

УДК 549.621.9:552.323.6(571.56)

В.К. Гаранин<sup>1</sup>, А.Я. Биллер<sup>2</sup>, В.Л. Скворцова<sup>3</sup>, А.В. Бовкун<sup>4</sup>, Г.В. Бондаренко<sup>5</sup>

## ПОЛИФАЗНЫЕ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В ГРАНАТЕ ИЗ АЛМАЗОНОСНОЙ ТРУБКИ МИР

Исследованы желваки граната из концентрата обогащения кимберлитов трубки Мир, в различной степени насыщенные закономерно ориентированными минеральными и первичными полифазными флюидными включениями. Гранаты, содержащие включения, относятся к гроссуляр-альмандин-пироповому ряду и обычно характеризуются повышенным содержанием Si, Mg, Al и отсутствием Fe<sup>3+</sup>. Полифазные флюидные включения изучены методами ИК–Фурье- и КР-спектроскопии. Выявлено присутствие в их составе полиароматических углеводородов, H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>, что свидетельствует об углеводородной специфике флюидов, участвовавших в процессах глубинного минералообразования.

*Ключевые слова:* кимберлит, гранат, включения, флюиды, полиароматические углеводороды, ИК–Фурье- и КР-спектроскопия.

Garnet nodules from enrichment concentrate of the Mir kimberlite pipe with various levels of saturation by regular oriented mineral and primary polyphase fluid inclusions were investigated. Garnets with inclusions are related to grossular-almandine-pyrope system and usually characterized by increased contents of Si, Mg, Al and absence of Fe<sup>3+</sup>. Polyphase fluid inclusions were investigated by IR–Fourier- and Raman-spectroscopy analyses. Polyaromatic hydrocarbons, H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> were discovered as inclusions in garnet. It is the evidence of hydrocarbon fluids participation in the genesis of depth minerals.

*Key words:* kimberlite, garnet, inclusions, fluids, polyaromatic hydrocarbons, IR–Fourier- and Raman-spectroscopy.

**Введение.** В последнее время все большее внимание уделяется исследованиям флюидного режима в верхней мантии. К наиболее обсуждаемым данным, которые несут информацию о присутствии флюидов в мантии, относятся:

1) наличие флюидных включений в алмазах с нормальным механизмом роста. Главные компоненты таких включений — водно-силикатные, карбонатно-силикатные, карбонатитовые и водно-солевые флюиды, поступающие из астеносферы (более восстановленные) и литосферы (более окисленные). Такие флюиды названы высокоплотными (ВПФ, или HDF по международной номенклатуре). Последние результаты исследований ВПФ обобщены в работах [Klein-BenDavid et al., 2007; Navon et al., 2008 a, б; Weiss et al., 2009];

2) наличие первичных флюидных включений в глубинных минералах (гранат, оливин, циркон). Доказаны широкие вариации состава газовой фазы ВПФ (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O и др.); методом ИК-спектроскопии в составе полифазных флюидных включений обнаружены высокомолекулярные углеводороды (ВМУ) [Томиленко, 2006]. Состав таких углеводородных

включений изучали еще в 1980-е гг. в лабораториях МГУ А.П. Руденко и В.К. Гаранин [Кулакова и др., 1982; Боткунов и др., 1985; Крот, 1985; Галимов и др., 1989; Гаранин и др., 1993]. В основном это были полиароматические углеводороды (ПАУ); их состав определяли методом низкотемпературной спектрофлуориметрии после разрушения и экстрагирования образцов;

3) специфическое распределение редких и редкоземельных элементов (РЗЭ) в алмазах с нормальным и тангенциальным ростом, в зернах граната и кимберлитах. Значительные различия в количестве и характере распределения этих элементов ряд ученых обсуждают с позиции участия C–H–O-содержащих флюидов [Stachel et al., 2004; Araujo et al., 2008; Pearson et al., 2008; McNeill et al., 2009; Laiginhas et al., 2010].

Основная цель нашей работы — изучение полифазных флюидных включений в гранате с применением неразрушающих методов. Кроме того, изучен химический состав граната и минеральных включений в нем.

**Объект и методы исследования.** Объектом исследований стала специально подобранная коллекция

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра минералогии, профессор, докт. геол.-минер. н., e-mail: vgaranin@mail.ru

<sup>2</sup> Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН, инженер-исследователь, e-mail: n-biller@yandex.ru

<sup>3</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра минералогии, ст. науч. с., канд. хим. н., e-mail: valskvor@yachoo.com

<sup>4</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра минералогии, ст. науч. с., канд. геол.-минер. н., e-mail: bovkun2004@mail.ru

<sup>5</sup> ИЭМ РАН, зав. лабораторией, канд. физ.-мат. н., e-mail: bond@iem.ac.ru

желваков (3–8 мм) граната с разнообразной окраской, многочисленными минеральными и флюидными включениями из концентрата обогащения кимберлитовых пород высокоалмазонасной трубки Мир (Малоботуобинский район, Якутия).

Химический состав граната-хозяина и минеральных включений определяли на электронно-зондовом микроанализаторе «Camebax SX 50» при ускоряющем напряжении 15 кэВ и токе зонда 30 нА. Полифазные флюидные включения изучены методами ИК–Фурье- и КР-спектроскопии. Для исследования изготовлены плоскопараллельные пластинки толщиной 0,8–1,8 мм. ИК-спектры флюидных включений получены с помощью однолучевого ИК–Фурье-спектрометра «Avatar 360» с микроскопом «Continuum» фирмы «Nicolet». КР-спектры измерены на спектрометре U1000 фирмы «JOBIN YVON» с применением He–Cd-(синего) и Ar–Kr-(красного) лазеров.

**Общая характеристика образцов.** Гранаты изученной коллекции в различной степени насыщены полифазными флюидными и минеральными (главным образом силикатными) включениями. В некоторых зернах они настолько многочисленны, что снижают прозрачность граната-хозяина. Количественное соотношение флюидных и силикатных включений сильно варьирует: от зерен, содержащих преимущественно силикатные включения, до зерен с преобладанием полифазных флюидных включений (рис. 1, а, б). Многие включения частично или полностью декрепитированы и окружены ореолом мельчайших дочерних включений.

Полифазные флюидные включения равномерно распределены в объеме минерала-хозяина и не обнаруживают приуроченности к трещинам, что позволяет рассматривать их в качестве первичных. Их размер составляет от 20 до 100 мкм, но обычно не превышает 50 мкм. В их строении участвуют газовая фаза в виде пузырьков, жидкая фаза широкой цветовой гаммы (от бесцветной до различных оттенков бурого и черного) и предположительно твердая фаза светлой окраски. Различные сочетания названных фаз обуславливают большое разнообразие фазового состава флюидных включений.

