

УДК 549.21

ВЗАИМООТНОШЕНИЕ АЛМАЗА И КАРБОНАДО (ПО МАТЕРИАЛАМ ИССЛЕДОВАНИЯ БРАЗИЛЬСКОЙ И СРЕДНЕТИМАНСКОЙ КОЛЛЕКЦИЙ)

© 2003 г. А. Б. Макеев, В. Иванух, С. К. Обыден, Н. И. Брянчанинова,
П. В. Иванников, Г. В. Сапарин

Представлено академиком Н.П. Юшкиным 12.05.2003 г.

Поступило 27.05.2003 г.

Объектом настоящего исследования стала коллекция из четырнадцати образцов бразильских карбонадо штатов Баия (район г. Андарай) и Минас-Жерайс (р. Макаукас), а также одного образца среднетиманского карбонадо и трех кристаллов алмаза из проявления Ичетью [1, 6–10]. Исследования с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6400 с энергодисперсионной приставкой Link ISIS-300 позволили установить наличие фрагментов металлических пленок как на поверхности карбонадо (11 видов) – Au, Au–Ag, Sn, Bi, Pb–Cr, Fe, Ni, W, Fe₇Cr, Fe–Ni–Cr, Fe–Sn, так и внутри в виде включений (12 видов) – Au, Ag, Fe, Ti, Ni, Fe–Ni, Fe–Cr, Fe–Ni–Cr, Ni(Fe, Co), Ni–Cr, Sn–Cu, W(Fe, Cr, V). Часть составов металлических пленок повторяется, всего в сумме найдено восемнадцать видов металлов, интерметаллидов и природных сплавов [6]. Изучена цветная катодолюминесценция (ССЛ) этих образцов карбонадо. В коллекции присутствуют образцы карбонадо с катодолюминесценцией двух типов. Первый тип свечения, который вскрывает красочную зональную картину ССЛ, мы наблюдали на сколе одного крупного зерна карбонадо, где цвет зон меняется от центра к поверхности зерна в такой последовательности: синий в центре – красный – зеленый – желто-зеленый [6, 7]. Этот же тип зонального свечения в виде вкраплений синих пятен (свечение зерен алмаза, размером 0.1–0.3 мм) на зеленом поле (свечение карбонадо) позже встречен на поверхности другого образца бразильского карбонадо

из штата Баия (К-3). Вторым типом свечения ССЛ с не зональным, а пятнистым (черно-оранжевым) рисунком характеризуются все остальные образцы.

Обнаружено уникальное явление – обрастание относительно крупного (3 мм) плоскогранного октаэдрического кристалла алмаза (рис. 1) микророзернистым агрегатом алмаза (карбонадо). Эта находка является убедительным доказательством близкого генезиса карбонадо и алмаза. На сколе описанного выше карбонадо с зональной цветной люминесценцией обнажилась грань октаэдра алмаза, которая была покрыта тонкой (0.3 мкм) почти сплошной пленкой оксида титана (рутила). Пленка (бывшая металлическая титановая, а затем окислившаяся рутиловая пленка) была зачехлена нарастающим на нее карбонадо и поэтому хорошо сохранилась – это еще одно доказательство роста алмазов через металлические мембраны [6–10]. Эту же гипотезу подтверждают мелкие включения самородных металлов, сохранившиеся в микрокристаллическом алмазном агрегате бразильских образцов карбонадо [6, 7].

Существует мнение, что карбонадо распространены только в южном полушарии и встречаются в россыпных проявлениях Южной Америки, Южной Африки и Австралии. Некоторые исследователи считают, что карбонадо образовались в результате катастрофического импактного события, произошедшего много сотен миллионов лет назад на древнем континенте Гондвана, распавшемся затем на три южных континента. Полученные нами экспериментальные данные опровергают выше указанную версию. В частности, наше утверждение основано на фактах обнаружения карбонадо вместе с алмазами в кимберлитовых трубках и в россыпях в северном полушарии. Нами описана и задокументирована (приводятся электронно-микроскопические изображения, а в настоящей работе изотопные данные) достоверная находка черного кусочка карбонадо размером 3 × 4 мм и весом 74 мг в проявлении алмазов

*Институт геологии Коми научного центра
Уральского отделения Российской Академии наук,
Сыктывкар*

*Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова*

*Departamento de Química Fundamental,
Instituto de Química,
Universidade de Sao Paulo, Brasil*

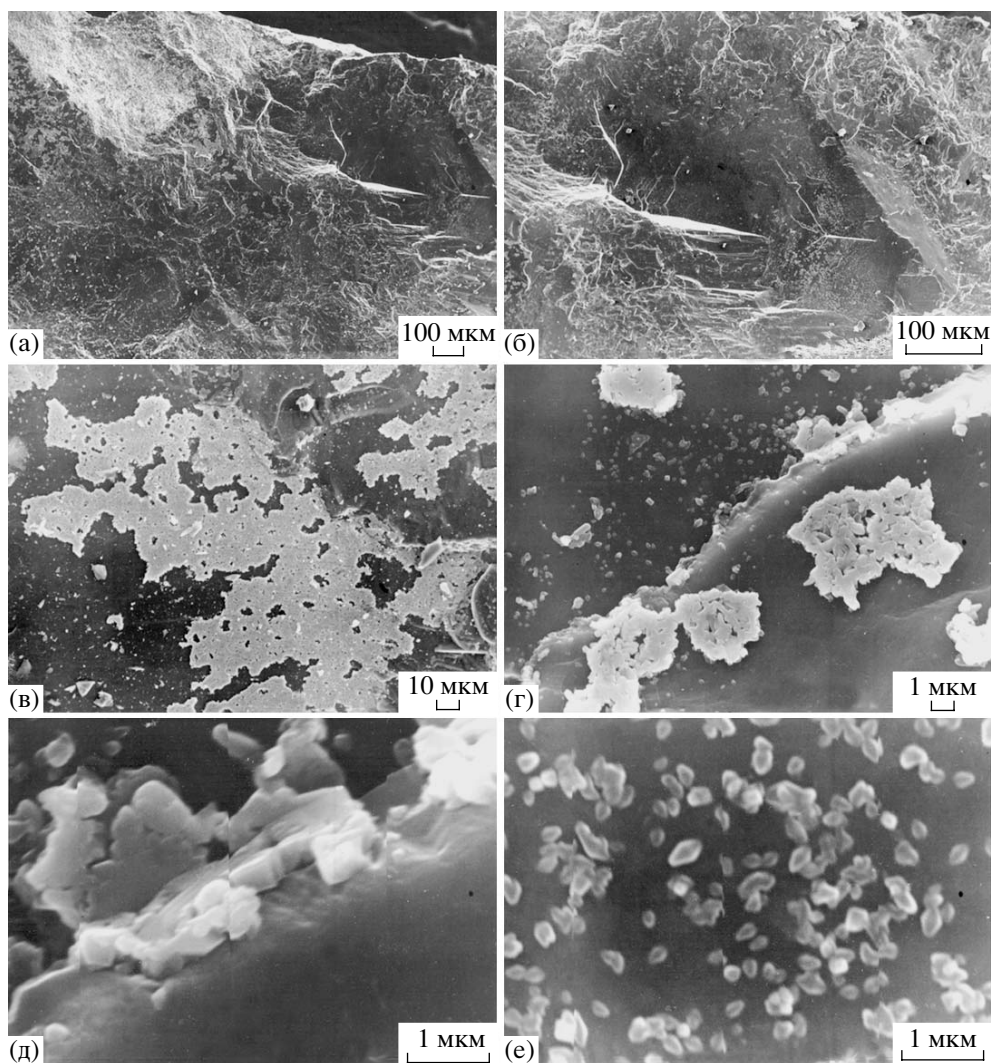


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение скола образца карбонадо: а, б – октаэдрический кристалл алмаза внутри карбонадо, в–е – остатки металлической титановой пленки на грани октаэдра, окисленной до TiO_2 ; на изображении д можно измерить толщину пленки (0,3 мкм), е – отдельные кристаллики TiO_2 .

Ичетью на Среднем Тимане [1, 8]. На поверхности этого образца карбонадо были обнаружены примазки оксида титана (рутила?), ильменита и амфибола (тремолита). Минералогические особенности карбонадо из Восточно-Сибирских кимберлитовых трубок были описаны А.И. Горшковым с соавторами [4, 5]. Таким образом, находки образцов карбонадо на Северо-Востоке европейской части России в проявлении алмазов Ичетью и в Якутской кимберлитовой провинции опровергают утверждения, согласно которым карбонадо – это исключительно эндемики южного полушария.

