



Литература

1. Поляков В. Л. Уральские демантоиды: соотношение известных и новых данных // Уральский геологический журнал, 1999. № 5. С. 103—127. 2. Антонов А. А. Минералогия родингитов Баженовского гипербазитового массива. СПб.: Наука, 2003. 128 с. 3. Мурзин В. В., Кисин А. Ю., Мамин Н. А., Семенкин В. А. Демантоид проявлений Верхне-Нейвинского массива альпинотипных гипербазитов на Среднем Урале // Минералогия Урала—2003. Миасс: Изд-во ИМин УрО РАН, 2003. С. 85—91. 4. Чайковский И. И., Зайцева Е. П. Жильные

минералы родингитов Мойвинского и Сарановского массивов Центрально-Уральского поднятия // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: Тр. Научных чтений памяти П. Н. Чирвинского. Вып. 9. Пермь: Изд-во Пермского ун-та, 2006. С. 36—44. 5. Силаев В. И., Ковальчук Н. Н., Симакова Ю. С., Филиппов В. Н. Минерализация топазолита из зоны серпентинитового меланжа «Нырдовменшор» // Петрология и минералогия севера Урала и Тимана. Сыктывкар, 2005. № 3. С. 154—167. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН. Вып. 119). 6. Силаев В. И.,

Чайковский И. И., Ракин В. И., Филиппов В. Н. Ванадинит в зоне окисления Сарановского хромитового месторождения. К проблеме минерально-геохимических превращений при гипергенезе // Уральский геологический журнал, 2002. № 5 (29). С. 129—141. 7. Иванов О. К. Минеральные ассоциации Сарановского хромитового месторождения (Урал). Уральская летняя минералогическая школа—97. Екатеринбург: Изд-во УГГГА, 1997. 123 с. 8. Кобяшев Ю. С. Список минералов Урала (виды и разновидности) // Уральский геологический журнал, 2006. № 2 (50). 265 с.



СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О НОМЕНКЛАТУРЕ, СВОЙСТВАХ И ГЕНЕЗИСЕ МИКРОПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ

М. н. с.

А. Е. Сухарев

sukharev@geo.komisc.ru

В рамках соглашения о научном сотрудничестве между Институтом геологии Коми НЦ УрО РАН и Федеральным Университетом штата Минас-Жерайс (Бразилия) с июля 2002 г. по настоящее время ведутся исследования по теме «Ассоциации монокристалльные—микрополикристаллические алмазы и их агрегаты» (науч. руководитель проекта доктор г.-м. наук В. А. Петровский). В реализации программы данного проекта активное участие принимают профессор И. Карфункель, докторант М. Мартинс (Бразилия), доктор г.-м. наук В. И. Ракин, кандидаты г.-м. наук В. П. Лютюев, В. И. Силаев, Ю. В. Глухов, С. И. Исаенко и н. с. В. Н. Филиппов. Первый этап выполнения программы заключался в исследовании генетических свойств микрополикристаллических алмазов (карбонадо). Результаты получены в процессе комплексного изучения особенностей строения и состава карбонадо, конституции алмазной фазы, состава ксеноминеральных включений, синтеза карбонадоподобных аналогов в различных физико-химических условиях. Одним из исполнителей

проекта является м. н. с. А. Е. Сухарев. Ниже приводятся подготовленный им обзор современного состояния изученности карбонадо и характеристика некоторых новых результатов изучения этой уникальной разновидности природного алмаза*.

Некоторые общие характеристические черты карбонадо. Природные алмазы встречаются не только в форме отдельных монокристаллов, их двойников и гломеросростков, но и в виде микрозернистых поликристаллических агрегатов, основной разновидностью которых являются карбонадо. В соответствии с литературными источниками и нашим собственным опытом, термином «карбонадо» мы определяем только микрополикристаллические алмазы из бразильских россыпей. Как известно, за подобными алмазами из западно-африканских россыпей закрепилось название «карбон», из южно-африканских кимберлитовых трубок — «фрамезит», из восточно-сибирских россыпей — «якутит». Для всех других проявлений микрополикристаллических алмазов мы

используем термин «карбонадоподобные образования».