Включения силикатов (главным образом клинопироксена, реже оливина) обычно образуют закономерно ориентированные прозрачные светло-зеленоватые выделения удлиненно- и короткопризматической, реже игольчатой и изометричной формы размером от 10–50 до 200 мкм. В ряде зерен граната отмечены также ориентированные игольчатые и призматические выделения оксидов (рутил и ильменит), а также изометричные ограненные включения черного цвета (возможно, хромшпинелидов). Закономерная ориентировка и морфология силикатных и оксидных включений позволяют рассматривать их в качестве

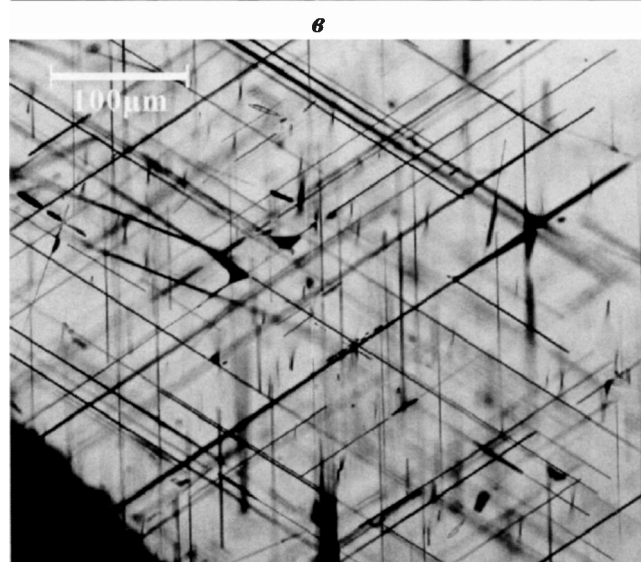
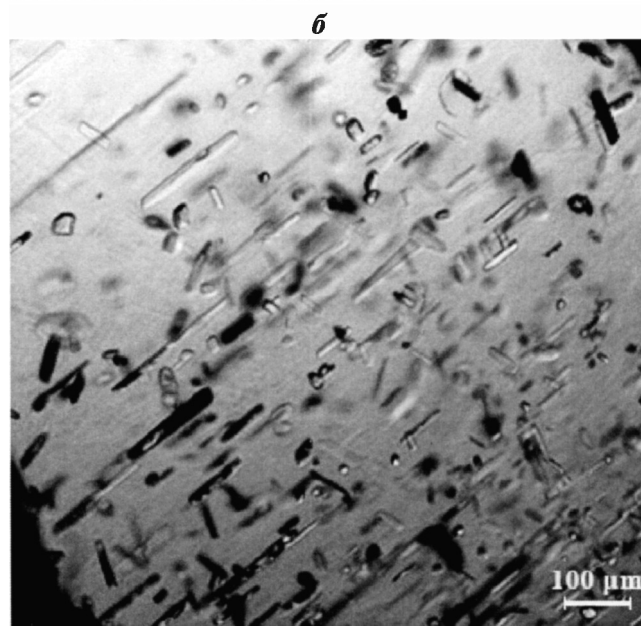
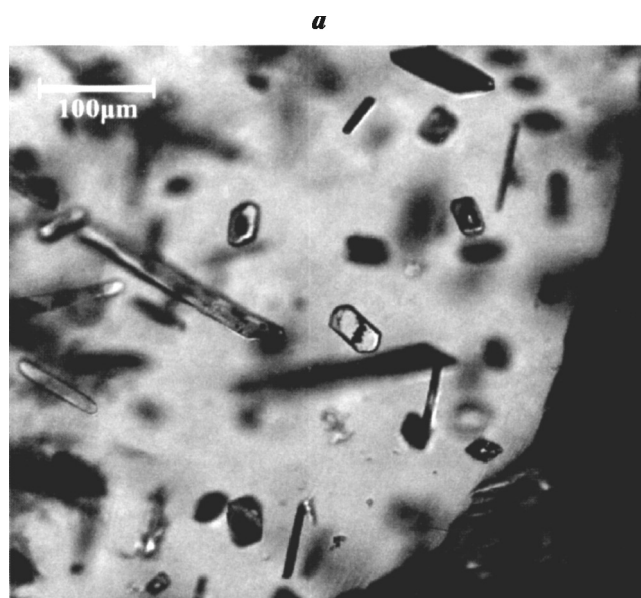


Рис. 1. Зерна граната из кимберлитовых пород трубки Мир: а — с преобладанием полифазных флюидных включений (обр. 670); б — с преобладанием закономерно ориентированных силикатных

включений (обр. 692); в — с закономерно ориентированными игольчатыми включениями рутила (обр. 302). Фото в проходящем свете

## Представительный состав гранатов с полифазными флюидными и силикатными включениями из кимберлитов трубки Мир

Состав	Номер образца									
	722	670	475	724	585		693		715	
	Grt	Grt	Grt	Grt	Grt	Cpx	Grt	Cpx	Grt	Cpx
Мас.%										
SiO <sub>2</sub>	43,46	43,59	43,06	43,54	40,92	56,33	41,48	54,76	42,23	55,82
TiO <sub>2</sub>	0,11	0,05	0,06	0,08	0,04	0,07	0,01	0,09	0,07	0,08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,81	23,98	23,31	23,66	24,04	2,41	24,23	0,73	23,82	1,93
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,53	1,01	0,55	0,86	0,42	0,34	0,62	0,18	0,96	0,52
FeO	5,26	5,54	6,42	5,44	8,99	1,51	7,03	1,17	6,41	1,14
MnO	0,13	0,14	0,16	0,25	0,17	0,00	0,17	0,00	0,19	0,00
MgO	21,25	21,17	19,47	20,90	20,15	17,12	20,84	18,08	20,50	17,70
CaO	4,65	4,70	6,68	4,86	5,13	21,45	6,22	23,27	6,12	21,83
K <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
Na <sub>2</sub> O	0,00	0,02	0,02	0,01	0,01	1,63	0,01	0,39	0,01	1,17
Сумма	99,20	100,20	99,73	99,62	99,87	100,87	100,61	98,67	100,32	100,20
Формульные единицы										
Si	3,061	3,057	3,055	3,069	2,929	2,007	2,935	2,001	2,991	2,005
Ti	0,006	0,003	0,003	0,004	0,002	0,002	0,001	0,002	0,004	0,002
Al	1,976	1,982	1,948	1,965	2,028	0,101	2,020	0,031	1,988	0,082
Cr	0,030	0,056	0,031	0,048	0,024	0,010	0,035	0,005	0,054	0,015
Fe <sup>2+</sup>	0,310	0,325	0,381	0,321	0,538	0,045	0,416	0,036	0,379	0,034
Fe <sup>3+</sup>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn	0,008	0,008	0,010	0,015	0,010	0,000	0,010	0,000	0,011	0,000
Mg	2,229	2,211	2,057	2,195	2,149	0,909	2,196	0,984	2,163	0,947
Ca	0,351	0,353	0,508	0,367	0,394	0,819	0,471	0,911	0,464	0,840
K	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Na	0,000	0,003	0,003	0,001	0,001	0,113	0,001	0,028	0,001	0,081
Сумма	7,970	7,998	7,995	7,985	8,075	4,005	8,085	3,999	8,057	4,006

