# КАРБОНАДО: КРАТКОЕ РЕЗЮМЕ ИТОГОВ ИССЛЕДОВАНИЙ



К. г.-м. н. **В. И. Силаев** sokerin@geo.komisc.ru



Д. г.-м. н. **В. А. Петровский** petrovsky@geo.komisc.ru



М. н. с. **А. Е. Сухарев** 



Докторант **М. Мартинс\*** maximilianomartins@yahoo.com.br

\* Федеральный университет шт. Минас-Жерайс, Бело Оризонте, Бразилия

В последние годы в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН активно реализуется программа российско-бразильского научного сотрудничества, направленного на сравнительное изучение минералогии моно- и микрополикристаллических алмазов [1, 11—13, 16]. Актуальность таких исследований определяется тем, что и в настоящее время не только сохраняются во всей своей остроте противоречия в воззрениях на генезис карбонадо [2, 6, 9, 23], но иногда вообще ставится под вопрос их филогеническая тождественность монокристаллическим алмазам.

Объектом наших исследований послужили алмазы из современных и неоген-четвертичных аллювиальных россыпей, выявленных на всех основных алмазоносных площадях Бразилии: А — в бассейне р. Макаубас (штат Минас-Жерайс); Б — в национальном природном парке Шапада-Диамантина (штат Байя); В — на участках Гарсас и Диамантина (штат Мату-Гросу).

Кроме авторов настоящего резюме, в исследованиях на различных этапах принимали участие Ю. В. Глухов, Г. Н. Каблис, В. П. Лютоев, В. И. Ракин, В. Н. Филиппов, М. И. Кучер.

## Геологическая ситуация алмазоносности Южно-Американской платформы

В геологическом строении Южно-Американской платформы выделяются четыре типа геологических структур второго порядка (рис. 1): архейские кратоны, наложенные на окраины кратонов протерозойские *складчатые пояса*, внутриплатформенные фанерозойские прогибы (*плиты*), мезозойский коллизионный ороген [17]. Геологический разрез дофанерозойских комплексов расчленяется здесь на четыре крупных стратона. Наиболее древний — архейский стратон, ограниченный сверху несогласием, датирующимся в 2500 млн лет (Родезийская фаза складчатости), предсталяет собой кристаллический фундамент платформы. Выше располагаются преимущественно метатерригенные комплексы протерозойского возраста, разделенные несогласием 1900 млн лет (Беломорская фаза) на нижнюю аповулканогенно-кварци-



Рис. 1. Геологическое строение и алмазоносность Южно-Американской платформы [17]. I—III— щиты: Гвианский (I), Бразильский (II), Сан-Франциско (III); 1—4— геологические комплексы кристаллического фундамента (1), наложенных складчатых поясов (2), внутриплатформенных прогибов (3), коллизионного орогена (4); 5— алмазопроявления; А—В— алмазоносные площади: Макаубас, ит. Минас-Жерайс (А), Шапада-Диамантина, ит. Байя (Б), Гарсас-Диамантина, ит. Мату-Гроссу (В); ТБЛ— трансбразильский линиамент товую серию («супергруппу») минас и верхнюю кварцито-алевропсаммито-сланцевую серию эспеньясо (шапада-диамантина). Еще выше, отделяясь от упомянутых серий межформационным несогласием 1100 млн лет (Гренвильская фаза), залегают гляциальные диамиктиты серии сан-франциско (уна).

В региональном плане большая часть алмазопроявлений Бразилии располагается либо на щитах вблизи их границ со складчатыми поясами, либо вообще в пределах складчатых поясов (рис. 1). Следует отметить, что такая локализация алмазопроявлений не является уникальной и часто повторяется в других мировых алмазоносных провинциях.

Аллювиальные алмазоносные россыпи в рассматриваемом регионе пространственно и, очевидно, генетически связаны в основном с выходами позднепротерозойских (рифейских) метатерригенных толщ, которые в Бразилии принято рассматривать лишь в качестве промежуточных алмазоконцентрирующих коллекторов.

# Общая характеристика поликристаллических алмазов

Исследуемые *поликристалличес*кие алмазы (карбонадо) представлены массивными частицами неправильной формы, светло- или темно-серого до почти черного цвета, иногда с буроватым или зеленовытым оттенками [11, 16]. Размер частиц варьирует в широких пределах: от 0.4×0.15×0.28 мм (0.02 мм<sup>3</sup>) до 5.4×4.7×5 мм (127 мм<sup>3</sup>). Значительный механический износ для них не характерен.

По данным изучения девяти образцов, изотопный состав углерода



(б<sup>13</sup>С, ‰) в исследуемых карбонадо колеблется в узком интервале -21.1... -27.6, составляя в среднем -24.7±2.1‰. При этом, однако, следует отметить, что для одного образца (площадь А) значение изотопного коэффициента составило -2.6 ‰ (повторное определение -5.2 ‰), что практически отвечает изотопной метке ювенильного углерода. Диапазон вариации изотопного коэффициента углерода в монокристаллических алмазах (шесть образцов), пространственно совмещенных в россыпях с исследуемыми карбонадо, оказался лишь немного смещенным в сторону области состава ювенильного углерода:

 $\delta^{13}$ С = -11.5...-27 (-18.8 ± 6.4) ‰. Симптоматично, что и в этом случае нами было зафиксировано единичное аномальное значение изотопного коэффициента (-6.3 ‰), близкое к изотопной характеристике недиспропорционированного углерода.