Первоначально термин карбонадо, т. е. «черный алмаз», был введен в 1840 г. бразильскими старателями для обозначения в аллювиальных россыпях желвакообразных тел черного, бурого, серого цветов. Максимальный по массе желвак карбонадо, в 3167 карат (633 г.), был здесь найден в 1905 г. По распространенности и экономическому значению карбонадо в бразильских россыпях значительно уступает монокристалльным алмазам. В настоящее время его доля в общей добыче бразильских алмазов не превышает 10 %. Однако на некоторых приисках в штатах Байя, Минас-Жерайс, Парана достигает 50—75 %. На территории России единичные находки карбонадоподобных микрополикристаллических алмазов сделаны на Урале, Тиманском кряже, на северо-востоке Сибирской платформы, в Приморье. По некоторым данным, аналогичные образования установлены и на территории Украины.

Результаты первых микроскопических исследований привели к выводу о том, что карбонадо, подобно керами-

* При составлении обзора использовалась научная литература, в том числе работы: Э. М. Галимова, А. И. Горшкова, Ю. А. Ключева, А. Б. Макеева, В. Л. Масайтиса, Р. М. Минеевой, Ю. Л. Орлова, М. И. Самойловича, L. F. Trueb, Y. Sano и др.

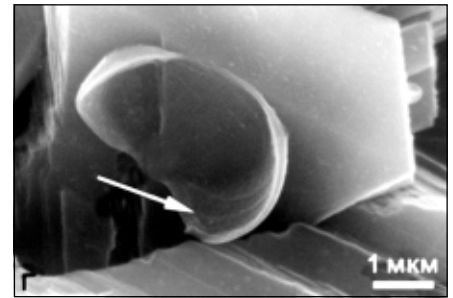
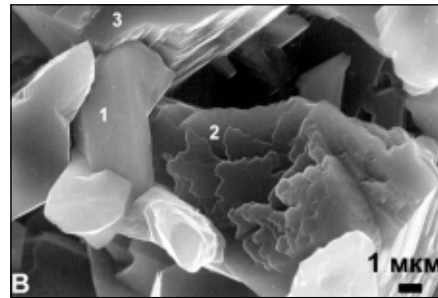
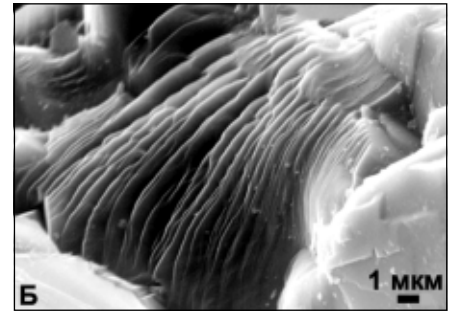
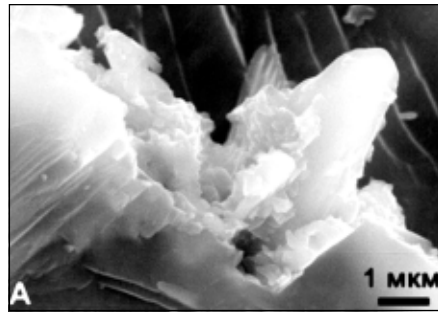
ке, сложены агрегатом беспорядочно ориентированных и близких по размеру алмазных кристаллитов микрометровой размерности. Кроме того, в карбонадо были выявлены многочисленные поры, заполненные ксеноминеральными примесями.

