Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Геологический факультет

Т.В. Посухова, В.К. Гаранин

МИНЕРАЛОГИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ АЛМАЗА



МОСКВА 2011

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Геологический факультет

Т.В. Посухова, В.К. Гаранин

МИНЕРАЛОГИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ АЛМАЗА

Учебник

Допущено УМС по Геологии УМО классических университетов в качестве учебного пособия для студентов и магистрантов ВУЗов, обучающихся по направлению 511000 «Геология» и специальности 011300 «Геохимия»

МОСКВА - 2011



УДК 549.0:548.75(075.8) ББК 26.31:24.5я73 К76

Печатается по решению Ученого Совета геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова от 25 ноября 2010 г.

> Рецензенты член-корр. РАН, профессор А.С. Марфунин академик РАЕН, профессор В.И. Старостин

Т.В. Посухова, В.К. Гаранин

К76 Минералогия месторождений алмаза

Учебник. – М.: МАКС Пресс, 2011. – 355 с.: ил. ISBN 978-5-317-03043-8

Учебник посвящен рассмотрению минералогических особенностей различных месторождений алмаза, в первую очередь кимберлитовых и лампроитовых. Особое внимание уделено генетическим типам алмаза. Рассматриваются особенности химического состава, физических внутреннего строения условий образования свойств, И алмаза И индикаторных минералов сопровождающих его из месторождений различных генетических типов: кимберлитов, лампроитов, импактитов, россыпей и пр. В книге также вопросы образования кимберлитовых И лампроитовых расплавов затронуты И закономерности в формировании алмазных месторождений, а также геолого-тектонические обстановки их формирования. Большое внимание уделено минералогии мантийных пород, их генезису, особенно алмазоносных разностей этих глубинных пород. Учебное пособие предназначено для студентов, аспирантов и докторантов, изучающих минералогию, петрологию, геохимию и геологию и специализирующихся в области геологии алмаза. 226 ил., 26 табл.

УДК 549.0:548.75(075.8) ББК 26.31:24.5я73

ISBN 978-5-317-03043-8

© Посухова Т.В., Гаранин В.К, Гаранин К.В., 2011

Учебное издание

Посухова Татьяна Владимировна Гаранин Виктор Константинович

МИНЕРАЛОГИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ АЛМАЗА

Учебник

Издательство ООО "МАКС Пресс" Лицензия ИД N 00510 от 01.12.99 г. Подписано к печати 25.03.2011 г. Формат 60х90 1/8. Усл.печ.л. 12,25. Тираж 500 экз. Изд. № 662. Заказ 47.

119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ им. М.В. Ломоносова, 2-й учебный корпус, 627 к. Тел. 939-3890, 939-3891. Тел./Факс 939-3891.

Отпечатано с оригинал-макета в отделе оперативной печати геологического факультета МГУ 119992, Москва, Ленинские горы

Введение	
Глава 1. Введение в генетическую минералогию алмаза	
1.1. Формы нахождения углерода в природе	
1.2. Генетические типы алмаза: их морфология, особенности примесного и	
изотопного состава, физических свойств и внутреннего строения	
1.2.1. Космические алмазы	
1.2.2. Импактные алмазы	
1.2.3. Метаморфогенные алмазы	
1.2.4. Мантийные алмазы	
1.3. Экспериментальные исследования по синтезу алмаза. Существующие	
модели образования алмазов различных генетических типов	
1.3.1. Методы синтеза крупных монокристаллов алмаза	
1.3.2. Новые экспериментальные методы	
1.3.3. Кристаллизация алмаза в системе пирротин – углерод	
1.3.4. Синтез алмаза и наноалмаза в системе Na ₂ SiO ₃ - углерод и жадеит	
NaAlSi ₂ O ₆ – углерод	
1.3.5. Обсуждение результатов	
1.4. Технические применения алмазов	
1.4.1. Абразивные инструменты	
1.4.2. Применение в электронике	
1.4.3. Выращивание алмаза из газовой фазы	
1.4.4. Применение алмазных пленок	
1.4.5. Ювелирные алмазы	
Глава 2. Кимберлитовый магматизм	
2.1. История открытия и основные этапы изучения кимберлитов	
2.2. Геолого-тектоническая позиция и возраст кимберлитовых тел	
2.3. Строение кимберлитовых тел	
2.4. Модели образования кимберлитовых тел	
2.5. Специфика кимберлитовых пород, структурно-генетические признаки	
2.6. Петрохимия кимберлитов	
2.7. Современные модели эволюции кимберлитовых магм	
Глава 3. Минералогия кимберлитов	
3.1. Мантийная минерализация	
3.1.1. Алмазоносные мантийные ксенолиты	
3.1.2. Мантийные ксенолиты ультраосновного состава	
3.1.3. Мантийные ксенолиты эклогитового состава	
3.1.4. Термодинамические условия кристаллизации ксенолитов	
3.1.5. Процессы минералообразования в мантии, мантийный метасоматоз	
3.1.6. Строение мантии и модели ее плавления	
3.2. Дискретные минеральные нодули	_
3.2.1. Гранаты	
3.2.2. Пироксены	

Оглавление

3.2.3. Ильменит	
3.2.4. Хромшпинелиды	
3.3. Минералы связующей массы кимберлитов	
3.3.1. Оливин	
3.3.2. Флогопит	
3.3.3. Микрокристаллические оксиды	
3.3.3.1. Шпинелиды связующей массы кимберлитов	
3.3.3.2. Ильменит связующей массы кимберлитов	
3.3.3.3. Перовскит связующей массы кимберлитов	
3.3.3.4. Рутил кимберлитовых пород	
Глава 4. Минералогия алмаза	
4.1. Морфология	
4.2. Физические свойства	
4.3. Минеральные включения	
4.4. Экспериментальные исследования минеральных равновесий и	
реконструкция условий образования алмаза и его спутников	
Глава 5. Нетрадиционные коренные источники алмазов	
5.1. Лампроиты - новый источник промышленных и ювелирных алмазов	
5.1.1. История открытия, геологическая позиция, петрографические и	
геохимические особенности	
5.1.2. Типоморфные особенности минералов лампроитов	
5.1.3. Мантийные ксенолиты из лампроитов	
5.1.4. Типоморфные особенности алмазов из лампроитов	
5.2. Астроблемы – источники месторождений импактных алмаза	
5.2.1. История открытия Попигайской астроблемы	
5.2.2. Геологическая позиция	
5.2.3. Минеральный состав импактитов, основные критерии оценки	
параметров ударного метаморфизма	
5.2.4. Особенности генезиса алмазов и алмазоносных импактитов	
5.2.5. Типоморфизм алмазов из ударно-метаморфизованных	
кристаллических пород и импактитов	
5.3. Алмазоносные метаморфические комплексы	
5.3.1. История открытия Кумдыкольского месторождения алмазов	
5.3.2. Геологическая позиция Кумдыкольского месторождения	
5.3.3. Минеральный состав алмазоносных пород	
5.3.4. Особенности химического состава минералов и оценка условий	
минералообразования	
5.3.5. Условия ультраметаморфизма	
5.3.6. Типоморфизм метаморфогенных алмазов	
Глава 6. Поисковая минералогия алмазов и минералогия алмазоносных	
россыпей	
6.1. Характеристика алмазов и индикаторных минералов в россыпях	

6.2. Экзогенные изменения индикаторных минералов и алмазов	
6.2.1. Морфология и морфогенез индикаторных минералов	
6.3. История и условия формирования ореолов индикаторных минералов	
6.4. Россыпи с неустановленными источниками	
Заключение	
Литература	
	-

Введение

Огромную роль в развитии любой страны, а тем более такой огромной по территории как Россия, играют месторождения таких важных полезных ископаемых, как алмаз, золото, платина, цветные металлы и углеводороды. Среди этих минеральных ресурсов, эффективным инструментом развития народного хозяйства являются алмазы. Кристаллы этого минерала обладают несравненной красотой, великолепной игрой цвета и долговечностью, что и обеспечивает выдающуюся роль и высокую цену алмазов среди других ювелирных камней. С другой стороны, алмазы широко применяются в различных отраслях науки, техники и медицины.

Алмаз таит в себе и много научных загадок. Считается, что алмазы кристаллизуются в глубинах мантии (150 до 600 км) и имеют возраст 3,5 млрд. лет. Держать в руках такой исключительный минерал – фантастическая удача для любого ученого-геолога. Месторождения алмазов найдены практически на всех континентах. Наиболее известные месторождения находятся в ЮАР, России, Ботсване, Австралии, Канаде, Анголе. По этой причине во всем мире уделяется огромное внимание научным исследованиям месторождений алмаза, его генезису, поискам и разведке. Со времени открытия первых алмазоносных трубок в Якутии в 1954 г. Россия тоже занимает достойное место по добыче алмаза, качеству алмазного сырья и другим показателям. За это время в нашей стране накоплен значительный научный материал по генезису самого алмаза, его месторождений, по минералам - спутникам, т.е. по всей совокупности геологических данных.

Месторождения алмаза рассматриваются в различных учебных курсах, которые читаются на геологических факультетах различных университетов России. В этих обзорных курсах студенты получают первые необходимые геологические сведения об этих месторождениях. Однако, с переходом на новую систему подготовки специалистов в МГУ им. М.В. Ломоносова (шестилетний курс обучения студентов) и с формированием особых специализаций учебно-научных программ, эти сведения оказываются недостаточными и нуждаются в серьезном углублении. С этой целью и был подготовлен данный учебник, в основу которого легло изданное в 1989 г. первое учебное пособие в России «Введение в минералогию алмазных месторождений» (автор В.К. Гаранин).

.При подготовке учебника авторы использовали богатый опыт по изучению месторождений алмаза, накопленный в лаборатории месторождений алмаза на кафедре минералогии геологического факультета МГУ с начала 70-х годов XX века. Эти

исследования начались с изучения ильменита из трубок Мир и Интернациональная в Якутии и включали интенсивное и широкое изучение минералогии и физических свойств как самого алмаза, так и его месторождений в Якутской и Архангельской алмазоносных провинциях. Полученные результаты были использованы при подготовке специалистов в рамках магистерских программ Геологического факультета МГУ им. Ломоносова. Были созданы специализированные посвященные минералогии курсы, алмаза: «Минералогия месторождений алмаза», «Геммология и физика алмаза», «Генетические типы алмаза», «Типоморфизм алмаза» и другие. В данном учебнике авторы постарались объединить главные, по возможности наиболее современные материалы по различным направлениям минералогии алмазных месторождений. В учебнике рассмотрены вопросы геологии и минералогии месторождений алмаза, проблемы петрологии и минералогии мантийных пород, в том числе и алмазоносных, описаны различные генетические типы месторождений алмаза и индикаторные типоморфные минералы из этих месторождений, включая как коренные - эндогенные, так и россыпные - экзогенные.

Учебник предназначен в первую очередь для студентов, обучающихся по специальности минералогия и геммология, но он, безусловно, будет полезен всем студентам, аспирантам и сотрудникам университетов и научных учреждений, занимающихся изучением различных аспектов месторождений алмаза. Он может быть полезен всем молодым специалистам, специализирующимся в области алмазной геологии.

Глава 1. Введение в генетическую минералогию алмаза

В данной главе рассмотрены важнейшие сведения о формах нахождения углерода в природе, генетических типах алмаза, кратко рассмотрены сведения об экспериментальных исследованиях в области синтеза алмаза, а также вопросы, касающиеся областей применения технических алмазов.

1.1. Формы нахождения углерода в природе

<u>Углерод</u> является четвертым по распространенности элементом Солнечной системы. Это элемент 4-ой группы периодической системы Д.И. Менделеева, атомный номер — 6. Известны два стабильных изотопа углерода ¹²С (98,892%) и ¹³С (1,108%). Изотопные соотношения широко используются в различных генетических построениях, при этом употребляется специальный показатель – CiC - Δ^{13} C–> δ^{13} C = ¹³C/ Δ^{13} C. Среди радиоактивных наиболее важен изотоп ¹⁴C с периодом полураспада — T_{1/2} = 5,6*10³ лет. Этот изотоп постоянно образуется в верхних слоях земной атмосферы при действии нейтронов космического излучения на изотоп азота ¹⁴N.

Изотопный состав углерода является очень важной характеристикой. Он рассчитывается по следующей формуле, учитывающей содержания изотопов углерода в образце и в стандарте:

$$\sigma^{13}C = \frac{{}^{13}C/{}^{12}Coop. - {}^{13}C/{}^{12}Cct.}{{}^{13}C/{}^{12}Cct.} * 1000$$

В качестве стандарта приняты изотопные соотношения в раковине Belemnitella Americana мелового возраста.

Содержание углерода в земной коре в среднем составляет $2,3*10^{-2}$ %. В ультраосновных и основных породах его меньше — $1*10^{-2}$ %; в кислых — больше ($3*10^{-2}$ %).

В настоящее время известно около *112 минералов углерода* и среди них четыре самородных: *графит, алмаз, карбин и лонсдейлит* (рис. 1.1). Широко распространен в природе так называемый "аморфный углерод" с неупорядоченной структурой (кокс, сажа, уголь). В последние годы большое внимание уделяется высокомолекулярным соединениям углерода — *фуллеренам*.



Рис. 1.1. Кристаллические структуры минералов углерода

Степени окисления углерода в соединениях: -4, +2, +4. Атомный радиус — 0,77 A°, ковалентные радиусы 0,77 A° (в одинарной), 0,67 A° (в двойной) и 0,60 A° (в тройной) связях. Ионный радиус C^{4–} равен 2,60 A°, а C⁴⁺ = 0,20 A°. При обычных условиях углерод инертен, а при высоких температурах соединяется со многими элементами, проявляя сильные восстановительные свойства.

Взаимодействие с кислородом (горение) происходит при T=300-500°C для "аморфного" углерода, при T= 600-700°C для графита и при T= 850-1000°C для алмаза. Водород с алмазом не взаимодействует, а графит и "аморфный" углерод реагируют при T=600-1000°C в присутствии катализаторов (Ni, Pt) с образованием метана.

Взаимодействие серы с "аморфным" углеродом и графитом происходит при T=700-800°C, а с алмазом при T = 900-1000°C. Во всех случаях образуется сероуглерод CS₂. При взаимодействии сероуглерода с сульфидами металлов образуются тиокарбонаты — соли слабой тиоугольной кислоты.

Все формы углерода при нагревании восстанавливают окислы металлов с образованием свободных металлов (Zn, Cd, Cu, Pb и др.) или карбидов (CaC₂, Mo₂C, WC, TaC и др.), что широко используется при получении синтетических алмазов. При T>1000°C углерод взаимодействует со многими металлами, давая карбиды. Графит при

умеренном нагревании (до 300-400°С) может взаимодействовать со щелочными металлами, галогенидами и кислотами с образованием *соединений включения* типа C_8X , $C_{24}X$ (X - металл, галоген или HNO₃, H₂SO₄, FeCl₃). Все формы углерода не растворимы в обычных неорганических и органических растворителях, но растворяются в некоторых расплавленных металлах (Fe, Ni, Co).

Углерод реагирует при T >600-800 °C с водяным паром и углекислым газом.

Способность углерода к полимеризации - одно из важнейших свойств этого элемента. Конфигурация внешней электронной оболочки атома углерода — $2s^22p^2$. Для него характерно образование четырех ковалентных связей с возбуждением внешней электронной оболочки до состояния $2sp^3$. Поэтому углерод способен в равной мере как притягивать, так и отдавать электроны. Химическая связь может осуществляться за счет sp^3 -, sp^2 -, sp-гибридных орбиталей, которым соответствуют координационные числа 4, 3 и 2. Число валентных электронов углерода и число валентных орбиталей одинаково, что и является одной из причин устойчивости связи между атомами углерода.

Существует достаточно четкий критерий для решения вопроса о наличии или отсутствии химической связи между атомами углерода. Этот критерий - *расстояние между ядрами атомов*. Для связанных атомов такое расстояние составляет 120-170*10⁻¹² м. Оно называется зоной валентных расстояний. Меньшие расстояния не реализуются в обычных условиях из-за сил отталкивания. Интервал значений от 170 до 280*10⁻¹²м представляет собой запрещенную область, а большие значения принадлежат межмолекулярным взаимодействиям.

Известны 3 вида структурных соединений углерода, различающихся по способу соединения атомов углерода и характеру распределения валентных электронов между ближайшими атомами.

<u>Карбин</u> - полимер углерода с линейной (sp) гибридизацией электронов был открыт в 1971г. Сначала карбин был получен экспериментально известным советским химиком А.М. Сладковым с соавторами в виде мелкокристаллического черного порошка с плотностью 1,9-2,0 г/см³ (Гос. реестр СССР N107). Затем этот серебристо-белый минерал был впервые обнаружен в астроблеме (метеоритном кратере) Рис (в ФРГ) и назван <u>чаоит</u>.

Чаоит по современным данным представляет собой *смесь α- и β-карбина*. Обе фазы характеризуются цепочечной структурой и гексагональной сингонией. Эти кристаллические формы углерода *построены из длинных цепочек атомов углерода*, уложенных параллельно друг другу. В *скарбине* связь между атомами углерода ацителеновая (-C=C-), а в *β-карбине* — кумуленовая (=C=C=). Хотя карбин синтезирован в лабораторных условиях, но область его устойчивости пока точно не определена, так как это соединение – не устойчиво. Квантово-механические расчеты показывают, что химически не сшитые углеродные цепочки (идеальный карбин) менее устойчивы, чем смешанные карбино-графитовые и карбино-алмазные структуры. Подобные смешанные структуры известны и в силикатах (биопириболы). Они построены из первичных структурных элементов двух типов: углеродных цепочек регулируемой длины и атомных слоев, взаимно сшивающих друг друга (рис. 1.1). Расстояние между слоями в такой структуре примерно $310*10^{-12}$ м. Сильная дифракционная линия, соответствующая этому периоду, наблюдалась, например, на рентгенограммах графита, испытавших частичное превращение в лонсдейлит (Bundy, Kasper, 1969).

Графит - модификация, характеризующаяся слоистой структурой с тригональной (sp²) гибридизацией валентных электронов. В зависимости от способа чередования слоев может образовываться двухслойная (гексагональная) упаковка (наиболее широко распространенная в природе) или трехслойная (ромбоэдрическая). Расстояние между атомами углерода в слое — 0,142нм, а между слоями — 0,344нм. Слои слабоволнистые, почти плоские, состоят из шестиугольных колец атомов углерода (рис. 1.1). Связь между слоями — слабая, остаточная, Ван-дер-Ваальсова. В графите 2Н слои смещены относительно друг друга так, что под шестиугольной пустотой одного из них лежит вершина шестиугольника другого слоя (последовательность ABAB). В ромбоэдрическом графите — 3R с последовательностью слоев АВСАВС третий слой отличается от первого поворотом вокруг гексагональной оси на 180°. Прямой переход графита в алмаз удалось осуществить лишь при 13 ГПА (рис. 1.2). Обратный переход алмаза в графит осуществляется легко при обычном давлении и температуре около 1773К. Легче всего алмазы получаются из ромбоэдрического графита. При синтезе алмаза в промышленных масштабах используют не графит, а "аморфный" углерод, растворенный в расплавленном металле. Параметры процесса: Р=4,5-6 ГПА, Т=1450-1770К. В ходе синтеза исследователи, как правило, наблюдали образование на промежуточной стадии ромбоэдрического графита. Атомные слои в образовавшемся алмазе ориентированы параллельно графитовым слоям (Мельниченко и др., 1984).



Рис. 1.2. Р-Т диаграмма фазовых состояний углерода, основанная на экспериментальных данных из различных источников.

<u>Алмаз</u> - трехмерный полимер углерода с тетраэдрической (sp³) гибридизацией валентных электронов.

Установлены 2 его высокобарные модификации:

кубическая — собственно алмаз;

гексагональная — лонсдейлит.

<u>Лонсдейлит</u> сначала был синтезирован экспериментально из графита при давлении выше 10,3МПА и температуре от 750 до 2750°С. Полученные прозрачные кристаллики имели показатели преломления и плотность, близкие к таковым у алмаза. Гексагональная элементарная ячейка лонсдейлита имеет вид прямой призмы высотой с=412*10⁻¹²м, в основаниях которой — правильные шестиугольники со стороной а=252*10⁻¹²м. (рис. 1.1)

<u>Необходимо особо остановиться на сходстве кристаллических структур</u> <u>лонсдейлита, алмаза и графита</u>. При определенной ориентировке видно, что графит, лонсдейлит и алмаз представляют собой двух и трехслойные периодические последовательности одних и тех же гексагональных слоев, ячеисто-гофрированных у алмаза и лонсдейлита и плоских у графита (рис. 1.1). Таким образом: 1). Слои графита состоят из плоских гексагональных колец (а = 0,246 нм).

2). В структуре алмаза присутствуют гофрированные слои перпендикулярные [111], повторяющиеся по закону кубической упаковки — ABCABC (рис. 1.1).

 В лонсдейлите присутствуют аналогичные гофрированные слои перпендикулярные [0001], которые располагаются по закону гексагональной упаковки АВАВ. Расстояние между этими слоями — 0,206 нм.

Прямым следствием такого структурного подобия является возможность *образования смешанных кристаллов* с периодически повторяющимся расположением атомных слоев (через 2 слоя - лонсдейлит, а через 3 — алмаз). Образование таких кристаллов всегда носит характер двумерной эпитаксии — взаимно согласованного расположения и ориентации атомных слоев кубической и гексагональной фаз. Слоистая структура полученных алмазов (рис. 1.3) отчетливо проявляется при исследованиях методом РЭМ (Walker, et al., 1980).





Образующиеся при этом фазы (как синтетические, так и природные) характеризуются различными количественными соотношениями между алмазом, лонсдейлитом и графитом, а также различной степенью текстурированности материала (Харлашина Н.Н. и др. 1990). Это обстоятельство серьезно затрудняет исследование образцов. Главными методами являются рентгенометрические и электронографические. В качестве аналитических линий используются наиболее интенсивные линии:

d = 0,206 нм (111) алмаза + (0002) лонсдейлита

d = 0,218 нм (1010) лонсдейлита.

Были проведены специальные методологические работы (Вальтер и др., 1990) и, учитывая

идентичность состава, плотности и коэффициента массового поглощения рентгеновских лучей, получены аналитические выражения, связывающие прямой пропорциональной зависимостью интенсивности линий и концентрации фаз:

 $C_{\pi}\% = A/(0,75A+0,5)*100$ или A/(A+0,34), где $A = I_{0.218}/I_{0.206}$

Благодаря разработанной методике были получены зависимости величины двупреломления параморфоз от содержания лонсдейлита и определены оптические и другие **свойства лонсдейлита** (рис. 1.4):

 $a_0 = 0,252, c_0 = 0,412;$ плотность — $\rho = 3,52$ г/см³ $n_e \sim 2,42, n_o \sim 2,40, \Delta N = 0,028 \pm 0,006$ (+)



Рис. 1.4. Зависимости величины двупреломления параморфоз от содержания лонсдейлита, оптические и другие свойства лонсдейлита.

При статическом сжатии образование лонсдейлита происходит при P > 130 кбар (Bandy & Kasper, 1967).

Первые находки природного лонсдейлита относятся к 1967 г. Лонсдейлит был зарегистрирован в составе вещества метеоритов "Canyon Diabolo" и "Goalpara". В земных породах лонсдейлит был впервые обнаружен в 1971 г. при исследованиях пород Попигайской астроблемы. В 1973г. алмаз-лонсдейлитовые агрегаты были зарегистрированы в переотложенных мелкозернистых россыпях Украины, а в 1978г. были найдены алмаз-лонсдейлитовые параморфозы по графиту в ударно-метаморфизованных породах кратера Рис (в ФРГ).

<u>Фуллерен</u> - еще одна интересная разновидность углерода. Это сложные многоатомные полимеры каркасной структуры — C₅₀, C₆₀, C₇₀, C₈₀.

Находки этих соединений в земных породах впервые описаны Бейкером (Becker et al. 1994) в черных разностях пород формации "Onaping" группы "White water" структуры Садбери (Онтарио, Канада). Авторы предположили, что фуллерены в импактитовых брекчиях образовались в атмосферном ударном потоке при пиролизе полициклических ароматических гидрокарбэнов из вещества ударника. Позднее, те же авторы сообщили о находке фуллеренов с изотопически аномальным гелием. Эти выделения были заключены внутри углеродной камеры и авторы сделали вывод, что "ударник" мог содержать внеземные фуллерены. Содержание фуллерена С₅₀ в этих породах составляло 1-10ррт. Поиски затем были расширены и Д. Хейманн с соавторами (Heymann et al. 1997) изучили серые и черные породы свиты "Onaping" и "Onwatin", представленные глинистыми сланцами. Фуллерены диагностировались методом высокоразрешающей жидкостной хроматографии (HPLC - High Performance Liqid Chromatography) в 100-граммовых усредненных пробах измельченных до состояния пудры. Одна из проб была отобрана из того же "высокого уступа" (High Falls), что и проба Бейкера. К сожалению, фуллерены найдены не были.

Таким образом, достоверной остается находка фуллеренов в углистых хондритах, где содержания фуллеренов по отношению к общему содержанию углистого вещества в 3-4 раза меньше (Becker et al., 1994).Тем не менее, вопрос о переходе фуллеренов в космические алмазы при ударных воздействиях продолжает обсуждаться (Hirai H., 1998).

Максимальные концентрации фуллеренов установлены в богатых керогеном горючих сланцах (кукерситах) Ленинградской области.

Металлический углерод в природе пока не обнаружен, хотя экспериментально изучен переход алмаза при давлении выше 60 ГПа в фазу с металлической проводимостью.