#### Внутреннее строение

Исследуемые карбонадо сложены плотным агрегатом субизометричных индивидов, резко подразделяющихся по облику на кристалломорфные и грануломорфные [13].

Кристалломорфные алмазные индивиды представлены плоскогранными октаэдрами субмикронного (1-3 мкм) размера (рис. 2, а-г). В единичных случаях их размер достигает 35-40 мкм. На многих октаэдрах ребра и вершины замещаются поверхностями растворения со ступенчатым рельефом (рис. 2, а-в). Плоскости ступенек здесь параллельны октаэдрическим граням, а сами поверхности могут быть проиндицированы как hhl, где l = h-1 (например, 221 или 332). Кроме того, на некоторых кристаллах обнаруживаются поверхности механического разрушения (рис. 2, в), аналогичные ранее обнаруженным нами на монокристаллических алмазах



**Рис. 2.** Кристалломорфные (а—г) и грануломорфные (д, е) индивиды, слагающие микрополикристаллические алмазы. На «а—в» стрелками hkl показаны поверхности растворения, а стрелкой sc — поверхность механического разрушения. РЭМ-изображения в режиме вторичных электронов

Среднего Урала [3]. Встречаются также индивиды, расщепленные на пластины (рис. 2, г). Это, вероятно, обусловлено проявлением одной из систем спайности в алмазе.

Грануломорфные алмазные индивиды отличаются от вышерассмотренных кристалломорфных на порядок большими размерами, варьирующими, как правило, в интервале 10—30 мкм. На поверхности таких индивидов часто фиксируются типичные формы травления в виде отдельных пирамидальных ямок размером до 100—200 нм (рис. 2, д). Сгущение таких ямок приводит к образованию участков (5—15 мкм) характерной микрокавернозности (рис. 2, е).

Следует также добавить, что кроме полнотелесных индивидов в исследуемых карбонадо спорадически встречаются углеродистые пленки, нарастающие на поверхность кристаллов. Площадь отдельных пленок достигает 250— 300 мкм<sup>2</sup>, толщина не превышает 500 нм.

#### Фазовый диагноз

По данным фоторентгеноструктурного анализа, почти все исследуемые образцы представляют собой срастания статистически ориентированных индивидов, т. е. являются не поликристаллами, а поликристаллическими агрегатами [16]. Для одного образца тем не менее была получена рентгенограмма с фрагментированными дебаевскими кольцами, что свидетельствует о некоторой текстурированности в нем агрегата алмазных индивидов.

На рентгенограммах в интервале 35—142° углов 20 зафиксировано от 18 до 25 отражений, большинство из которых легко отождествляется с отражениями, характеризующими прямую и обратную решетки алмаза. К числу наиболее сильных отражений относятся следующие (d в E, в скобках приведены индексы соответствующих плоскостей): 2.058 (111), 1.266 (220), 1.076—1.079 (311), 0.892 (400), 0.818 (331). Параметр и объем элементарной ячейки исследуемых алмазов, рассчитанные на основе полученных рентгенограмм, составляют:

> $a_o = (3.566 \pm 0.007) \text{ E};$  $V_o = (45.35 \pm 0.09) \text{ E}^3.$

На некоторых рентгенограммах, наряду с отражениями, отвечающими алмазу, фиксируются отражения 4.45—



4.181—3.028 Е, которые можно приписать чаоиту — природному цепному полимеру (α-карбину) с sp-гибридизированными валентными электронами атомов углерода. В одном из образцов с некоторой текстурированностью поликристаллического агрегата методом рамановской спектроскопии была обнаружена примесь гексагонального полиморфа алмаза — лонсдэлеита. Данный факт является особенно важным, т. к. наличие примеси лонсдэлеита иногда рассматривается как диагностический признак специфичной, предположительно импактной по происхождению разновидности алмаза [15].

По данным рентгеноструктурного анализа, в состав исследуемых поликристаллических агрегатов входят не только углеродистые фазы (алмаз, чаоит, лонсдэлеит), но и множество ксеноминеральных примесей. Среди последних рентгеновским методом надежно установлены *самородное железо*, оксигидроксиды — *гетит и псиломелан*, алюминиевый гидрогенфосфат — *плюмбогуммит*, диоктаэдрические *гидрослюды, глауконит, анальцим*.

#### Структурные дефекты

Исследуемые карбонадо характеризуются своеобразным парагенезисом азотных дефектов [11]. По данным фотои рентгенолюминесценции, в них находятся центры не только обычных для монокристаллических алмазов систем N3 (N<sub>3</sub>V), H4 и H3 (VN<sub>2</sub>V), но и системы T1 (NV), в естественном состоянии характерной только для карбонадо [7]. Кроме того, в большинстве изученных нами образцов методом ЭПР была выявлена значительная концентрация парамагнитных центров системы Р1, имеющих ростовую природу и представляющих собой одиночные ионы структурно-примесного азота. В целом, прове-



**Рис. 3.** Встречаемость структурных дефектов разной степени агрегации в индивидах микрополикристаллических алмазов

денный анализ показал, что исследуемые карбонадо, в отличие от монокристаллических алмазов, характеризуются резким преобладанием структурных дефектов, отвечающих самой низкой степени агрегации примесных ионов азота и вакансий ионов углерода (рис. 3).