Примечания. Образцы 722, 670, 475, 724 — гранаты (Grt) с преобладанием полифазных флюидных включений; обр. 585, 693, 715 — гранаты с преобладанием закономерно ориентированных призматических выделений клинопироксена (Cpx). Формулы рассчитаны на 12 атомов кислорода для граната и на 6 атомов кислорода для клинопироксена.

продуктов распада твердого раствора, хотя этот вопрос дискуссионен и требует дальнейшего изучения.

Для сравнения изучены зерна граната из трубки Мир с многочисленными закономерно ориентированными игольчатыми включениями рутила (рис. 1, *в*), не содержащие видимых флюидных включений. Иголочки рутила в таких зернах имеют равномерное распределение, а их количество и размер сильно варьируют (длина — от десятых долей до 2 мм, толщина — от сотых долей до 5–30 мкм). Кроме игольчатых включений рутила встречаются редкие призматические прозрачные включения силикатов и изометричные включения рудных минералов (возможно, шпинелидов).

#### Состав граната-хозяина и минеральных включений.

Гранаты с преобладанием силикатных и полифазных флюидных включений обнаруживают схожий химический состав и соответствуют пиропам (61–77 мол.% Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) с переменным количеством алмандинового (8–27 мол.% Fe<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) и гроссулярового (5–19 мол.% Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) компонентов. Их состав характеризуется низким содержанием<sup>6</sup> хрома (обычно

0,10–1,74, в единичных случаях до 2,96 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), титана (0,01–0,06 TiO<sub>2</sub>), натрия (обычно 0–0,06, в единичных случаях до 0,24 Na<sub>2</sub>O) и практически полным отсутствием Fe<sup>3+</sup> (рис. 2). Содержание магния, кальция, алюминия, кремния и особенно железа варьирует в сравнительно широком диапазоне (17,1–21,9 MgO; 3,7–8,8 CaO; 21,7–24,8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 39,9–44,5 SiO<sub>2</sub>; 4,2–14,6 FeO). Представительные анализы гранатов с полифазными флюидными и силикатными включениями представлены в таблице.

Весьма интересным представляется тот факт, что при пересчете на кристаллохимические коэффициенты значительная часть гранатов, насыщенных силикатными и полифазными флюидными включениями, обнаруживает повышенное содержание кремния (Si > 3 ф.е.). В работе [Gasparik, 2002] предложено, учитывая погрешности микрозондового анализа, относить гранаты гроссуляр-алмадин-пиропового ряда, содержащие более 3,03 ф.е Si, к мэйджоритовому типу. В целом около 40% изученных нами гранатов с силикатными и флюидными включениями соответствуют этому условию (Si = 3,031±3,084 ф.е.).

<sup>6</sup> Здесь и далее, если не указано иначе, в мас.%.

Клинопироксен характеризуется высоким содержанием магния и кальция (16,7–18,1 MgO; 21–23,3 CaO), низким — хрома, алюминия, железа и натрия (0,2–0,7 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,7–2,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1,1–1,5 FeO; 0,4–1,7 Na<sub>2</sub>O) (таблица). По компонентному составу он соответствует диопсиду (77,4–66,1 мол.% CaMg-Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) с примесью жадеитового (2,8–11,8 мол.% NaAl-Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), клиноэнстатитового (4,6–7,1 мол.% Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) и геденбергитового (3,2–4,5 мол.% CaFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) компонентов. Включения оливина представлены форстеритом (95,2–96 мол.% Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) с низким содержанием железа (4,7–4,8 FeO) и хрома (до 0,1 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Редкие удлиненные включения оксидов сложены ильменитом и рутилом. Ильменит представлен Cr-содержащим пикроильменитом с низким содержанием окисного железа (13–13,2 MgO; 55,4–55,8 TiO<sub>2</sub>; 1,4–1,5 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,2–0,3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2–2,7 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), его состав сходен с пикроильменитом из включений в алмазе и алмазоносных перидотитов. Состав рутила обычно характеризуется постоянным присутствием примеси железа (0,7–1,3 FeO) при низком содержании хрома, алюминия и магния (0,5–0,8 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,3–0,6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,04–0,5 MgO), в единичных выделениях рутила установлено заметно повышенное содержание последних (до 3,9 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1,3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1,2 MgO).

Гранаты, обильно насыщенные закономерно ориентированными игольчатыми включениями рутила и не содержащие видимых флюидных включений, в большинстве случаев отличаются по химическому составу от гранатов с преобладанием силикатных и/или полифазных флюидных включений более высоким содержанием хрома (обычно 1,5–3,7, реже 0,3–0,4 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), титана и натрия (обычно 0,09–0,22 TiO<sub>2</sub>; 0,04–0,06 Na<sub>2</sub>O), реже частично перекрываются по составу с последними (рис. 2). Повышенное содержание кремния (Si>3 ф.е.) для таких гранатов не характерно. Рутил, образующий многочисленные игольчатые выделения, часто характеризуется высоким содержанием хрома (до 4,2 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), тогда как примеси железа и других элементов присутствуют в крайне малом количестве (0,2–0,5 FeO; 0,06–0,3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0–0,06 MgO).

**Исследование полифазных флюидных включений.**

**ИК-Фурье-спектроскопия.** Изображения наиболее характерных включений и полученные для них ИК-спектры приведены на рис. 3, 4.

Заметим, что размер пучка спектрометра превышал размер большинства полифазных включений (<50 мкм). ИК-спектры получены для наиболее крупных включений, тем не менее в фокус пучка спектрометра часто попадала смесь фаз.

Данные ИК-спектроскопии доказывают сложный фазовый состав флюидных включений. В спектрах всех изученных включений наблюдаются полосы поглощения в диапазоне 2850–3020 см<sup>-1</sup> и широкая полоса 3100–3600 см<sup>-1</sup>.

