магнию, переходным металлам, Та и Nb. Существенно силикатные алмазогенерирующие среды с подобным типом распределения могут быть результатом низкой степени частичного плавления метасоматизированных мантийных пород с карбонатом, рутилом и флогопитом в качестве аксессуарных фаз, что подтверждается данным экспериментов в системе флоготопит-карбонат-перидотит [Thibault et. al., 1992]. Экспериментами была установлена возможность образования подобных жидкостей при плавлении коэситовых эклогитов [Dalton, Presnall, 1998; Hammouda, 2003; Yaxley, Brey, 2004]. Результаты экстраполяции остаточного давления в микровключениях оболочек, для которых отмечено присутствие

кварца (4-7 ГПа для 1000-1300°C), что указывает на рост волокнистых алмазов при схожих с ядрами кристаллов алмаза IV разновидности условиях.

Онтогеническое соотношение кристаллов октаэдрического и кубического габитуса.

Ранее в ряде исследований предполагался единственно возможный тренд эволюции кристалломорфологии природного алмаза от высокотемпературных октаэдрических кристаллов к кубоидам, кристаллизация которых происходит близко по времени к кимберлитовому магматизму [Солодова и др., 1974; Годлевский, Гуркина, 1977; Орлов, 1984; Haggerty, 1986; Boyd et al., 1987; Gurney, 1989]. Подтверждением образования кубоидов алмаза как наиболее поздней генерации может быть низкая степень агрегации азотных центров в самих кубоидах и волокнистых оболочках алмазов IV разновидности. Полученные нами данные в совокупности с более ранними исследованиями онтогении октаэдрических кристаллов свидетельствуют о наличии в них в ряде случаев дефектной внутренней зоны кубической формы [Буланова и др., 1993; Бескрованов, 2000; Zedgenizov et al., 2006; Скузоватов и др., 2011]. Данные по внутреннему строению, степени агрегации азота и вариациям изотопного состава в пределах подобных кристаллов не предполагают разрыва по времени между ростом центральной кубической и внешней октаэдрической зон. Данные по алмазам IV разновидности, полученные в данной работе и приведенные ранее в литературе [Boyd et al., 1987, 1992, 1994], напротив, указывают на образование подобных алмазов в два этапа, разорванных по времени или при разных температурах, и кристаллизацию волокнистых оболочек близко по времени к эпизоду кимберлитового магматизма. В некоторых случаях, тем не менее, данные по подобным кристаллам свидетельствуют о возможности одностадийного роста алмазов в оболочке из эволюционирующего расплава [Araujo et al., 2009].

Заключение

Кристаллизация алмазов переходной формы от кубоида к октаэдру является двухстадийной без существенного перерыва между стадиями и сопровождается повышением концентрации ^{13}C во внешней октаэдрической зоне алмаза. Данные по агрегации азота в исследованных алмазах переходной формы от кубоида к октаэдру свидетельствуют о том, что кубические зоны ранней генерации, предшествовавшей образованию октаэдров, кристаллизовались при более высокой температуре, либо имеют значительно

более длительный период пребывания в мантии, в сравнении с кристаллами кубического габитуса и волокнистыми оболочками алмазов IV разновидности. Составы микровключений в центральных зонах кристаллов из трубок Интернациональная и Мир имеют преимущественно карбонатный состав, что подтверждает роль существенно карбонатных расплавов в процессах алмазообразования в глубинных зонах континентальной литосферы.

Для исследованных алмазов переходной формы от октаэдра к кубоиду установлено образование в два этапа, включающие в себя (1) рост октаэдрических алмазов I разновидности из существенно гетерогенного по изотопным и примесным характеристикам источника и/или при различных условиях пребывания в мантии и состава и (2) кристаллизацию на октаэдрических алмазах волокнистых оболочек из относительно гомогенного источника. Силикатно-карбонатные микровключения в оболочках алмазов из трубки Сытыканская схожи по геохимическим характеристикам с алмазоносными кимберлитами Сибирской платформы, что обусловлено генетической связью между протокимберлитовым расплавом и средой алмазообразования. Однако ряд выявленных различий в распределении микроэлементов указывает на сложный характер данной связи.