#### Элементы-примеси

Ассортимент и концентрация элементов-примесей были изучены методом ИННА в монокристаллических и микрополикристаллических алмазах из россыпей р. Макаубас. Проведенный анализ показал, что коэффициент обогащения карбонадо относительно монокристаллических алмазов колеблется от 100 до 10 000 (в скобках приведены средние содержания элементов, в мг/т; сначала для монокристаллических алмазов, затем для карбонадо): Fe (67 и 542), Cr (1.8 и 48), Co (0.06 и 2.5), Zn (0 и 1), Sb (0 и 0.6), Cs (0 и 0.1), Sc (0.06 и 4.6), Th (0.7 и 14.4), U (2.2 и 11.3), REE (0.08-69 и 993).

Наиболее ярко эффект обогащения карбонадо элементами-примесями проявляется в вариациях содержаний редких земель. Согласно полученным данным, при переходе от монокристаллических алмазов к микрополикристаллическим содержание всех лантаноидов не только скачкообразно возрастает как минимум на 2—3 порядка, но при этом происходит явное их диспропорционирование в пользу наиболее тяжелых и кислотных элементов скандиевой подгруппы.

#### Ксеноминеральные примеси

Весьма важным направлением исследований алмазов является изучение находящихся внутри них и на их поверхности ксеноминеральных включений и примесей. Как известно, до последнего времени в алмазоведении доминировала традиция относить практически все подобные образования, включая даже такие легко растворимые и нетермостойкие фазы, как галиды щелочных металлов, к сингенетичным алмазу минералам [4, 10, 20, 21]. Однако полученный нами опыт убеждает, что значительная, даже, возможно, большая часть ксеноминеральных примесей в алмазах является по отношению к ним не син-, а эпигенетичной [3].

Изучение ксеноминеральных включений и примесей в исследуемых карбонадо осуществлялось методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии с заверкой диагноза некоторых минералов методами фоторентгеноструктурного анализа и рамановской спектроскопии [13, 17]. В результате этого среди минералов-примесей было установлено более 80 минеральных видов, в том числе самородных металлов — 27, сульфидов — 9, галидов — 3, оксидов и гидроксидов — 16, силикатов и алюмосиликатов — 12, кислородных солей — 15. Полученные нами данные как минимум в 1.5—2 раза превосходят достижения предшественников [9, 12, 19, 23].

Самородные металлы представлены пленками на поверхности алмазных индивидов, а также выделениями в интерстициях и в ксеноминеральной массе, заполняющей каверны. По размеру выделений металлические фазы подразделяются на субмикронные (от 1×1 до 2× ×10 мкм), широко варьирующие по удлинению (коэффициент — от 1 до 8), и относительно крупные (от 10×15 до 20× ×55 мкм) в среднем более изометричные (коэффициент удлинения — от 1 до 3).

По составу среди самородных фаз резко преобладают металлические твердые растворы на основе железа (частота встречаемости 30 %), меди (18 %), никеля и хрома (11 %). Исходя из данных рентгеноспектрального микрозондового анализа, эмпирические формулы этих минералов могут быть представлены в следующем виде:

 $\begin{array}{c} F\,e_{\,0.\,91\,-0.\,97}C\,u_{\,0\,-0.02}Z\,n_{\,0\,-0.02}\\ Ca_{0\,-0.02}Ti_{0\,-0.02}Al_{0\,-0.03}Si_{0\,-0.03};\\ F\,e_{\,0.\,79\,-0.\,99}N\,i_{\,0\,-0.\,1}C\,r_{\,0\,-0.06} \end{array}$ 

 $\begin{array}{c} Fe_{0.79 \ -0.99}Ni_{0 \ -0.1}Cr_{0 \ -0.06}\\ Cu_{0 \ -0.02}Ca_{0 \ -0.01}Mn_{0 \ -0.01}\\ Mo_{0 \ -0.02}W_{0 \ -0.02}V_{0 \ -0.01} \ Al_{0 \ -0.05}\\ Si_{0 \ -0.01}; \end{array}$ 

 $\begin{array}{c} Fe_{0.68-0.82}Cr_{0.14-0.24}Ni_{0-0.11}\\ Mn_{0-0.01}Ti_{0-0.03}Al_{0-0.02}Si_{0-0.04}; \end{array}$ 

 $Fe_{0.36-0.76}Ni_{0.23-0.48}Cu_{0-0.17}$ Al<sub>0-0.02</sub>Si<sub>0-0.02</sub>;

 $\begin{array}{c} Fe_{0.57 - 0.6}Cu_{0.25 - 0.26}Zn_{0.1 - 0.11} \\ Ni_{0.01 - 0.02}Mo_{0 - 0.01}Si_{0 - 0.07}; \end{array}$ 

Fe<sub>0.7</sub>Zn<sub>0.28</sub>Al<sub>0.02</sub>;

Fe<sub>0.46</sub>W<sub>0.41</sub>Cr<sub>0.08</sub>V<sub>0.05</sub>;

 $Cr_{0.56-0.63}Ni_{0.36-0.42}Cu_{0-0.01}$ (Fe,Ti)<sub>0-0.01</sub>;

 $\begin{array}{c} Cr_{0.58 \hfill 0.03 \h$ 

 $\begin{array}{c} Ni_{0.7-0.93}Cr_{0-0.17}Fe_{0.04-0.07}\\ Cu_{0-0.02}Co_{0-0.01}Si_{0-0.04}(Nb,Ti)_{0-0.02}; \end{array}$ 

 $\begin{array}{c} Cu_{0.58 = 0.85} Zn_{0.02 = 0.42} Ni_{0 = 0.15} \\ Al_{0.01 = 0.04} Si_{0 = 0.04} P_{0 = 0.04} Sn_{0 = 0.01}; \end{array}$ 