Полосы в области 2860–3020 см<sup>-1</sup> обычно связывают с присутствием углеводородов [Глебовская, 1971;

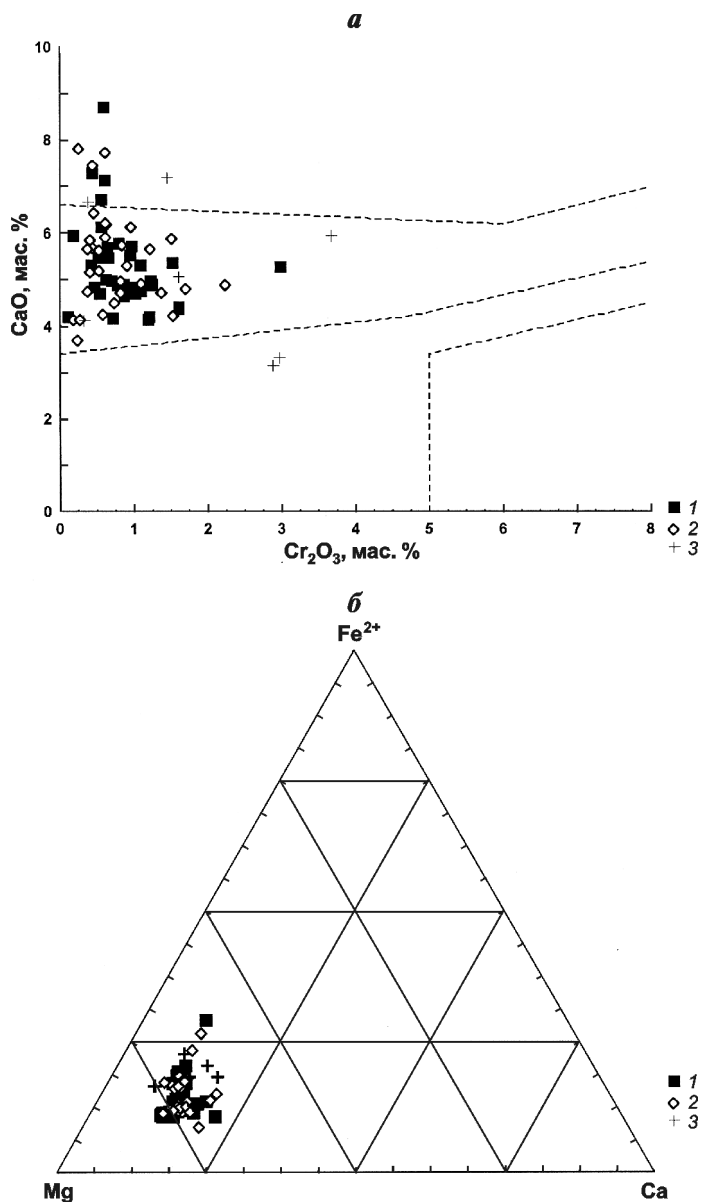


Рис. 2. Диаграммы (а, б) состава граната из кимберлитовой трубки Мир: 1 — с преобладанием полифазных флюидных включений; 2 — с преобладанием закономерно ориентированных силикатных включений; 3 — с закономерно ориентированными игольчатыми включениями рутила

Titus et al., 2005]. Первичные флюидные включения, содержащие по данным ИК-Фурье-спектроскопии смеси высокомолекулярных углеводородов (ВМУ), установлены в гранатах из алмазоносных эклогитов кимберлитовых трубок Удачная, Мир [Томиленко, 2006; Томиленко и др., 2009]. Пики поглощения в других частотных областях этими авторами не установлены.

ИК-спектры поглощения хлороформенных вытяжек из гранатов, насыщенных углеводородными включениями, из кимберлитовой трубки Мир, по данным [Крот, 1985], также давали линии в области 3000 см<sup>-1</sup> (2905, 2840 см<sup>-1</sup>). В этих вытяжках установлено присутствие полиароматических углеводородов (ПАУ).