Изотопия углерода – важный источник генетической информации. Существует обширный список публикаций, в которых обсуждаются изотопные взаимоотношения углеродистых веществ [2, 3, 12 и др.], в которых суммированы сведения об изотопии $\delta^{13}\text{C}$ алмаза и карбонадо. Так, кристал-

лы алмаза, образовавшиеся в ультраосновном мантийном субстрате, обладают наиболее легким изотопным составом и узкими вариациями, близкими к $-5 \delta^{13}\text{C} \text{‰}$ (рис. 2). Алмазы из мантийного эклогитового парагенезиса имеют несколько более тяжелый изотопный состав и более широкие вариации состава с двумя модами, приближающиеся к -6 и $-12 \dots -13 \delta^{13}\text{C} \text{‰}$, карбонадо характеризуются еще более тяжелым изотопным составом в интервале от -10 до $-30 \delta^{13}\text{C} \text{‰}$, с максимумом около -27‰ .

Нами изучен изотопный состав углерода образцов бразильских карбонадо. Анализы выполнены Л.П. Носиком в лаборатории геохимии изотопов ИГЕМ РАН по стандартной методике окисления алмазов и перевода углерода в газообразный диоксид (CO_2) с помощью оксида меди. Результаты представлены в табл. 1 и рис. 2. Зна-

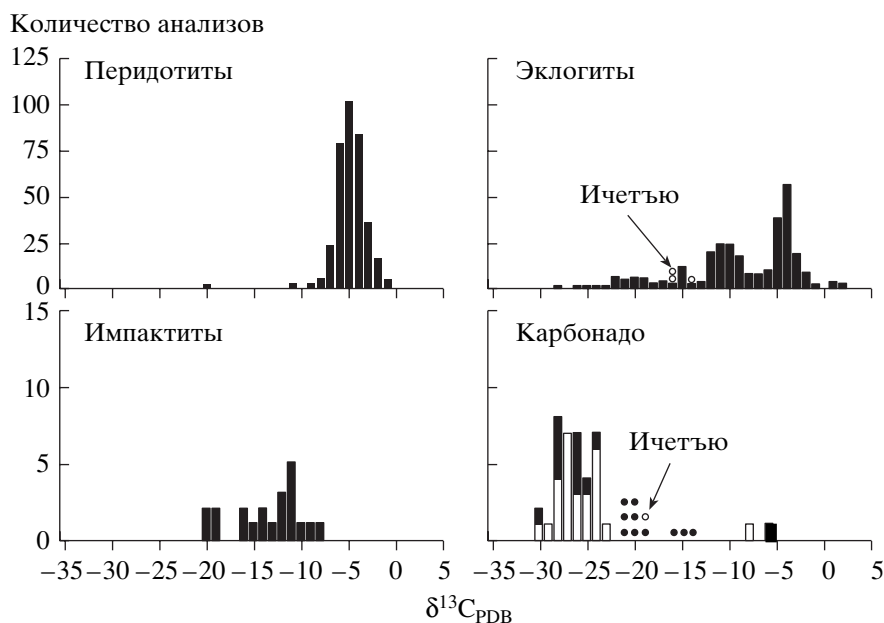


Рис. 2. Вариации значений изотопного состава углерода алмаза, карбонадо и углеродистых фаз импактитов из работы [12]. Темные прямоугольники на гистограммах – образцы из центральной Африки, светлые – из Бразилии; светлые кружки – алмаз и карбонадо месторождения Ичетью.

чения изотопного состава углерода данной коллекции карбонадо не укладываются в интервал вариаций $\delta^{13}C$ ‰, обычных для бразильских карбонадо [12], причем образцы из штата Минас-Жерайс имеют несколько облегченный изотопный состав, чем карбонадо из россыпей штата Баия. Обращает на себя внимание то, что изотопные составы углерода двух образцов карбонадо (5 и 10) отличаются от других на 4–7 единиц $\delta^{13}C$ ‰ в сторону более легкого состава, приближающегося к составу углерода алмазов из эклогитов.