10

1.2. Генетические типы алмаза: их морфология, особенности примесного и изотопного состава, физических свойств и внутреннего строения

В настоящее время учеными установлено 4 главных генетических типа кубической модификации алмаза:

- космические;
- импактные;
- метаморфогенные;
- мантийные.

1.2.1. Космические алмазы

Алмазы космического генезиса установлены *в примитивных хондритах*. Они имеют досолнечный возраст (> 4,5 Ga), микронные размеры (nm) при содержаниях порядка 1400ppm.

Вместе с космической пылью такие алмазы могут попадать на поверхность Земли.

Тесная <u>ассоциация</u> с другими углеродсодержащими экзотическими минеральными фазами (табл. 1.1): карбидом кремния - *муассонитом* (SiC), карбидом вольфрама - (WC), карбидом циркония (ZrC) и карбидом титана (TiC) - характерная особенность космических алмазов.

Таблица 1.1

Минералы алмазоносных метеоритов		
Название	Состав	
Камасит	самор. Fe;6,4 ат.% Ni	
Тенит	самор. Fe; 24 ат.% Ni	
Троилит	FeS	
Графит	С	
Шрейберзит	(Fe, Ni,Co) ₃ P	
Ольдгамит	CaS	
Добреелит	FeCr ₂ S ₄	
Нинингерит	(Mg,Fe,Mn)S	
Хромит	FeCr ₂ O ₄	
Пироксен (пижонит)	$(Mg,Fe,Ca)_2[Si_2O_6]$	
Оливин	$(Mg,Fe)_2[SiO_4]$	
Когенит	Fe ₃ C	

Открытию космических алмазов предшествовали долгие кропотливые исследования. Они начались с того, что проф. Дж. Рейнолдс из университета Беркли обнаружил в одном из образцов метеорита огромный избыток ¹²⁹**Xe** (рис. 1.5). Этот изотоп является продуктом β -распада радиоактивного ¹²⁹**I**, а последний имеет <u>время жизни</u> только <u>29 млн. лет</u> и поэтому в настоящее время в Солнечной системе такого изотопа нет. Это вымерший изотоп. Другим вымершим изотопом, при самопроизвольном делении которого могут образовываться *тяжелые изотопы ксенона* — ¹³⁶**Xe**, ¹³⁴**Xe** и ¹³²**Xe**, является ²⁴⁴**Pu**, время существования которого <u>122 млн. лет</u>, что тоже много меньше возраста Солнечной системы (4,6 млрд. лет). Эти тяжелые изотопы также были найдены в различных метеоритах (рис. 1.5).



Рис. 1.5. Распределение тяжелых и легких изотопов ксенона в метеоритах (Шуколюков, 1996): а – увеличение избытка тяжелых изотопов по мере частичного растворения хондрита Ефремовка; б – обогащение ксенона легкими изотопами (1 – Солнечный ксенон, 2-5 метеориты Грозная, Алленде, Каинсаэ, Ефремовка)

Более того, дальнейшие исследования показали, что в *углистых хондритах* присутствует не только избыток тяжелых изотопов ксенона по сравнению с составом солнечного ксенона, но и *избыток легких изотопов* этого инертного газа, которые *не могли образоваться при делении атомных ядер*, так как этого не позволяет закон сохранения энергии и массы. Ученые стали изучать минеральные носители этих изотопных аномалий. Последовательное растворение в соляной, азотной, хлорной кислотах и в перекиси

водорода позволило выделить из метеоритов тонкодисперсные минеральные фазы. Изучая эти нерастворимые остатки, ученые выяснили, что, носителем "аномального" ксенона является именно алмаз с размером зерен всего 15 ангстрем. Изотопный состав азота этого алмаза оказался также аномальным. Концентрация ¹⁴N в нем оказалась в три раза выше, чем концентрация этого изотопа на Земле. Это могло быть результатом его образования в звездах, но не в Солнечной системе.

<u>Основываясь на необычном несолнечном распределении элементов и изотопии</u> <u>редких газов (ксенон, аргон) предполагают, что образование космических микроалмазов</u> <u>происходило в результате аккреции из газовой фазы в высокоэнергетической плазме при</u> <u>взрыве сверхновых звезд</u>. Важно, что установленные в этих алмазах соотношения изотопов $^{13}C/^{12}C$ (от -32 до -38⁰/₀₀) совершенно исключают участие в их образовании источников, имеющих биологическую природу (Nuth, 1987). Рассматривая различные гипотезы, ученые пришли к выводу, что установленные факты может объяснить только способность звездных минералов сохраняться в веществе метеоритов. Реконструкция возможной последовательности событий выглядит примерно так (Шуколюков, 1996):

1. На последних стадиях жизни звезды, перед вспышкой сверхновой, мощнейшие гравитационные силы сжимают ее столь быстро, что в реакции нуклеосинтеза начинают вступать тяжелые элементы, выделяя огромную энергию и огромное количество нейтронов. В таком процессе даже самые короткоживущие ядра не успевают распадаться и образуются изотопы типа ¹²⁹I и ²⁴⁴Pu.

2. При вспышке сверхновой, грандиозный взрыв разбросал ее вещество, а образовавшаяся ударная волна впрыснула, смешало его с газопылевым межзвездным облаком, из которого затем, в процессе аккреции сформировались зародыши будущих планет Солнечной системы и астероиды.

3. В составе получившейся космической смеси в результате должны присутствовать минеральные частицы, образовавшиеся различным путем:

— возникшие в звезде еще до того, как образовалось Солнце;

— образовавшиеся при взрыве сверхновой;

— частицы космической пыли, являющиеся результатом ионномолекулярных реакций при очень низких температурах (<1000°C).

Здесь следует отметить, что *рост алмазов из газовой фазы* (так называемый **СVD**механизм) - *один из самых прогрессивных современных методов синтеза алмазов* на

13

затравке. В настоящее время этим методом получены пластины диаметром более 300 мм и толщиной более 1 мм. Они имеют зернистую структуру с размером индивидов от нанометров до нескольких миллиметров и состоят из черных (балласоподобных) или белых (лучших по качеству, чем тип П*a*) кристалликов алмаза.

Теоретические расчеты теплоты образования полиатомных кластеров (Badriag et al., p.244-245) показывают, что <u>алмазы размером менее 3 nm</u> в диаметре <u>являются</u> энергетически более предпочтительной фазой, чем гексагональные графитовые кластеры (рис. 1.6) и, следовательно, <u>сверхвысокие давления и экстремальные кинетические условия</u> не являются необходимыми для процессов зародышеобразования на начальных стадиях роста из газовой фазы.



Puc. 1.6.

Алмазы размером менее 3 nm в диаметре являются энергетически более предпочтительной фазой, чем гексагональные графитовые кластеры

Эти теоретические расчеты объясняют гомогенное зародышеобразование из газовой фазы, рост алмазоподобных пленок при низком давлении водорода и появление нанометровых алмазов в карбонатных продуктах детонаций при взрывах. Остается только удивляться, что первые работы по рентгенографической и электронографической идентификации гранецентрированных кубических фаз углерода, близких к алмазу по физическим свойствам, в аморфных углеродных пленках, получаемых различными методами испарения и конденсации, появились только в 1991г. (Матюшенко и др., 1991).

Возможность синтеза алмаза в космических условиях была подтверждена и находками астрофизиков. Астрономы из центра астрофизики в Гарварде (Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics) обнаружили на расстоянии в 50 световых лет от Земли

необычного белого карлика диаметром 4 тыс.км., состоящего почти полностью из кристаллического углерода. Как утверждают астрономы, исходя из чудовищного тяготения звезды — это именно алмаз. Астрономы назвали эту алмазную звезду «матерью всех алмазов» (рис. 1.7.).



Рис. 1.7. Схематичная картина белого карлика (алмаза) диаметром 4 тыс. км в разрезе

Другая уникальная находка касается

чёрных алмазов, напоминающих простой уголь по внешнему виду (рис. 1.8.). По мнению американского профессора С. Хаггерти из международного университета Флориды, обнаруженные в этих алмазах повышенные концентрации водорода указывают на их формирование в богатых водородом областях, то есть — в глубинах космоса. Авторы исследования предполагают, что чёрные алмазы некогда попали на Землю при падении алмазных астероидов размером около 1км., которые были рождены в процессе взрывов сверхновых. Если гипотеза американских специалистов подтвердится, то окажется, что чёрные алмазы старше не только Земли, но и Солнечной системы.



Рис. 1.8. Фото черного алмаза космического происхождения

Алмазы досолнечной природы и более поздние могут быть распознаны на основе их кристаллического внутреннего строения. Как видно на рис. 1.9, для досолнечных алмазов размером менее 26нм характерны пятизвездчатые циклические структуры двойникования по (110), тогда как для более поздних и более крупных алмазов из метеоритов (рис. 1.10) наблюдаются двойники по шпинелевому закону или более сложное полисинтетическое двойникование по плоскости (111).





7.35° Рис. 1.9. Циклический двойник наноалмаза с псевдопятиугольной симметрией из метеорита Алленде. Изображения, полученнные методом просвечивающей электронной микроскопии ультравысокого разрешения (а, б), и схема внутренней структуры двойника (в) по данным Т. Долтон и др. (Daulton et al., 1996)

Конечно, далеко не все алмазы, найденные в метеоритах, можно назвать собственно космическими. Наиболее <u>дискуссионным</u> остается генезис алмаза в *уреилитах* — углистых пироксен-оливиновых ахондритах, в которых содержание алмаза может достигать 2 об.%.

Уреилиты сложены *оливином, пироксеном, самородным железом* (камаситом) с невысоким содержанием никеля (около 3%), *троилитом и графитом*. Присутствуют

шрейберзит, ольгамит, добреелит, нинингерит и хромит. Пироксен представлен пижонитом. Оливин и пироксен зональны. Железистость понижается к краю зерна, одновременно увеличивается количество включений камасита. <u>Алмаз</u> содержится во всех образцах этих метеоритов. Он приурочен к железной фазе, которая заполняет интерстиции между зернам оливина или образует каплевидные обособления (нодули). Часто алмаз замещается графитом с образованием псевдоморфоз. В уреилите Наvero доказано раннее образование алмазных агрегатов, жилковидные выделения которых впоследствии будинировались и подвергались позднему внедрению железа между будинами.







Рис. 1.10. Двойники алмаза по шпинелевому закону из метеорита Алленде (а, в) и схема двойника (б), по данным просвечивающей электронной микроскопии ультравысокого разрешения (Daulton et al., 1996)

Кубооктаэдрические кристаллы алмаза встречаются вместе с графитом и камаситом в интерстициальных прожилках между зернами оливина (рис 1.11). В литературе описаны находки капель камасита в алмазах и алмазов в каплях камасита. При больших увеличениях видно, что <u>алмаз переполнен газовыми включениями</u> (установлен водород и благородные газы – рис. 1.12) и поэтому его объемная плотность (bulk density) снижается с 3,5 до 2,2 г/см³. Эти <u>алмазы имеют солнечный возраст</u> (4.5 Ga) и характерный для планетных алмазов изотопный состав ($\delta^{13}C = -5^{0}/_{00}$).





Рис. 1.11. Кубооктаэдрические кристаллы алмаза в метеорите вместе с графитом и камаситом в интерстициальных прожилках между зернами оливина. Кубический кристалл алмаза в камасите уреилита Новый Урей, содержит обильные включения флюидной фазы (Маракушев и др., 2003)

Рис. 1.12. Содержания благородных газов в алмазах, нормированные к космической распространенности (по данным А.А. Маракушева и др., 1995):

I – в углистом хондрите Allende;

II – в уреилитах: 1 – Dyalpur, 2 – Dingo Pur Donga, 3 – Новый Урей, 4 – Goalpara;

III – в кимберлитах



Согласно представлениям А.А. Маракушева (1998), алмаз образуется в ходе эволюции материнских планет метеоритов при интенсивном флюидном воздействии. Флюидное давление составляет порядка 40-50 кбар и оливин замещается чистым форстеритом по реакции:

$2Mg_{1,5}Fe_{0,5}SiO_4 + H_2 = Mg_2SiO_4 + MgSiO_3 + Fe^0 + H_2O$

При ударе о Землю алмаз переходит в графит с частичным выгоранием углерода. Графит, замещающий алмаз, несколько обогащен легким изотопом, а тяжелый изотоп углерода переходит преимущественно в газовую фазу в соответствии с реакцией фракционирования:

$$^{13}C + ^{12}CO_2 \longrightarrow ^{12}C + ^{13}CO_2,$$

несколько смещенной вправо, так как константа распределения равна 1,011 при 298,25°К и 1,013 при 600°К.

В других случаях доказывается <u>ударное происхождение лосдейлитсодержащих</u> <u>алмазов</u> в метеоритах. Например, при изучении железного метеорита Каньон Дьяболо (Heymann et al., 1965) было установлено, что алмаз присутствует только в тех образцах метеорита, которые были отобраны на валу метеоритного кратера и имели признаки кратковременного нагрева при воздействии сильного удара.

Алмазы найдены также в железном меторите Alha 77283 (Антарктида). Оба метеорита относятся к так называемым *октаэдритам*. Они сложены железом (камаситом и тэнитом), содержат графит, шрейберзит, добреелит, когенит, хромит, капли и вкрапленность троилита с высокими содержаниями меди и халькофильных элементов, а также силикатные включения. Содержание никеля в октаэдритах - 8,19%.

<u>Алмаз в железных меторитах ассоциирует с лонсдейлитом (рис. 1.13)</u> и именно это рассматривается как аргумент в пользу его ударного происхождения.

Подводя итог данного раздела, мы можем выделить три генетических типа алмаза из метеоритов:

- Алмаз, связанный своим происхождением с первичной конденсацией межзвездных облаков, образованием сверхновых звезд. Это так называемые досолнечные алмазы - наноалмазы.
- 2. Алмаз магматический, связанный с ранней стадией эволюции материнских планет метеоритов.

19



Рис. 1.13. Нанокристалл алмаза из метеорита Алленде, показывающий гомоэпитаксиальный сросток кубического алмаза (3С) по CVD-механизму роста с полиморфной высокобарной модификацией алмаза 2H – лонсдейлитом. Изображение, полученнное методом прямого наблюдения решетки в просвечивающем микроскопе ультравысокого разрешения (а), и схема (б) взаимоотношения полиморфов кубического алмаза и гексагонального лонсдейлита (Daulton et al., 1996). Точечной линией (с) выделены кубическая и гексагональная элементарные ячейки алмаза и лонсдейлита

 Алмаз импактный, связанный с прохождением метеоритов через слои атмосферы Земли и образованный при соударении метеоритов с поверхностью Земли или с другим объектом в космическом пространстве.

Иногда все они присутствуют в одном образце метеорита. Формирование таких сложных объектов можно объяснить, исходя из особенностей строения протопланет с алмазной минерализацией (рис. 1.14).



Рис. 1.14. Схема строения материнской планеты метеоритов на начальной стадии развития (до потери флюидной оболочки под солнечным воздействием), к которой относится образование в хондритах алмазной минерализации (Маракушев и др., 1995)

1.2.2. Импактные алмазы

Такие алмазы установлены в разных типах железных и каменных метеоритов. Они найдены во многих земных астроблемах, а также в некоторых типах туфогенно-осадочных пород на границе К-Т в различных структурах Сев. Америки. Во всех этих находках алмаз, как правило, присутствует в тесной ассоциации с гексагональной модификацией углерода - лонсдейлитом, что является одним из аргументов в пользу его ударного происхождения. При падении метеоритов со скоростью более 4 км./сек. ударная волна создает быстрый подъем давления и температуры, что вызывает преобразования окружающих пород, в которых происходят твердофазные переходы и образование минеральных фаз высокого давления:

- оксидов кремния стишовита и коэсита (SiO₂),
- лосдейлита (С),
- кубических силикатов магния и железа
 - рингвудита (Mg, Fe)₂[SiO₄];
 - мейджорита Mg₃(Fe,Si)₂[SiO₄]₃.

Ударный метаморфизм, как причина образования лонсдейлитсодержащих поликристаллических алмазов в импактитах в настоящее время доказан экспериментально (Lonsdale, 1971). Показано, что процессы ударного метаморфизма протекают в условиях давлений порядка $10^2 - 10^5$ кбар, при температурах 10000^0 C во временном интервале $10^{-9} - 10$ секунд. Ударным сжатием графитового порошка при P = 40-120 гПа и t = 1-10 микросек. получены поликристаллические сростки алмаза с лонсдейлитом, аналогичные природным. Фазы диагностированы кристаллооптическим методом и рентгенометрически:

d₁₀₁₀ — 2,18А⁰ — лонсдейлит,

d₁₁₁ — 2,06 А⁰ — алмаз + лонсдейлит.

Установлены *импактные алмазы 2-х типов*, различающиеся по характеру исходного углеродного субстрата.

Наиболее широко распространены импактные апографитовые алмазы.

Они установлены в Попигайском кратере, в Печеж-Катунской структуре, в кратере Кара (Россия), в астроблемах Болтуш, Ильюнея, Терновка и Западная на Украине, в структурах Рис (Германия) и Садбери (Канада).

Эти алмазы представляют собой параморфозы по исходному кристаллическому углероду, первоначально заключенному в породах, подвергшихся удару. Гониометрическими исследованиями было показано, что импактные алмазы наследуют гексагональную форму пластинок исходного графита (рис. 1.15).



Рис. 1. 15. Морфология аутигенных импактных алмазов

Эти фазы имеют также сходный изотопный состав. Было установлено, что для алмаза и графита, выделенных из одной и той же породы, значения δ^{13} С составляют -13.5 °/₀₀ и -

14.3 °/₀₀. Изотопный состав алмазов варьирует от **-9,9 до -15,9** °/₀₀. По сравнению с другими разновидностями алмазов, *импактные алмазы не содержат примеси азота*. Они богаты другими примесями и характеризуются <u>сильным двупреломлением</u>, не свойственным кубическим фазам и <u>индуцированным</u> испытанной образцом <u>ударной нагрузкой</u>.

Чтобы оценить величину испытанных динамических нагрузок были проведены специальные исследования. Поскольку оптические свойства образцов в равной степени могли зависеть и от количества примеси лонсдейлита и от приложенных напряжений, то были измерены значения главного двупреломления для специально подобранных кристаллов, содержащих около 10% гексагональной фазы (Гневушев и др., 1986). Плоскопараллельные пластинки были вырезаны так, что бы направление [111] (L₃) алмаза было перпендикулярно полированной поверхности. Были выбраны оптически одородные пластинки с однородным погасанием, ведущие себя как одноосные кристаллы. Было показано, что, если оптическая ось кристалла ориентирована вдоль [100] алмаза, то есть при угле наклона главного оптического сечения к плоскости образца $\phi \cong 35^{\circ}$, двупреломление индуиировано именно деформациями, а не присутствием анизотропной гексагонального лонсдейлита. Уверенность В деформационной фазы природе двупреломления была обусловлена тем, что L₆ [0001] лонсдейлита параллельна L₃[111] алмаза (рис. 1.16) и оптическая ось такого агрегата не может быть ориентирована вдоль L_4 [100] алмаза. Это позволило авторам рассчитать остаточное напряжение, индуцирующее наблюдаемый оптический эффект по формуле:

$$X/ = X^{[100]} = 2\Delta N: (n^0)^3 (\pi_{11} - \pi_{12})/(n^0)^3 (\pi_{11} - \pi$$

где:



Рис. 1.16. Схема ориентационных соотношений главных направлений структур графита, лонсдейлита и алмаза

Рассчитанная величина остаточного напряжения составила 21-41кбар. Полагая, что остаточное напряжение индуцировано испытанной образцом ударной нагрузкой, авторы рассчитали величину этой нагрузки: /P/ = $2\pi(1 - \nu)$:К₀bµ/Х/

где:

b — вектор Бюргерса (2,52
$$A^0$$
);
v —коэффициент Пуассона (0,2)
 μ — модуль сдвига (56,5 x 10⁵ бар)
 $K_0 = \text{const} (6\pm 3) \text{ бар}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$

Полученные значения (120 и 240кбар) авторы рассматривают как нижний предел испытанного давления, учитывая возможность отжига агрегатов при T > 300K.

Превращение графита в алмаз при ударном сжатии может проходить по 2-м различным механизмам:

<u>- когерентный (*мартенситный*)</u> переход связан с кооперативным одновременным перемещением атомов при низком значении энергии активации (рис. 1.17);



Рис.1.17. Образование лонсдейлит-алмазных псевдоморфоз по графиту. Показана схема перестройки структуры при образовании алмаз-лонсдейлитовых псевдоморфоз и направления смещения атомарных слоев в графите при его переходе в алмаз по мартенситному механизму

<u>- инкогерентный</u> (*диффузионный*) переход связан со значительным перемещением атомов, зародышеобразованием и ростом кристаллов. Для него характерна высокая энергия активации процесса. В этом случае, в отличие от мартенситного перехода, закономерная ориентировка исходной и высокобарной фаз не сохраняется.

Возможность когерентного (мартенситного) превращения обусловлена близостью структур графита, лонсдейлита и алмаза (рис. 1.18).

Эксперименты показывают (Райтер И.Р.), что при динамическом нагружении правильный шестигранник слоя (0001) графита деформируется анизотропно и расстояние между двумя противолежащими атомами сохраняются, а "боковые" атомы сближаются (рис 1.17).



Рис.1.18. Фрагменты лауэграмм псевдоморфоз алмазного (а) и лонсдейлиталмазного (б, в) кристалла (Гневушев и др., 1986)

Правильность предложенной теоретической модели была подтверждена изучением взаимной ориентировки графита, лонсдейлита и алмаза в природных импактных образцах (Горогоцкая и др., 1989):

[1010] лонсдейлита // (111) алмаза // (0001) графита

[1210] лонсдейлита // [110] алмаза // [1120] графита

[1010] лонсдейлита // [111] алмаза // [0001] графита.

Полученные данные позволили сделать вывод о прямом когерентном переходе графит-алмаз и графит-лонсдейлит при природном ударном сжатии.

В дальнейшем было показано, что <u>лонсдейлитсодержащие алмазы могут</u> образовываться не только по графиту, но и за счет аморфного углеродистого вещества осадочных пород. Угольное вещество при относительно высокотемпературных условиях ударного сжатия изменяет свое структурное состояние и химический состав диффузионным путем. Образующиеся при этом <u>апоугольные алмазы</u> по особенностям их морфологии (формы выделения), по химическому и изотопному составу ($\delta^{13}C = -21^{\circ}/_{\circ\circ}$ - **31** $^{\circ}/_{\circ\circ}$), по присутствию в них примесей органических соединений, по высокой пористости, по зональности, по низкой температуре сгорания, <u>сходны с микрозернистыми</u> <u>поликристаллическими алмазами типа карбонадо</u>, известными в россыпях Бразилии (В.Е. Езерский).

Минералогически интересные находки импактных алмазов были сделаны также в

Канаде. Импактные алмазы найдены А.А. Масайтисом с соавторами (1997) в структуре Садбери в тех же слоях "Black Onaping", в которых ранее были описаны находки фуллеренов. Вместе с алмазами установлены и другие соединения углерода: графит, карбид кремния (политип 6H) и гидрокарбэны. Импактные алмазы Садбери — это поликристаллические агрегаты неопределенной блоковой формы, имеющие размер от 0,1 до 0,6 мм и различную окраску — белую, коричневую, черную. Они легко раскалываются при легком нажатии. Поверхность корродированна и покрыта ямками (рис. 1.19). Рентгенометрически в них установлено присутствие до 20% лонсдейлита. Методами просвечивающей электронной микроскопии определен размер отдельных кристаллитов, составивший 50-100мкм, выявлены локальные участки текстуры толщиной 100-200мкм и присутствие многочисленных планарных дефектов, параллельных {111}.

Характерная особенность этих алмазов - примесь графита. Графит может быть как продуктом неполной трансформации, так и результатом последующего термального воздействия в результате остывания двухкилометровой толщи алмазсодержащих пород формации "Black Onaping". Последнее предположение хорошо согласуется с результатами экспериментальных исследований, показавших, что <u>лонсдейлит термодинамически не</u> <u>стабилен во всей области синтеза и при отжиге в области термодинамической</u> <u>устойчивости алмаза могут идти процессы образования вторичного графита</u>.



Рис. 1.19. Поверхность зерна импактного микрокристалла алмаза

Вмещающая алмазы свита "Black Onaping"

содержит до 1,4% углерода, имеющего состав $\delta^{13}C = -30,2 - -31,1^{0}/_{00}$. Это означает, что источником углерода в осадках может быть биологический материал из местного бассейна, образовавшегося при ударном воздействии. Несомненно однако, что должен был существовать и другой (более древний?) источник углерода для образования всех обнаруженных углеродных фаз (графит, карбид кремния, лонсдейлит, алмаз), ассоциация которых типична для импактитов.

Другие находки, в других кратерах, показывают, что кроме импактных лонсдейлитсодержащих алмазных агрегатов возможен и другой механизм образования алмазных фаз в астроблемах. Среди таких необычных находок следует отметить кубические микрокристаллы алмаза размером 3-5nm из шаровых лав провинции Альберта (Канада), впервые описанные в 1991 г. Карлайслом и Браманом (Carlisle D.V. & Braman D.K., Nature, 352). В 1992 г. Гилмор с соавторами (Gilmour et al., Science, 258) сообщили о находке микроалмазов размером до 6nm в шаровых лавах штата Колорадо и штата Монтана (США), которые также соответствуют границе К/Т. Дальнейшие исследования показали, что алмазные сростки размером до 30мкм можно обнаружить в остатках кислотного выщелачивания обогащенных иридием слоев шаровых изверженных пород в Мексике (Hough R.M. et al., 1997). Проведенные исследования изотопного состава (δ^{13} C = -17°/00 ÷ -23°/00) указывают на смешанный источник углерода. Сходный изотопный состав углерода (CiC = -25°/₀₀) установлен и для лонсдейлитсодержащих фаз, обнаруженных в обогащенных иридием туфогенно-осадочных породах на границе К/Т в структуре Садбери. Предполагается, что эти алмазы являются или продуктами ударных воздействий при извержении или конденсатами из газовой фазы по CVD механизму.