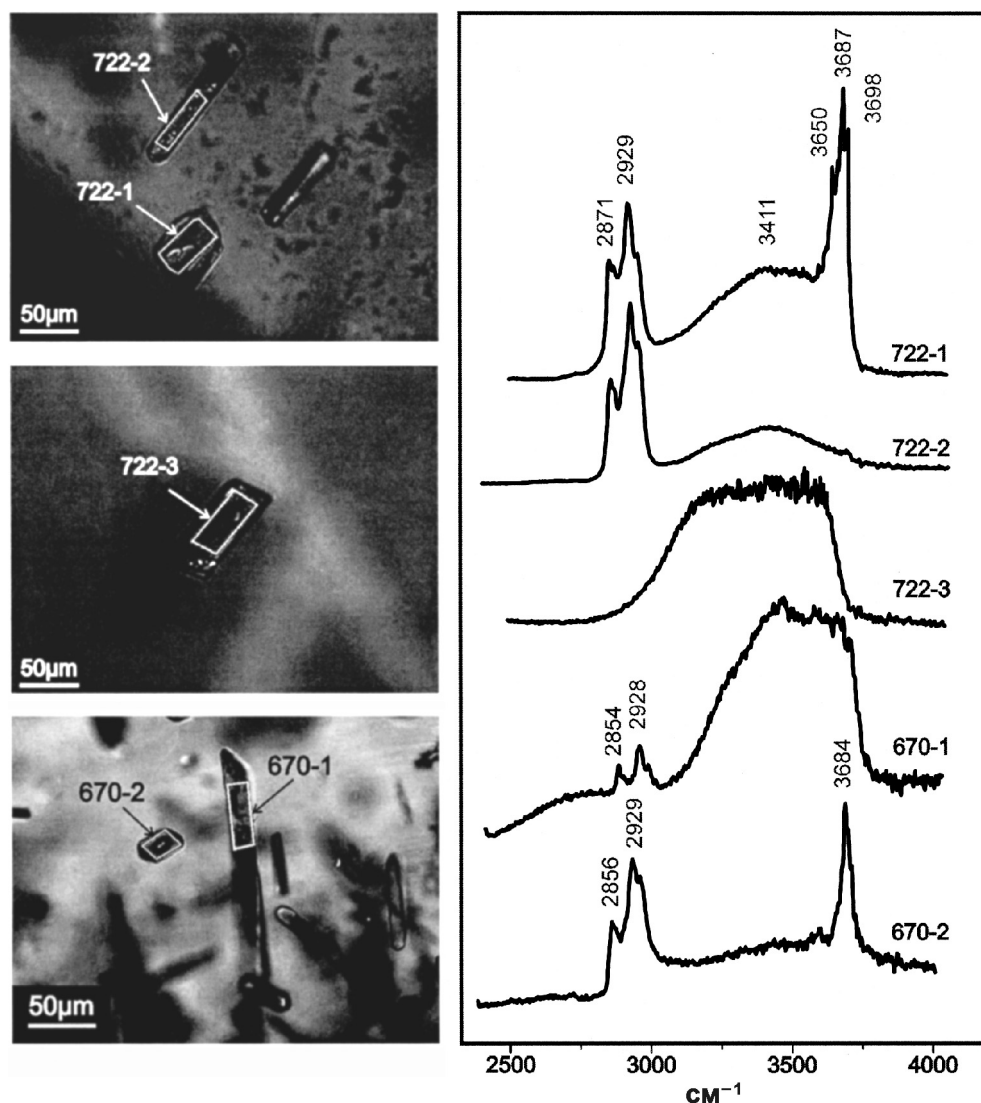


Рис. 3. Полифазные флюидные включения в гранате из кимберлитовой трубки Мир и соответствующие им ИК-спектры (обр. 722 и 670). Светлой линией на фото обозначен фокус пучка спектрометра

Известно, что более низкочастотный диапазон ( $2000\text{--}500\text{ см}^{-1}$ ) ИК-спектров весьма информативен для идентификации высокомолекулярных соединений, однако из-за поглощения граната-хозяина зарегистрировать его невозможно. Тем не менее известно, что полосы поглощения в частотной области  $3020\text{--}2860\text{ см}^{-1}$  — типовая составляющая ИК-спектров твердых и вязких битумов, составной частью которых являются именно ПАУ (рис. 5) [Сынгаевский и др., 2007].

Широкая полоса поглощения в диапазоне  $3100\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  характеризует присутствие воды, а пик в области  $3700\text{ см}^{-1}$  относят к колебаниям  $\text{OH}^-$  групп [Глебовская, 1971; Guilhaumou et al., 2005]. В работе [Schrauder, Navon, 1994] при изучении водных и карбонатитовых включений в волокнистых алмазах методом ИК-Фурье-спектроскопии наличие воды идентифицировано по широкому пику с максимумом  $3420\text{ см}^{-1}$ , а узкий пик с максимумом  $2350\text{ см}^{-1}$  соотнесен с наличием  $\text{CO}_2$ .

В ИК-спектрах некоторых изученных нами включений наблюдаются узкие пики в области  $2500\text{ см}^{-1}$ , которые, возможно, также связаны с присутствием  $\text{CO}_2$ . По мнению А.А. Томиленко [Томиленко, 2006], узкая полоса поглощения в области  $2500\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах флюидных включений в природных алмазах V разновидности по классификации Ю.Л. Орлова может свидетельствовать об их существенно углекислотном составе.

Отметим, что полосы поглощения в областях  $3700\text{ см}^{-1}$  (спектры 722-1 и 660-2 на рис. 3) и  $2500\text{ см}^{-1}$  (спектры 475 и 724-3 на рис. 4) требуют более детальной идентификации.

Смещение характерных полос поглощения, вероятно, обусловлено сложным составом полифазных включений. Так, водная составляющая включений может представлять собой растворы солей разной концентрации.

**КР-спектроскопия.** КР-спектроскопия — наиболее применимый неdestructивный метод исследования включений, однако он накладывает ограничения на изучение углеводородных

включений из-за сильной люминесценции последних. Поэтому в данном случае его использовали главным образом для выявления различий КР-спектров граната с различными типами включений, а именно: граната с преобладанием полифазных флюидных включений, граната с преобладанием силикатных включений и граната с многочисленными закономерно ориентированными включениями рутила.

В результате установлено, что гранаты с обильными включениями рутила не люминесцируют (рис. 6, а — спектр 2), а значит, не содержат углеводородных включений. Гранаты с преобладанием силикатных включений давали слабую люминесценцию (рис. 6, а — спектр 1), чем обнаруживали присутствие незначительного количества включений с углеводородной составляющей.

КР-спектры гранатов с многочисленными полифазными существенно углеводородными включениями дают восходящий спектр в широкой области до  $4000\text{ см}^{-1}$  при использовании синего (He-Cd) лазера

(рис. 6, б — спектр 1). Смена синего лазера на красный (Ar-Kr) позволила уловить область, в которой наблюдается нисходящий спектр (рис. 6, б — спектр 2). Таким образом, была определена область КР-спектра, характеризующая наличие значительного количества полифазных включений, содержащих углеводороды.

Для существенно углеводородных флюидных включений в гранате из ксенолита алмазоносного эклогита кимберлитовой трубки Удачная КР-спектры имеют подобный вид восходящего горба, хотя он прописан только до  $1200\text{ см}^{-1}$  [Томиленко, 2006].

В работе [Zhang et al., 2007], посвященной изучению КР-спектров индивидуальных углеводородов и углеводородных включений в разных минералах, показано, что нормальные и разветвленные углеводороды (C5+C13) в целом имеют богатый спектр, но со сходными характерными полосами поглощения, тогда как ароматические углеводороды дают сильную люминесценцию и широкий размытый спектр во всей области (от 0 до  $5000\text{ см}^{-1}$ ). Исследование большого числа углеводородных включений ( $>1000$ ) привело к обнаружению авторами указанной работы пяти типов КР-спектров, но лишь один из них аналогичен спектрам ароматических углеводородов и КР-спектрам, полученным для гранатов нашей коллекции (рис. 7). Это дает основания предполагать, что в состав изученных нами полифазных флюидных включений входят именно полиароматические углеводороды.

**Обсуждение.** Исследования показали, что изученные жемчужки граната из кимберлитовой трубки Мир уникальны по ряду признаков: химическому составу, высокой степени насыщенности первичными полифазными флюидными и закономерно ориентированным минеральным включениям.