 $Cu_{0.51}Sn_{0.45}Zn_{0.04};$ 

 $\begin{array}{c} Cu_{0.36 \longrightarrow 0.37}Sb_{0.45 \longrightarrow 0.46}Fe_{0 \longrightarrow 0.01}\\ Pb_{0 \longrightarrow 0.01}Pb_{0.07 \longrightarrow 0.08}A1_{0.07 \longrightarrow 0.08}\\ Si_{0.04 \longrightarrow 0.07}P_{0 \longrightarrow 0.04}S_{0 \longrightarrow 0.01}. \end{array}$ 



# В рамках системы Fe—Ni—Cr выявленные нами металлические фазы в основном распределяются по бинарным рядам, причем довольно неравномерно (рис. 4). Это может быть выражено следующей последовательностью сокращения частот встречаемости соответствующих смесей: (Fe-Ni)>(Fe-Cr) >>(Fe-Ni-Cr)>(Ni-Cr). Примечательно также, что в рамках рассматриваемых бинарных рядов практически все точки состава исследуемых минералов попадают в промежутки между точками стехиометричных интерметаллидов. Из этого следует, что металлические фазы, выявленные нами в поликристаллических алмазах, являются плохо окристаллизованными, структурно неупорядоченными соединениями. Последний вывод вполне согласуется с необычной многокомпонентностью рассматриваемых соединений, отражающейся в вышеприведенных эмпирических формулах. Важно также отметить, что при всей многочисленности включений самородного железа в исследуемых алмазах нами ни разу не были зафиксированы признаки их окисления и коррозии оксигидроксидами.



Рис. 4. Химизм и номенклатура примесей самородных металлов системы Fe—Cr—Ni в микрополикристаллических алмазах. 1 — металлические фазы из исследуемых карбонадо; 2 — области составов металлических пленок на поверхности монокристаллических алмазов Среднего Урала; 3 — стехиометричные интерметаллиды: камасит (1), метатэнит (2), ортотэнит (3), тетратэнит (4), аваруит (5), хромферид (6), ферхромид (7). Заливкой показаны области составов металлических примесей в карбонадо алмазоносных площадей Макаубас (А) и Шапада-Диамантина (Б)

Кроме охарактеризованных выше фаз в исследуемых алмазах выявлены единичные включения твердых металлических растворов на основе *цинка*, *молибдена*, *золота* и *серебра*.

 $\begin{array}{c} Zn_{0.98}Fe_{0.01}Al_{0.01};\\ Zn_{0.81}Au_{0.17}Fe_{0.02}; \end{array}$ 

#### Вестник, ноябрь, 2004 г., № 11

Mo<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.28</sub>Ni<sub>0.01</sub>Si<sub>0.01</sub>;

 $\begin{array}{c} Au_{0.36 - 0.96}Cu_{0.04 - 0.3}Ag_{0 - 0.1}\\ Fe_{0 - 0.01}Si_{0.01 - 0.11}Al_{0 - 0.13}S_{0 - 0.02}; \end{array}$ 

 $Au_{0.76-1}Ag_{0-0.24};$ 

 $\begin{array}{c} Au_{0.68}Cd_{0.06}Fe_{0.03}Cu_{0.05}Pb_{0.01}Al_{0.06}\\ Ti_{0.04}Si_{0.07}; \end{array}$ 

 $\begin{array}{c} A \ g \ _{0\,.\,8\,4\, - \,1} \ F \ e \ _{0\, - \,0\,.\,0\,\,3} \ C \ r \ _{0\, - \,0\,.\,0\,\,1} \\ Cu_{0-0.06} Zn_{0-0.04} Ti_{0-0.01} K_{0-0.09} Cl_{0-0.02} \end{array}$ 

Судя по пропорциям между основными компонентами состава, перечисленные выше твердые растворы, так же как и Fe—Ni—Cr растворы, весьма далеки от упорядоченных интерметаллидных соединений.

Сульфидные включения в исследуемых карбонадо представлены зернами, размер которых изменяется в интервале от 0.5×1.5 до 5×9 мкм, а коэффициент удлинения варьирует в интервале 1.1—4.5. Зерна большей частью имеют неправильную форму, хотя в некоторых случаях они приобретают и кристалломорфный облик (тетраэдровидные индивиды ZnS).

Состав сульфидных фаз разнообразен, определяясь широкими вариациями содержаний Fe, Ni, Zn, Cu, Pb, Ag. B связи с этим он может быть аппроксимирован множеством формул, а именно Me<sub>1-x</sub>S, MeS, Me<sub>1+x</sub>S, Me<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, Me<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, Me<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>S. Рассчитанные, исходя из упомянутых стехиометрий, эмпирические формулы конкретных сульфидов, обнаруженных в бразильских карбонадо, имеют следующий вид:

 $(Fe_{0.8}Ni_{0.01}Ti_{0.06})_{0.87}S;$   $(Ni_{0.57}Fe_{0.51}Cu_{0.02})_{1.1}S;$   $(Ni_{2.23}Fe_{0.66}Cu_{0.03})_{2.92}S_{2};$   $(Co_{3.82}Ni_{0.65}Cu_{0.09})_{4.56-4.44}S_{8};$   $(Zn_{0.35-0.94}Fe_{0.05-0.29}Cu_{0.01-0.26})_{1.0}S;$   $(Pb_{0.96-1}Cu_{0-0.03}Fe_{0-0.01})S;$   $(Ag_{1.58}Cu_{0.23}Zn_{0.19})_{2}S;$ 

 $(Ag_{1.84-1.96}Fe_{0-0.12}Cu_{0-0.04}Zn_{0-0.06})_{2}S.$ 

Оксиды и гидроксиды в парагенезисе ксеноминеральных примесей представлены множеством минеральных видов, часть из которых обнаруживается только в составе твердых растворов.