Смешанный механизм роста в газовой плазме, образованной в результате удара метеорита, предполагается также и для кубооктаэдрических алмазов без примеси лонсдейлита, найденных в кратере Баррингер (США, Аризона). Алмазы находятся в ассоциации с типичными импактными минералами: стишовитом и коэситом. Здесь установлены смешанные алмазоподобные кубические и гексагональные фазы углерода 2-х типов (Miura et al., 1991, 1995).

1) железные метеориты, представленные в музее и содержащие черные прожилки алмазоподобного углерода

2) черные блоки, состоящие из смеси железа и графита, в которых включения алмазов приурочены к железным прожилкам.

В обоих случаях алмазы апографитовые, но механизм их образования различен. Графит из черных блоков имеет специфический химический состав и содержит примеси Si и Ca, источником которых являются песчаники и известняки мишени, а не астероид. Железные прожилки также содержат Si и Ca из песчаников и известняков мишени. Эти аналитические данные подтверждают, что алмазы образовались при ударе, в породах мишени, а не на родительских космических телах метеоритов. Алмазы, экстрагированные из метеоритов, близки по форме к CVD-алмазам. Они не содержат лонсдейлита и для них предполагается смешанный механизм роста в газовой плазме, образованной в результате удара.

Возможно, что такие микроалмазы распространены в земных породах более широко, чем считалось до сих пор, но пока подобные находки редки и, следовательно, на сегодняшний день практическое значение имеет только Попигайское месторождений технических алмазов. Эти алмазы обладают рядом специфических особенностей, что позволяет легко устанавливать их импактную природу (Надеждина и др., 1993).

1.2.3. Метаморфогенные алмазы

Помимо импактитов, алмазы были также установлены в асссоциации с коэситом (высокобарной модификацией SiO₂) в метаморфических породах (гнейсах). Находки микрокристаллов (1-100 мк) алмаза описаны в фельзитовых гнейсах в зоне континентальной коллизии в Норвегии (375-420 млн лет), в Казахстане (520-530 млн лет) и в Китае (210-250 млн лет).

Коренное месторождение метаморфогенных алмазов открыто в Казахстане в 1977г. Оно расположено вблизи оз. Кумды-Коль и приурочено к метаморфическим породам зерендинской серии нижнего протерозоя (520-530 млн. лет), залегающим в основании разреза фундамента Кокчетавского срединного массива (Лаврова, 1991). Рудная (алмазоносная) зона имеет протяженность 1300м и мощность от 40 до 180м. Наиболее высокие содержания алмазов установлены в биотит-гранатовых гнейсах. Кроме гранатбиотитовых гнейсов, алмазоносными являются и еще 4 типа пород: силикатные мрамора; тремолит-хлорит-кварцевые породы; среднезернистые и гигантозернистые гранатпироксеновые породы (эклогиты).

Алмазы обнаружены не только в межзерновом пространстве, но и в породообразующих минералах. Алмазы размером около 12мкм и коэсит сохранились внутри гранатов и цирконов (Варламов и др., 1987; Sobolev, Shatsky, 1990). Алмаз находится в тесной парагенетической связи с графитом. В алмазоносных породах отмечается повышенное содержание углекислоты, метана и других углеводородов.

Алмазы из метаморфических пород месторождения Кумды-Коль обладают рядом типоморфных особенностей. Минерал представлен, главным образом, кубическими,

28

скелетными и сфероидальными кристаллами (рис. 1.20) зеленовато-желтого и желтого цвета, хотя есть и октаэдры. Для них характерно негомогенное зонально-секториальное строение, высокое содержание примеси азота: 5,9*10¹⁸–1,8*10²¹см⁻¹, что позволяет относить алмазы Кокчетавского массива к типу Ib-IaA по физической классификации. Степень его агрегации 14-75% (Ситникова, Шацкий, 2009).



Рис. 1.20. Кубические и скелетные кристаллы алмаза из метаморфических комплексов Кокчетавского массива. Увел. 500^{X} (а) и 1500^{X} (б, в). Растровые электронные микрофотографии, изображения во вторичных электронах

Метаморфогенные алмазы являются изотопно-легкими: δ^{13} С от -27,0 до -8,9‰. По качественному составу элементов-примесей они сопоставимы с кимберлитовыми, но по количественному заметно разнятся. В них на порядок выше содержание кремния, алюминия, титана, ванадия, железа, сурьмы, мышьяка, золота, на два порядка — хрома, кобальта, марганца, редкоземельных элементов (Надеждина и др., 1993).

Существует несколько концепций образования алмаза в метаморфических породах, которые будут более подробно рассмотрены в главе 4 нашего учебника.

Алмазоносные метаморфические породы установлены и в других районах Земли. Рассмотрим эти уникальные находки.

1. Раннеархейские алмазы в цирконе из метаосадочного пояса Джек Хиллз кратона Йилгарн, Западная Австралия. Здесь были обнаружены истертые цирконы с включениями микроалмазов с возрастом более 4 млрд. лет (Menneken et al., 2007). Алмазные включения размером 3-50 мкм идентифицированы методом рамановской спектроскопии в 45 цирконах в ассоциации с графитом, апатитом и кварцем. В цирконах,
кроме этих минералов, найдены ксенотим, монацит, рутил, биотит, амфибол, калиевый полевой шпат, плагиоклаз. Возраст формирования цирконов (от 3,058 ±7 до 4,252 ±7 млрд. лет) определен U-Pb датировкой с помощью ионного микрозонда высокого разрешения (SHRIMP II). Данные цирконы – наиболее древние из идентифицированных фрагментов земной коры. Цирконы обогащены легкими редкими элементами и имеют невысокую температуру кристаллизации. Разброс в датировках возраста цирконов показывает, что условия, необходимые для образования алмаза, могли неоднократно повторяться в течение истории развития Земли и это отражает цикличность образования древних алмазов.

Минералогические особенности этих алмазов, ассоциации с графитом, характеристики рамановских спектров свидетельствуют о том, что эти алмазы могли быть сформированы в условиях высокобарического метаморфизма. Предполагается, что такие условия связаны с образованием мощной континентальной литосферы и с коровомантийным взаимодействием в период ранее, чем 4250 млн. лет. Это самые древние алмазы, обнаруженные в земных породах.

2. Алмазоносные эклогиты и метапилиты провинции Родоп северной Греции. В работе Е. Мроскоса и Д. Костопоулоса (Mposkos, Kostopoulos, 2001) описана находка включений алмаза и псевдоморфоз кварца по коэситу в Na-содержащем гранате из этих пород. Эта провинция занимает значительную площадь, располагаясь на территории Югославии, Болгарии и Греции. Работами последних лет показано, что ее формирование связано с периодом альпийской активизации окраины (30-8 млн. лет). Ранее предполагалось, что при их формировании давление составляло 12-19кбар. Однако недавние находки графитизированных алмазов в этих породах позволяют предполагать более высокие давления в ее центральной и восточной частях, образование которых, возможно, происходило при ультравысоких РТ-параметрах (Р=70кбар при T=1100°C). Установлено наличие микроалмазов, сходных с теми, что типичны для месторождения алмазов Кокчетавского массива Казахстана. Диагностика графитизированных микроалмазов выполнена с использованием метода рамановской спектроскопии, с использованием которого в гранате установлены микровключения псевдоморфоз кварца по коэситу. В гранате из изученных метаморфических пород, пересыщенном кремнеземом и с повышенным содержанием Na (0,60 мас.% Na₂O), Ti (1,03 мас.%ТіО₂, Р (0,33 мас.% Р₂О₅), обнаружены также включения ругила и апатита, что свидетельствует об его исходном мэйджоритовом составе.

На основе выполненных минералого-петрографических исследований (Mposkos, Kostopoulos, 2001) был сделан вывод о *формировании пород при ультравысоких давлениях при субдукции корового материала на глубины до 230 км*.

3.Микроалмазы из эклогитов регионов Даби и Су-Лу центральной части восточного Китая. Здесь обнаружено более 10 микроалмазов in situ в прозрачных шлифах из Даби и Су-Лу (Xu et al., 2005). Первая находка микроалмазов в эклогитах гор Даби была описана в 1992 г. В настоящее время микроалмазы установлены в эклогитах не только центральной, но и северной части гор Даби. Схема геологического строения Восточно-Китайского протерозойского складчатого пояса Циньлинь-Дабишань-Сулу показана на рис. 1.21.



Рис. 1.21. Схема геологического строения Восточно-Китайского протерозойского складчатого пояса Циньлинь-Дабишань-Сулу: 1 – орогенная амфиболит-гнейсовомигматитовая зона с реликтовыми фрагментами эклогитовых и эклогит-клинопироксенитперидотитовых интрузивов (наиболее крупные из них показаны черными кружками), повсеместно интрудированная мезозойскими гранитами; 2 – амфиболит-сланцевая зона с проявлениями глаукофанового метаморфизма (наиболее интенсивные выделены черными линзами); 3 – наложенная сланцевая зона; 4 – постпротерозойское перекрытие; 5 – алмазоносные (а) и неалмазоносные (б) кимберлиты. (Из работы А.А. Маракушева и др., 2003)

Большинство кристаллов приурочено к включениям в гранатах (30-150 мкм), но более крупные из них (до 400-700 мкм) тяготеют к межзерновому пространству алмазоносных эклогитов. В ассоциации с микроалмазами установлены циркон, коэсит, графит, муассанит (рис. 1.22-1.24). Высокобарность микроалмазов подчеркивают структуры распада в гранатах гроссуляр-андрадитового ряда, тельца распада которых представлены рутилом, апатитом и клинопироксеном, ориентированных по {111} граната (рис. 1.23, 1.24). Первичный гранат до выделения телец распада представляет собой гранат мэйджоритовой компонентой. Такой. пересыщенный кремнием, гранат С С мэйджоритовой компонентой получен экспериментально в пелитовой системе при 7 ГПа и T=1100°C (Опо, 1998). Диагностика микроалмазов выполнена методами комбинационного рассеяния и ИК-спектроскопии.



Рис. 1.22. Микрофотография микроалмазов из эклогитов Маобей региона Су-Лу, Китай (Xu et al., 2003). Шкала на фотографиях – 100 мкм. Микроалмазы образуют включения в гранатах. Рамановские спектры алмазов приведены для обр. 8002-1 и для обр. 8002-2. Gt – гранат; Zr – циркон; Dia – алмаз



Рис. 1.23. Микрофотографии микроалмазов и ассоциирующих с ними минералов из включений в гранате (черная метка- шкала 100 мкм) из эклогитов региона Даби центральной части восточного Китая. Условные обозначения: Dia – микроалмаз; Gra – графит; Moi – мауссанит; Q – кварц; Gt – гранат

Кристаллы принадлежат к различным физическим типам (IaA и IaB). В них обнаружены вода, CH₂- и CH₃-, а также связи C=O. Все алмазоносные эклогиты района Даби обнаруживают родство с континентальными отложениями, что подчеркивается отрицательными значениями єNd. Для алмазоносных эклогитов *предполагается слубинное происхождение, связанное с процессами субдукции и образованием алмазов при 7 ГПа и температуре* $T=1000^{\circ}C$ (Xu et al., 2005).





Другую точку зрения формулирует академик А.А. Маракушев (Маракушев и др., 2003), который считает, что эклогиты Восточно-Китайского складчатого пояса являются мантийными магматическими породами, существенно переработанными u метаморфизованными в процессе длительного многостадийного преобразования. Совместно с вмещающими породами они подвергались складчатости, метаморфизму, процессам гранитизации и мигматизации. В этом процессе эклогиты, гранатовые пироксениты И перидотиты подверглись процессу замещения мигматитами И гранитогнейсами, которые и наследовали их высокобарную минерализацию. Эта точка зрения может быть универсальной приложена алмазоносным И К другим метаморфическим породам, приуроченным к орогенным поясам. например. месторождению Кумды-Коль, алмазоносным эклогитам и метапелитам провинции Родоп северной Греции.

Следует подчеркнуть, что все рассматриваемые в этом разделе алмазоносные метаморфические породы из различных регионов Мира (Казахстан, Греция, Германия, Китай и др.) находятся в складчатых областях офиолитовых формаций между жесткими плитами и их формирование происходило хотя и в разное геологическое время, но по одним и тем же эволюционным закономерностям.

Формирование таких комплексов объясняет *гипотеза метаморфизма коровых пород при ультравысоких давлениях (UHP) в процессах субдукции*. Она возникла в конце 70-х годов XX века и была предложена для объяснения происхождения клинопироксеновых (безоливиновых) эклогитов габброидного состава в Норвегии. Возможность погружения корового материала на глубину 85-95 км была обоснована находками коэсита в этих породах, образование которого соответствует давлениям 26-30кбар при T=1100°C. Позднее глубины погружения корового материала при субдукционных процессах были расширены до 150км, что соответствует давлениям 31-45 кбар при T=600-1100°C.

Завершая рассмотрение алмазоносных метаморфических пород, просуммируем доказательства ультравысоких давлений, способствующих кристаллизации алмаза в этих породах:

1. Наличие включении TiO₂ с кристаллической структурой α-PbO₂ в гранате из алмазоносных гнейсов, что свидетельствует о давлениях в диапазоне 45-65кбар при T=1000°C.

2. Специфический состав ругил-клинопироксеновых ассоциаций в гранате из эклогитов, предполагающие существование резервуара с мэйджоритом, стабильным на глубинах более 200 км.

3. Присутствие флюидных включений в минералах (главным образом, в гранате), насыщенных водой, СО, СО₂, метаном и другими углеводородами.

1.2.4. Мантийные алмазы

Алмазы мантийного генезиса – это основной источник ювелирного сырья. Такие алмазы, образуясь в области их термодинамической стабильности в мантии Земли, выносятся на поверхность кимберлитами и лампроитами, которые являются их материнскими породами. В настоящее время алмазоносные кимберлиты обнаружены на всех континентах (Ваганов, 2000), а алмазоносные лампроиты - в Австралии (Jaques et al., 1986).

Содержание алмазов в этих породах, особенно в кимберлитах, сильно колеблется. В кимберлитах - от первых десятых карата до 10 карат на тонну. В трубке Аргайл, сложенной оливиновыми лампроитами, содержания алмаза очень высокие и составляют в среднем 5 карат на тонну. Разрабатываются трубки, в которых содержание алмазов составляет от 0,2 до 6 карат (0,2 грамма) на тонну породы. В 1990 году из 8 коренных месторождений (Аргайл, Орапа, Летлхакане, Джваненг, Мир, Удачная, Финш, Премьер) было добыто 66 млн. карат алмазов. Из трубки Удачная (Якутия), которая эксплуатировалась на протяжении более 30 лет, каждый год извлекали до несколько крупных кристаллов алмаза весом 50-150 карат. Добыча ведется двумя способами: открытым (карьер) и закрытым (шахты). Одна из самых глубоких шахт в Мире построена для добычи алмазов на кимберлитовой трубке "Де-Бирс". Ее глубина больше 1км и до закрытия рудника здесь добывали около 380 тыс. карат алмазов в год.

Добываемые из кимберлитов алмазы имеют самую различную форму и размер. Алмаз в кимберлитах и лампроитах встречается в виде хорошо образованных кристаллов октаэдрической, кубической и додекаэдрической форм, переходных между ними, а также в виде более сложных сростков и агрегатов (балласы, борт). В кимберлитах, как правило, преобладают кристаллы октаэдрического габитуса, хотя встречаются и исключения трубки Архангельской алмазоносной провинции (Богатиков и др., 1999). В лампроитовой трубке Аргайл преобладают додекаэдроиды. В некоторых кристаллах алмаза наблюдаются тонкодисперсные включения графита, во многих – углеводородов. Включения лонсдейлита для алмаза из кимберлитов и лампроитов не характерны, что, наряду с кристалломорфологическими особенностями кристаллов, отличает алмаз из данных пород от этого минерала в метеоритах и импактитах.

Наиболее высоко ценятся прозрачные ювелирные камни. Самый большой из них знаменитый алмаз "Кулинан" был найден в трубке Премьер в ЮАР 28 января 1905 года. Он весил 3106 карат (чуть более 600 грамм) и его стоимость равнялась стоимости 94 тонн золота. При этом кристалл был сколот, поэтому не исключена возможность обнаружения и более крупных кристаллов. В России самый большой кристалл был найден в трубке Мир 23 декабря 1980 года. Он весил 342,5 карата. Доля таких больших ювелирных камней очень мала (0,38%), несколько выше доля ювелирных камней крупнее 10 карат (11,6%). Основную массу добываемых алмазов составляют технические и "полуювелирные" сорта. особое место занимают мелкозернистые сростки, состояшие Среди них ИЗ темноокрашенных кристалликов размером менее 0,1мм. Такие сростки (фрамезиты) достигают больших размеров (более 1 кг) и обладают очень большой твердостью. Например, образцы фрамезита не поддаются обработке даже алмазной пилой.

Наибольший практический и научный интерес вызывают находки в кимберлитах алмазоносных ксенолитов - обломков глубинных пород, в которых алмаз является породообразующим минералом (рис. 1.25). Такие породы можно назвать "алмазитами". На сегодняшний день известно более 200 таких находок. Одна из них представляет собой сросток черного алмаза с гранатом (пиропом) и пироксеном (диопсидом), найденный в трубке Удачная, который весил 2,3кг. В некоторых алмозоносных эклогитах были обнаружены сотни микрокристаллов алмаза, что несомненно является убедительным доказательством того факта, что алмазы в кимберлитах имеют мантийную природу.

Алмазы, найденные в ксенолитах перидотитов и эклогитов, различаются по форме, размеру и физическим свойствам. Алмазы из ультраосновных ксенолитов имеют форму правильных многогранников — октаэдров и размеры 0,2-3,0мм. Они характеризуются узким диапазоном вариаций изотопного состава углерода. Концентрация тяжелого изотопа углерода (δ^{13} C) колеблется от –9 до –2‰. Изучение их внутреннего строения показало, что это монокристаллы, первичной формой роста которых являлся октаэдр.

В ксенолитах эклогитов алмазы имеют самые разные размеры и самую разную форму (рис. 1.25). Это могут быть октаэдры, додекаэдры, сложноограненные многогранники, кубы. Наиболее крупный алмаз, найденный в ксенолите эклогита в трубке Робертс-Виктор (ЮАР) имел размер около 1см и весил 5,75 карат, а в трубке Удачная были обнаружены микрокристаллы размером 30-500 микрон. Эти алмазы характеризуются весьма широкими вариациями изотопного состава углерода (δ¹³C от -34 до +1‰).

Изучение их внутреннего строения показало, что, по классификации Ю.Л. Орлова (1984) они принадлежат к разным типам.



Рис. 1.25. Примеры алмазоносных эклогитов с включениями октаэдров алмаза и их сростков из кимберлитовой трубки Удачная, Якутия

Среди них преобладают однородные монокристаллы, первичной формой роста которых являлся октаэдр (тип I). Кроме того, встречены разноокрашенные (желтые и черные) монокристаллы, первичной формой роста которых был куб (тип II и III по Ю.Л. Орлову), а также неоднородные по внутреннему строению кристаллы в оболочке (тип IV), кристаллы с многочисленными включениями графита (тип V) и поликристаллические сростки (тип VII, VIII).

Не все трубки алмазоносны. Количество тел с промышленным содержанием алмазов составляет не более 3% от общего числа открытых трубок. Есть трубки с малым содержанием алмазов, но с находками редких крупных кристаллов этого минерала. В настоящее время в России уже найдено порядка 1200 кимберлитовых тел, но алмазы установлены только в двухстах трубках, а эксплуатируемых месторождений среди них — только 23. Чтобы понять, почему не все кимберлитовые трубки алмазоносны, ученые изучают условия образования кимберлитов и алмаза.

За последние 15-20 лет в этом направлении получены фантастические результаты, однозначно доказывающие дискретность природного алмазообразования и образование этого минерала на разных глубинах мантии от 600 км до 150 км. В настоящее время является доказанным и очевидным наличие в кимберлитах сверхглубинных алмазов с особым типом минеральных включений с достаточно плотными модификациями кристаллических структур. К таким особо глубинным типам включений в алмазе, кристаллизация которого предполагается на глубинах до 650 км, относятся ферропериклаз, CaSi-перовскит, SiO₂, MgSi-перовскит, CaTi-перовскит, тетрагональный альмандин-пироп, мэйджоритовый гранат (Kaminsky et al., 2001; Navon, 1998).

В кимберлитах и лампроитах выявлены несколько популяций алмаза, связанных своим происхождением с разными типами мантийных пород и кимберлитов. При этом очевидно, что алмазы в своем развитии претерпевают как рост, так и растворение, по этой причине содержание алмазов в телах варьирует в достаточно широких пределах.

Завершая рассмотрение основных генетических типов алмаза, необходимо также перечислить и ряд новых эксклюзивных находок, генезис которых остается дискуссионным:

- Алмазы из коматиитов
- Алмазы из офиолитов
- Алмазы из гранатовых пироксенитов и вебстеритов
- Алмазы из известково-щелочных лампрофиров минеттов
- Алмазы из карбонатитовых комплексов

Эти находки уникальны, но они единичны и алмазы этого типа промышленных скоплений не образуют, поэтому в данном учебнике они не рассматриваются.

1.3. Экспериментальные исследования по синтезу алмаза. Существующие модели образования алмазов различных генетических типов

В данном разделе приводится некоторые важнейшие сведения по синтезу алмаза, аппаратуре и моделям образования алмаза, по данным экспериментальных работ по синтезу этого минерала.

1.3.1. Методы синтеза крупных монокристаллов алмаза

Синтетические алмазы впервые были получены в 1955 году (Bundy, 1955, Bovenkerk, 1959), в России - в 1960 году (Л.Ф. Верещагин с группой сотрудников АН СССР). В течение 70х и 80х годов специалисты по синтезу работали над проблемами получения крупных качественных монокристаллов синтетического алмаза и в результате несколько фирм (General Electric, De Beers, Sumitomo Electric) разработали технологии, позволяющие получать кристаллы со средними размерами 4 - 9мм. В России крупные кристаллы впервые были получены в Новосибирске в 1990 году (Пальянов и др., 1990). В работе Ю.Н. Пальянова (1997) приводится обзор методов синтеза алмаза, используемых на сегодняшний день, однако из большого числа этих методов только один позволяет получать крупные качественные монокристаллы: метод температурного градиента, по существу являющийся разновидностью широко используемого способа выращивания кристаллов из раствора в расплаве. В качестве растворителей используются металлы Fe, Nl, Co, Mn, которые одновременно выполняют роль катализаторов и позволяют производить синтез в диапазоне температур 1400 - 1600°С. Время роста одного кристалла размером 4-6мм составляет насколько суток. В качестве источника углерода используется графит, в качестве затравки - мелкий кристалл алмаза, чаще синтетический. Данный метод требует поддержания высокого давления (50 - 60 кбар), что достигается либо прессовыми аппаратами типа «BELT» (за рубежом), либо безпрессовыми аппаратами типа «разрезная сфера» (БАРС) в России (Field, 1992; Пальянов, 1990).

Затравочный кристалл представляет собой плоскогранный монокристалл, полученный методом спонтанной кристаллизации. Преимуществом камеры с горизонтально расположенным реакционным объемом является практически одномерное тепловое поле и сравнительно большая величина объема зоны растворения. В качестве металлической шихты чаще используется Ni-Mn или Ni-Fe сплав (1:1). Источником углерода может служить алмаз, и в этом случае процесс роста затравки осуществляется пересыщением, которое достигается концентрационным при прямом перепаде температуры между зонами растворения и роста и может изменяться в зависимости от При графитовом величины этого перепада. источнике углерода пересыщение относительно алмаза можно регулировать как величиной, так и направлением температурного перепада.

Процесс синтеза включает в себя:

 начальное распределение питающего материала (алмазного порошка) и расплавленного металлического флюса;

2. - температурный градиент, создаваемый внутри реакционной камеры.

Градиент приводит к растворению алмазного порошка в металлическом флюсе, в более нагретой зоне (где расплавленный флюс недосыщен углеродом) и кристаллизации

углерода в виде монокристаллов алмаза в более холодной зоне (где расплавленный флюс пересыщен углеродом) (Welboum, 1996).

По результатам исследований алмазной компании Де Бирс (ЮАР), достаточно большое количество кристаллов алмаза весом 6-7 карат можно вырастить в кристаллизационной камере за один производственный цикл. Специалистами Де Бирс был выращен коричнево-желтый синтетический алмаз ювелирного качества весом 11,14 сt.

Время роста одного кристалла весом 1 карат составляет порядка 60 часов, а весом 5 карат около 180 часов. На размер, морфологию, и выход крупных кристаллов алмаза оказывают влияние исходный материал, состав металлического флюса, природа и размещение затравочных кристаллов, температурный градиент, абсолютная температура, тип реакционной камеры (табл. 1.2). Цвет синтетических алмазов зависит от типа и количества захваченных примесей, которые в свою очередь зависят от химии компонентов ростовой системы. Кристаллы бледно-желтых и бесцветных алмазов в настоящее время не так легко получить в виде высококачественных монокристаллов, как коричневато-желтые, желтые и зеленовато-желтые кристаллы. Еще большую трудность представляет получение голубых синтетических алмазов типа IIb (Welboum, 1996). Образование синтетических алмазов типа IIa происходит при добавлении в кристаллизационную камеру бора образуются алмазы типа IIb (Пальянов, 1997).