По составу гранаты относятся к гроссуляр-альмандин-пироповому ряду. Часть из них по осо-

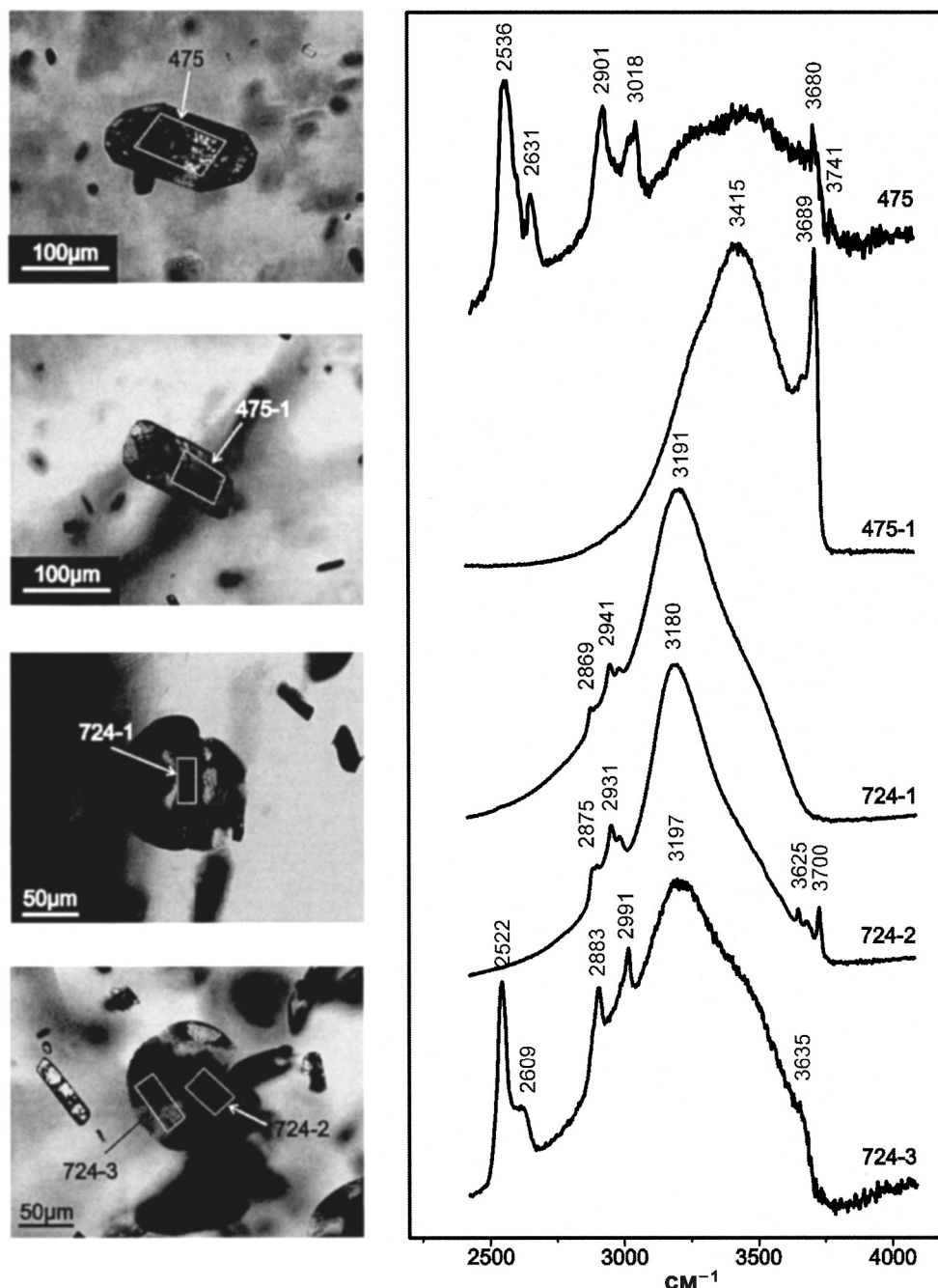


Рис. 4. Полифазные флюидные включения в гранате из кимберлитовой трубки Мир и соответствующие им ИК-спектры (обр. 475 и 724)

бенностям состава схожа с гранатами из ксенолитов перидотитового (лерцолитового, вебстеритового) и эклогитового парагенезисов, а также включений в алмазе. Большинство гранатов имеет специфический состав (повышенное содержание Si, Mg, Al и отсутствие  $\text{Fe}^{3+}$ ), не имеющий абсолютных аналогов среди гранатов из обнаруженных ксенолитов глубинных пород. Повышенное содержание кремния ( $\text{Si} = 3,031\text{--}3,084$  ф.е.) может свидетельствовать о возможном присутствии некоторого количества мэйджоритового компонента в составе таких гранатов, а отсутствие  $\text{Fe}^{3+}$  — о их формировании в восстановительных условиях.

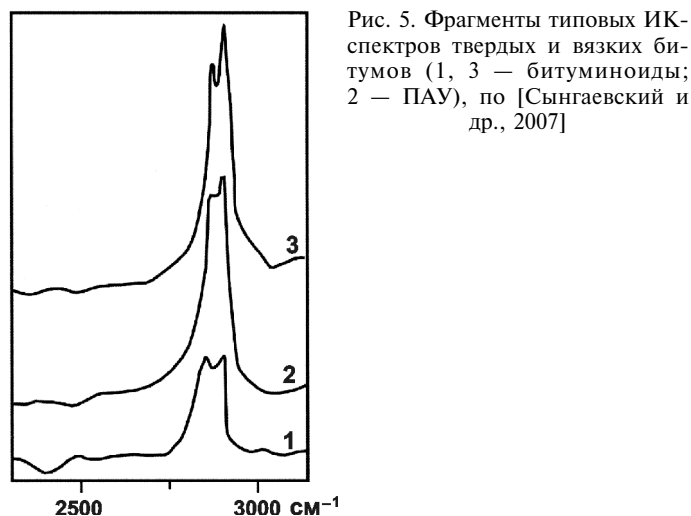


Рис. 5. Фрагменты типовых ИК-спектров твердых и вязких битумов (1, 3 — битуминоиды; 2 — ПАУ), по [Сынгаевский и др., 2007]

Очень интересно, что гранаты с полифазными флюидными включениями в разной степени насыщены клинопироксеновыми, реже оливиновыми, ильменитовыми и рутиловыми включениями, закономерная ориентировка и морфология которых позволяют предполагать их образование в результате распада твердого раствора граната более сложного состава. Гранаты сходного состава с включениями