Согласно номенклатуре Ю. Л. Орлова, карбонадо относятся к специфической X разновидности, которая не только «отличается от всех других алмазов», но и вообще является особой разновидностью «самого минерала». К особенностям карбонадо он отнес скрытокристаллическое строение, обусловленное размером индивидов до 20 мкм, «плхой окристаллизованностью», существенно отличающимся изотопным составом углерода. Позже в качестве типоморфных для карбонадо признаков стали рассматриваться не только размер, но и морфология алмазных индивидов. Было предложено к карбонадо относить только микроразмерные агрегаты грануломорфных алмазных индивидов, а агрегаты идиоморфных кристаллитов определять как борт. Кроме того, после обнаружения в некоторых микрополикристаллических алмазах примеси лонсдейлита ее также стали рассматривать как критерий классифицирования.

Рентгенодифракционными исследованиями установлено, что карбонадо представляют собой сростки хаотически ориентированных кристаллитов, размер которых в основном варьирует от нескольких до 20 мкм, но иногда достигает 80 мкм. Кристаллиты сильно деформированы, плотность дислокаций в них достигает 10^{11} см⁻². Исследования фрагментов карбонадо с помощью метода ПЭМ показали, что цементирующая аморфная фаза между кристаллитами отсутствует.

Плотность карбонадо колеблется от 3.1 до 3.45 г/см³, что объясняется главным образом пористостью. Последняя, как показывают расчеты, изменяется от 3 до 12 %. Разрушающая нагрузка при статическом нагружении образцов размером 0.2—0.25 мм составила 2.4 и 3.7 кгс/мм² при соответствующей плотности карбонадо 3.42 и 3.46 г/см³.

В качестве незначительной примеси к алмазу в карбонадо выявлены графит и аморфный углерод. Кроме того, в них установлены многочисленные мелкие (0.5—200 мкм) ксеноминеральные примеси, выщелачивание которых выявляет пористую структуру алмазных агрегатов. На некоторых участках



Внутреннее строение карбонадо. А — каплевидные включения рутила в карбонадо; Б — кливажированные индивиды алмаза в микрополикристаллическом алмазном агрегате; В — взаимоотношения кристаллов рутила (1), графита (2) и алмаза (3); Г — телесные полусферические выделения лонсдейлита на поверхности октаэдрических граней алмаза в карбонадо

карбонадо содержание таких примесей достигает по объему 20 %. Уже в результате первых исследований в карбонадо и карбоне были выявлены: алланит, ангидрит, галенит, геленит, гематит, гетит, ильменит, каолинит, касситерит, кварц, ковеллин, монацит, ортоклаз, паризит, перовскит, псевдомалахит, розазит, рутил, серпентин, хлоритид, хромшпинелид, циркон, флоренсит. Особое место среди перечисленных минералов-примесей занимают алюминиевые фосфаты и сульфатофосфаты, которые считаются типоморфным признаком докембрийских алмазных месторождений. Большинство специалистов обнаруженная в карбонадо ассоциация минералов-примесей была отнесена к спутникам некимберлитовых алмазов.

Новый этап в исследованиях карбонадо связан с именем А. И. Горшкова, осуществившего комплексную программу изучения микрополикристаллических алмазов из бразильских и якутских месторождений [1 и др.]. Из наиболее важных результатов, полученных группой А. И. Горшкова, следует прежде всего отметить выявление в алмазной фазе карбонадо структурной примеси лонсдейлита, проинтерпретированной по Ю. А. Ключеву и Б. И. Непши как дефект регулярности в слоях (111) структуры алмаза. Кроме того, этой группой в карбонадо было выявлено

около 40 минералов-примесей, в том числе самородные металлы — α -Fe, Fe (Ni), Ni, Cr (Fe), Cu (Sn), Ta (Fe), ортофосфаты (монацит, ксенотим) и твердые растворы флоренсита—сванбергита—вудхаузеита—вейлерита. Однако наиболее важное значение имело открытие в составе карбонадо не известных ранее ксенотим-цирконовых образований — твердых растворов ксенотима в цирконе. По данным А. И. Горшкова, нормативная примесь YPO_4 в таких твердых растворах достигает 5 мол. %. Кроме того, А. И. Горшковым с соавторами сделаны важные геохимические выводы, в частности о мантийно-коровой ассоциации элементов-примесей и аномальном тренде нормированных содержаний редкоземельных элементов.