Таблица 1.2.

	(Ni-Mn-C) – сплав,	
	обработанный в камере	
Зернистость	высокого давления (100 шт.)	
МКМ	Средний выход	Прочность
	алмаза на один	кристаллов
	образец, %	на сжатие,
		Н
Друзы	3,32	-
315/250	5,39	8,8
250/200	4,15	8,6
200/160	12,03	8,31
160/125	13,28	7,7
125/100	17,43	7,3
100/80	16,18	6,75
80/63	11,62	5,38
63/50	8,3	4,6
-50	8,3	-

Основные показатели по синтезу алмаза в камерах высокого давления (время –1 мин.)

Полученные ювелирные синтетические алмазы исследуют с использованием как стандартного геммологического оборудования, так и с применением следующих лабораторных методов: геммологического микроскопа, ИК-спектроскопии, энергодисперсионного рентген флюоресцентного анализа, катодолюминесценции, люминесцентной спектрометрии (Shigley J.E et al., 1986).

Типоморфными признаками, позволяющими отличить металл-углеродные синтетические алмазы, являются (Shigley J.E et al., 1986-1993): наличие развитых кубических, додекаэдрических, трапецоэдрических граней в необработанных кристаллах, а также наличие внутренних секторов роста, зональности окраски, внутренней зональности (рис. 1.26), аномальное двулучепреломление (в форме черного или серого креста). Одним из самых важных типоморфных признаков синтетических металлуглеродных алмазов является наличие металлических включений. В спектрах таких алмазов присутствуют ярко выраженные линии, обусловленные присутствием никеля (Shigley J.E et al., 1993). Некоторые металл-углеродные синтетические алмазы инертны к длинноволновому Уф-излучению, а в коротковолновом - имеют зеленовато-желтую или желтую флюоресценцию (Shigley J.E et al., 1986).



Рис. 1.26. Микроморфология синтетических алмазов, выращенных в камерах высокого давления

1.3.2. Новые экспериментальные методы

С 1996 года начал развиваться метод кристаллизации алмаза в карбонат-углеродных системах. Полученные кристаллы алмаза были исследованы методами цветовой сканирующей и спектральной катодолюминесценции, а также методом ИК-спектроскопии.

Исследования показали, что по своим свойствам данные кристаллы ближе к природным и отличаются от алмазов синтезированных в металл-углеродных системах.

Синтез алмаза проводится на аппарате типа «наковальня с лункой» с тороидальным уплотнением ячейки. Ячейка изготовлена из известняка литографского камня (Алгети, Грузия); применяется графитовый нагреватель. Стартовое вещество представляло собой смесь порошков карбоната (K_20 -Na₂0-CaO-MgO-FeO-CO₂) и графита в весовом соотношении 1:1. Смесь карбоната и графита помещают внутри нагревателя вместе с затравкой из алмаза (металл-углеродного синтеза). Давление измеряют по калибровочным кривым, построенным на основе фазовых переходов в висмуте. Температуру определяют по калибровочным кривым, полученным с помощью термопары из платино-родиевых сплавов. Точность измерения давления ± 1 кбар, точность измерения температуры ± 200 .

Была проведена (Литвин и др., 1999) серия экспериментов по кристаллизации алмаза в карбонат-углеродной системе (K₂0-Na₂0-CaO-MgO-FeO-CO₂-C) при давлениях в интервале 60-80 кбар в камере с внешним диаметром графитового нагревателя 3 мм и внутренним - 2 мм и определена нижняя граница кристаллизации по давлению, составившая 60 кбар. Также был синтезирован алмаз в аппарате с относительно большим объемом (внешний диаметр нагревателя 4мм, внутренний 3мм) при давлении около 75 кбар и температуре порядка 1550⁰С с выдержкой 1 час. Получена массовая кристаллизация.

Выращенные кристаллы - октаэдрического габитуса, некоторые сдвойникованы по шпинелевому закону, подвергнуты полисинтетическому двойникованию или являются сростками октаэдров. На затравке получены наросты: новообразованные гладкие слои, параллельные октаэдрической грани затравки; грани куба покрыты слоями тесно сросшихся октаэдрических пирамидок и выглядят шероховатыми.

Исследование методом катодолюминесцеции обнаруживает отсутствие эмиссии с поверхности (как и у природных алмазов с низкой концентрацией азота), что отличает карбонат-углеродные алмазы от металл-углеродных [Litvin Yu.A. et al., 1999]. В спектре катодолюминесценции отсутствует линия никеля, характерная для металл-углеродных алмазов.

1.3.3. Кристаллизация алмаза в системе пирротин – углерод

Экспериментальные исследования кристаллизации алмаза в сульфид-углеродных системах (Шушканова, 2008) по росту алмаза на затравку проводились с использованием установки высокого давления при 6.0 - 7.1 ГПа с тороидным уплотнением типа

«наковальня с лункой» НЛ-13Т с ячейкой из литографского камня. Температурный интервал составлял 1130- 1925°С. Эти РТ-условия соответствуют условиям стабильности алмаза в верхней мантии. Для воспроизведения условий переходной зоны и нижней мантии применялся многопуансонный пресс с усилием в 5000 тонн с ВN-капсулой, при этом достигались давления 10 - 20 ГПа, а температурный интервал составлял 1000 - 2000°С. При проведении поисковых опытов по синтезу алмаза в силикатных расплавах использовалась ячейка с алмазными наковальнями с лазерным нагревом. Полученные экспериментальные образцы изучались методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального анализа, лазерной абляции и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (LA-ICP-MS), КР-спектроскопии.

Были выполнены экспериментальные исследования граничных условий нуклеации (зародышеобразования) и роста кристаллов алмаза в пирротин - углеродных расплавахрастворах при 6.0 - 7.1 ГПа и 1500-1700С. Были определены поля лабильно и метастабильно пересыщенных к алмазу растворов углерода в расплавах пирротина, которые приводят к спонтанной нуклеации алмазной фазы и росту алмаза на затравке. Линейная скорость роста алмаза в сульфид-углеродных расплавах достаточно высокая (в среднем 10 µm/мин в первые 1 - 2 мин. с начала спонтанной кристаллизации). Оценочная плотность нуклеации достигает 180 зерен/см³. "Сульфид-синтетические" алмазы кристаллизуются в формах октаэдров и их шпинелевых двойников. В сульфидной среде были синтезированы поликристаллы алмаза в виде сростков скелетных (реберных) или "скрытокристаллических" микроалмазов размерами 1 - 100 микрон, их шпинелевых и иногда полисинтетических (звездообразных) двойников. При росте алмаза из сульфидуглеродных расплавов на гладких гранях кубооктаэдрических затравок "металлсинтетических" алмазов наблюдается гладкогранный слоисто-ступенчатый рост на их октаэдрических гранях (111) и рост с образованием шероховатой морфологии на кубических гранях (100) слоями сросшихся микропирамидок, оси которых ориентированы (100).перпендикулярно грани При сравнении установленных особенностей алмазообразования в сульфид-углеродных растворах-расплавах co спецификой кристаллизации алмаза в карбонат-силикат-углеродных расплавах-растворах (Litvin et al, 2003) отмечается их сходство, как по морфологии роста алмазных кристаллов, так и по положению на РТ-диаграмме кинетической границы ОЛР/ОМП (рис. 1.27, 1.28).



Puc. 1.27. Условия РТ-диаграмма экспериментов И граничных условий кристаллизации алмаза в системе пирротин-углерод: 1 – кривая равновесия алмаз-графит (Kennedy, Kennedy, 1976), 2 – кривая эвтектического плавления стартовой смеси Ро₆₀С₄₀, ОЛР – область лабильно пересыщенных растворов к алмазу (спонтанной нуклеации алмаза), ОМП область метастабильно пересыщенных растворов к алмазу (роста алмаза на затравке). 3 – граница ОЛР/ОМП



Рис. 1.28. Спонтанно образованные кристаллы алмаза в системе пирротинуглерод при 7 ГПа

1.3.4. Синтез алмаза и наноалмаза в системе Na₂SiO₃ - углерод и жадеит NaAlSi₂O₆ - углерод

В аппарате с алмазными наковальнями и лазерным нагревом в опытах при давлении около 21 ГПа и температуре выше 1770°С были синтезированы алмазы на основе изотопов углерода ¹²С и ¹³С. Синтез осуществлялся с участием расплавов ряда соединений в щелочной алюмосиликатной системе Na₂O - Al₂O₃ - SiO₂. Были получены наноалмазы, исследованные in situ с использованием метода рамановской спектроскопии. Характерные линии рамановских спектров наноалмазов сохраняют форму в закалочных образцах после полной разгрузки. При этом пики нормального кристаллического алмаза были получены с

участков, подвергнутых нагреву при температурах выше 2270°С. В не нагревавшихся участках присутствовали только пики неизмененного графита.



Рис. 1.29. Кристаллизация алмаза в эклогит-карбонатитовом расплаве (Обр. 965, 7.7 GPa, 1800°C) и синтез алмаза в расплаве щелочно-силикатной породы – камптонита (Обр. 2151, 8.5 ГПа, 1860°C).

Карбонат-углеродные алмазы были затем выращены в различных многокомпонентных системах, состав которой моделирует состав сингенетических флюидных включений в алмазах (H₂O, карбонаты) из месторождений Заира, Ботсваны, Индии, Якутии, Китая и Кокчетавского метаморфического комплекса (Бобров, 2009). Проведенные эксперименты позволили решить несколько основных задач (Литвин, 2010).

1. Изучена алмазообразующая эффективность вещества включений в тестовом эксперименте. Обнаружилось, что гетерогенная материнская среда для природных алмазов содержит целый ряд соединений, удовлетворяющих критерию нуклеации и способных К эффективному алмазообразованию. В ИХ числе – расплавы многокомпонентных карбонатных и карбонат-силикатных веществ, химических аналогов ростовых включений в природных алмазах; расплавы сульфидов, хлоридов; сильно сжатые флюидные фазы – вода, углекислота и их смеси. Эффективными алмазообразующими средами являются также расплавы кимберлита, карбонатносиликатных пород (Кокчетавский массив), карбонатитов (Чагатайский комплекс) и эклогит-карбонатные расплавы (рис. 1.30)



Рис. 1.30. Диаграмма сингенезиса алмаза и минералов включений в многокомпонентной гетерогенной системе эклогит-карбонатит-сульфид-алмаз при 7 ГПа; штрих-пунктиром изображен разрыв диаграммы в области высоких температур. Сплошные линии – фазовые отношения подсистемы эклогит - К-Mg-Ca-карбонатит – алмаз, пунктирные линии – фазовые отношения подсистемы пирротин-пентландит-халькопиритовый сульфид – алмаз

2. Определены концентрационные барьеры нуклеации алмаза для карбонатносиликатных алмазообразующих сред в тестовом эксперименте. Установлены значения концентрационных барьеров нуклеации алмаза для расплавов многокомпонентных перидотит - K-Na-Mg-Ca-Fe-карбонатит – углеродной и эклогит - K-Na-Mg-Ca-Feкарбонатит – углеродной систем. Они составляют: 30масс.% для перидотитовой и 35масс.% для эклогитовой компонент при 8.5 ГПа и 1700-1800°С.

3. Изучены условия сингенезиса алмаза и гетерогенных включений в физикохимическом эксперименте. Требования данного критерия могут быть сформулированы следующим образом: материнская среда должна быть равно эффективной для образования как алмаза, так и всей совокупности минералов, расплавов и флюидов из ассоциации сингенетических (парагенных и ксеногенных) включений в природных алмазах. Фазовые диаграммы сингенезиса алмаза и первичных включений представляют собой псевдобинарные диаграммы плавкости, представленными исследуемой ростовой средой и алмазом. Они наглядно показывают условия совместного образования алмазов и парагенных минералов. Совмещение карбонатно-силикатной И сульфидной минерализации представляет собой фазовая диаграмма сингенезиса системы эклогиткарбонатит-сульфид-алмаз при 7 ГПа (рис. 1.30). Результаты эксперимента позволяют идентифицировать парагенные и ксеногенные фазы материнских сред. На объединенной диаграмме (рис.1.30) с критерием сингенезиса алмаза и включений согласуется область, ограниченная кривой растворимости алмаза в полностью смесимых карбонатносиликатных расплавах. Солидусная граница сульфидной системы расположена выше по температуре (1510°С). Эти соотношения показывают, что сингенетически включаемые а алмаз фазы карбонат-силикатной подсистемы являются парагенными, а фазы сульфидной подсистемы – ксеногенными.

1.3.5. Обобщение результатов

По особенностям роста синтезированные в многокомпонентных системах кристаллы ближе к природным и отличаются от синтетических алмазов, выращенных в металл-углеродных системах. Как и у природных алмазов, рост осуществляется октаэдрическими пирамидами, а алмазы из металл-углеродных систем растут сочетаниями

граней. По кубических И октаэдрических ланным цветной и спектральной катодолюминесценции и ИК-спектроскопии установлено, что карбонат-углеродные алмазы в зависимости от состава системы могут не содержать азота, если они выращены в системе Na₂-Mg(CO₃)₂-K₂Mg(CO₃)₂-C, или содержать азот, если выращены В многокомпонентной системе K₂0-Na₂0-CaO-MgO-FeO-CO₂.

Металл-углеродные алмазы растут двумя основными пирамидами {111} и {100}, это способствует захвату металлических включений, неоднородному распределению примесей, что снижает их ювелирные качества. Алмазы, выращенные в карбонатуглеродной системе при давлении 75кбар и температуре 1550⁰С кристаллизуются в форме полногранного октаэдра, полисинтетических двойников, двойников по шпинелевому закону, а также образуют сростки октаэдрических монокристаллов.

На основании того, что карбонат-углеродные алмазы ближе по свойствам к природным алмазам, можно полагать, что развитие этого метода позволит получать синтетические алмазы высокого ювелирного качества, по своим свойствам не уступающие природным.

Впервые разработана генетическая классификация первичных включений в природных алмазах, в основу которой положены физико-химические отношения алмаза и включений. На основе критерия сингенезиса алмаза и ростовых включений в нем выделены парагенные и ксеногенные фазы. *Парагенные фазы*, к которым принадлежат минералы перидотит-пироксенитового и эклогит-гроспидитового парагенезисов, формируются совместно с алмазом в полностью смесимых карбонатно-силикатных (карбонатитовых) расплавах, содержащих растворенный углерод и примесные растворимые компоненты. *Ксеногенные фазы*, в числе которых сульфиды, привнесены механически в карбонатитовый ростовой расплав.

Генетическая классификация первичных включений в природных алмазах при согласованном использовании данных аналитической минералогии и эксперимента позволяет ожидать целенаправленного развития проблемы генезиса алмаза, включая разработку мантийно-карбонатитовой концепции. В числе первостепенных остаются экспериментальные задачи по реалистической оценке влияния компонентов С-О–Н флюида на граничные условия и кинетику природных алмазообразующих процессов, по определению концентрационных границ в изменчивой многокомпонентной многофазовой ростовой среде.

1.4. Технические применения алмазов

Широкое применение алмаза связано, в первую очередь, с его уникальными свойствами (табл. 1.3). По большинству критериев алмаз является «самым лучшим», поскольку он - самый твердый из известных материалов, имеет самый низкий коэффициент термического расширения, химически инертен и износоустойчив, обладает низким коэффициентом трения, высокой удельной теплопроводностью, является диэлектриком и оптически прозрачным от ультрафиолетовой (Уф) до инфракрасной (ИК) области.

Таблица 1.3

Некоторые из известных свойств алмазов:

- Предельная механическая твердость (81–100 ГПа).
- Один их самых прочных материалов с наивысшим объемным модулем (1,2 x 10¹² H/м²) и наименьшим коэффициентом сжатия (8.3 x 10⁻¹³ м²/ H).
- Наивысшее значение теплопроводности при комнатной температуре (2 х 10³ Вт/ м / К).
- Рекордно высокая температура Дебая T_D=1860К.
- Алмаз может служить "идеальной" теплоотводящей диэлектрической подложкой. В очищенном от изотопов ¹³С алмазе теплопроводность может достигать 33 Вт/см · К
- Коэффициент теплового расширения при комнатной температуре (0.8 x 10⁻⁶ K).
- Широкая полоса пропускания оптического излучения: от ультрафиолетового до радиоволнового.
- Хороший электрический изолятор (диэлектрик) с низкой диэлектрической проницаемостью (ε = 5,7). Удельное сопротивление чистого алмаза составляет 10¹⁴Ом · см, а подвижность электронов и дырок – 2200 и 1600 см²/B · с, соответственно. Поле пробоя достигает 10⁷ B/см.
- При легировании алмаза его удельное сопротивление может изменяться в широком интервале от10 до10⁶ Ом*см, что превращает его в широкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 5,4 эВ

- Имеет высокие химические антикоррозионные свойства: не растворим в плавиковой, соляной, серной и азотной кислотах. В присутствии кислорода окисляется (травится) при температурах выше 600°С. В высоком вакууме поверхностная графитизация алмаза происходит при температуре 1700°С.
- Алмаз радиационно стойкий материал.
- Имеет рекордно высокую скорость распространения звука (18 км/с).
- Проявляет низкое или «отрицательное» электронное сродство.
- Является биологически совместимым.

В следующих разделах мы рассмотрим 3 главные области применения алмаза: абразивные материалы, электроника и ювелирная промышленность

1.4.1. Абразивные инструменты

Благодаря своей высокой твердости алмаз широко используется в качестве абразивного материала в самых разнообразных инструментах. Алмаз – самое твердое из всех природных веществ. По шкале Мооса относительная твердость алмаза равна 10. Его абсолютная твердость в 1000 раз превышает твердость кварца и в 150 раз – твердость корунда. Максимальная твердость - на гранях октаэдра, минимальная - на гранях куба. Технические алмазы применяют в алмазных буровых коронках, пилах, резцах, фильерах для вытягивания проволоки, для изготовления полировальных порошков и паст. Для обработки твердых материалов используют монокристаллы алмаза (рис. 1.31). Они обладают высокой изломостойкостью, обеспечивают малую поверхность трения и длительный срок работы инструмента. Поликристаллы используют для обработки сравнительно мягких материалов.



Рис. 1.31. Внешний вид искусственных технических кристаллов алмаза: а) монокристаллических; б) поликристаллических

Алмазный инструмент (1.32) получил широкое распространение именно благодаря уникальным свойствам алмазов, закрепленных на его поверхности. Закрепление алмазов может осуществляться гальваническим способом, спеканием и прессованием. Материал, посредством которого алмазы закрепляются на поверхности режущего инструмента, называется связкой. Тип алмазов, их концентрация и свойства связки определяют ресурс и производительность инструмента.



Рис. 1.32. Сегменты алмазного инструмента: а) дисковая пила; б) шлифовальный круг; в) тросовая пила

При резании (рис.1.33) алмазные зерна разрушаются, а связка истирается. Для лучшего удаления разрушенного материала инструмент выполняют в виде сегментов.



Рис.1.33. Резание алмазным инструментом С – глубина заделки алмаза в связующий материал; Т – глубина погружения алмаза в обрабатываемый материал; З – зазор между связкой и материалом; *v* – направление движения инструмента

Инструменты, армированные техническими алмазами, служат для обработки различных материалов и металлов. Они используются для распиловки, резания, обтачивания, расточки, сверления, вытачивания, штамповки, волочения стали и других металлов. Алмаз применяют для обработки карбидов, искусственного корунда, кварца, стекла, керамики и прочих твердых материалов, в фильерах для вытягивания проволоки, а также для бурения скважин в твердых породах. Алмазные пилы применяют при добыче и обработке строительного камня и для резки поделочных камней. Алмазный порошок служит для обдирки, шлифовки и полировки сталей и сплавов, а также для шлифовки и огранки бриллиантов и других твердых драгоценных камней. Диски с алмазными частицами дают возможность филигранно вырезать любое отверстие в конструкции. Чтобы просверлить в алмазе отверстие, дающее возможность применять его в качестве фильеры, требуются хорошо отсортированный (узко классифицированный по крупности) алмазный порошок, тонкие стальные иглы и смазочные масла. Отверстие может быть пробито и другими способами – с помощью лазерного луча или электрического искрового разряда. Такими методами удается проделать в алмазах очень маленькие отверстия диаметром всего 10 мкм.

Технические алмазы подразделяются на природные и синтетические (рис. 1.34). Средняя цена алмазов технического качества составляет примерно \$2 за карат. Более половины спроса обеспечивается за счет производства синтетических камней, 2/3 этой продукции приходятся на четыре страны: США, Россию, Ирландию и ЮАР. США ежегодно потребляют не менее 50 млн. карат технических алмазов (10 тонн).



Рис.1.34. Кристаллы синтетических технических алмазов

1.4.2. Применение в электронике

Алмаз применяют в оптической и электронной промышленности как полупроводники, датчики в счетчиках ядерных частиц, как вещество с теплопроводностью выше, чем у меди, прозрачное для широкого диапазона длин волн. Поликристаллический алмаз с требуемыми свойствами применяют как для изготовления пассивных устройств (теплоотводов, звукопроводов в приборах на поверхностных акустических волнах), так и в качестве полупроводникового материала активных приборов (полевые транзисторы с частотой выше 100 ГГц, детекторы).

Алмаз имеет кубическую кристаллическую структуру с сильными ковалентными связями атомов углерода и с рекордно высокой атомной плотностью – $1,76 \cdot 10^{23}$ см⁻³. Это и предопределяет многие особенности алмаза (см. табл. 1.3). Благодаря своим уникальным свойствам алмаз перспективен для применения в качестве теплоотводящих пластин в СВЧ-транзисторах, в мощных мультичиповых модулях и в линейках полупроводниковых лазеров. Алмаз может найти широкое применение для изготовления акустоэлектронных устройств (фильтров на поверхностных акустических волнах) И детекторов ионизирующего излучения. Новые перспективы применения алмаза появились в результате разработки технологии его синтеза при низких давлениях.

1.4.3. Выращивание алмаза из газовой фазы

Метод газофазного синтеза алмаза начали разрабатывать в Институте физической химии и электрохимии им. А.М. Фрумкина АН СССР в середине 50-х годов 20 века (Спицын Б.В., Дерягин Б.В. 1980). К началу 80-х годов удалось достичь скорости роста более 10 мкм/ч, а в настоящее время CVD-метод позволяет получать достаточно чистые поликристаллические алмазные пленки и пластины диаметром более 100 мм и толщиной от единиц микрометров до 1–3 мм.

СVD-процесс основан на разложении углеводородов (метана) в смеси с водородом и последующем осаждении алмаза на нагретую подложку. Рабочая смесь диссоциирует в вакуумной камере под действием электрического разряда, СВЧ-плазмы или лазерного излучения. Возможна диссоциация на горячей нити или в пламени газовой горелки (используют смесь ацетилен-кислород). Продукты разложения (углеводородные радикалы и атомарный водород) диффундируют к подложке, нагретой до температуры 700–1000°С, на которую и осаждается алмаз (рис. 1.35).

Зарождение кристаллов происходит на заранее привнесенных на подложку центрах нуклеации алмаза (рис. 1.37). Типичное значение давления газа в камере составляет 30–100 Торр, а скорости осаждения – 1–20 мкм/ч. В качестве подложек чаще всего используют кремний или молибден, но осаждать алмазные пленки можно и на другие материалы, стойкие к нагреву до 1000°C в присутствии атомарного водорода.



Рис. 1.35. Примеры двух наиболее общих типов CVD-реакторов низкого давления

Полученные пленки могут быть химически отделены от подложки и использованы далее в виде пластин. В то время как площадь поликристаллического CVD-алмаза может составлять десятки и сотни квадратных сантиметров, площадь монокристаллических пленок обычно не превышает 1 см², поскольку она ограничена размерами алмазной подложки.

В отличие от алмазной керамики, получаемой путем спекания алмазного порошка, синтезированный из газовой фазы поликристаллический алмаз не содержит ни пор, ни связующего материала. Содержание азота в нем легко может быть доведено до 1 ppm (одной миллионной доли, или $1,7 \cdot 10^{17}$ см-3). Наиболее чистый материал получают при осаждении в СВЧ-плазме (10^{15} см⁻³).

СVD-процесс, т.е. процесс химического газофазного осаждения алмазных покрытий путем сжигания углеводородов характеризуются высокими скоростями роста пленки (обычно, 100-1000 мкм/ч, соответственно). При осаждении алмазных пленок методами горячей проволоки или плазмохимическим газофазным осаждением наблюдаются более медленные скорости роста (0,1-10 мкм/ч).