Наиболее широким распространением среди оксидных минералов пользуется *гидрогетит*, наблюдающийся в форме интерстициальных выделений размером от 2×7 до 9×25 мкм и массивных скоплений в кавернах алмазного агрегата. Большинство таких выделений и скоплений сложено глобулами субмикронного размера. В некоторых кавернах фиксируются ограненные индивиды пластинчатой формы размером 400—600 нм. Эти индивиды, возможно, отвечают уже *гидрогематиту*, появление которого отражает спонтанную дегидратацию гидрогетита.

Рентгеноспектральные микрозондовые исследования показали, что в составе рассматриваемого гидрогетита на собственно FeOOH приходится от 63 до 98 мол. %. Остальное определяется примесями, основными среди которых являются (в порядке убывания): SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O, CaO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cl. При этом важнейшие тенденции химизма рассматриваемого минерала определяются примесями алюминия и титана.

Вторым по встречаемости оксидом в карбонадо является фаза TiO<sub>2</sub>, главным образом представленная рутилом. В некоторых образцах, судя по данным рамановской спектроскопии, появляется незначительная примесь брукита, развивающегося, вероятно, по рутилу как параморфоза. Исследуемый рутил характеризуется ярко выраженным идиоморфизмом, присутствуя в виде столбчатых, иногда игольчатых индивидов дипирамидально-призматического и пинакоидально-призматического габитусов. На некоторых кристаллах довольно определенно угадываются грани призм {110} и {100}, дипирамиды {111} и базопинакоида {0001}. Размер игольчато-столбчатых индивидов рутила колеблется в широких пределах: от 1.5×4 до 12×45 мкм. С ростом размера кристаллов увеличивается от 2 до 7 коэффициент их удлинения. В некоторых кавернах призматические кристаллы рутила со всех сторон покрыты тончайшей корочкой («рубашкой») гидрогетита. В других случаях единичные зерна рутила обнаруживаются в массе гидрогетита, нарастающего на стенки каверн.

Кроме упомянутых выше кристаллографических форм, фаза  $TiO_2$  наблюдалась нами в виде глобул диаметром около 2.5 мкм, субизометричных неясно ограненных индивидов размером от 2×3 до 6×8 мкм, а также в виде скрытокристаллических масс среди выделений каолинит-слюдистого состава.

В составе рутила и ближе неопределенных фаз  $TiO_2$  установлены значительные примеси  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , FeO,  $V_2O_5$ и множество других компонентов. Общее содержание примесей в большинстве этих минералов колеблется в пределах 2—27 мол. %, иногда достигая почти 50 мол. %. Наиболее важной

#### Вестник, ноябрь, 2004 г., № 11



примесью здесь является железо, по содержанию которого исследуемый рутил можно подразделить на две разновидности, а именно на маложелезистую, наиболее часто встречающуюся, и гораздо более редкую, железистую *— нигрин*.

Помимо гидрогетита и рутила, в исследуемых алмазах выявлен еще целый ряд оксидных минералов, важных для толкования генезиса алмазопроявлений. К этим минералам, прежде всего, относится шпинелидид состава  $(Fe_{0.96-1}Zn_{0-0.04})(Al_{0.41-1.24})$ Fe<sub>0.69—1.01</sub> Cr<sub>0—0.32</sub> Ti<sub>0.07—0.26</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, который может быть интерпретирован как твердый раствор пяти миналов (мол. %): магнетита 37.19—39.68, гериинита 20.78—48.49, хромита 0—15.95, ганита 0-3.53 и ульвошпинели 8.3-26.14. Значительный интерес с генетической точки зрения представляют также твердые растворы стрюверита-ильменорутила, брутто-состав которых рассчитывается на формулу (Fe<sub>0.51-0.58</sub>  $Ti_{1.44-1.49}Nb_{0.19-0.25}Ta_{0.73-0.78}V_{0-0.05}$ 306. Соответствующие миналы здесь смешиваются в следующей пропорции (мол. %): стрюверит (75.35-80.78) — ильменорутил (19.22—24.65). В качестве редкой примеси в бразильских карбонадо выявлены зерна церианита состава (Се<sub>0.62</sub>—0.64 La<sub>0.14</sub>—0.19  $Nd_{0.13-0.14}Y_{0.06-0.08})O_2$  и ближе не определенного оксида сурьмы состава  $(Cu_{1,63}Pb_{0,06}Fe_{0,04})_{1,73}(Sb_{1,95}S_{0,05})_{2}O_{6}.$ Размер зерен этих двух последних минералов не превышает 3×5 мкм.

Среди алюмосиликатных примесей в исследуемых карбонадо преобладают слюда ряда алюмоселадонитмусковит и каолинит-аллофановые продукты ее гипергенного изменения. Все эти минералы представлены сплошными массами, заполняющими многие каверны, а также отдельными пластинчатыми индивидами, локализованными в интерстициях алмазных кристаллов. Размер индивидов слюды варьирует в основном в пределах от 1×3 до 6×10 мкм, иногда достигая 25×60 мкм. Большая часть рассматриваемой слюды характеризуется значительным ожелезнением, не оказывающим, однако, существенного влияния на Al/Si пропорцию. Это может быть объяснено тем, что обогащение слюды железом обусловлено здесь ее гетерофазной «пропиткой» весьма тонкодисперсными оксигидроксидами железа.