Ряд новых, важных фактов был получен А. Б. Макеевым [4, 5 и др.]. В них входит обнаружение в карбонадо и некоторых его аналогах металлических пленок состава Au, Ag, Au—Ag, Au₂Pd₃, Ni, Fe₇Cr, Fe₇Cr₂Ni, Cu₃Sn, Cu₃Zn₂, Sn, Pb, Pb—Cr, W, Bi, а также примазок и вростков более 20 других минералов. Среди последних отмечены сульфиды (галенит, пирит, халькопирит, Ag₂S, (Fe, Co, Ni) S), оксиды (бадделейт, гематит, рутил), фосфаты (апатит, «гинсдалит—флоренсит», «фосфат стронция Sr₃[PO₄]₂», монацит), сульфаты (барит, гипс, CuSO₄nH₂O), хлориды состава (Na, K)Cl. Кроме того, А. Б. Макеевым впервые



исследована катодоллюминесценция карбонадо.

Обобщение данных наших предшественников показывает, что в целом уровень изученности карбонадо всё еще значительно уступает уровню изученности монокристалльных алмазов. Это закономерно проявляется и в крайне избыточной дискуссионности большинства вопросов генезиса карбонадо. Если в отношении монокристалльных алмазов явно преобладает теория их мантийного протоматмического образования с последующим перемещением к земной поверхности [11], то в отношении микрополикристаллических алмазов никакой определенности пока не достигнуто.

В настоящее время существуют и активно развиваются по меньшей мере пять основных гипотез происхождения микрополикристаллических алмазов и, в частности, карбонадо.

Мантийно-кимберлитовая гипотеза является одной из традиционных. Новый импульс для её развития обеспечили находки карбонадоподобных алмазов в парагенезисе с монокристалльными в некоторых кимберлитовых трубках. Проведенные сравнительные исследования привели к выводу о сходстве этих разновидностей алмазов по многим свойствам — морфологии индивидов, окраске, фото- и рентгенолюминесценции. Согласно некоторым представлениям, кристаллизация мантийных микрополикристаллических алмазов происходила из флюидизированного щелочно-ультраосновного расплава, после чего алмазы перемещались к земной поверхности. В качестве аргумента в пользу такой идеи выдвигают факты обнаружения в якутитах включений оливина, хромшпинелида, хромсодержащего пирропа, серпентина. Существуют также представления о кристаллизации карбонадоподобных алмазов из мантийных магматических расплавов, но в процессе внедрения последних в земную кору даже в приповерхностных условиях. Считается, что именно этим обусловлен «мантийно-коровый» состав элементов-примесей в таких алмазах. В качестве серьезных аргументов в пользу мантийной гипотезы можно рассматривать находки нанозернистых алмазов во включениях базальтового стекла в мантийных гранатовых пироксенитах — современной океанической мантии.

Согласно мантийно-метаморфогенной гипотезе, образование карбонадо

происходило в результате массовой кристаллизации из расплава и последующего спекания микрозернистых алмазов с образованием природных компактов.

Мантийно-коровая метаморфогенная гипотеза трактует образование карбонадо в условиях земной коры как результат динамотермического воздействия со стороны мантийных расплавов на углеродистые породы. В некоторых случаях предполагается существенная роль радиогенного фактора.