И действительно, как описано выше, с помощью цветной катодоллюминесценции в ядерной части сколотого обр. 10 (из коллекции карбонадо штата Баия) обнаружен трехмиллиметровый кристалл алмаза, обросший микрозернистым агрегатом алмаза (карбонадо) и люминесцирующий ярко-синим цветом (свечение азотного центра N 3). Видимо, на результаты изотопного анализа этого образца сильно повлияло смещение легкого углерода алмаза и более тяжелого углерода карбонадо. Доказательством совместного нахождения алмаза и карбонадо является также и суперпозиция спектров рентгенолюминесценции алмаза и карбонадо в одном образце (рис. 3).

Нами впервые на небольшой серии образцов определен изотопный состав углерода алмаза и карбонадо проявления Ичетью (Средний Тиман). Изотопный состав углерода зерна ичетьюского карбонадо очень близок таковому бразильских карбонадо [12], его показатель $-20.25 \delta^{13}C$ ‰ находится примерно в середине выборки значений

для всех карбонадо (рис. 2). Изотопный состав углерода алмаза проявления Ичетью оказался несколько более легким: интервал значений изменяется от -13.62 до -16.31 , при среднем $-15.24 \pm 1.43 \delta^{13}C$ ‰. Эти данные теперь можно сравнивать с изотопным составом углерода алмаза Архангельской алмазоносной провинции [2]. Полученный результат приводит к важному выводу о том, что

Таблица 1. Изотопный состав углерода карбонадо и алмаза из разных местонахождений

Образцы	$\delta^{13}C$, ‰	$x \pm \sigma$	Фаза	Место находки образцов
1	-18.68		Карбонадо	Бразилия, штат Минас-Жерайс (р. Макаубас)
2	-20.59	-18.02	»	
3	-19.85	± 2.24	»	
4	-16.48		»	
5	-14.50		»	
1	-21.34		Карбонадо	Бразилия, штат Баия, Андарай
2	-18.68	-19.01	»	
3	-19.85	± 3.09	»	
4	-21.32		»	
5	-13.85		»	
О-1	-20.25		Карбонадо	Проявление Ичетью, Средний Тиман, Россия
129	-16.31	-15.24	Алмаз	
137	-13.62	± 1.43	»	
152	-15.79		»	

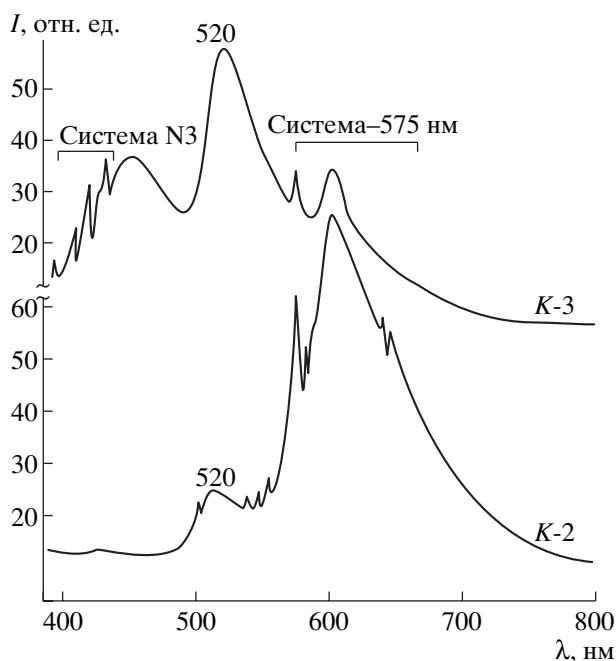


Рис. 3. Спектры рентгенолюминесценции сростка карбонадо и алмаза (обр. К-3) и зерна карбонадо (обр. К-2). Свечения азота системы N3 в алмазе в синей области спектра и системы 575 нм в карбонадо в желто-зеленой области.

среднетиманские алмазы проявления Ичетью, вероятнее всего, кристаллизовались в эклогитовом мантийном субстрате.