Рис. 1.36. Алмазы, выращенные по CVD механизму: 2 - Алмазы первоначально образуются в виде отдельных микрокристаллов; 3 - Типичный вид микрокристаллической CVD-алмазной пленки на кремнии; 4 - Поперечный срез алмазной пленки толщиной 6,7 мкм на кремниевой подложке

Поверхностная морфология пленки, полученная в процессе ее CVD-роста, зависит от соотношений компонентов газовой смеси и температуры подложки. При «медленных» условиях роста – низком парциальном давлении метана CH₄, и низкой температуре подложки – получается микрокристаллическая пленка, с наиболее заметными треугольными {111} гранями, наряду с хорошо заметными двойниковыми границами (см. рис. 1.36). {100} грани зерен, имеющие как квадратную, так и прямоугольную форму, начинают преобладать при возрастании относительной концентрации CH₄ в исходной газовой смеси, либо при увеличении температуры подложки. Поперечное сечение такой микрокристаллической пленки показывает, что рост имеет, в основном, столбчатый характер (рис. 1.36). При еще более высоких парциальных давлениях CH₄ начинает расти

пленка, представленная совокупностью нанокристаллов алмаза и разупорядоченного графита (рис. 1.36). Кристаллическая морфология CVD-алмазных пленок имеет важное значение, так как она влияет на их технологические качества. Получаемые агрегаты имеют свои особенности, обусловленные микроструктурой кристаллитов (рис.1.36-5). Во-первых, кристаллиты растут в виде колонн, ориентированных перпендикулярно поверхности, причем с увеличением толщины пленки "диаметр" колонн увеличивается. По мере наращивания слоя, размеры кристаллитов постепенно увеличиваются от 1 мкм в сильно дефектном слое вблизи подложки до десятков и даже сотен микрометров на противоположной, более совершенной ростовой стороне. Основная примесь CVD-алмаза – водород, имеющий тенденцию к декорированию разнообразных структурных дефектов. Поэтому концентрация примесного (связанного) водорода может служить хорошим индикатором дефектности материала.

1.4.4. Применение алмазных пленок

В настоящее время разрабатывается большое количество новых областей применения синтетических CVD-алмазов.

Материалы для теплоотводов - алмазные теплоотводящие подложки с диаметром <2,5 мм нашли применение в лавинно-пролетных и лазерных диодах [Моряков, 1982], позволяя повысить их мощность и надежность. На полиалмазе можно реализовывать конструкции теплоотводов в виде пленок и пластин практически любого масштаба. Еще в 1992 году был рассмотрен вариант трехмерного монолитного мультичипового модуля размером $10\times10\times10$ см с многоуровневым расположением пластин из CVD-алмаза [Eden, 1993]. Согласно проведенным оценкам, при мощности модуля 20 кВт он нагревается только на 31°C, а в случае применения нитрида алюминия нагрев составил бы 367°C. Модули с таким плотным монтажом перспективны для создания сверхкомпактных суперкомпьютеров [Eden, 1993].

Альтернативой пластинам полиалмаза в ряде случаев могут быть тонкие (10 мкм) алмазные слои, нанесенные на стандартные диэлектрические подложки, например на AlN-керамику [Ральченко, Савельев, 2006]. Это приводит к увеличению теплопроводности в 3– 5 раз. Величина теплопроводности будет зависеть от строения алмазных пленок. Например, теплопроводность в направлении перпендикулярном к плоскости пленки больше, чем в направлении параллельном пленке. Анизотропия теплопроводности может достигать 50%. По мере увеличения концентрации водорода с 70 до 1000 ppm теплопроводность уменьшается (с 21 до 9 Вт/см·К). В итоге теплопроводность для одной и той же пластины может составлять 20 Вт/см·К на ростовой стороне и 7–8 Вт/см·К в мелкозернистом слое на подложечной стороне.

Оптика - из-за своих оптических свойств, алмаз начинает находить применение в оптических узлах, особенно в качестве защитных покрытий для инфракрасной (ИК) оптики в неблагоприятных условиях окружающей среды.

Алмазы перспективны для создания плоских телевизионных экранов. Когда на алмаз в вакууме подается отрицательное смещение, то с его поверхности начинают эмиттироваться электроны. Электроны затем ускоряются и ударяют в мишень люминофорный экран. В тех местах люминофора, где в него ударяют электроны, будет испускаться свет. Каждый эмиттирующий кристалл алмаза, либо группа кристаллов будут создавать «пиксель» (элемент изображения) на экране. В отличие от своих конкурентов (ЖК-дисплеи), экраны с алмазными холодно-эмиссионными полевыми катодами могут иметь более высокую яркость, большой угол обзора и способность наращивания размеров до метровых размеров. В другом случае, если материалом мишени является проводник, способный производить сбор тока, можно создать эмиссионное устройство как основу сверхбыстродействующих компьютеров.

Электронные устройства - возможность легирования алмаза путем введения в него примесей и изменения его полупроводниковых свойств открывает целый ряд потенциальных применений алмазных пленок в электронике.

Полевые транзисторы - ученые из Университета штата Северная Каролина [Trew R.J. et al. 1991] оценили параметры транзисторов, изготовленных на SiC, GaAs и алмазе. Расчеты показали, что мощность транзисторов на алмазе должна быть в 30 раз выше, чем у транзистора на GaAs, и в 4 раза выше, чем у транзистора на карбиде кремния. К сожалению, этот потенциал пока не реализован, что обусловлено сложностью легирования алмаза примесями п-типа: примесь бора образует глубокий акцепторный уровень с энергией активации $E_a = 0,37$ эВ, а уровень азота – 1,7 эВ – еще более глубокий и не может быть активирован при комнатной температуре. Легирование примесью фосфора с энергией активации $E_a = 0,45$ эВ все еще находится на уровне экспериментальных исследований.

Детекторы ионизирующего излучения - алмаз выполняет функцию твердотельной ионизационной камеры, так как прохождение ионизирующего излучения

через алмаз приводит к генерации свободных носителей заряда, которые могут быть собраны на электродах, расположенных на поверхности. Высокая радиационная стойкость алмаза позволяет рассматривать его как перспективный материал для бортовых УФдетекторов, предназначенных для космических исследований [Hochedez J-F. et al. 2001]. CVD-алмаз может служить и материалом детекторов частиц высоких энергий (альфачастиц, гамма-квантов и нейтронов) [Schmidt G.J. et al. 2004; Manfredotti C. 2005].

Акустоэлектроника – создание устройств на поверхностных акустических волнах в пьезоэлектрических материалах. Они основаны на преобразовании ВЧ-сигнала в акустическую волну и последующем обратном ее преобразовании в электромагнитную волну. Устройства, способные работать в диапазоне частот 0,6–10 ГГц, необходимо выполнять на материале с максимально высокой скоростью распространения звука. У традиционных пьезоэлектриков (кварц, LiNbO₃, LiTaO₃) она составляет 2500–4500 м/с. Поэтому перспективны слоистые структуры, в которых слой пьезоэлектрика нанесен на материал — звукопровод, такой как алмаз, скорость акустической волны в котором ≈ 10 км/с.

Композиционные материалы - возможность осаждения CVD-алмазных пленок на внешние поверхности металлических проводов или неметаллических волокон. Такие алмазные волокна могут находить применение как армирующие компоненты в различных композитах, давая возможность создания более прочных, более жестких и более легких элементов несущих конструкций. Можно изготавливать и алмазные трубки или полые алмазные волокна. Пустотелые алмазные трубки могут выступать в качестве трубопроводов для подачи наполнителей и хладагентов, или сенсоров.

1.4.5. Ювелирные алмазы

На долю ювелирных алмазов обычно приходится 20-25% добываемых алмазов. Ювелирные алмазы прозрачны, без трещин и включений. При их <u>огранке</u> выявляются наибольший блеск и игра камня, устраняются природные дефекты, при этом теряется около 50% первоначальной массы. Разработана специальная бриллиантовая форма огранки (рис. 1.38), но используется также огранка клиньями, кабошоном, ступенчатая и их комбинации. Крупные алмазы ювелирного качества встречаются редко и получают

собственные имена. Ежегодная мировая добыча алмазов оценивается в 100 млн. кар (20 тонн), из них 40 млн. приходится на страны Африки и по 30 млн. на Россию и Австралию. Крупнейший в мире монополист по добыче и продаже алмазов — компания <u>«Де Бирс»</u>. В России добычу алмазов ведет компания «Алмазы России — Саха». Масса добываемых алмазов обычно 0,1-1,0 кар, крупные ювелирные камни (до 100 кар) встречаются редко. Цена необработанных алмазов ювелирного качества около 100 дол. за карат. Стоимость бриллиантов сильно колеблется в зависимости чистоты, оттенков цвета (нацветов), наличия включений и дефектов, величины камней, качества огранки.



Рис. 1.38. Алмаз после огранки в бриллиант.

Обычная цена карата бриллиантов — от 400 до 1000 долларов. Мировые центры продажи алмазов — ЦСО в Лондоне и Антверпене. Мировой лидер по сбыту ювелирных изделий — Италия. Крупнейшие центры по огранке алмазов расположены: в Бельгии (Брюссель) - высококачественная огранка камней средней величины; США (Нью-Йорк) — обработка крупных алмазов; Индии (Сурат) — огранка дешевых желтых алмазов; Израиле (Рамат-Ган) — экономичная огранка, сохраняющая массу камня, часто в ущерб качеству огранки. В России ведется высококачественная огранка мелких камней на предприятиях в Москве, Санкт-Петербурге («Русские самоцветы»), Екатеринбурге и Смоленске.

Глава 2. Кимберлитовый магматизм

Наибольшее число разрабатываемых в настоящее время месторождений алмаза относится к кимберлитам, поэтому эти породы являются объектом пристального внимания геологов, петрологов и минералогов. Напомним, что наиболее крупные размеры имеют кристаллы алмаза мантийного генезиса. Алмаз "Кулинан", найденный в 1905 году в трубке Премьер, весил 3106 карат (621,2 грамм). Из него изготовили 105 бриллиантов. Два самых крупных из них «Звезда Африки» (530,2 карата) и «Куллинан II» (317,4 карата) находятся в короне Британской империи. Самым крупным алмазом, найденным в России, является камень «26 съезд КПСС» весом 342,5 карата, добытый в трубке «Мир» в 1980 году. В 2010г. в северо-западной провинции Южно-Африканской республики найден самый крупный в мире алмаз. Его вес составляет около 7 тыс. карат (около 1,4 кг!).

Мантийные алмазы, кристаллизуясь в области их термодинамической стабильности при давлении более 4ГПа и температуре более 1000°С, выносятся на поверхность магматическими породами щелочно-ультраосновного состава: кимберлитами и лампроитами. Природа кимберлитового магматизма до сих пор еще полностью не раскрыта. Главными проблемами, на решении которых сосредоточены усилия геологов различного профиля, являются следующие:

— геологическая позиция кимберлитовых тел и тектонический контроль их размещения;

— механизм формирования и заполнения диатрем;

— зональность кимберлитовых трубок и провинций, их петрохимия и связь с другими магматическими породами глубинного заложения:

— стадийность минералообразования в кимберлитах, генезис алмаза и сопутствующих ему минералов.

В данной главе приводятся общие сведения о кимберлитовом магматизме и его природе. Будут рассмотрены общие сведения о геолого-тектонических особенностях формирования кимберлитов, о возрасте кимберлитовых тел, о специфике кимберлитовых пород, их классификация, петрология и геохимия, а также современные модели эволюции кимберлитовых расплавов.

2.1. История открытия и основные этапы изучения кимберлитов

История изучения кимберлитов началась с 1866 года, когда на берегу реки Оранжевая (Южная Африка) дети нашли первый алмаз весом 21,5 карат. Позднее здесь же нашли алмаз "Звезда Южной Африки" (83,5 карат) и началась "алмазная лихорадка". Она привела к обнаружению в 1872 году уходящих на глубину овальных в плане залежей "голубой земли", которая в 1887 году была описана К. Льюисом как *порфировый слюдяной перидотит*, и, с учетом ее уникальных особенностей, выделена в качестве самостоятельной разновидности под названием **кимберлит**.

Первые обобщающие работы по геологии, минералогии и петрологии кимберлитов были выполнены П. Вагнером (Wagner, 1914) и А. Вильямсом (Williams, 1932). Уже начиная с этих первых работ, взгляды ученых разделились. Часть исследователей, вслед за К. Льюисом, считала кимберлиты магматической породой, родственной ультрабазитам, а другие (С. Шанц и А. Холмс) рассматривали кимберлиты как оливиновые мелилититы с эманациями H₂O и CO₂.

Период интенсивного изучения кимберлитов начался в 50-х годах XX века после открытия кимберлитовых провинций в Танзании, Лесото (Африка), Колорадо-Вайоминг (США) и в Якутии (Россия).

История открытия трубок в Якутии широко известна и неоднократно описана в литературе. Первая трубка "Зарница" была найдена в 1954 году Ларисой Попугаевой, а в 1955 году нашли знаменитые ныне месторождения "Мир" (геологи Наталья Елагина и Юрий Хабардин) и "Удачная" (геолог Владимир Щукин). Началась новая эра изучения кимберлитов и огромный вклад в копилку общих знаний был внесен как советскими так и зарубежными учеными: В.С. и Н.В. Соболевыми, Е.В. Францессон, А.П. Бобриевичем, В.А. Милашевым, Ю.Л. Орловым, А.Д. Харькивом, Дж. Доусоном, Г. Мейером, Р. Митчелом и др. Например, Дж. Доусон является автором модели развития кимберлитовых диатрем путем флюидизации и основоположником учения о генетическом родстве кимберлитов и карбонатитов.

С развитием современных аналитических методов начался следующий этап в познании генезиса кимберлитов. Новые аналитические данные позволили создать современную модель кимберлитового магматизма с учетом их геолого-тектонической позиции, текстурно-структурных особенностей, минерального и химического состава. Рассмотрение этих особенностей раскрыто в последующих разделах данной главы.

2.2. Геолого-тектоническая позиция и возраст кимберлитовых

тел

В настоящее время кимберлиты найдены на всех континентах (рис. 2.1). Наиболее известны алмазоносные кимберлиты Африки. На этом континенте разведано несколько крупных кимберлитовых провинций: Южно-Африканская, Западно-Африканская, Танзанийская, Намибийская, Ангольская. Три кимберлитовые провинции известны в Азии: Якутская, северо-восточная Китайская и Индийская. Кимберлиты установлены также в Северо-Западной Австралии, в США (Сомерсет, Колорадо-Вайоминг), в Канаде, в Бразилии и в Европе (Финская, Архангелькая и Приазовская провинции).

Главной особенностью нахождения кимберлитов остается известное "*правило Клиффорда*". Согласно этому правилу большинство кимберлитовых провинций приурочено к особым геологическим структурам — *древним кратонам* — жестким блокам литосферы, время консолидации которых завершилось в архее.



Рис. 2.1. Пространственное положение кимберлитов и лампроитов: черные кружки - кимберлитовые поля, белые – лампроитовые. Заштрихованы области древних кратонов.

В строении всех древних кратонов геологи выделяют 2 этажа: нижний - складчатый фундамент, сложенный древними (архейскими) породами с возрастом

более 1,5 млрд. лет и верхний - *осадочный чехол*, сложенный более молодыми пологозалегающими породами.

Кимберлитовые тела прорывают оба типа пород и выносят их обломки на поверхность. Корреляция, наблюдающаяся в составе обломков, найденных в кимберлитах, и в составе пород, извлеченных при бурении скважин, как раз и позволяет с большой долей уверенности полагать, что и другие обломки пород, встреченные в кимберлитах, являются фрагментами еще более глубоких зон земной коры.

Все кимберлитовые провинции имеют сложное строение. В пределах провинций на основании генетического родства и приуроченности к определенным тектоническим зонам выделяют отдельные кимберлитовые поля, различающиеся, в частности, по возрасту внедрения кимберлитов (табл. 2.1).

Таблица 2.1



Возраст внедрения кимберлитов (по Брахфогелю, 1984)

Fig. The scheme of the kimberlite magmatism epochs in the N.-E. of the Siberian platform (by F.F. Brakhfogel)

Возраст кимберлитов устанавливается по геологическим данным (перекрытие трубок более молодыми отложениями, находки в кимберлитах обломков вмещающих

осадочных пород с датированной фауной) и на основании радиологических данных. Наиболее точные изотопные датировки получены по перовскитам (табл. 2.1).

Кимберлиты имеют самый различный возраст (от 20 до 1700 млн. лет). Например, в Южно-Африканской провинции устанавливается 8 периодов магматизма (Доусон, 1983): от докембрийских (>1200млн. лет) до позднемеловых (около 70 млн. лет). Три эпохи образования кимберлитов выделены на Сибирской платформе (Брахфогель, 1984):

1 — поздний девон - ранний карбон (355-340 млн. лет);

2 — триасовая (225-210 млн. лет);

3 — юрская (150-140 млн. лет).

Закономерности распределения кимберлитов наиболее детально изучены в Африке и в Якутии. В обоих регионах большинство кимберлитовых тел в соответствии с правилом Клиффорда расположено в пределах древних кратонов (рис. 2.2):





Калсасус С

Puc. 2.2. Общие закономерности размещения кимберлитов В Африке. Оконтурены границы древних кратонов. Заштрихованные области – поля развития кимберлитов, точками показаны сопряженные с ними лампроитовые тела.

1. Это *кратон Эбурхан* в Западной Африке, древние ядра которого имеют Либерийский возраст (около 2700 млн. лет). Кимберлиты известны в Мали, Гвинее, Сьерра-Леоне, в Либерии, на Береге Слоновой Кости. Их возраст колеблется от 1100-1300 до 100-80 млн. лет.
2. Это знаменитый кратон Калахари в Южной Африке, где на территории ЮАР, Зимбабве, Ботсваны, Свазиленда, Намибии и Лесото располагаются месторождения Капской (Кимберли, Де-Бирс) и Оранжевой (Ягерсфонтейн, Коффифонтейн) провинций.

3. Это *кратон Конго* в Центральной Африке. Здесь на территории Габона, Анголы и Заира (ДРК) кимберлитовые трубки прорывают архейские гнейсы и докембрийские породы плато Кунделунгу.

4. Это *Танзанийский кратон* в Восточной Африке, в пределах которого располагается одно из самых больших, из известных в настоящее время, кимберлитовых тел - трубка Мвадуи, имеющая размеры 1x1,5 км. Возраст кимберлитов - 189 млн. лет.

Открытия последних лет подтвердили глобальный характер кимберлитового магматизма. Как уже говорилось, кимберлиты найдены на всех континентах.

На территории *Северо-Американской платформы* кимберлиты установлены в пределах Канадского щита (Северо-Западные территории, о. Сомерсет, п-ов Лабрадор, пров. Онтарио и Квебек). Они также развиты вдоль зоны, параллельной Аппалачскому складчатому поясу (от восточного Кентукки до Нью-Йорка). На западе, в Британской Колумбии, кимберлиты прорывают палеозойские и мезозойские отложения знаменитого плато Колорадо (рис. 2.3).



Рис. 2.3. Общие закономерности размещения кимберлитов в Северной и Южной Америке. Оконтурены границы древних кратонов, сложенные породами архейского (А) и протерозойского (Р) возраста. Точками и кружками показаны отдельные кимберлитовые тела и кусты трубок (по данным Ваганова, 2001)

На Южно-Американской платформе кимберлиты найдены в районах развития богатых россыпей в пределах Бразильского щита. Это кимберлитовые поля Акунде,

Пиауи и Минас-Жейрас. Источником алмазов Гвианы считаются докембрийские конгломераты и песчаники формации Рорайма (Доусон, 1983).

На территории *щита Индостан* также известны две провинции: центральная (трубка Маджгаван с возрастом кимберлитов 1056-1140 млн. лет) и Южная, кимберлиты которой имеют возраст 840-1023 млн. лет (рис. 2.4).

Большое число кимберлитовых тел (трубок, силлов, даек) обнаружено на территории *Китайско-Корейской платформы*. Они контролируются зонами глубинных разломов Танлу (кимберлитовая провинция Шаньдунь) и Тайханг (пров. Хенань). Возраст кимберлитов 235-554 млн. лет.



Рис. 2.4. Общие закономерности размещения кимберлитов в Азии. Показаны границы древних кратонов на территории Индии (а) и Китая (б), а также главные глубинные разломы, контролирующие размещение кимберлитов (заштрихованные области и кружки)

На территории *Сибирской платформы* разведано более 150 кимберлитовых тел, сгруппированных в 29 кимберлитовых полей. Большинство из них расположено на северо-востоке Якутии и только Мало-Ботуобинское поле — на юге. Локализация кимберлитов контролируется зонами глубинных разломов северо-восточного простирания (рис. 2.5). Все промышленно-алмазоносные тела имеют среднепалеозойский возраст. Мезозойские кимберлиты малоалмазоносны или неалмазоносны. Кроме того, на юге платформы установлены отдельные дайки кимберлитов, имеющие докембрийский возраст.



Рис. 2.5. Общие закономерности размещения кимберлитов в Якутии: а – геологическая карта Восточно-Сибирской платформы, б – районы развития кимберлитовых тел на территории Якутии: 1 – Бало-Ботуобинский, 2 – Накынский, 3 – Далдыно-Алакитский

Алмазы добываются в трех районах: Мало-Ботуобинском, Далдыно-Алакитском и Средне-Мархинском.

Промышленное значение имеют трубки Мир, им. XXIII съезда КПСС, Интернациональная в Мало-Ботуобинском районе и трубки Удачная, Айхал, Сытыканская и Юбилейная в Далдыно-Алакитском. В последние годы были разведаны и включены в отработку новые высокоалмазоносные трубки в среднем течении реки Марха: Ботуобинская и Нюрбинская Накынского поля.

Для понимания закономерностей размещения кимберлитов важно отметить, что *тектонический контроль* в пределах кратонов сопровождается связью кимберлитов с континентальными трансформными разломами и зонами повышенного теплового потока верхней мантии, устанавливаемым по геофизическим данным (так называемый "plum"). Эпохи магматизма при этом могут быть увязаны по времени с эпохами рифтогенеза.

Кимберлиты сопровождаются комплексом других магматических пород: более ранних даек и силлов основного и ультраосновного состава (траппов, долеритов) и разнообразных щелочно-ультраосновных пород: пикритов, мелилититов, карбонатитов.

Еще одна важная особенность в размещении кимберлитовых тел — это четко проявленная *региональная зональность*, наблюдаемая как на территории Сибирской платформы, так и в Южной Африке. Отмечается тяготение более молодых кимберлитов к периферии кратонов, в этом направлении изменяется петрохимический состав пород, уровень их эрозионного среза, минеральный состав.

2.3. Строение кимберлитовых тел

Важным фактором для понимания природы кимберлитов и расшифровки механизма их образования является характер их взаимоотношений с вмещающими и перекрывающими породами, который определяет разнообразие морфологии и размеров кимберлитовых тел. Механизм внедрения кимберлитовых тел долгое время оставался дискуссионным, так как первые найденные тела, из-за значительного эрозионного среза (от 200 до 1300м по оценке Брахфогеля), не сохранили раструбов трубок, и на начальном этапе горных работ ничего не было известно об изменении формы кимберлитовых тел с глубиной. Как было установлено в результате разработки алмазных месторождений, большинство кимберлитовых тел имеет сложное строение



Рис. 2. Схематический разрез кимберлитовой трубки

(рис. 2.6).

Рис. 2.6. Модель строения кимберлитовой трубки: внизу – метаморфизованные породы складчатого фундамента, вверху – слаболитифицированные породы осадочного чехла, кимберлиты слагают подводящую дайку (нижняя часть) и верхнюю кратерную часть (трубку).

За свою форму они получили название трубок. Верхняя их часть напоминает

бокал - это вулканический кратер, который заполнен мелкообломочными породами кимберлитовыми туфами. Сужаясь, кратер переходит в воронкообразную (диатремовую) часть, сложенную крупнообломочными породами - кимберлитовыми брекчиями. Самая нижняя корневая часть трубок (подводящий канал) сложен массивным кимберлитом. Подводящий канал часто разделяется на несколько частей, каждая из которых с глубиной переходит в дайку - вертикально стоящую плитообразную структуру.

Кимберлитовые тела с сохранившимися осадками кратерных фаций характерны для трубок Танзании, Ботсваны, Анголы, Заира, Замбии, Мали и Восточно-

Европейской платформы (рис. 2.7). Во всех случаях закартированы чашеподобные структуры, образованные в различной степени стратифицированными слоистыми переотложенными породами. Эти породы интерпретируются как пирокластические кратерные фации осадочно-вулканогенного происхождения, аналогичные мааровым отложениям кратерных озер современных и древних вулканов. Мощность пород "чаши" может быть различной. У трубки Юбилейная она равна 180-200м. Палинологические исследования полностью подтверждают осадочное происхождение этих пород.

Под осадочно-вулканогенными образованиями залегают эксплозивнообломочные породы, представленные туфами и туфобрекчиями, слагающими кратерную часть трубок (300-350 м). Раструб переходит в вертикальный канал, сложенный эруптивными кимберлитовыми брекчиями, протяженностью до 1500-2000м. Прослеживание трубок сложной формы на глубину показало, что они распадаются на отдельные тела, имеющие индивидуальные подводящие каналы в форме даек мощностью от нескольких метров до нескольких десятков метров. Сближенные тела, как правило, соединены между собой узкими дайками или жилами Удачная-Западная—Удачная (Мир—Спутник, Восточная, Айхал, Амакинская-Южная—Амакинская-Северная).

Большой фактический материал по особенностям геологического строения кимберлитовых трубок был систематизирован А.Д. Харькивом с соавторами (1995), которые выделили несколько основных типов (рис. 2.7):

1. Погребенные кимберлитовые тела, частично или полностью перекрытые более молодыми отложениями и траппами. Это трубки Сытыканская, Молодость, Восток, Кисмет. Все они были открыты с помощью шлихо-минералогического метода в процессе опробования элювиально-делювиальных отложений склонов речных долин. Такие тела перекрыты более молодыми терригенными образованиями (в Якутии — верхнепалеозойскими, в ААП — юрскими) мощностью от первых до ста и более метров. В Якутии комплекс осадочных пород интрудирован многочисленными пластовыми и секущими телами траппов. Траппы прорывают также вмещающие породы нижнего палеозоя и кимберлитовые тела.