Одной из наиболее обсуждаемых гипотез образования микрополикристаллических алмазов является идея их ударнометаморфогенного образования в условиях импактного процесса [14, 15]. Объективной основой для такой гипотезы служит действительное существование в природе так называемых «импактных» алмазов. По мнению ряда авторов: «... Карбонадо Бразилии и Убанги могут иметь общее место образования, связанное с гигантским кратером, существование которого предполагается для объяснения мантийной аномалии, простирающейся на 700 000 км² в Центральной Африке» [12]. Однако приложимость этого факта к проявлениям карбонадо вызывает сомнение. Очевидно, что наиболее надежным аргументом состоятельности гипотезы об ударно-метаморфическом происхождении карбонадо являются типоморфные признаки алмазов из палеомeteorитных кратеров. К числу таких признаков относятся: 1 — образование импактных алмазов в виде параморфоз по графиту и другим углеродистым веществам; 2 — текстурированность микрополикристаллических агрегатов; 3 — значительная концентрация в алмазной фазе примеси «структурного» лонсдейлита; 4 — отсутствие или крайне низкое содержание структурной примеси атомарного азота [2, 3, 8].

В настоящее время наиболее активным и последовательным сторонником идеи «импактного» происхождения карбонадо является Б. А. Мальков [6, 7]. По мнению этого специалиста, на ударно-метаморфическое образование карбонадо указывает следующие признаки: 1 — наличие в структуре алмазной фазы атомных дефектов Si; 2 — присутствие в алмазе эпитаксиальных вростков фазы SiC; 3 — более крупный размер алмазных индивидов по сравнению с «якутитами» и «тогоритами»; 4 — отсутствие примеси лонсдейлитовой фазы; 5 — ассоциация пара-

магнитных центров NV + VN₂V + N₃V при отсутствии сегрегации «плейте-литс»; 6 — присутствие включений самородной платины, рутила, циркона, бадделита в интерстициях алмазного агрегата.

Анализ вышеприведенных критериев «импактного» происхождения карбонадо, по Б. А. Малькову, показывает, что они существенно не совпадают с данными об алмазах, действительно имеющих ударно-метаморфическое месторождение. Кроме того, в своих выводах Б. А. Мальков излишне доверяет все еще сомнительным данным о существовании в природных алмазах структурной примеси кремния. Именно этим, в частности, и объясняются выдвинутые Б. А. Мальковым абсолютно неправдоподобные оценки термобарических условий кристаллизации карбонадо [7].

Таким образом, споры о происхождении карбонадо, открытых более 150 лет назад, не утихают и до настоящего времени. Более того, как показывает научная литература, количество соответствующих гипотез со временем только увеличивается.

Очевидно, что наиболее надежным источником генетической информации о карбонадо являются прежде всего сами микрополикристаллические алмазы, исследования которых всё еще находятся на низком уровне. Кроме того, серьезное значение для понимания условий кристаллизации карбонадо имеют, безусловно, экспериментальные исследования [9, 13].

Несмотря на сложность работы со столь механически стойким материалом, каковым является карбонадо, нам удалось установить его внутреннюю морфологию, минеральный и химический составы примесей [10].

Полученные нами данные показывают, что по совокупности своих генетических свойств карбонадо могут быть определены как микрополикристаллическая фаза мантийных алмазов, образовавшаяся из флюидизированных расплавов при значительных, но нестабильных пересыщениях по углероду.

Результаты изотопно-геохимических исследований свидетельствуют о существовании в алмазогенерирующей мантии собственной изотопной неоднородности по углероду.

Типоморфной особенностью карбонадо является аномальное обогащение законсервированной в них флюид-



ной фазы угарным газом, что указывает на пока непонятную специфику геохимических условий мантийного алмазообразования.

Обнаружение в карбонадо твердых растворов на основе циркона свидетельствует о широком проявлении в условиях земной мантии фазовой метастабильности в отношении не только алмаза, но и его сингенетических минералов-спутников. Последнее значительно расширяет круг потенциально эффективных поисковых признаков, в частности применительно к нетрадиционным месторождениям коренных алмазов.