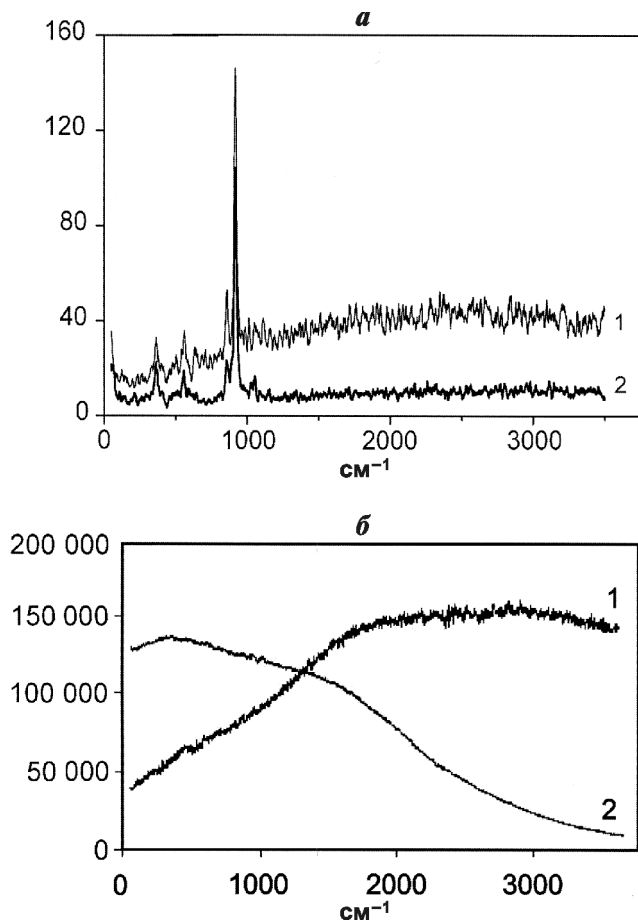


Рис. 6. КР-спектры граната из кимберлитовой трубки Мир: *а* — с многочисленными включениями силикатов (1) (обр. 661) и рутила (2) (обр. 335); *б* — с полифазными существенно углеводородными включениями, обр. 722 (1 — He-Cd лазер, 2 — Ar-Kg лазер)

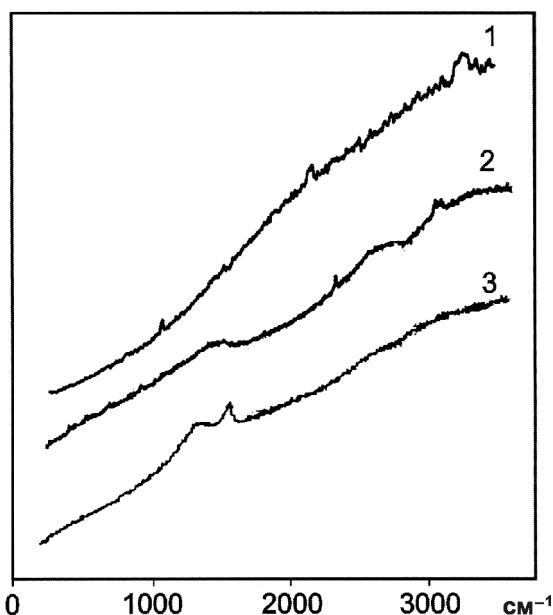


Рис. 7. КР-спектры некоторых компонентов нефти (1 — ароматические углеводороды, 2 — битумы), по [Zhang et al., 2007], и граната с многочисленными полифазными существенно углеводородными включениями из кимберлитовой трубки Мир (3), обр. 670

клинопироксена (омфацита), ориентированными вдоль плоскости (111) граната-хозяина, описаны для эклогитовых ксенолитов из кимберлитовой трубки Ягерсфонтейн (ЮАР) [Haggerty, Sautter, 1990] и включений в алмазах провинции Джуина (Бразилия) [Harte, Cayzer, 2007]. Авторы указанных работ связывают образование ламелл клинопироксена с распадом твердого раствора высокобарного мэйджоритового граната, что подтверждается результатами расчетов исходного состава граната.

С помощью неразрушающих методов ИК-Фурье и КР-спектроскопии показано, что в состав полифазных флюидных включений входят полиароматические углеводороды, водные растворы и  $\text{CO}_2$ . Наличие комбинированных включений водно-солевого флюида высокой плотности с углеводородными фазами установлено ранее для данной коллекции гранатов при проведении микротермометрических исследований [Прокофьев и др., 2008а]. Методом флуоресцентной микроскопии зарегистрирован спектр флуоресценции органического вещества сложного состава в диапазоне длин волн возбуждающего света 450–490 нм [Прокофьев и др., 2008б]. По мнению указанных авторов, эти данные свидетельствуют об одновременном захвате водного флюида и углеводородов и сложном химическом составе углеводородной составляющей таких включений.

**Закключение.** Таким образом, результаты исследования разными методами включений в гранатах изученной коллекции дают основания предполагать, что кристаллизация граната происходила в среде, обогащенной флюидами сложного состава, содержащими углеводороды. Отметим, что состав полифазных включений представляет собой продукт эволюции

флюидов. Эволюционные процессы в гранатах и флюидах, возможно, взаимосвязаны.

В работах ряда ученых [Navon et al., 2008; Stachel et al., 2008] предлагается модель глобальной эволюции флюидов. Выявлены разные источники глубинных флюидов и установлены различные возможные этапы их эволюции: открытый процесс фракционирования, смешение с вновь поступившими флюидами, взаимодействие с мантийными породами и пр.

В работе [Weiss et al., 2008] по результатам изучения включений в алмазах с нормальным механизмом роста выделены два типа высокоплотностных флюидов: высоко- и низкомагнезиальные, являющиеся продуктами взаимодействия солевых флюидов с перидотитовым и эклогитовым источниками соответственно.

Специфическое распределение редких и редкоземельных элементов в микровключениях в кристаллах алмаза с тангенциальным и нормальным механизмами роста позволило предположить, что в их образовании участвовали два разных типа флюидов, при этом в

алмазах с тангенциальным механизмом роста особая роль принадлежит C–H–O-содержащим флюидам [Araujo et al., 2008].

Подчеркнем, что доказательство присутствия именно полиароматических углеводородов в полифазных флюидных включениях имеет принципиальное значение. Предположение о возможности образования алмазов как сложного процесса на фоне ароматической поликонденсации из легких углеводородных молекул (CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> во флюидном состоянии) было выдвинуто А.П. Руденко [Руденко и др., 1993].

А.А. Маракушев [Маракушев и др., 2007] связывает глобальную эволюцию магм с углеводородной спецификой магматизма, которая хорошо вписывается в цикличность земной коры.

Вопросы генезиса алмаза и глубинного минералообразования в целом остаются во многом дискуссионными, однако участие в этих процессах флюидов, несомненно, играет огромную роль.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Боткунов А.И., Гаранин В.К., Крот А.Н. и др. Первичные углеводородные включения в гранатах из кимберлитовых трубок Мир и Спутник // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280, № 2. С. 468–473.

Галимов Э.М., Боткунов А.И., Гаранин В.К. и др. Углеродсодержащие флюидные включения в оливине и гранате из кимберлитов трубки Удачная // Геохимия. 1989. № 7. С. 1011–1015.

Гаранин В.К., Касимова Ф.И., Мельников Ф.В. Углеводородные включения в цирконе из кимберлитовой трубки Мир // Докл. РАН. 1993. Т. 331, № 6. С. 717–718.