им. Карпинского-1



Рис. 2.7. Строение кимберлитовых трубок Якутии и Архангельской кимберлитовой провинции: а – трубка Краснопресненская, прорванная габбродолеритовым силлом, б – сложнопостроенные трубки им. Карпинского, перекрытые туфогенно-осадочными породами, в – трубка Одинцова, над которой во вмещающих породах развиваются многочисленные криптоэксплозивные брекчии, г – трубка Пионерская, состоящая из двух сопряженных тел с отдельными подводящими каналами.

2. <u>Интрудированные траппами кимберлитовые тела</u> без отторжения или с отторжением от них и перемещением на расстояние от 0,5 до 1км отдельных блоков кимберлитов. Это трубки "Ленинградская", "Комсомольская", "Краснопресненская". Ярким примером такой трубки является знаменитая трубка "Премьер" в Южной Африке, которая на глубине около 330м пересекается габбровым силлом мощностью около 80м. За это она получила название "ларец с двойным дном". В Якутии сходное строение имеют трубки "Подтрапповая", "Алакитская", "Юбилейная" и "Озерная". Кимберлиты на контакте с траппами сильно изменены с образованием хлоритпироксен-гранатовых, кальцит-пироксен-гранатовых и серпентин-хлорит-кальцитовых метасоматитов с магнетитом и сульфидами.

3. <u>Кимберлитовые протрузии</u> встречаются значительно реже. Они как бы "протыкают" терригенно-карбонатный комплекс верхнего ордовика и нижнего силура, вздымая и задирая маломощную толщу верхнепалеозойских отложений, утягивая их за собой и образуя своеобразную "диапировую" складку на вмещающих трапповых плато (трубка Москвичка).

4. <u>Кимберлитовые тела с эксплозивной камерой закрытого типа</u> наиболее редки. Это трубки, не достигшие при внедрении палеоповерхности (трубки Рот-Фронт, Якутская, Одинцова, Липа). Для них характерно "двухярусное" строение. Верхняя их часть представляет собой переработанные эксплозивными процессами вмещающие карбонатные породы, превращенные в разнообломочные брекчии. Нижняя часть — это обычные по морфологии кимберлитовые тела. С глубиной сначала наблюдается резкое возрастание объема рудной толщи, а затем — снижение и быстрый переход в подводящий канал в виде дайкообразного тела и в серию тонких субпараллельных жил.

Криптоэксплозивные брекчии "надкимберлитовой карбонатной шапки" могли образоваться в результате кессонно-эксплозивного процесса, обусловленного действием газонасыщенного флюида в твердой среде субстрата. Другие особенности строения, в частности, такие как кольцевые силлоподобные раздувы, дают основания для проведений параллелей с механизмом образования железорудных диатрем юга Сибирской платформы, которые, по мнению ряда исследователей, возникают при формировании эруптивных брекчий в пологих зонах проскальзывания слоев при мульдообразовании.

Практически во всех районах развития кимберлитового магматизма помимо классических трубочных тел (диатрем) встречаются дайки, силлы (Бакванга, Заир) и штоки кимберлитов. Наиболее широко распространены дайковые тела, которые могут достигать мощности в 10-40м и длины в десятки км (65км — дайка Винбург, ЮАР). По условиям нахождения выделены несколько типов даек (Милашев, 1984):

1 - дотрубочные (подводящие каналы);

2 - посттрубочные (по трещинам и зонам дробления внутри диатрем и в экзоконтактах);

3 - не имеющие пространственной и генетической связи с трубками.

Штоки кимберлитов всегда сопряжены с трубками посредством даек, а силлы, протягивающиеся за пределы трубок на несколько километров, часто можно рассматривать как лаколлиты.

Таким образом, есть основания полагать, по аналогии с другими эффузивными и интрузивными магматическими породами, что все кимберлитовые тела образовались в ходе единого процесса и являются как бы его отдельными составляющими.

2.4. Модели образования кимберлитовых тел

Разнообразие формы и размеров кимберлитовых тел и сложность их строения явились причиной появления разнообразных моделей, объясняющих механизм образования кимберлитов. Исторически сложилось так, что в первую очередь исследователи обратили внимание на 2 особенности строения трубок:

1 — на характер заполнения канала разнообломочным материалом;

2 — на отсутствие температурного воздействия кимберлитов на вмещающие их породы и ксенолиты.

Эти два фактора явились основанием для развития представлений о кимберлитах, как о "холодных" газонасыщенных массах, проникающих к поверхности либо вследствие взрывов, либо в результате процессов флюидизации.

Г<u>ипотеза взрывного формирования</u> предполагает, что газы, поднимающиеся с глубин в несколько километров, пробивали, вследствие взрывов, в земной коре отверстия, которые затем заполнялись кимберлитовой магмой. Данная гипотеза, возникшая в 60-х годах (Васильев и др.,1961, Лебедев, 1964), была затем модифицирована с учетом новых данных о глубинном строении диатрем. Эти данные позволили В.С. Трофимову (1980) предположить наличие промежуточных очагов, где на небольших глубинах в закрытых камерах при высоких давлениях происходит кристаллизация соответствующих парагенезисов.

Участие газовой фазы в формировании кимберлитовых тел несомненно, однако существующие оценки возможной скорости продвижения газов к поверхности расходятся весьма значительно (см. работы А.М. Портнова, 1979; Покровского, 1989; С.П. Костровицкого, 1976). Наиболее реалистичными представляются оценки, предложенные в работе Е.В. Артюшкова и В.С. Соболева (1977), в соответствии с которыми скорость составляла от 10 до 100 см в сек.

Гипотеза <u>эксплозивного образования</u> кимберлитовых тел, предполагающая развитие взрыва вплоть до палеоповерхноти, встречает много возражений. Перечислим главные:

1 — нет доказательств формирования специфической концентрической трещиноватости во вмещающих породах;

2 — нельзя объяснить зональное распределение ксенолитов в диатремах, наличие "плавающих рифов";

3 — нет соответствия между энергией взрыва и размерами трубочных тел.

<u>Гипотеза флюидизации</u> выглядит более предпочтительной. Согласно этой гипотезе, кимберлиты формировались мощной быстро движущейся газовой струей, удерживающей твердые обломки и раскрывающей канал для внедрения кимберлитового расплава. Отсутствие следов термического воздействия объясняется адиабатическим расширением растворенной в магме углекислоты и поглощением тепла грунтовыми водами. Эта гипотеза также имеет много недостатков:

1 — эксперименты показывают, что скорость газового потока в системах с плохо отсортированными по размерам частицами быстро падает;

2 — расширение канала также должно снижать скорость газа и уменьшать его разрушающую способность;

3 — в таком потоке не могли сохраняться угловатые обломки.

<u>Гидровулканическая гипотеза</u> наиболее популярна среди современных зарубежных исследователей. Она предполагает взаимодействие кимберлитовой магмы с водой из водоносных пластов вмещающих пород. Магма поднимается по трещинам в ослабленных структурных зонах (разломы, линиаменты), взаимодействует с подземными водами, что приводит к гидровулканическому взрыву обломков, охлаждению магмы и брекчированию вмещающих пород. Обломки при этом слагают туфовое кольцо. Такой механизм доказан для структур, сложенных мелилитовыми породами и щелочными базальтами. С изменением соотношения вода/порода происходит затухание вулканической деятельности. Гидровулканический механизм позволяет объяснить многие особенности строения диатрем (рис. 2.8):

1 — отсутствие следов термального воздействия;

2 — приуроченность кимберлитов к гидравлически активным ослабленным линейным зонам на пересечении систем разломов;

3 — присутствие в породах угловатых обломков и округлых автолитов (вследствие закалки капель кимберлитовой магмы в воде);

4 — формирование кратерных озер.

Помимо "холодных" теорий, современные данные позволяют рассмотреть и традиционный *интрузивный механизм* формирования кимберлитов. Имеются доказательства активного взаимодействия кимберлитов с вмещающими породами и ксенолитами, что дает основания рассматривать кимберлитовые тела как продукты дифференциации расплавов, образовавшихся в мантии.



Рис. 2.8. Механизм формирования кимберлитового кратера

Мантийные плюмы являются по мнению проф. С. Хаггерти (1996) наиболее вероятными транспортерами вещества верхней мантии в земную кору. Активность плюмов совпадает с кимберлитовым вулканизмом, а "горячие точки" и магнитные аномалии – с полями развития плато-базальтов. Вместе с глобальными фазами кимберлитообразования (80-120, 250-320, 40 и 1100 млн. лет).

Роль *мантийного метасоматоза* в процессах алмазообразования подчеркивается во всех современных моделях (Соловьева и др., Шкодзинский, 1996). В этих моделях предполагается, что конвективные тепловые потоки в астеносфере вызывают плавление и образование расплавов через которые, как через мембраны,

выделяются водород и гелий, что приводит к кристаллизации алмазов, окислительному метасоматозу (железо-вюстит) с появлением "эклогитовых" расплавов:

 $2CO_2 + 6H_2 \longrightarrow CH_4 + C + 4H_2O$ $2CO + 4H_2 \longrightarrow CH_4 + C + 2H_2O$ $3NO + 6H_2 \longrightarrow 2NH_3 + N + 3H_2O$

В условиях геодинамического сжатия субконтинентальные литосферные плиты с древними кратонами препятствуют выходу тепла и магмы. В условиях растяжения (рифтовые зоны) астеносферные расплавы поднимаются, образуя восходящие конвективные потоки и астеносферные диапиры, которые прорываются в литосферу. Кимберлитовые магмы образуются в верхних частях таких диапиров, благодаря частичному плавлению вышележащих пород.

2.5. Специфика кимберлитовых пород, структурно-генетические признаки

Сложное строение кимберлитовых трубок, заполнение различных их частей разными по текстуре и структуре породами, определяет сложность в создании единой петрографической классификации кимберлитов.

Согласно последним данным, все многообразие кимберлитовых пород можно разделить по структурно-генетическим признакам на 3 фации (Mitchell,1986):

1 — породы кратерной фации;

2 — породы диатремовой фации;

3 — породы гипабиссальной фации.

Породы кратерной фации подразделены на пирокластические и эпикластические. Как правило, вверх по разрезу от более древних к более молодым наблюдается последовательная смена пород:

— базальные брекчии;

— грубый, плохо сортированный пирокластический материал;

туфы с отчетливо выраженной слоистостью;

— эпикластические породы, образованные при переработке и переотложении кимберлитовых туфов в кратерных озерах.

Предлагается 2 схемы образования пород кратерной фации (рис. 2.8):

1 — субаэральная (наземного вулканизма);

2 — гидровулканическая (подводного извержения).

Породы диатремовой фации, слагающие столбообразную часть трубок, являются существенно обломочными (рис. 2.9). Среди них выделяются многочисленные структурно-петрографические типы и разновидности с широкими пределами колебания размеров обломков вмещающих и глубинных пород и минералов.

По размеру обломков *эруптивные кимберлитовые брекчии* и туфы подразделяются на мелко- (<1см), средне- (1-5см) и крупнообломочные (>5см). Обломки могут быть представлены вмещающими породами чехла и фундамента платформы (ксенотуфобрекчия), глубинными мантийными ксенолитами, единичными минеральными зернами из этих пород или их обломками (осколками), а также обломками самих кимберлитов.

Основная масса породы, цементирующая эти обломки, характеризуется неравномернозернистой *порфировой структурой*. Она характеризуется присутствием крупных (от 0,5 до 5 см) округлых выделений индикаторных минералов кимберлитов - силикатов и оксидов Mg и Fe: оливина - $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$; пироксена (диопсида) - CaMg[Si₂O₆]; граната (пиропа) - Mg₃Al₂[SiO₄]₃; флогопита - K(Mg,Fe)₂[AlSi₃O₁₀](OH)₂; хромита - FeCr₂O₄; ильменита - FeTiO₃, Эти мегакристаллы погружены в мелкокристаллическую основную массу, в которой присутствуют те же минералы, но другого размера (менее 0,1 мм), другой формы и другого состава, а также карбонаты, фосфаты и оксиды Ca: кальцит - Ca[CO₃]; апатит Ca₅[PO₄]₃(F,OH)₂; перовскит - CaTiO₃. Таблица 2.2



Структурно-генетическая классификация кимберлитов (по Митчеллу, 1986)

В особую разновидность выделены так называемые "автолитовые кимберлиты". Автолиты представляют собой округлые концентрически-зональные обособления мелкозернистых кимберлитов. Происхождение их дискуссионо. Возможно, что это лапилли, образовавшиеся из жидкого расплава (Маршинцев, 1975), возможно, что они образовались в процессе ликвации при разделении расплава на карбонатную и силикатную составляющие (Clement, 1973; Маракушев, 1985), а возможно, что это результат кристаллизации из газовой фазы при ее быстром отделении из магмы под большим давлением (Доусон, 1983).

Породы гипабиссальной фации слагают подводящие каналы кимберлитовых трубок, а также дайки и силлы. Это *массивные порфировые кимберлиты* не содержащие пирокластического материала, хотя в некоторых случаях они и содержат небольшое количество ксенолитов вмещающих пород, распределенных весьма неравномерно вследствие магматическй гравитационной дифференциации. Наблюдается скопление более плотных перидотитовых ксенолитов в нижних частях силлов и в центральных частях даек, дифференциация по размеру зерен.



Рис. 2.9. Типы кимберлитовых пород: а -кимберлитовый туф, б -кимберлитовая брекчия, в - порфировый кимберлит

Структура массивных кимберлитов типична для изверженных пород. Порфировые вкрапленники представлены оливином, который нередко превращен в серпентин-карбонатные псевдоморфозы, и флогопитом. Основная масса кристаллически-зернистая с широкими вариациями минерального состава: оливина – Mg₂[SiO₄], флогопита – KAL₂[AlSi₃O₁₀], монтичеллита – CaMg[SiO]₄, мелилита - (Ca, Na)₂(Al, Mg) [(Si. A1)₂O₇], перовскита – CaTiO₃, апатита – Ca₅{PO₄]₃(F,Cl,OH) (рис. 2.9).

На контакте силлов и даек кимберлитов с вмещающим породами проявлены силификация, развитие "белесых" осветленных зон, обогащенных карбонатом и слюдой, признаки термального метаморфизма. Все это указывает на то, что магма, сформировавшая массивные кимберлиты, была горячей и обладала низкой вязкостью.

Таким образом, мы видим, что кимберлит — это сложная гибридная порода, в которой совмещены минералы, образовавшиеся в различных термодинамических условиях. Разнообразие структурно-текстурных разновидностей кимберлитовых пород создает объективные трудности при их классификации. При определении понятия "кимберлит" возникает множество неоднозначно решаемых проблем, связанных с гибридностью этих пород, представляющих собой сложную гетерогенную систему, состоящую из мантийного и корового материала, смешанного в различных пропорциях.

С самого начала изучения этих пород главные трудности в классификации кимберлитов связаны с неопределенностью при решении одного из главных вопросов — являются ли макрокристаллические вкрапленники фено- или ксенокристаллами, то есть кристаллизовались ли они непосредственно из кимберлитовой магмы или это просто обломки дезинтегрированных ксенолитов. В отношении алмаза последняя точка зрения преобладает. Алмазы присутствуют далеко не во всех кимберлитах. Разрабатываются трубки, в которых содержание алмазов составляет всего несколько карат (1 карат = 200 миллиграмм) на тонну породы. Вначале кимберлитами называли только алмазоносные разновидности, но теперь признано, что они могут и не содержать алмазов.

Если суммировать и обобщить главные петрографические особенности кимберлитов, то наиболее полным и исчерпывающим следует признать определение, данное в книгах Р. Митчелла (1986) и С. Клемента (1984). Согласно этим авторам, кимберлит — это богатая калием и летучими компонентами ультраосновная изверженная порода, которая встречается в виде небольших вулканических трубок, даек и силлов. Она имеет отчетливо неравномернозернистую структуру из-за присутствия макрокристаллов в тонкозернистой связующей массе, сложенной оливином, флогопитом, карбонатом (кальцит), серпентином, клинопироксеном (диопсид), монтичеллитом, апатитом, шпинелидами, перовскитом и ильменитом.

В зависимости от соотношения минералов-вкрапленников и состава основной (связующей) массы, среди кимберлитов выделяются следующие разновидности (рис. 2.10):

1-й тип — классические кимберлиты, содержащие мега- и макрокристаллы характерных индикаторных Fe-Mg-минералов: оливин, флогопит, пикроильменит, хромшпинелид, Mg-гранат (пироп), клинопироксен (Сг-диопсид) и ортопироксен (энстатит). К этому типу кимберлитов относятся породы, слагающие трубки Монастери и Весселтон в Южной Африке и трубки Мир и Удачная в Якутии.

По преобладанию в породе вкрапленников оливина или флогопита некоторые исследователи (Wagner, 1914) разделяют кимберлиты этого типа на базальтоидные и лампрофировые (слюдяные). Последние характерны для некоторых трубок Севера Якутии.

2-й тип — кимберлиты весьма бедные или совсем лишенные набора мега- и макрокристов. Примером таких кимберлитов являются афанитовые породы, слагающие силлы и дайки серии Бенфонтейн.

В настоящее время в Южной Африке установлено 6 промышленно алмазоносных дайковых комплексов, сложенных кимберлитами группы II. Это дайки Беллсбанк, Боббейджан и Арго в провинции Кейп, дайки Роберт Викторс и Стар в Свободной Оранжевой провинции и дайки Хелам и Майн в Северном Трансваале. Кимберлиты группы II отличаются от кимберлитов группы I по целому ряду признаков (табл.2.3):

Таблица 2.3.

Минералы	Группа І	Группа II	
Мегакристалы			
Mg-ильменит	Обычен	Отсутствует	
Ті-пироп	Обычен	Отсутствует	
Субкальциевый	Обычен	Отсутствует	
клинопироксен			
Ортопироксен	Обычен	чен Очень редок	
Циркон	Редок		
Первичные			
минералы			
Оливин	Обилен	Обилен	
Слюда	Фенокристаллы – флогопит,	Фенокристаллы – флогопит,	
	осовная масса – истонитовые	основная масса -	
	слюды	тетраферрифлогопит	
Шпинель	Обильна: Mg - хромит	Акцессорна; Ті-хромит,	
		Ультрашпинель	
Монтичеллит	Обычен	Отсутствует	
Диопсид	Только в контаминированных	Первичная фаза	
	породах		
Апатит	Обычен	Обилен	
Кальцит	Обилен	н Обычен	
Серпентин	Обычен Редок		
Санидин	Отсутствует	Редок	
К-рихтерит	Отсутствует	Редок	
Перовскит	Обычен, с низким содержанием	Редок, с высоким содержанием Sr	
	REE	и REE	
К-Ва-титанаты	Редки	Обычны	
Zr-силикаты	Редки	Редки Обычны	
Бадделеит	Редок	Отсутствуют	
Рутил	Обычен	Отсутствуют	
Mn-ильменит	Обычен	Редок	

Сравнение кимберлитов I и II группы (по данным Ваганова, 2002)

• отсутствие мегакристов ильменита, низкохромистых Ті-гранатов и светло-зеленых клинопироксенов

• специфический набор ксенолитов (нет катаклазированных и ильменитовых)

• другой состав микрокристаллических оксидов и минералов связующей массы

• специфический химический состав, распределение REE, K, Rb и других некогерентных элементов

• особый изотопный состав, что можно проинтерпретировать наличием двух разных мантийных резервуаров (рис. 2.10).



Рис. 2.10. Различия в изотопном и геохимическом составе кимберлитов группы 1 и 2 (по данным В.И. Ваганова, 2002)

3-й тип — кальцитовые кимберлиты с массивной текстурой, существенно обогащенные карбонатным материалом и обедненные силикатными и оксидными минералами. Такие породы выполняют дайки, сопряженные с трубкой Премьер, силлы Весселтон (ЮАР) и дайку Снежинка (Якутия).

Таким образом, за исключением оливина, остальные макрокисталлы обычно присутствуют в кимберлитах в акцессорных количествах (<5%) и полный их набор обнаруживается не всегда и не во всех породах, то есть они не являются неотъемлемой частью кимберлитов, как это считалось ранее (Ковальский, 1963; Францессон, 1968).

2.6. Петрохимия кимберлитов

Сходный набор минералов (оливин, флогопит, серпентин, кальцит, оксиды Fe и Ti, диопсид, мелилит) встречается и в других щелочных ультраосновных породах: слюдяных перидотитах, лампрофирах, пикритовых порфиритах, оливиновых лампроитах, альнеитах и перидотитах. Эти породы часто близки к кимберлитам по времени их образования и пространственно, что определило появление термина "кимберитоподобные" породы и явилось причиной широкой дискуссии об их родстве с кимберлитами. Для решения этой проблемы следует принимать во внимание комплекс признаков:

- минеральный состав,
- петрохимические и геохимические особенности пород (табл. 2.4),
- их пространственно-временные взаимоотношения,
- тектонический контроль.

Рассмотрим подробнее основные *петрохимические характеристики кимберлитов*.

Таблица 2	2.	4
-----------	----	---

Средний химический состав кимберлитов-лампроитов (по данным Францессон, Лутц, 1995)						
Компоненты	Средний Кимберлит Сибири	Средний Кимберлит Африки	Оливиновый Лампроит Автралии	Оливино- Лейцитовый Лампроит Австралии	Лейцитовый Лампроит Австралии	
$\begin{array}{c} SiO_2\\TiO_2\\Al_2O_3\\Fe_2O_3\\FeO\\MnO\\MgO\\CaO\\Na_2O\\K_2O\\P_2O_5\end{array}$	$27,60 \\ 1,65 \\ 3,27 \\ 6,1 \\ 2,9 \\ 0,23 \\ 24,3 \\ 14,1 \\ 0,23 \\ 0,79 \\ 0,55 \\ $	35,20 2,32 4,40 - 9,80 0,11 27,90 7,60 0,32 0,98 0,72	41,69 3,38 3,95 4,55 3,88 0,2 23,5 4,82 0,46 4,24 0,90	48,22 5,58 6,87 6,07 1,25 0,1 9,72 3,35 0,46 8,27 1,03	53,536,028,245,991,240,086,112,660,569,800,86	
Число анализов	623	-	6	4	10	
Rb K/Rb Ba Sr Th U	52 124 995 755 11,46 2,82	0-350 - 140-1970 40-1900 4-54 0.6, 18, 3	452 79 9715 1100 43 35	778 80 18000 1364 38 4 5	316 26 10440 1040 24,4 7.4	
Zr V Cr Co Ni	2,82 162 107 960 73 810	84-700 21-250 550-2900 35-130 710-1600	780 72 1126 73 1025	4,5 1232 169 410 36 293	1255 210 265 34 270	

Являясь гибридной породой, кимберлиты обнаруживают значительные вариации по набору минералов и их количественному содержанию. Изменчивость минерального состава определяет широкие вариации *петрохимического состава* этих пород. Кроме того, кимберлиты, как правило, сильно изменены вторичными процессами, что приводит к появлению карбонатизированных, доломитизированных, серпентинизированных и сапонитизирванных разностей. Еще более осложняют определение валового состава пород процессы контаминации — загрязнение проб ксеногенными минералами. Это влияние особенно заметно при изучении туфогенных разновидностей.

Несмотря на отмеченные трудности, определяющие широкие вариации валового химического состава кимберлитов (табл. 2.4), главные их особенности остаются неизменными — они являются ультраосновными, калиевыми и богатыми летучими составляющими породами.

<u>Ультраосновной</u> характер кимберлитов определяется преобладанием в их составе оливина. Содержание кремнезема в кимберлитах обычно ниже 40% и более высокие содержания SiO_2 (>50%) являются следствием засорения их ксеногенным материалом за счет обломков вмещающих пород, что подтверждается одновременным увеличением содержания Al_2O_3 выше 4,0 мас.% и Na₂O выше 0,5 мас.% (табл.2.4).

<u>В кимберлитах нет первичных собственно натриевых минералов.</u> Этот элемент содержится в качестве изоморфной примеси в диопсиде, поэтому кимберлиты характеризуются высоким отношением K₂O/Na₂O, что отличает их от других ультраосновных пород, сходных с кимберлитами по минеральному составу (рис. 2.11).

<u>Содержание калия</u> в кимберлитах достигает более 4мас.% К₂О. Только в лампрофирах и лампроитах оно еще выше. Главным концентратором калия является флогопит, присутствующий и в виде вкрапленников, и в составе связующей массы.

Этот же минерал, а также <u>присутствие карбонатов</u>, определяют обогащенность кимберлитов летучими компонентами. Содержание H₂O и CO₂ достигают 5 и 10 мас.%. Особенно обогащены углекислотой кимберлиты Якутии (в среднее, 10,2%). В кимберлитах Лесото углекислоты меньше (4,6%), а для провинции Кимберли — 5,1%.

Исследования показывают, что содержания CO₂ не связаны напрямую с составом вмещающих пород и в одинаковом окружении карбонатными осадками ордовика кимберлиты могут содержать разные количества CO₂:

- 6,0% для Верхне-Мунского поля;
- 11,1 % для Мало-Ботуобинского поля.



Рис. 2.11. Особенности химического состава кимберлитов и родственных им пород: а - распределение титана и циркония в ультраосновных породах, базальтах и кимберлитах; б - соотношение щелочей в кимберлитах и родственных породах Восточно-Европейской платформы: 1 - кимберлиты Золотицкого поля (Юго-Восточное Беломорье), 2 - Умбинского поля (Средний Тиман), 3 - Приазовского поля (Петровский участок), 4 - Косьюского поля (Средний Тиман), 5- Волыно-Подолии, 6 - щелочные базальтоиды Онежского полуострова; в - соотношение петрогенных компонентов в кимберлитах (I), лампроитах и пикритах (II – IV) Восточно-Европейской платформы (по данным Францессон и Лутц, 1995).