Особое место среди ксеноминеральных примесей в исследуемых поликристаллических алмазах занимают фазово-гомогенные поликомпонентные твердые растворы на основе циркона. Эти минералы наблюдаются в виде отдельных каплевидных индивидов размером до 50×170 мкм, интерстициальных выделений размером от 1×3 до 5×8 мкм, а также очень своеобразных субсферических агрегатов, состоящих из кристаллитов размером не более 100-200 нм. Размер самих агрегатов колеблется в диапазоне от 2 до 6 мкм. В составе рассматриваемых фаз установлены 18 компонентов, корреляционные связи между которыми дают основание предполагать здесь твердофазное смешение как минимум четырех миналов: ииркона, бадделеита, рутила и иоиита. Относительное содержание этих миналов в исследуемых твердых растворах составляет (мол. %): циркон  $66.37 \pm 20.28$ ; бадделеит  $4 \pm 3.46$ ; pv $mu\pi 4.18 \pm 10.36$ ; иоцит 6.67  $\pm 13.03$ ; примеси 18.52 ± 10.22.

Очевидно, что выявленные в бразильских карбонадо включения твердых растворов на основе циркона характеризуются весьма необычным составом, обнаруживая аналогию лишь с ранее выявленными нами в монокристаллических алмазах Среднего Урала включениями Ti-Fe-Si-Zr-Al оксидных твердых растворов [14]. И хотя на развертке тетраэдрической диаграммы (рис. 5) поля точек состава включений соответствующих твердых растворов из бразильских и уральских алмазов обособляются, многие специфические черты их химизма вполне совпадают. К таким чертам могут быть отнесены, например, явная тенденция к раз-



Рис. 5. Корреляция по составу включений Ti—Fe—Si—Zr—Al оксидных твердых растворов (1, 2), выявленных в монокристаллических алмазах Среднего Урала, и примесей твердых растворов на основе циркона (3), обнаруженных в бразильских карбонадо

делению TiO<sub>2</sub> и FeO, а также тенденция к максимальному обогащению бинарных смесей третьим компонентом в области их промежуточного состава.

Следует отметить, что рассматриваемые твердые растворы на основе циркона, выявленные в бразильских карбонадо, характеризуются не только сходством с прототипами из уральских алмазов, но и некоторыми особенностями. В частности, первые, в отличие от вторых, содержат существенную примесь фосфатов иттрия и скандия, достигающую 15 мол. %.

Из кислородных солей наиболее распространенными в исследуемых алмазах минералами являются фосфаты, представленные как простыми минеральными видами, так и сложными полиминеральными твердыми растворами. Из простых фосфатов наиболее часто встречается ксенотим, обычно фиксирующийся в бразильских карбонадо в виде интерстициальных выделений. Состав ксенотима характеризуется значительной сложностью, включая помимо иттрия множество других REE иттриевой и скандиевой подгрупп:  $(Y_{0.75-0.87}Gd_{0.02-0.05}Dy_{0.05-0.08})$  $Er_{0.03-0.06}Ho_{0-0.03}Yb_{0-0.07})[PO_4].$ 

Несколько реже встречается моноиит, который в отличие от ксенотима наблюдается не столько в виде интерстициальных выделений, сколько в форме ксеноминеральных масс, заполняющих поры и каверны в алмазном агрегате. В этих кавернах монацит ассоциируется со слюдами и особенно часто с фасфат-алюмофосфатными твердыми растворами. Последнее сказывается в значительном усложнении состава монацита, представленного в карбонадо как цериевой, так и лантановой разновидностями:  $(Ce_{0.43}-0.82)$  $La_{0.06-0.66}Nd_{0.05-0.02}Pr_{0-0.05}$  $Sm_{0-0.03}Ca_{0-0.04}Fe_{0-0.02}Th_{0-0.04}$ [PO4].

Кроме вышеупомянутых фосфатов, в карбонадо из россыпей парка Шапада-Диамантина А. Б. Макеевым [12] были обнаружены выделения неучтенного современными минералогическими номенклатурами *стронциевого гидрогенфосфата*, стехиометрию которого мы определяем по аналогии с монетитом как HSrPO<sub>4</sub>. Исходя из этой стехиометрии, состав выявленного в бразильских карбонадо стронциевого фосфата вполне удовлетворительно рассчитывается на эмпирическую формулу H(Sr<sub>0.93—1</sub>Fe<sub>0—0.06</sub>Ba<sub>0—0.01</sub>)PO<sub>4</sub>.

#### Вестник, ноябрь, 2004 г., № 11

Наиболее сложной проблемой минералогии фосфатов в исследуемых алмазах являются поликомпонентные фосфат-алюмофосфатные твердые растворы, часто фиксирующиеся в ксеноминеральных выполнениях пор и каверн. При этом упомянутые твердые растворы ассоциируются с монацитом, слюдами, каолинитом и гидрогетитом, образуя совместно с этими минералами тонкозональные инкрустационные корки и микросекреционные агрегации. По данным рентгеноспектрального микроанализа среди фосфат-алюмофосфатных твердых растворов могут быть выделены четыре разновидности, а именно ксенотим-флоренситовая, монацит-флоренситовая, монацит—(Ca-Ba-Sr-Pb)-алюмофосфатная, флоренсит—(Ca-Ba-Sr-Pb)-алюмофосфатная. Судя по низкому содержанию серы и существенной роли бария, большая часть (Ca-Ba-Sr-Pb)-алюмофосфатов в исследуемых твердых растворах представлена не сульфатфосфатами подгруппы сванбергита, а гидрогенфосфатами подгруппы плюмбогуммита. Пересчет данных микрозондового анализа на соответствующие миналы показал (рис. 6), что в этой части исследуемые фосфат-алюмофосфатные твердые растворы представляют собой суперпозицию двух бинарных рядов, а именно крандаллит-горсейкситового (Са-Ва) и гояцит-плюмбогуммитового (Sr-Pb).