Этот вывод хорошо согласуется с данными по изучению примазок и включений минералов-индикаторов в среднетиманских кристаллах алмаза [1, 8, 10]. Ранее нами в среднетиманских алмазах обнаружены включения SiO_2 (коэзита?), граната (пироп-альмандин), ильменита, а на гранях кристаллов примазки флоренсита, пленки самородных металлов двадцати девяти видов [1, 8] и некоторых других минералов. Минералы-индикаторы также свидетельствуют о кристаллизации ичетъюских алмазов в эклогитовом мантийном субстрате. Обломки мантийных эклогитов – наиболее распространенный петрографический тип ксенолитов [8] в кимберлитовых трубках Среднего Тимана (Умбинской, Средненской и Водораздельной).

Эти сведения очень важны для определения стратегии дальнейших поисков алмазов на Среднем Тимане. Применение пироповой съемки как метода минералогических поисков алмазов на Среднем Тимане не привело к желаемым результатам. Ошибка заключалась в том, что алмазы искали по пиропу (высокохромовому гранату с кноррингитовым миналом) – минералу-спутнику алмазов из ультраосновного мантийного парагенезиса, который на Среднем Тимане имеет крайне ограниченное распространение. А следовало

проводить поиски по другому гранату – пироп-альмандину (кальций-магниевому гранату из мантийных эклогитов), который имеет широкое распространение на Среднем Тимане и, в частности, в пределах проявления Ичетью.

Таким образом, нами опровергается еще одно бытующее мнение о том, что в алмазоносном среднедевонском конглобрекчиевом горизонте отсутствуют минералы-спутники алмаза, так как в нем нет пироба с кноррингитом. А значит, проявление Ичетью – это промежуточный коллектор, удаленный на значительное расстояние от коренного источника. На самом деле минералы-спутники присутствуют в тяжелом шлихе и в больших количествах, это пироп-альмандин, ильменит и высокоглиноземистый хромшпинелид (алюмохромит) – аксессуарные минералы алмазоносных мантийных эклогитов. Следовательно проявление Ичетью может находиться на небольшом удалении от коренного источника. Дополнительным доказательством в пользу такого мнения могут служить обнаруженные нами в последнее время в продуктивном горизонте при ручной отмывке шлихов в лотке мелкие (0.3–0.4 мм) плоскогранные октаэдры алмаза (рис. 4а) с теми же характерными минеральными примазками на гранях (флоренсита), типоморфными для кривогранных алмазов проявления Ичетью. Примечательной особенностью мелкого плоскогранного алмаза оказалась находка в процессе микрозондового анализа на его грани характерных выделений сульфидоидатов меди ($\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{CuI}$) вместе с солью $(\text{Na},\text{K})\text{Cl}$, образовавшихся в результате вакууммирования и вскрытия близповерхностных включений в алмазе и мгновенной кристаллизации этих солей из рассолов (рис. 4б).

Ранее при поисково-оценочных работах на проявлении мелкие кристаллики алмазов пропускали, так как на промывочных агрегатах обогатительной фабрики были установлены сита с минимальным размером ячейки 2 мм.

Выявленная нами новая особенность распределения кристаллов алмаза по размерности (двумодальное распределение) является свидетельством отсутствия сортировки в продуктивном горизонте проявления Ичетью. Оно теперь значительно ближе к тому, что наблюдается в коренных алмазных месторождениях – кимберлитовых трубках Архангельской алмазоносной провинции [1]. А значит, коренной источник алмазов находится на небольшом расстоянии (в пределах нескольких километров) от проявления Ичетью.

То, что находки карбонадо в северном полушарии все-таки редкость, вероятно, связано не с тем, что их мало, а с тем, что карбонадо труднее обнаружить, чем алмаз. При промышленной сепарации на обогатительных фабриках кусочки карбонадо, возможно, пропускаются, так как автоматическое обо-