С другой стороны, в терригенных силикатных породах, вмещающих кимберлиты ЮАР, есть трубки (East Grikwaland) с высокими содержаниями CO₂ (9,5%), что подтверждает *глубинный источник карбонатных минералов в кимберлитах*.

Еще одним важным породообразующим элементом, указывающим на *щелочную спецификацию* ультраосновных кимберлитовых магм, является **фосфор**. Средние содержания P_2O_5 в кимберлитах составляют около 0,5% и отношение Th/ P_2O_5 является одним из наиболее чутких индикаторов, позволяющих отделить кимберлиты от пикритовых порфиритов. В кимберлитах отношение Th_{ppm}/ P_2O_5 _{wt.%} варьирует от 13,5 до 26,5, а в беспироповых пикитовых порфиритах Куойского поля оно возрастает до 47.

Установлена положительная корреляция CaO — P₂O₅ и CO₂ — REE, что тоже может указывать на глубинный источник, так как содержания редкоземельных элементов в палеозойских осадках, вмещающих кимберлиты, низка.

Огромное количество химических анализов валового состава кимберлитов из различных трубок и полей (3493 только по кимберлитам Якутии) позволяет, применив методы математической статистики, выделить 8 петрохимических групп кимберлитов, различающихся по содержанию TiO₂ и соотношению CaO/MgO (рис. 2.12). Анализ полученных данных показывает, что можно выявить значимые различия в валовом химическом составе кимберлитов по отдельным трубкам и полям. Прежде всего, надо обратить внимание на петрохимическую классификацию кимберлитов, в основе которой лежит содержание *титана*. Эту классификацию предложили академик O.A. Богатиков и профессор В.А. Кононова со своими учениками (ИГЕМ РАН, Кононова и др., 2010). Они выделили *три петрогеохимических типа кимберлитов*:

- НИЗКОТИТАНИСТЫЕ ($TiO_2 < 1 \text{ мас.}\%$),
- умеренно-титанистые (ТіО₂ около 1 мас.%)
- высокотитанистые ($TiO_2 > 3$ мас).

С.И. Костровицкий выделяет *5 петрогеохимических типов кимберлитов*, подразделяя их, кроме титана, еще дополнительно по содержанию *калия* (Костровицкий, 2009).

Установлены, например, различия в валовом химическом составе кимберлитов для северных и южных районов Якутской провинции (рис. 2.12). Кимберлиты северных районов (Чомурдахское поле) имеют более высокие содержания Ті, Al, Fe, K и P по сравнению с южными (Мало-Ботуобинское, Далдыно-Алакитское, Верхне-Мунское поля). Кимберлиты северных полей обогащены также рассеянными элементами: REE, Sr, Ba, Zr, Nb, Th, U.



Рис.2.12. Распределение главных петрогенных компонентов в кимберлитах Якутии: светлые столбики – неалмазоносные поля Северной Якутии, темные – продуктивые тела Южных полей ЯАП

Выявлены существенные отличия в валовом химическом составе кимберлитов из алмазоносных и неалмазоносных трубок. Кимберлиты с промышленными содержаниями алмазов отличаются Mg-Al спецификой, а слабоалмзоносные и неалмазоносные тела — Mg-Fe (рис 2.13).

Из-за высоких примесей в породах ксеногенного материала в виде мелких (песчаной размерности) частиц вмещающих пород, валовые химические составы отдельных трубок (Верхне-Молодо) характеризуются высокими содержаниями SiO₂ (40,14%), Al₂O₃ (7,67%), Na₂O (1,14%), K₂O (2,6%) и низкими — Cr₂O₃ (0,04%) и MgO (10,44%). Высокое отношение Si/Mg является чутким индикатором такого засорения.

Большое влияние на валовый химический состав пород оказывают и вторичные изменения кимберлитов в процессах метасоматоза и выветривания. Например, под влиянием солевых рассолов, образующихся из-за присутствия галоидных прослоев во вмещающих породах, в кимберлитах Мало-Ботуобинского поля повышается содержание Na₂O, а из-за образования хлорита и вермикулита по флогопиту в кимберлитах группы Искорка и НИИГА (Далдыно-Алакитское поле) уменьшается содержание K₂O. Образование минералов группы монтмориллонита вызывает увеличение содержания Al и отношения Si/Mg и снижение содержания Mg в кимберлитах Далдынского поля.

Рис. 2.13. Различия в химическом составе алмазоносных (Золотицкое поле) и неалмазоносных (Кепинское поле) кимберлитов Архангельской провинции

Характеризуя петрохимию и петрографию кимберлитов, нельзя не отметить так же, что большинство кимберлитовых трубок характеризуется *гетерогенным составом* (рис. 2.14). В них выделяют кимберлиты нескольких фаз

внедрения, что прослеживается в секущих контактах между отдельными разновидностями кимберлитов и по присутствию обломков более ранних фаз в более поздних. Кимберлиты различных фаз внедрения отличаются по текстурно-структурным особенностям (автолитовые кимберлиты, массивные порфировидные кимберлиты, эруптивные кимберлитовые брекчии, ксенотуфобрекчии) и по составу. Например, в кимберлитовой трубке Мир выделено 3 типа (3 фазы) кимберлитов.

Объяснение этих особенностей, так же как и закономерные изменения химического состава кимберлитов в пределах отдельных тел, можно найти, предложив несколько петрохимических моделей формирования кимберлитов в зависимости от глубинной динамики развития очага каждого конкретного кимберлитового тела. Предложенные модели позволяют выделить типы кимберлитов в соответствии с соотношениями в них расплавленных частей различных по составу пород верхней мантии и твердых фаз дезинтегрированных пород земной коры.



Рис.2.14. Сложное многофазное строение кимберлитовых тел Якутии: **а** – трубка Удачная, **б** – трубка Айхал (А.Д. Харькив, 1998).

Этот процесс мог проходить по различным схемам (А.Д. Харькив, 1998).

1-я модель — образование магнезиальных кимберлитов с низкими содержаниями базальтоидных компонентов, индикаторных минералов и мантийных ксенолитов (трубка Айхал, трубки Золотицкого поля Архангельской провинции). Исходное вещество — деплетированные дуниты, гацбургиты и оливиновые лерцолиты мантии, *медленный подъем*.

2-ая модель — образование классических кимберлитов с широким набором индикаторных минералов и ксенолитов (кимберлитовые трубки ЮАР и Мало-Ботуобинского поля в Якутии). Источник — глубоко дифференцированные породы мантии ультраосновного и основного состава. Характерен быстрый подъем и избирательный вынос ксенолитов:

• трубка Загадочная — гроспидиты и дистеновые эклогиты;

• трубки Верхнемунского поля — обогащение Ті, К, Р за счет плавления ильменитсодержащих и слюдяных перидотитов;

• трубка Обнаженная — преобладание обломков гранатов лерцолиов без плавления.

3-я модель — обогащенные титаном, фосфором низкощелочные кимберлиты Индии. Нет ксенолитов и ксенокристов. *Полное плавление* метасоматизированных пород верхней мантии без захвата пород фундамента.

4-ая модель — образование лампроитов.

2.7. Современные модели эволюции кимберлитовых магм

В современной петрологии образование алмаза и кимберлитовых магм рассматриваются в системе перидотит-О-Н-С (Ellis and Wyllie, 1979; Eggler et al., 1979, 1982). Зарождение кимберлитовых магм связано с мантийными плюмами, возникающими на глубинах порядка 650-700 км (Basu et al., 1986; Ringwood et al., 1992). По последним экспериментальным и минералогическим данным (Haggerty, 1994; Ringwood et al., 1992) кимберлитовые магмы зарождаются вблизи границы нижней и верхней мантий. Под ними, как предполагается (Добрецов и др., 2001) располагается нижнемантийный плюм, который в верхней мантии растекается в стороны. В этот период в бортовой части мантийного диапира в условиях закрытой системы, очевидно, устанавливались параметры (давление более 5000 МПа) термодинамической устойчивости алмаза (Фролов и др., Карбонатиты и Кимберлиты, 2005). Таким образом, *для понимания процессов эволюции кимберлитовых расплавов необходимы сведения об* исходном мантийном веществе.

Лерцолитовые включения дали возможность "заглянуть" в мантию до глубин 200-230 км (Ваганов и Соколов, 1988; Сафронов и Никишов, 1982; Carswell and Giibb,1987). Разработанные барометры позволили оценить также температуры и давления образования *эклогитов* до глубин 270 км. В результате выделилось *2 типа палеогеотерм* (Simakov, 1999). *Первый тип* наблюдается во всех частях кратонов на глубинах от 60 до 230 км. По градиенту температуры - 13-18°/кбар (5-6°/км) он соответствует континентальной геотерме. *Второй тип* отмечается в центральных частях кратонов на глубинах 150-210 км и характеризуется градиентом температуры 35-39° /кбар (12-13° /км). Эти типы согласуются с типами палеогеотерм кимберлитов.

Оценка *окислительно-восстановительных условий в мантии* противоречива. Существуют две модели окислительно-восстановительной зональности мантии:

1 – по которой с глубиной окисленность мантии растет (Хаггерти и Томпкинс, 1983),

2 - по которой, наоборот, с глубиной восстановленность возрастает (Тэйлор и Грин, 1989; Баллхаус и Фрост, 1994),.

Из расчетов, полученных *для перидотитов* (Симаков,2000), следует, что фугитивность кислорода в верхней мантии варьирует в пределах 5-7 порядков и убывает с глубиной. Это соответствует модели окисления мантии Тейлора и Грина (1989), а также экспериментальным данным по карбонатизированной перидотитовой системе (Wyllie, 1977). Проведенные расчеты (Симаков, 2003) показали, что наиболее

окисленные перидотитовые ксенолиты (QFM буфер) образовались на глубине менее 130 км; на больших глубинах - до 200 км - происходит образование алмаз- и графитсодержащих ксенолитов (WM буфер).

Эклогитовые ксенолиты (Симаков, 2002) показывают весьма сложные тенденции изменения фугитивности кислорода с глубиной (рис. 2.15).

Полученные зависимости могут быть объяснены взаимодействием восстановленных астеносферных магм с субдуцированными карбонатными породами.

На глубинах порядка 150-180км выделение CO₂, достигало максимума и lg^{*j*}o₁ на 2-3 порядка превышало перидотитовый тренд.

На глубинах 100-180 км увеличение степени окисленности с глубиной (лимб II, Puc.2.15) связано с процессами остывания поднимающейся магмы. Выделение CO₂ сокращается и общий уровень окисленности приближается к перидотитовому тренду.



Рис.2.15. Результаты расчета фугитивности кислорода для эклогитовых парагенезисов тр. Премьер (А) и Робертс Виктор (В) по гранат-клинопироксеновому барометру. Для расчета давления использовался CaTs эклогитовый барометр. Симаков, 2003

Полученные для мантийных эклогитовых парагенезисов P-T-*fo*₁ параметры свидетельствуют о возможности их образования в ходе различных процессов (Basu et al., 1986; MacGregor and Manton, 1986). Расчеты P-T параметров (Симаков, 2002) показывают наличие *двух типов кристаллизации* (Рис.2.16):

Первый тип наблюдается на глубинах 60-120 км и соответствует *кристаллизации с низким температурным градиентом* и является менее окисленным.

Второй тип наблюдается на глубинах 120-200 км и является более высокотемпературным и более окисленным и в большей степени обогащен CO₂.

Таким образом, давление кислорода в мантии в целом уменьшается от литосферы к астеносфере.



Puc.2.16. Результаты расчета температуры И давления для эклогитовых парагенезисов тр.Робертс-Виктор (Симаков, 2003) относительно линии равновесия графит-алмаз (Bundy et al, 1961) (🗘 включения в алмазах, - алмазоносные эклогиты, неалмазоносные пунктирная эклогиты, линия палеогеотерма)

Полученные результаты подтверждают, что *первоначальная гарцбургитовая мантия была восстановленной* (Kadik et al., 1997; Kasting et al., 1993). С течением времени (примерно на рубеже 2 млрд. лет) произошло ее постепенное раскисление за счет поступления субдуцированного материала.

В итоге была предложена следующая модель развития верхней мантии (Puc.2.17), приводящая к появлению кимберлитовых расплавов:





- В астеносфере, под центральными частями кратонов, из нижней мантии поднимаются расплавы с восстановленными флюидами существенно водородноуглеводородного состава, несущие наиболее древние гарцбургитовые алмазы.

- Достигая области нижней границы литосферы (около 230км), расплавы оказываются перегретыми (на 400°) по отношению к вмещающим их породам.

Происходит взаимодействие восстановленных флюидов с более окисленной литосферой (Taylor & Green, 1989), которая содержит карбонатный коровый материал.

Это приводит к разложению части карбонатов с выделением CO₂, к образованию воды и свободного углерода. При выделении CO₂ и H₂O температура понижается и в результате возникают очаги силикатно-карбонатных расплавов, в которых могут образовываться алмазы (Литвин и Жариков, 2000).

 Возникающие затем трещины обеспечивали вскрытие очага, вскипание магмы и удаление алмазоносного кимберлитового расплава с захваченными глубинными ксенолитами.

Перенос вещества в канале мог происходить по следующей схеме: насыщенная газом магма – взрывное кипение при декомпрессии – падение температуры и увлечение струей обломков. В такой струе автолиты и фенокристаллы разрушаются, снабжая смесь (жидкость + твердые частицы + газ-флюид) дополнительным газовым резервом. Адиабатическое расширение + теплоотдача обеспечивали при этом снижение температуры до 700-460⁰C (Верес, 2002).

Скорость продвижения кимберлитов к поверхности рассчитывалась по различным моделям, каждая из которых учитывала несомненное участие в процессе газовой фазы. По данным А.М. Портнова и др (1979) скорость движения газов в каналах могла достигать 10 км\сек, а в кумулятивной струе, контролируемой открытой полостью – 100 км\сек, создавая давление до тысяч Мпа (Покровский, 1989), тогда как экзотермические реакции в магматическом резервуаре способны дать около 10 ГПа (Ваганов и др., 1985). Однако очевидно, что кимберлитообразующая система не была чисто газовой и потому более близки к реальности оценки скорости флюидов, сделанные Костровицким (1976) для диатремовой (канала) – 4 м\сек и кратерной части – 100м\сек. Значительные содержания кальцита (10-20%) и, соответственно, низкая вязкость расплавов (10^2 - 10^3 пуаз), обуславливали достаточно приличные скорости (от 10 до 100 см\сек) даже при формировании дайковых комплексов (Артюшков, Соболев, 1977).

Глава 3. МИНЕРАЛОГИЯ КИМБЕРЛИТОВ

Из текста предыдущей главы видно, что кимберлиты являются сложной гибридной породой. Согласно современным представлениям кимберлиты представляют собой гибридную породу, в которой совмещены высокобарные и низкобарные минеральные парагенезисы. В кимберлитовой матрице сцементированы как минералы мантийного происхождения, так и кристаллизующиеся непосредственно из поднимающегося к поверхности кимберлитовго расплава. В этой главе будут охарактеризованы оба типа минеральных парагенезисов.

3.1. Мантийная минерализация

Рассмотрение мы начнем с особенностей состава минералов, образующихся в мантийных условиях. Естественно, что наибольший интерес среди мантийных минералов представляют те из них, которые слагают алмазоносные мантийные ксенолиты.

3.1.1. Алмазоносные мантийные ксенолиты

Алмазоносные ксенолиты – это обломки глубинных пород, в которых алмаз является породообразующим минералом. Эти высокобарные минеральные парагенезисы вызывают большой практический и научный интерес. На сегодняшний день в мире известно около 500 таких находок. Среди них по минеральному составу выделены 2 группы ксенолитов: ультраосновного и эклогитового парагенезиса (табл. 3.1).

<u>Первую группу</u> составляют *эклогиты*, находки, которых преобладают (130 образцов только из трубки Удачная). Это биминеральные горные породы основного состава, состоящие из диопсида и граната. В качестве второстепенных минералов в них могут присутствовать корунд (Al₂O₃) и кианит (Al₂[SiO₄]O), а в качестве редких - ильменит, рутил (TiO₂), сульфиды и графит.

<u>Вторую группу</u> глубинных ксенолитов составляют *породы ультраосновного состава* - гранатовые перидотиты, в которых главным породообразующим минералом

является оливин, а второстепенными - энстатит (Mg₂[Si₂O₆]), диопсид и гранат (пироп). Кроме того, в небольших количествах присутствуют хромиты, ильменит и сульфиды железа: пирротин - Fe_{1-x}S₂, и пентландит - (Fe,Ni)₈S₉. Часть ксенолитов несет следы пластических деформаций в виде трещин и волнистого погасания минералов в поляризованном свете, а другая - нет

Таблица 3.1

Алмазоносные мантийные ксенолиты				
Ультраосновного парагенезиса:	Эклогитового парагенезиса:			
Оливин	Диопсид			
Энстатит - $Mg_2[Si_2O_6]$	Гранат (альмандин)			
Диопсид	Корунд - Al ₂ O ₃			
Гранат (пироп)	Кианит -Al ₂ [SiO ₄]О			
Хромиты	Ильменит			
Пикроильменит	Рутил			
Сульфиды	Сульфиды			
(Моносульфидные твердые растворы на	(Моносульфидные твердые растворы на			
основе пирротина, обогащенные никелем)	основе пирротина, обедненные никелем)			
	Графит			

Ксенолиты алмазоносных перидотитов по минеральному составу относятся к следующим парагенезисам:

• гарцбургит-дунитовый парагенезис (в трубках Удачная и Айхал, 21 обр.);

• лерцолитовый парагенезис с ильменитом (ильменит-гранатовые лерцолиты) — в трубках: Мир, Удачная, Сытыканская (4 обр.);

- гранатовые пироксениты с рутилом
- ильменитовые перидотиты.

Алмазоносные перидотиты подразделяются на 2 структурно-текстурных типа:

- равномерно-зернистые перидотиты
- катаклазированные перидотиты.

1-ый тип – катаклазированные перидотиты. Они состоят из 4-х главных минералов: оливина, энстатита, клинопироксена и граната. По модальному минеральному составу они соответствуют:

- гарцбургитам (тр. Финш, 2 обр)
- верлитам (тр. Мир, 1 обр)
- лерцолитам (тр. Шаффер-3, Мотае, Удачная)

Все ксенолиты сильно изменены, вплоть до полной серпентинизации.

Гранат идиоморфен и окружен келифитовой оболочкой толщиной 0,5мм. Установлены тесные срастания Ol-Cpx, что может свидетельствовать об их эвтектической кристаллизации. Оба минерала несут следы пластических деформаций в виде трещин и волнистого погасания.

Акцессорные минералы представлены:

- хромитом (ксеноморфные выделения в интерстициях зерен);
- сульфидами (каплевидные включения пирротина и пентландита);

• — ильменитом (изометричные зерна, замещенные магнетитом и перовскитом).

Алмазы в ксенолитах ультраосновных пород равномерно распределены по объему. Они имеют форму октаэдров с тригональной формой роста граней и тетрагексаэдроидов (рис. 3.1). Размеры кристаллов от 0,1 до 1,8мм.



Рис. 3.1. Форма кристаллов и изотопные соотношения алмазов из мантийных ксенолитов: А – ультраосновного состава; Б – эклогитового

2-ой тип — <u>гигантозернистые ультрабазиты</u> (тр. Удачная, Айхал). Они на 95% сложены оливином и не несут следов пластических деформаций. Это фактически мономинеральные желваки оливина размером в несколько сантиметров. По модальному составу ксенолиты отвечают дунитам и гарцбургитам. Помимо оливина ксенолиты содержат гранат в виде идиоморфных или изометричных зерен размером 0,2-5мм без келифитовой оболочки (тр. Айхал) или в оболочке толщиной от 0,1 до 0,4мм.

Характерно присутствие гладкогранных октаэдров хромита размером от 0,1 до 2,1мм или хромит-гранатовых сростков и неправильных зерен хромита в срастании с энстатитом или баститовых псевдоморфоз по нему. Присутствует также *графит*.

Оливин в образцах представлен двумя типами зерен:

1) гигантскими мегакристаллами;

2) более мелкими (6-9мм) овальными, каплевидными чечевицеобразными зернами, размеры которых сопоставимы с размером зерен граната, хромита и энстатита.

Алмазы имеют форму *октаэдров* и размеры от 0,2 до 3,0мм. Согласно классификации, предложенной Ю.Л. Орловым (1984), все они относятся к первому типу и имеют узкий диапазон вариаций изотопного состава углерода: δ^{13} C от –19 до 2 $^{0}/_{00}$, отвечающий мантийному источнику (рис. 3.1).

<u>Ксенолиты эклогитов</u> представлены овальными, округлыми, сглаженными обломками размером от 0,1 до 150мм и весом от 1,6 до 944 грамм. Они найдены в трубках Мир, Удачная, Сытыканская (Якутия), Ньюленд, Орапа, Премьер, Ягерсфонтейн, Робертс Виктор (Ю. Африка). Породы крупно- и среднезернистые с грано- или порфиробластовой структурой, массивной или полосчатой текстурой.

По минеральному составу среди них установлено несколько разновидностей:

— биминеральные (гранат-клинопироксеновые);

— корундовые;

— кианитовые;

- гроспидиты (тр. Сытыканская).

Наиболее часто встречаются ксенолиты первого типа. Последний тип — наиболее редкий.

Во всех ксенолитах гранат преобладает над клинопироксеном, который в большинстве случаев замещен криптокристаллическим агрегатом серпентина, хлорита и рудных минералов. В качестве акцессориев присутствуют рутил, графит, сульфиды, ильменит (в ассоциации с кианитом в трубке Сытыканская).

Алмазы в ксенолитах эклогитов имеют самые разные размеры и самую разную форму. Они выступают над поверхностью ксенолитов и приурочены, главным образом, к зернам пироксена. Их размеры меняются от 0,1 до 8мм. Установлены все габитусные типы кристаллов, кроме так называемого "уральского", то есть кроме гладкогранных додекаэдроидов. Это могут быть октаэдры (в биминеральных эклогитах), додекаэдры, сложные О-Д многогранники, кубооктаэдры, кубы, скелетные кубы (в кианитовых эклогитах). Наиболее крупный алмаз, найденный в ксенолите эклогита в трубке Робертс-Виктор (ЮАР) имел массу 7 карат, а в трубке Удачная Н.В. Соболевым с соавторами (1991) были обнаружены микрокристаллы размером 30-500 мкм. Эти микроалмазы были представлены скульптированными окраэдрами и псевдокубами ячеистого, пластинчатого строения. По классификации Ю.Л.Орлова (1984) алмазы принадлежат к нескольким разновидностям (I, II, III, IV, пеже V и VII). Как правило, в одном ксенолите встречаются алмазы одного типа, но есть и исключения — это ксенолиты эклогитов с графитом (тр. Удачная, некоторые трубки Ю. Африки). Алмазы из ксенолитов эклогитов характеризуются весьма широкими вариациями изотопного состава углерода. От облегченного ($\delta^{13}C = -34^0/_{00}$) до утяжеленного ($\delta^{13}C = +1^0/_{00}$).

Считается, что алмазоносные ксенолиты должны были кристаллизоваться при РТ-параметрах, при которых стабилен алмаз. Так как алмаз является высокобарной полиморфной модификацией углерода, устойчивой при высоких давлениях (>40 кбар) и температурах (1000⁰C), то можно предположить, что именно такими были условия кристаллизации глубинных пород, обломками которых являются эти ксенолиты.

3.1.2. Мантийные ксенолиты ультраосновного состава

Помимо алмазоносных ксенолитов, глубинные включения в кимберлитах могут быть представлены обломками пород без алмаза или мономинеральными желваками (мега- и макрокристами) различных минералов, также являющихся продуктами разрушения (дезинтерации) глубинных горных пород. Среди изученных ксенолитов выделяются все основные группы ультраосновных бесполевошпатовых пород: *дуниты*, гарцбургиты, лерцолиты, верлиты и пироксениты (вебстериты), а также их разновидности с тем или иным содержанием граната, шпинели (хромита) и пикроильменита (рис. 3.2). **Оценка P-T параметров образования** таких ксенолитов может быть осуществлена с использованием минеральных *геобарометров и геотермометров*. Сделанные оценки позволяют утверждать, что минералы, слагающие эти ксенолиты, образовались при разных давлениях, на разных глубинах, соответствующих границам верхней мантии и низам литосферы под платформами.

По текстурно-структурным признакам ксенолиты подразделяются на равномернозернистые и деформированные (катаклазированные). Различной степени напряжения фиксируются в ксенолитах различного состава, но особенно отчетливо в гранатовых разностях. Крайним проявлением внешних сил деформации является возникновение "кометных", флюидальных и катаклазированных структур.

Особенности *химизма пород* иллюстрируют петрохимические диаграммы (рис. 3.2), на которых прослеживается закономерное изменение состава гипербазитов при переходе от перидотитов к пироксенитам и обособляются *2 серии пород*, различающиеся по железистости в 1,5-2 раза:

- магнезиальные
- магнезиально-железистые.



Рис.3.2. Классификация мантийных ксенолитов ультраосновного состава. Минеральный (а) и химический (б) состав: I-IV – дуниты, гарцбуриты, лерцолиты и пироксениты магнезиального ряда, V-VIII – ильменитсодержащие породы железомагнезиальной серии

Разнообразие петрографического состава ксенолитов ультрамафитов определяется соотношением *главных породообразующихся минералов* (рис. 3.2.): оливина, клинопироскена, ортопироксена, граната и хромшпинели.