Рис. 6. Состав алюмофосфатного компонента в фосфат-алюмофосфатных твердых растворах как смесь нормативных гидрогенфосфатов

Следует, наконец, отметить, что в составе ксеноминерализации в бразильских карбонадо иногда обнаруживаются единичные выделения сульфатов калия и свинца (возможно, *арканита* и *англезита* соответственно) размером от 2×3 до 2×8 мкм, часто ассоциирующиеся с выделениями галида свинца.

#### Заключение

Результаты проведенных исследований дают возможность сделать следующие выводы.

В фазовом отношении исследуемые карбонадо являются хорошо окристаллизованными алмазами со структурными свойствами, тождественными свойствам монокристаллических алмазов. Выявляющаяся в них примесь чаоита и лонсдэлеита скорее всего обусловлена флуктуативными сбоями упорядоченности структуры кристаллизующегося алмаза, как это иногда фиксируется в условиях эксперимента.

Исследуемые алмазы представляют собой агрегат статистически ориентированных плоскогранно-октаэдрических и грануломорфных индивидов, варьирующих по размеру в диапазоне от единиц до первых десятков микрон. Индивиды обоих обликов несут отчетливые следы постростового травления, растворения и спонтанного механического разрушения, вполне сопоставимые с подобными формами на округлых монокристаллических алмазах [3].

В целом полученные нами данные о структуре поликристаллических агрегатов близко совпадают с данными предшественников [22] и свидетельствуют о значительной неоднородности карбонадо как по размеру, так и по морфологии индивидов. Этот вывод укрепляет уже не раз высказанные сомнения в эффективности классифицирования микрополикристаллических алмазов только на основе размерно-морфологических критериев [6, 9].

Структурные нарушения исследованных нами алмазов обусловлены ансамблем атомных дефектов, большей частью находящихся на самой начальной стадии агрегации. Это существенно отличает карбонадо от монокристаллических разновидностей, для которых, как известно, характерны гораздо более комплексные центры.

Большая часть ксеноминеральных примесей в бразильских карбонадо может быть уверенно отнесена к типу эпигенетических включений. Наиболее отчетливо этот статус определяется в отношении гидрогетита, церианита, алюмосиликатов, фосфатов, фосфаталюмофосфатных твердых растворов, сульфатов, карбонатов и галидных соединений. Со значительной вероятностю эпигенетический статус может быть

распространен и на самородные металлы, а также сульфиды. Несколько сложнее выглялит залача онтогенической типизации включений шпинелила. ильменита и ильменорутил-стрюверитовых твердых растворов. Судя по морфологии и особенностям локализации, эти минералы могут оказаться и не столь эпигенетичными, как упомянутые выше. Однако с другой стороны, по своему химическому и минальному составу упомянутые выше шпинелид, ильменит и ильменорутил-стрюверит не имеют ничего общего с типичными минералами-спутниками кимберлитовых алмазов.

Единственной ксеноминеральной примесью, которая может быть отнесена скорее к первичным, чем вторичным включениям, является фазово-гомогенный твердый раствор на основе циркона. Многое в составе и строении этих фаз имеет аналогию с так называемыми ювенильными включениями Ti-Fe-Si-Zr-Al оксидных твердых растворов [3, 14]. На этом основании упомянутые твердые растворы можно считать прототипом парацирконовых фаз, выявленных в бразильских карбонадо. К дополнительному критерию первичности рассматриваемых фаз можно, вероятно, отнести примесь в них ортосиликатов гафния и тория. Не исключено также, что эндокриптная примесь иттриевого и скандиевого фосфатов в парацирконовых фазах тоже выступает как метка глубинного (мантийного) вешества

Полученные нами данные не подтверждают выводов о резком изотопноуглеродном контрасте между карбонадо и монокристаллическими алмазами, якобы свидетельствующем о принципиально разных источниках их углерода — «коровом» в первом случае и мантийном во втором [5, 8]. В этой связи представляются весьма показательными факты резкой изотопной неоднородности, выявленной нами даже в рамках небольших коллекций исследованных нами алмазов. Очевидно, что такие факты гораздо лучше могут быть интерпретированы с позиций идеи о существовании в мантии собственной изотопной неоднородности [18].

Следует, наконец, подчеркнуть, что полученные нами данные сравнительного изучения дают основание отказаться от грубого генетического противопоставления микрополикристаллических и монокристаллических алма-



зов. Не исключено, что эти объекты представляют собой лишь вариации продуктов единого процесса мантийного алмазообразования.