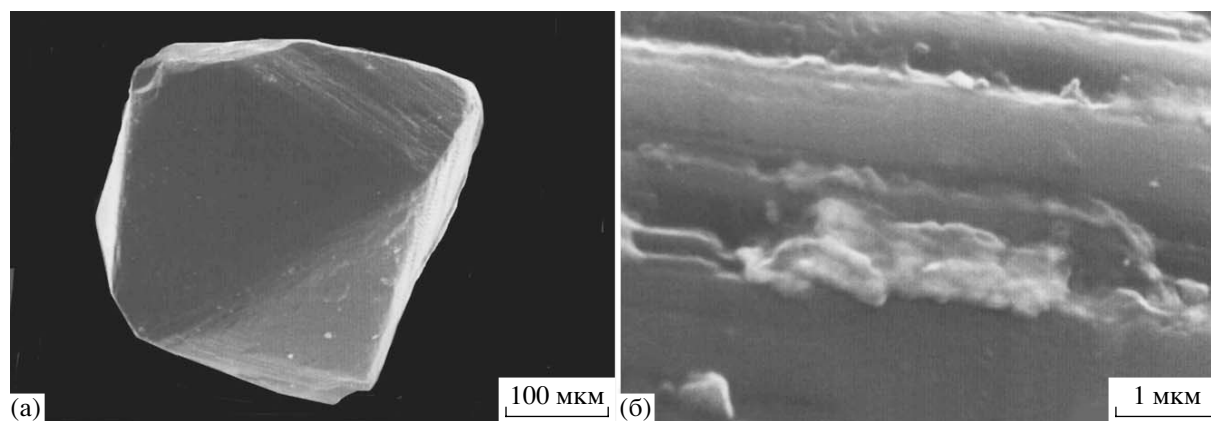


Рис. 4. Мелкий плоскогранный октаэдр алмаза из конгло-брекчиевого пласта проявления Ичетью (карьер К-100) (а). Выделения $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{CuI}$ из микровключений на грани того же кристалла (б).

рудование настроено на синюю рентгенолюминесценцию алмаза, а не на слабое свечение карбонадо в желто-зеленой области спектра. В лабораторных условиях карбонадо можно пропустить из-за отсутствия навыков в его диагностике, а также потому, что кусочки карбонадо могут быть покрыты пленками оксидов железа или титана и не обнаруживать люминесценции. Находки карбонадо в россыпях южных континентов в большинстве случаев производят старатели, имеющие большой опыт добычи этих камней. Наиболее эффективным и надежным способом лабораторной диагностики карбонадо следует признать катодолюминесценцию. Пятнистое черно-оранжевое свечение карбонадо [6, 7], похожее на леопардовую шкуру, трудно с чем-либо спутать.

Генезис карбонадо и алмаза тесно связан, так как они образуются совместно, и их агрегаты известны в сростаниях. Скорее всего, карбонадо кристаллизуется в неравновесных условиях в кимберлитовом флюидизате в процессе транспортировки алмазов из мантии в земную кору, в это время на алмазы может нарастать карбонадо.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президентской программы “Научные школы” (грант 2250.3003.5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Макеев А.Б., Дудар В.А., Лютов В.П.* Алмазы Среднего Тимана. Сыктывкар: Геопринт, 1999. 80 с.
2. Архангельская алмазоносная провинция (геология, петрография, геохимия и минералогия) / Под ред. акад. О.А. Богатикова. М.: Изд-во МГУ, 1999. 524 с.
3. *Галимов Е.М., Каминский Ф.В., Кодина Л.А.* // Геохимия. 1985. № 1. С. 18–21.
4. *Горшков А.И., Титков С.В., Сивцов А.В. и др.* // Геохимия. 1995. № 4. С. 588–591.
5. *Горшков А.И., Титков С.В., Сивцов А.В. и др.* // Геохимия. 1996. № 6. С. 1–6.
6. *Макеев А.Б., Иванух В., Обыден С.К. и др.* // Геология руд. месторождений, 2002. Т. 44. № 2. С. 99–115.
7. *Макеев А.Б., Филиппов В.Н., Обыден С.К. и др.* В сб.: Алмазы и алмазоносность Тимано-Уральского региона. Материалы Всерос. совещания. Сыктывкар, 2001. С. 162–165.
8. *Макеев А.Б., Дудар В.А.* Минералогия алмазов Тимана. СПб.: Наука, 2001. 336 с.
9. *Макеев А.Б., Соболев В.К., Кисель С.И. и др.* // ДАН. 2002. Т. 385. № 5. С. 667–681.
10. *Макеев А.Б., Филиппов В.Н.* // ДАН. 1999. Т. 368. № 6. С. 808–812.
11. *Makeyev A.B., Bryanchaninova N.I.* // Geoscience. 2001. V. 15. № 2. P. 124–130.
12. *De S., Heaney P.J., Vicenzi E.P. et al.* // Earth and Planet. Sci. Lett. 2001. V. 185. P. 315–330.