Широкий диапазон дефектно-примесных характеристик секториальных алмазов из кимберлитовых трубок Якутии обусловлен вариациями условий их кристаллизации в мантии, которые принципиально не отличаются от таковых для алмазов кубического и октаэдрического габитуса. Отсутствие четкой зависимости между степенью развития секторов роста октаэдра и кубоида и концентрацией основных примесных центров указывает на сложный характер влияния исследованных примесей в среде кристаллизации на развитие соответствующих секторов. Обнаруженные вариации дефектно-примесного состава между секторами очевидно не могут быть следствием разных условий роста двух габитусных форм, что указывает на их кристаллохимическую природу. При этом существующие в литературе данные по секториально-неоднородным кристаллам различных минеральных видов свидетельствуют о возможной роли в формировании подобных картин секториальности как различной кинетики роста секторов кристаллографически различных простых форм, так и их различной адсорбционной способности.

Основные публикации по теме диссертации:

1. Скузоватов С. Ю., Зедгенизов Д.А., Рагозин А. Л. Морфологические особенности кристаллов алмаза смешанного и переходного габитуса // Материалы Третьей Сибирской международной конференции молодых ученых по наукам о Земле, г. Новосибирск, Россия, декабрь 2006, с. 210-211.
2. Скузоватов С. Ю., Зедгенизов Д.А., Рагозин А. Л. Зонально-секториальное строение кристаллов алмаза из кимберлитовых трубок Удачная и Интернациональная (Якутия) // Материалы II Международной конференции "Кристаллогенезис и минералогия", г. Санкт-Петербург, Россия, октябрь 2007, с. 346-349.
3. Скузоватов С. Ю., Зедгенизов Д.А. Вариации состава микровключений в алмазах октаэдрического габитуса из кимберлитовой трубки Интернациональная // Материалы Четвертой Сибирской международной конференции молодых ученых по наукам о Земле, г. Новосибирск, Россия, декабрь 2008, с. 248-250.
4. Скузоватов С.Ю. Эволюция условий роста природных алмазов из кимберлитовой трубки "Интернациональная" (Якутия) // Материалы V Международной школы по наукам о Земле, Одесса, Украина, сентябрь 2009 (без сборника тезисов).
5. Skuzovатов S.Yu., Zedgenizov D.A. Alkaline carbonate-silicic fluid as a crystallization medium of diamond coats from Sytykanskaya kimberlite pipe // Geochemistry of magmatic rocks-2010. Abstracts of XXVII International conference School «Geochemistry of Alkaline rocks». – Moscow (Russia) - Koktebel' (Ukraine), September 2010, pp. 177-179.
6. Скузоватов С.Ю., Зедгенизов Д.А., Шацкий В.С., Рагозин А.Л., Купер К.Э. Особенности состава облакоподобных микровключений в октаэдрических алмазах из кимберлитовой трубки Интернациональная // Геология и геофизика, 2011, т. 52, №1. С. 107-121.
7. Скузоватов С.Ю. Кристаллогенезис алмазов в оболочке из кимберлитовой трубки Сытыканская (Якутия) // Материалы XXIV Всероссийской молодежной конференции «Строение литосферы и геодинамика», г. Иркутск, Россия, апрель 2011, с. 117-118.
8. Skuzovатов S. Yu. Compositional variations of a diamond-forming medium: data from microinclusions in cloudy diamonds from the Internatsionalnaya and Mir kimberlite pipes and coated diamonds from the Sytykanskaya pipe

(Yakutia) // Abstracts of the 1st European Mineralogical Conference, Vol. 1, EMC2012-195, Frankfurt, Germany, September 2012.

9. Скузоватов С.Ю., Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Шацкий В.С. Состав среды кристаллизации алмазов в оболочке из кимберлитовой трубки Сытыканская (Якутия) // Геология и геофизика, 2012, т. 53, №11. С. 1556-1571.