Работа поддержана РФФИ (проект 03-05-64382; НШ: 2250-2003-5).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Алмазы в современных россыпях бассейна реки Макаубас (Бразилия) / В. А. Петровский, В. И. Ракин, И. Карфункель и др. // Сыктывкаркий минералогический сборник № 33. Сыктывкар, 2003. С. 41—69. 2. Алмазы и карбонадо Приморья: минералогия, кристаллохимия, генезис / В. А. Селивестров, А. И. Горшков, С. А. Щека и др. // Геология рудных месторождений, 1996. Т. 38, № 6. С. 485—499. 3. Алмазы из флюидизатно-эксплозивных брекчий на Среднем Урале / В. И. Силаев, И. И. Чайковский, В. И. Ракин и др. Сыктывкар: Геопринт, 2004. 114 с. 4. Буланова Г. П., Аргунов К. П. Включения К-полевого шпата в кристаллах алмаза из трубки «Мир» // Докл. АН СССР, 1985. Т. 284, № 4. С. 953-956. 5. Галимов Э. М., Каминский Ф. В., Кодина Л. А. Новые данные об изотопном составе углерода карбонадо // Геохимия, 1985. № 5. С. 723—726. 6. Геохимия и генезис карбонадо из якутских алмазных месторождений / С. В. Титков, А. И. Горшков, С. Ф. Винокуров и др. // Геохимия, 2001. № 3. С. 261—270. 7. Дефекты в карбонадо: стабильный парамагнитный центр — аналог радиационного центра W15 в алмазе / Р. М. Минеева, А. В. Сперанский, Л. В. Бершов, Б. Л. Егоров // Докл. АН, 1999. Т. 364, № 2. С. 1238—1241. 8. Изотопный состав кристаллов алмаза и карбонадо / А. Н. Виноградов, О. И. Кропотова, Ю. Л. Орлов и др. // Геохимия, 1966. № 12. С. 1395-1397. 9. Карбонало Бразилии и Убанги: сравнение с другими формами микрокристаллических алмазов на основе изотопов углерода и азота / Д. Шелков, А. Б. Верховский, Х. Дж. Милледж, К. Т. Пиллинджер // Геология и геофизика, 1997. Т. 38, № 2. С. 315—322. 10. Макеев А. Б. Пленки самородных металлов на алмазах и их генетическое значение // Сыктывкарский минералогический сборник № 30. Сыктывкар, 2001. С. 66-92. 11. Минералогические и генетические особенности карбонадо из штата Минас-Жерайс (Бразилия) / В. А. Петровский, М. Мартинс, В. П. Лютоев и др. // Сыктывкарский минералогический сборник № 33. Сыктывкар, 2003. С. 41-69. 12. Минералогия, состав включений и катодолюминесценция карбонадо из штата Байя, Бразилия / А. Б. Макеев, В. Иванух, С. К. Обыден и др. // Геология рудных месторождений, 2002. Т. 44, № 2. С. 99—115. **13.** Морфологическое и субструктурное строение природных карбонадо / В. А. Петровский, И. Карфункель, М. Мартинс и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2004. № 9. С. 73-85. 14. Новый тип сингенетических ксеноминеральных включений в алмазе / В. И. Силаев, И. И. Чайковский, В. И. Ракин, В. Н. Филиппов // Докл. РАН, 2004. Т. 394, № 1. С. 96—100. 15. Орлов Ю. Л., Камин-

ский Ф. В. «Карбонадо» с лонсдейлитом новая (XI) разновидность поликристаллических агрегатов алмаза // Докл. АН СССР, 1981. Т. 259, № 2. С. 459—461. 16. Поликристаллические алмазные образования из россыпей бассейна реки Макаубас (Бразилия) / В. А. Петровский, М. Мартинс, Г. Н. Каблис и др. // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2003. № 9. С. 2-6. 17. Crustal evolution of South American Platform / U. G.Cordani, K. Sato, W. Teixeira et al. // Tectonic evolution of South America / U. G. Cordani, E. J. Milani, A. Thomaz Fillno, D. A. Campos (eds). Rio-de-Janeiro, 2000. P. 19-40. 18. Deines P., Harris J. W. Sulphide inclusions Chemistry and Carbon isotopic of African diamonds // Geochim. Cosmochim. Acta, 1995. V. 59 (15). P. 3173-3188. 19. Erlich E. J., Hausel W. D. Diamond deposits // Soc. of Mining Metallurgy and Exploration. Juc. (SME). - Litteton Co, Usa 80127, 2002. 374 p. 20. First discovery of high-potassium and high-chlorine inclusions in diamond / C. Feng, G. Jungao, C. Jichang, L. Cauru // Chinese Science Bull., 1992. V. 37, № 18. P. 1557—1560. 21. Mitchell R. S., Giardi A. A. Some mineral inclusions from African and Brazilian diamonds: their nature and significance // Amer. Miner., 1977. V. 62. № 7. P. 756—762. 22. Trueb L. F., Butterman W. C. Carbonado: a microstructural study // Amer. Mineral., 1969. V. 54. P. 412-425. 23. Trueb L. F., De Wys E. C. Carbonado-natural polycrystalline diamond // Science, 1969. V. 165, № 3895. P. 799-802

### ОБЪЯВЛЕНИЕ

Диссертационный совет Д 004.008.01 извещает, что 11 января 2005 г. в 10 ч. в 218 аудитории состоится публичная защита кандидатской диссертации

#### Антона Федоровича Хазова

# «МИНЕРАЛОГИЯ ЗОЛОТОНОСНОЙ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ НА ПРИПОЛЯРНОМ УРАЛЕ»

по специальностям 25.00.05 — «минералогия, кристаллография» и 25.00.11 — «геология, поиски и разведка твердых полезных ископаемых, металлогения».

Научный руководитель:

Официальные оппоненты:

к. г.-м. н. В. И. Силаев

д. г.-м. н. **А. Ф. Кунц** к. г.-м. н. **Т. П. Майорова** 

Ведущая организация: Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Коми

Защита состоится по адресу: г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 54, каб. 218.



Следы прошлого. Художник О. Велегжанинов