Глебовская Е.А. Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии. Л.: Недра, 1971. 202 с.

Крот А.Н. Минеральные включения в гранатах из кимберлитовых трубок Малоботуобинского района, их генетическое и прикладное значение: Автореф. канд. дис. М.: МГУ, 1985.

Кулакова И.И., Оглоблина А.И., Руденко А.П. и др. Полициклические ароматические углеводороды в минералах — спутники алмаза и возможный механизм их образования // Докл. АН СССР. 1982. Т. 267, № 6. С. 1458–1461.

Маракушев А.А., Панях Н.А., Русинов В.Л., Зотов И.А. Парагенезисы рудных металлов углеводородной специфики. Статья 1. Оксифильные металлы // Изв. вузов. Геология и разведка. 2007. № 6. С. 33–40.

Прокофьев В.Ю., Гаранин В.К., Биллер А.Я. Включения водного флюида высокой плотности в пиробазах кимберлитовой трубки Мир (Якутия, Россия) // Мат-лы XIII Междунар. конф. по термобарогеохимии и IV симпозиума AРIFIS. Т. 1. М.: ИГЕМ РАН. 2008 а. С. 143–144.

Прокофьев В.Ю., Кошкин А.В., Селектор С.Л. и др. Возможности флюоресцентной микроскопии органического вещества флюидных включений в минералах // Там же. 2008б. С. 47–49.

Руденко А.П., Кулакова А.А., Скворцова В.Л. Химический синтез алмаза: Аспекты общей теории // Успехи химии. 1993. Т. 62, № 2. С. 99–117.

Сынгаевский Е.Д., Щегольков Ю.В., Витоженц Г.Ч. и др. Изотопно-геохимические признаки трансформации углей и

битумов при формировании различных типов рудной минерализации. Сообщение 1. Изотопно-геохимические признаки структурной трансформации углей и битумов // Литология и полезные ископаемые. 2007. № 5. С. 468–485.

Томиленко А.А. Флюидный режим минералообразования в континентальной литосфере при высоких и умеренных давлениях по данным изучения флюидных и расплавных включений в минералах: Автореф. докт. дис. Иркутск, 2006.

Томиленко А.А., Ковязин С.В., Похиленко Л.Н., Соболев Н.В. Первичные углеводородные включения в гранате алмазоносного эклогита из кимберлитовой трубки Удачная, Якутия // Докл. РАН. 2009. Т. 426, № 4. С. 533–536.

Araujo D.P., Griffin W.L., O'Reilly S.Y. Micro-inclusions in monocryalline octahedral diamonds from Diavik, Slave Craton: Clues to diamond genesis // 9<sup>th</sup> Intern. Kimberlite Conf. Frankfurt, Germany. Ext. Abstr. N 9IKC-A-000138, 2008.

Gasparik T. Experimental investigations of the origin of majoritic garnet inclusions in diamonds // Phys. Chem. Minerals. 2002. Vol. 29. P. 170–180.

Guilhaumou N., Sautter V., Dumas P. Synchrotron FTIR microanalysis of volatiles in melt inclusions and exsolved particles in ultramafic deep-seated garnets // Chem. Geol. 2005. Vol. 223, N 1–3. P. 82–92.

Haggerty S.E., Sautter V. Ultra-deep (>300 km), ultramafic upper mantle xenoliths // Science. 1990. Vol. 248. P. 993–996.

Harte B., Cayzer N. Decompression and unmixing of crystals included in diamonds from the mantle transition zone // Phys. Chem. Minerals. 2007. Vol. 34. P. 647–656.

Klein-BenDavid O., Israeli E.S., Hauri E., Navon O. Fluid inclusions in diamonds from the Diavik mine, Canada and the evolution of diamond-forming fluids // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2007. Vol. 71. P. 723–744.

Laiginhas F., Pearson D.G., McNeill J. et al. Origins of diamond-forming fluids: An isotopic and trace element study of diamonds and silicates from diamondiferous xenoliths // EGU General Assembly, Vienna, Austria. Res. Abstr. Vol. 12. N EGU2010-3324. 2010.



McNeill D.G., Pearson O., Klein-BenDavid G.M. et al. Quantitative analysis of trace element concentrations in some gem-quality diamonds // J. Phys. Condens. 2009. Matt. 21: 364207 (13pp).

Navon O., Klein-BenDavid O., Logvinova A. et al. Yakutian Diamond-forming Fluids — the Evolution of Carbonatitic high-density Fluids // 9th Intern. Kimberlite Conf. Frankfurt, Germany. Ext. Abstr. N 9IKC-A-00120, 2008 a.

Navon O., Klein-BenDavid O., Weiss Y. Diamond-forming Fluids: their origin and evolution // Ibid. N 9IKC-A-00121, b.

Pearson D.G., Klein-BenDavid O. Origins of subcalcic garnets and their relation to diamond forming fluids — Case studies from Ekati (NWT-Canada) and Murowa (Zimbabwe) // Ibid. N 9IKC-A-00150, 2008.

Schrauder M., Navon O. Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1994. Vol. 58, N 2. P. 761–771.

Stachel T., Aulbach S., Brey G.P. et al. The trace element composition of silicate inclusions in diamonds: a review // Lithos. 2004. Vol. 77. P. 1–19.

Stachel T., Harris J.W., Muehlenbachs K. Sources of Carbon in Inclusion Bearing Diamonds // 9<sup>th</sup> Intern. Kimberlite Conf. Frankfurt, Germany. Ext. Abstr. N 9IKC-A-00132, 2008.

Titus E., Misra D.S., Sikder A.K. et al. Quantitative analysis of hydrogen in chemical apor deposited diamond films // Diamond and related materials. 2005. N 14. P. 476–481.

Weiss Y., Kessel R., Griffin W.L. et al. Diamond forming fluids from Kankan, Guinea: major and trace element study // 9<sup>th</sup> Intern. Kimberlite Conf. Frankfurt, Germany. Ext. Abstr. N 9IKC-A-00115, 2008.

Weiss Y., Kessel R., Griffin W.L. et al. A new model for the evolution of diamond-forming fluids: Evidence from microinclusion-bearing diamonds from Kankan, Guinea // Lithos. 2009. Vol. 112, Supp. 2. P. 660–674.

Zhang N., Tian Z., Leng Y. et al. Raman characteristics of hydrocarbon and hydrocarbon inclusions // Science in China. Ser. D: Earth Sci. 2007. Vol. 50, N 8. P. 1171–1178.

Поступила в редакцию  
21.06.2010