Механизм карбонадообразования в алмазообразующих системах с различными катализирующими примесями (КП) рассмотрен в рамках симметричного подхода колебательных систем на основе теории поверхности потенциальной энергии в представлении о взаимосвязанности процессов в системе алмаз—КП—графит. Образование карбонадо определяется массовым зарождением критических зародышей ($r = 1-1.5$ нм) и возникновением из них кластеров при давлениях 8—12 ГПа и температуре в пределах 1000—1500 °С. Формирование карбонадо происходило вдали от линии равновесия графит—алмаз в неравновесных условиях декомпрессионной обстановки.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты № 03-05-64382, 05-05-64615) и гранта Президента РФ для ведущих научных школ НШ—5191.2006.5.

Литература

1. Горшков А. И., Титков С. В., Сивцов А. В. и др. Первые находки самородных металлов. Cr, Ni и a-Fe в карбонадо из алмазных месторождений Якутии // Геохимия, 1995. № 4. С. 588—591.
2. Езерский В. А. Гипербарические полиморфы, возникающие при ударном преобразовании углей // Записки ВМО, 1986. Ч. 115, вып. 1. С. 26—33.
3. Квасница В. Н., Зинчук Н. Н., Коптиль В. Н. Типоморфизм микрокристаллов алмаза. М.: Недра, 1999. 224 с.
4. Макеев А. Б. Пленки самородных металлов на алмазах и их генетическое значение // Сыктывкарский минералогический сборник. Сыктывкар, 2001. № 30. С. 66—92.
5. Макеев А. Б., Иванух В., Обыден С. К. и др. Минералогия, состав включений и катодолюминесценция карбонадо из штата Байя, Бразилия // Геология рудных месторождений, 2002. Т. 44. № 2. С. 99—115.
6. Мальков Б. А., Езерский В. А. Карбонадо — импактная апошунгитовая скрытокристаллическая разновидность природных алмазов // Материалы Междунар. конф. «Углерод: минералогия, геохимия и космохимия». Сыктывкар: Геопринт, 2003. С. 57—59.
7. Мальков Б. А. Бразильские карбонадо — самые барофильные и тугоплавкие горные породы на Земле // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2005. № 4. С. 5—6.
8. Масайтис В. Л., Райхлин А. И., Селивановская Т. В., Шафрановский Г. И. Алмазоносные импактиты Попи-гайской астроблемы. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 1998. 179 с.
9. Синтез минералов. Т. 3. Александров: ВНИИСИМС, 2000. 416 с.
10. Сухарев А. Е. Минералогия природных карбонадо и экспериментальные модели их образования: Автореф. дис. ... к. г.-м. н. Сыктывкар, 2006. 17 с.
11. Харьков А. Д., Квасница В. Н., Сафронов А. Ф., Зинчук Н. Н. Типоморфизм алмаза и его спутников из кимберлитов. Киев: Наукова думка, 1989. С. 90—100.
12. Шелков Д., Верховский А. Б., Милледж Х. Дж., Пиллинджер К. Т. Карбонадо Бразилии и Убанги: сравнение с другими формами микрокристаллических алмазов на основе изотопов углерода и азота // Геология и геофизика, 1997. Т. 38, № 2. С. 315—322.
13. Яковлев Е. Н., Филоненко В. П., Боровиков Н. Ф. и др. Синтетические алмазные поликристаллы баллас и карбонадо: термодинамические условия образования и структура // Сверхтвердые материалы, 2001. № 6. С. 9—18.
14. Milledge H. J., Shelkov D., Pilinger C. T. et al. Problems associated with the existence of carbonado / Extended Abstracts Sixth Intern. Kimberl. Conf. Novosibirsk, 1995. P. 387—343.
15. Smith V. J., Dawson J. B. Carbonado: Diamond aggregates from early impacts of crustal rocks? // Geology, 1985. V. 13. P. 342—343.



Поздравляет
Александра
СУХАРЕВА
с успешной защитой
кандидатской диссертации!

Желаем дальнейших творческих
успехов!