<u>Дуниты</u> (оливиниты) встречаются редко. Это мономинеральные породы от средне- до гигантозернистых, с размером кристаллов оливина до 3см. Оливин всегда сильно трещиноват, особенно на контакте с кимберлитом, часто серпентинизирован. Характерно волнистое угасание (рис. 3.3а). Гранатовые разности содержат от 1 до 10 об.% граната, который представлен более мелкими (2-8мм) зернами различной окраски (фиолетовой, малиновой, оранжево-красной) с показателем преломления 1,740-1,765. Он окружен келифитовыми каймами из флогопита, клинопироксена, хромшпинели или ильменита.

<u>Гарибургиты</u> — наиболее сильно серпентинизированы, и оливин сохраняется в виде реликтов зерен размером 1-10мм, окруженных каемкой кальцита (рис. 3.3б).

Ортопироксен составляет не более 10 об.%. Размер его зерен — 2-3мм, по оптическим свойствам от соответствует энстатиту с 5-8% железистого компонента, часто замещается баститовыми псевдоморфозами, а также кальцитом и флогопитом.

Оливин сильно трещиноват, с хорошо выраженной спайностью. По оптическим свойствам он отвечает хризолиту с содержанием 8-12% фаялитового компонента. Содержание хромшпинели достигает 5-7 об.%, а граната — 1-10%.

Гранат представлен зернами размером 1-15мм. Зерна фиолетовые, красные, обнаруживают дихроические свойства, окружены зональной каймой, имеют показатели преломления 1,734-1,768.

Хромшпинель ассоциирует с ортопироксеном, часто располагаясь по прожилкам, что предполагает возможность протекания реакции, характерной для высоких давлений (Мак-Грегор, 1968):

энстатит + шпинель = оливин + гранат

<u>Лериолиты</u> преобладают в большинстве трубок, составляя до 50% ксенолитов. Они состоят из оливина (65-90%), ортопироксена (2-25%), клинопироксена (0,5-10%) и могут содержать от 1 до 14 % граната, до 2% флогопита и до 5% хромшпинели. Структура пород средне- и крупнозернистая, текстура равномернозернистая или деформированная (рис. 3.4а).



Рис. 3.3. Структурные особенности дунитов (а) и гарцбургитов (б)

Оливин образует зерна овальной и вытянутой формы размером 2-5мм. Он характеризуется двойникованием, проявлением спайности, содержит пойкилитовые вростки ортопироксена и клинопироксена. По оптическим свойствам соответствует форстериту с 8-12% фаялита. Зерна трещиноваты, нередко обладают секториальным угасанием, по ним развивается серпентин.



Рис. 3.4. Особенности строения лерцолитов (а) и пироксенитов (б)

Ортопироксен представлен зернами неправильной формы размером 1-4мм, часто со структурами распада (Срх // Орх), содержит пластинчатые вростки рудных минералов, по краям может быть замещен амфиболом или хлоритом.

Клинопироксен ярко или изумрудно-зеленый, не плеохроирует, размер зерен — 1-2мм, форма — удлиненно-призматическая.

Гранаты — розовые, малиновые и фиолетовые. Зерна размером 0,1-8мм окружены келифитовыми каймами. N=1,730-1,752.

<u>Верлиты</u> наиболее редки и содержат обычно до 6% хромшпинели и до 14% граната. В некоторых образцах доля клинопироксена и граната возрастает до 40-53%.

<u>Пироксениты</u> разнообразны и обильны. Среди них встречены мономинеральные разновидности (диопсидиты и энстатититы) и полиминеральные. Все они имеют грубозернистое сложение и могут содержать от 3 до 15% граната, а также флогопит в виде отдельных крупных чешуйчатых кристаллов (рис. 3.4 б).

Ортопироксен образует таблитчатые и овальные зерна размером 0,5-5мм, слабо плеохроирует (бледно-зеленый-розовый), иногда со структурами распада клинопироксена и пластинчатыми вростками коричневого цвета (хромшпинель?).

Клинопироксен крупнее (1-7мм), тоже со структурами распада.

Гранаты — мелкие, розовые, с тонкой каймой, N=1,755-1,77.

<u>Ильменитсодержащие породы</u> встречаются реже. Они содержат ильменит либо в виде тонкой вкрапленности, либо в виде желваков размером до 6,5см. Содержание ильменита составляет 2-95%. В трубках Мир, Сытыканская, Удачная описаны:

• <u>ильменит-диопсидовые</u> ксенолиты с графической и сидеронитовой структурой (рис. 3.5);



Рис. 3.5. Ильменит-пироксеновые сростки

• ильменитовые и <u>ильменит-гранатовые пироксениты</u>, часто катаклазированные;
• ильменитовые и <u>ильменит-гранатовые перидотиты</u> (оливиниты, верлиты, лерцолиты), тоже катаклазированные.

В трубке Сытыканская широко представлены <u>флогопит-ильменитовые</u> породы (верлиты, гарцбургиты, лерцолиты, пироксениты), в которых может присутствовать гранат и плагиоклаз. Содержание флогопита составляет 5-20об.% и равно содержанию ильменита.

<u>Слюдиты</u> (рис. 3.6) бластокластической структуры с тонкой вкрапленностью ильменита и хромшпинели более редки.

<u>Глиммериты</u> порфировой текстуры с идиоморфным флогопитом и явными следами наложенных деформаций тоже редки.



Рис. 3.6. Слюдит

Для всех разновидностей глубинных ксенолитов перидотит-пироксенитовой серии установлено широкое колебание химического состава основных породообразующих минералов. Статистическая обработка представительного материала по 4-м трубкам Якутии (Мир, Удачная, Сытыканская, Обнаженная) позволила Серенко и Специусу (1990) сделать следующие выводы:

1. Для всех изученных минералов (оливина, ортопироксена, клинопироксена, граната, шпинели, ильменита) выявляется существенная разница по железистости для пород двух серий (рис. 3.7):

- магнезиально-железистой (шпинель-гранатовых);
- железитой (ильменитсодержащих).

2. Для неравномернозернистых пород не обнаружено различий в составе минералов, слагающих крупные порфировые выделения размером 2-5 мм и зерен основной массы размером 0,1-0,5 мм.

3. Средние содержания макрокомпонентов в минералах ксенолитов различаются для каждой из трубок и для каждой трубки выявляются закономерные тренды изменения состава минералов для различных ультраосновных парагенезисов.



Рис. 3.7. Основные типы гипербазитов в кимберлитах: І - ильменитовы гипербазиты; ІІ - перидотитовые без ильменита и с акцессорными ильменитом; ІІІ - пироксениты; ІV - эклогиты; V - рутиловые эклогиты, FeO - суммарное содержание закисного и окисного железа; штриховыми линиями соединены фигуративные точки анализов пород в ксенолитов сложного состава.

Если, однако, сопоставлять содержания главных компонентов минералов без конкретных привязок к отдельным кимберлитовым полям, то области их составов будут перекрываться и окажется, что существенных различий в составе минералов по разновидностям ксенолитов нет.

Микропримеси в породообразующих минералах ксенолитов также оказываются весьма информативными в генетическом плане. Рассмотрим особенности химического состава главных минералов более подробно.

Оливины содержат от 85 до 94% форстеритового компонента. Постоянными примесями являются Mn, Ni, Cr. Оливины алмазоносных гипербазитов и включений в алмазах характеризуются следующими параметрами (рис. 3.8):



5,5 < FeO > 8,5%; $Cr_2O_3 > 0,015\%$; CaO < 0.06%.

Рис.3.8. Особенности химического состава оливина (а) и энстатитов (б) из магнезиальных (I) и железистых (II) гипербазитов

Ортопироксены представлены энстатитом, в котором основными примесными элементами являются Ti, Al, Cr, Ca (рис. 3.8). Прослеживается четкая обратная корреляция хромистости и железистости ортопироксена ультрамафитов, а примесь Са является индикатором температуры равновесия для двупироксеновых парагенезисов. Данные о температуре, необходимые для расчетов, можно получить, зная отношение Ca/(Ca+Mg) в диопсидах, сосуществующих с этими энстатитами.

<u>Клинопироксены</u> ультрамафитов представлены диопсидом, который характеризуется изоморфной примесью энстатитового твердого раствора, фиксируемой по соотношению Ca/(Ca+Mg), которое понижается при повышении температуры, а также значительными содержаниями Na₂O и Cr₂O₃ (рис. 3.9). Клинопироксены *алмазоносных* перидотитов — *субкальциевые*, так как Ca/(Ca+Mg) < 44%, также как и клинопироксены из катаклазированных перидотитов, а в равномернозернистых перидотитах клинопироксены — кальциевые: Ca/(Ca+Mg) > 45% (до 54%).



Рис. 3.9. Соотношение хромистости и железистости (а), хромистости и титанистости (б) в клинопироксенах. Оконтурены поля большинства составов клинопироксена из магнезиальных (I) и магнезиально-железистых (II) гипербазитов трубки Мир.

<u>Гранаты</u> отличаются наибольшим разнообразием физических и химических свойств:

- в гранатовых перидотитах это пиропы оранжево-красные и красномалиновые;
- в гранатовых пироксенитах оранжевые пироп-альмандины;
- в ильменитовых гипербазитах оранжевые пироп-альмандины с повышенными содержаниями хрома и титана;
- в алькремитах чистые пиропы (89%) оранжевые и розовые.

Химизм минералов варьирует в отношении всех компонентов (рис. 3.10, 3.11). Даже содержания SiO_2 не постоянно и его избыток отражает возможное присутствие твердого раствора кубического магнезиального пироксена (мейджорита), как это было показано для гранатов из включений в алмазах Южной Африки (Moore, Gurney, 1985).



Рис. 3.10. Соотношение TiO₂ и Cr₂O₃ в гранате из магнезиальных (а) и ильменитовых (б) гипербазитов трубок "Мир" (1), "Удачная" (2), "Обнаженная" (3) и в гранате из ксенолита гранатового серпентина (4): І - из ильменитовых гипербазитов трубок "Мир", " Обнаженная", "Удачная"; ІІ - из магнезиальных гипербазитов трубок "Мир" и "Обнаженная"; ІІ - из магнезиальных гипербазитов трубок "Удачная



Рис. 3.11. Соотношение Cr2O3 и MgO (a) Cr2O3 и TiO2 (б), TiO2 и железистости (в) в гранате. Оконтурены поля составов граната из магнезиальных (I) и магнезиальножелезистых (включая ильменитовые (II) эклогитов

Высокая кальциевость — типоморфный признак гранатов из *верлитов*. Они характеризуются зеленой окраской и примесью уваровитового компонента. Повышенные содержания Ті (до 2,5 мас.%) — отличительная особенность *ильменитовых гипербазитов*. Высокая железистость (до 50,5 мол.%) характерна для гранатовых вебстеритов и *пироксенитов*.

Определяющими параметрами гранатов *алмазной ассоциации* являются соотношения в них CaO и Cr₂O₃ (H.B. Coболев, 1974).

<u>Ильменит</u> имеет широкий спектр составов:

- повышенное количество гейкилита (MgTiO₃) отмечено в ассоциации с гранатами;

- включения в алмазе отличаются низким содержанием Fe₂O₃ и высоким — титана;

 существует корреляция между содержаниями Сг в сосуществующих ильмените и гранате, а также в ильмените и клинопироксене;

 Примесь *гематитового минала* свидетельствует о быстром охлаждении без распада твердого раствора.

<u>Хромшпинелиды</u> — всегда мелкие, но есть породы с содержанием шпинелидов до 80%. Состав варьирует от магнезиоферритов до высокомагнезиальных хромитов ($Cr_2O_3 > 60\%$). Оригинальны шпинелиды из *алькремитов*: 80-90% MgAl₂O₃, до 12,7% герцинита, Cr_2O_3 0,4-5,9%. В ассоциации с ильменитом характерна повышенная титанистость. Во включениях *в алмазе* и в *алмазоносных* перидотитах хромиты отличаются по содержанию:

- $Cr_2O_3 > 62\%;$
- $Al_2O_3 < 7,5\%;$
- $TiO_2 < 0.7\%$.

Для них характерна корреляция Cr \Leftrightarrow Al: Cr₂O₃ = 7,1 – 1,637 Al₂O₃.

Ксенолиты ультраосновного состава преобладают в большинстве кимберлитовых трубок (табл.3.2).

TC	2	\mathbf{a}
Гаолина	- 1	
таолица	\mathcal{I}	-

Распределение ксенолитов глубинных пород				
в кимберлитовых трубках, % (Специус, Серенко, 1990)				
Порода	Мир	Удачная	Сытыканская	Обнаженная
Дуниты	2,5	1,1	4,2	+
Гранитовые дуниты	3,7	5,4	1,4	-
Шпинелевые гарцбургиты	1,7	1,6	2,3	-
Гранатовые гарцбургиты	1,6	4,3	4,4	-
Шпинелевые лерцолиты	7,0	9,1	15,3	11,7
Гранатовые лерцолиты	51,7	21,3	41,9	39,8
Катаказированные гранатовые	7,0	39,4	2,8	-
лерцолиты				
Шпинелевые верлиты	0,4	+	0,5	-
Гранатовые верлиты	1,2	+	2,3	-
Пироксениты	1,0	1,8	0,5	3,7
Гранатовые пироксениты	4,5	6,4	1,4	23,7
Порфировидные гранатовые	6,8	-	-	-
пироксениты				
Эклогиты	1,6	4,9	5,8	13,3
Ильменитовые перидотиты	4,5	2,5	5,6	1,6
Ильменитовые диопсидиты	1,2	-	+	1,1
Флогопит-ильменитовые передотиты	-	0,8	4,4	-
Гранат-ильменитовые передотиты	1,9	1,4	6,5	5,1
Гранат-ильменитовые пироксениты	1,7	-	0,7	-

3.1.3. Мантийные ксенолиты эклогитового состава

<u>Ксенолиты основного состава (эклогиты)</u>, несмотря на малую распространенность, имеют большое значение для понимания закономерностей мантийного минералообразования. Они представлены гранат-клинопироксеновыми породами двух серий:

— эклогитами (не содержащими плагиоклаза);

эклогитоподобными породами (с плагиоклазом).

Изучение ксенолитов позволило выделить в каждой из этих серий несколько разновидностей, различающихся по петрохимическому и минеральному составу.

Эклогитовые ксенолиты железистого ряда характеризуются:

высокой железистостью слагающих их минералов:

 $f_{\text{граната}} = 42 - 72\%; f_{\text{клинопироксена}} = 28 - 36\%$

— присутствием своеобразных акцессорных рудных минералов: ильменита,

сульфидов (пирротин, халькопирит, пентландит;

— иногда, присутствием амфибола.

Эклогитовые ксенолиты магнезиального ряда отличаются:

- высоким содержанием пиропового компонента в гранатах (42-65%),
- низкой железистостью клинопироксена (f=9-26%).

<u>Эклогитовые ксенолиты высокоглиноземистого состава</u> характеризуются присутствием типоморфных второстепенных минералов:

— кианита, корунда, скаполита.

Фациальная принадлежность эклогитоподобных пород определяется реакциями разложения плагиоклаза:

Альбит => жадеит + кварц;

Анортит => гроссуляр + кианит + кварц

Гранат + плагиоклаз => диопсид + кианит

Для каждой из выделенных разновидностей фиксируется постепенный переход от эклогитоподобных пород с низким содержание плагиоклаза (7%) к биминеральным эклогитам (рис. 3.12).



состава главных типов ксенолитов эклогитов из кимберлитов (по Дж.

FeO oou

Переходными типами пород можно считать (Пономаренко и др., 1990):

гранатовые вебстериты, описанные как энстатитовые эклогиты и алькремиты,

неравномернозернистые породы, состоящие из розового граната, шпинели и вторичных продуктов плавления, представленных клинопироксеном, амфиболом и флогопитом.

Исследования показывают, что породообразующие минералы ксенолитов эклогитов и эклогитоподобных пород характеризуются рядом типоморфных признаков:

Плагиоклаз

в ксенолитах эклогитоподобных пород железистого ряда по составу отвечает андезину с небольшим (10-20 мол%) содержанием ортоклазовой молекулы и представлен полисинтетическими сдвойникованными зернами неправильной формы размером 0,5-4мм.

— в ксенолитах эклогитоподобных пород *высокоглиноземистого ряда* он отвечает <u>лабрадору и битовниту</u>, характеризуется прямой зональностью, за счет новообразований дистена и клинопироксена, часто замещается скаполитом, иногда слабо соссюритизирован.

Гранаты от светло-оранжевых до оранжево-красных и окружены келифитовой каймой.

— В *мантийных эклогитах* он характеризуется высокой магнезиальностью и содержит свыше 40 мол.% пиропового и свыше 20 мол.% альмандинового компонентов. В некоторых отмечается повышенная хромистость.

— В эклогитоподобных породах гранаты имеют высокую железистость (до 72%). В них повышено содержание гроссуляра (до 30 мол.%), присутствует примесь спессартина (до 1,8%) и андрадита (до 13%).

— В эклогитоподобных породах железистого ряда гранаты содержат мелкие игольчатые включения ругила. Эти гранаты близки по составу к гранатам из коровых эклогитов метаморфических комплексов (Кокчетав).

— В *гроспидитах* гранаты высококальциевые (до 50% гроссуляра).

<u>Клинопироксен</u> образует неправильные выделения размером до 10мм. Он содержит пластинчатые вростки ильменита, характеризуется значительной примесью жадеитового компонента (до10%) и высокой титанистостью (до 1,44%), изменяясь по составу в ряду (рис. 3.13):

— диопсид в высокоглиноземистых породах,



Рис. 3.13. Особенности химического состава сосуществующих пироксенов и гранатов из ксенолитов эклогитов (по данным А.В. Боброва)

110

В эклогитоподобных породах содержание Na₂O более низки, но и здесь его больше (>1,1%), чем в пироксенах из гранулитов (<1,0% Na₂O).

B эклогитах клинопироксен относится к типичным омфацитам, характеризуясь преобладанием Al^{VI} над Na при низких содержаниях Al^{IV} .

В *гроспидитах* отмечен избыток Al₂O₃, интерпретируемый как твердый раствор дистена. Отмечается четкая корреляция Na₂O с Al₂O₃ и CaO.

В алмазоносных и кианитовых эклогитах клинопироксены наиболее богаты Na₂O.

Высокие давления обеспечивают изоморфную емкость пироксенов, что ведет к образованию симплектитовых сростков гранат-кианит и гранат-коэсит при их последующем распаде. Возможно также образование вростков граната в соответствии с реакцией:

$$Cpx_1 = Gr + Cpx_2$$

<u>Кианит</u> отличается по составу от метаморфических эклогитов Урала и характеризуется примесью хрома (до 10% Cr₂O₃).

<u>Коэсит</u> достоверно обнаружен в 20 образцах, являясь, иногда, породообразующим минералом (до 12%). Он часто замещен кварцем, псевдоморфозы которого отличаются радиально-волокнистой структурой. Присутствие коэсита позволяет, в частности, оценить *скорость подъема кимберлитовой магмы*. Учитывая, что в присутствии воды при температуре ниже 700С превращение коэсита в кварц происходит менее, чем за 10 часов (Boyd, England, 1960), можно посчитать, что *подъем с глубины более 200 км требует скоростей порядка 10 км/час*, что подтверждает роль флюидов в формировании кимберлитов.

<u>Рутил</u> — типоморфный минерал эклогитов, хотя известны его находки в гранатовых перидотитах Южной Африки [Bishop,1978] и пироксенитах. Состав минерала характеризуется значительными вариациями Al, Cr, Fe, часто содержит ниобий (0,3-1,27% Nb₂O₅). Увеличение примеси железа (>2%) связывают с увеличением температуры образования (Wittke, 1967), а примесь хрома зависит от содержания его в породе, также как и примесь алюминия. Выявлена зональность (как

прямая, так и обратная), что объясняют сменой окислительно-восстановительных условий.

<u>Ильменит</u> составляет до 6% и характеризуется низкой магнезиальностью (3,9-9,5 мол.%), высокой железистостью (Fe₂O₃ до 10 мол.%) и низким содержанием примесей Al₂O₃, MnO и Cr₂O₃. С повышением давления магнезиальность ильменита в ассоциации с гранатом и пироксеном возрастает.

3.1.4. Термодинамические условия кристаллизации ксенолитов

Условия кристаллизации мантийных ксенолитов реконструируются с использованием различных минеральных геотермометров и геобарометров.

Использование химического состава минералов для оценки температуры и давления кристаллизации горных пород основаны на результатах многочисленных экспериментов и термодинамических расчетов. Было установлено, что когда два минерала одновременно кристаллизуются из расплава, то химические элементы, составляющие расплав, закономерно перераспределяются между ними в зависимости от температуры и давления, при которых проходит процесс кристаллизации, поэтому термодинамические условия кристаллизации глубинных пород могут быть рассчитаны на основании коэффициентов распределения и растворимости некоторых элементов в сосуществующих минералах.

Из многочисленных экспериментальных и эмпирических геотермометров и геобарометров наиболее часто используютс:

1. диопсид-энстатитовый сольвус (Mori, Green, 1975; Lindsley, Dixon, 1976);

2. распределение Fe и Mg в клинопироксене и оливине (Takahashi, 1980);

 коэффициент распределения Na в сосуществующих пироксенах (Herving, Smith, 1980) в зависимости от температуры;

4. распределение Fe и Mg между гранатом и клинопироксеном с учетом влияния на обменное равновесие Ca (Ellis, Green, 1979).

Полученные разными методами параметры дают неплохую сходимость (рис. 3.14). Наиболее показательными считаются оценки РТ-параметров, полученные при сопоставлении отношений Ca/(Ca+Mg) в клинопироксене (показатель температуры), и содержание Al₂O₃ в сосуществующих ортопироксенах (показатель давления).

112



Рис. 3.14. Графики, показывающие вычисленные значения температуры и давления с использованием различных геотермометров и геобарометров (Brey&Kohler, 1990; Krogh, 1984; Harley, 1981; O'Neill, 1988; Brey, 1989).

Было рассчитано, что для чистой системы MgO—Al₂O₃—SiO₂ растворимость Al₂O₃ в пироксене (энстатите) определяется:

1. в присутствии граната реакцией:

$$xMg_3Al_2Si_3O_{12} + 3(1-x)MgSiO_3 = 3MgSiO_3*Al_2O_3$$

2. в присутствии шпинели по реакции:

$$xMgAl_2O_4 + (1-x)MgSiO_3 = MgSiO_3 * Al_2O_3 + MgSiO_4$$

Тогда, учитывая, что магнезиальность слабо меняется с температурой и давлением, содержания Al₂O₃ в ортопироксене в ассоциации с гранатом и клинопироксеном будут определяться реакцией:

 $x(Mg,Fe)_2CaAl_2Si_3O_{12} + y(Mg,Fe)SiO_3 =$

 $xCa(Mg,Fe)Si_2O_6 + (x+y)(Fe,Mg)SiO_3*Al_2O_3$

При Ca:Mg:Fe = const —> $\mathbf{K}_{p} = \alpha_{Al2O3}^{opx} = [\gamma Al_2O_3NAl_2O_3]^{opx}$.

 N_{Al2O3}^{opx} — мольная концентрация Al_2O_3 (вес.%) в энстатите,

 γAl_2O_3 — коэффициент активности.

При низких концентрациях Al_2O_3 зависимость 1/T и P — линейны и $\gamma Al_2O_3 = 1$.

Зная, что $\Delta G = RT ln \alpha_{Al2O3}^{opx}$, получаем:

$$(\operatorname{dln} N\operatorname{Al}_2\operatorname{O}_3/\operatorname{dP})_{\mathrm{T}}^{\operatorname{opx}} = \Delta \mathrm{V} / \mathrm{RT} = \operatorname{const},$$

отсюда, зная содержание Al₂O₃ в энстатите (орх) можно рассчитать давление, при котором происходила кристаллизация, используя соответствующие формулы:

$$P_{\kappa\delta ap} = 15 + (26,5-0,045t^{0})(\ln N_{Al2O3}^{opx} - 3,778 + 3150/T^{0})$$

при $N_{Al2O3} \le 4$ вес.%

$$P_{\kappa\delta ap} = 20 + (27,53-0,028t^{0})(\ln N_{Al2O3}^{opx}-4,175+3077/T^{0})$$

при $N_{Al2O3} \ge 4$ вес.%

t⁰ — температура по шкале Цельсия:

Т⁰— температура по шкале Кельвина.

Оценку давления для эклогитов можно проводить, основываясь на распределении **Са и Мg** в сосуществующих гранате (gr) и диопсиде (срх):

$P_{(\kappa \delta a p)} = K[Ca^{gr}/Mg^{cpx}]$ 45,67 +8.

Весьма информативными в этом отношении оказываются также микропримеси в породообразующих минералах ксенолитов (рис. 3.14). Применение современных аналитических приборов позволяет, например, использовать для термометрии распределение **Ni и Zn** в гранатах (Moore et al, 1991).



Рис. 3.14. Вариации в содержании никеля в гранатах в зависимости от температуры кристаллизации по данным O'Neill & Wood (1979).

Полученные разными методами термодинамические параметры позволяют выявить признаки образования ксенолитов в условиях высоких давлений, характерных для глубин, соответствующих верхней мантии Земли под платформами (рис. 3.15).

Используя проведенные оценки, а также учитывая присутствие в ксенолитах барофильных минералов (гранат, шпинель и др.), было проведено разделение мантийных ксенолитов по фациям глубинности. Всего было выделено <u>шесть фаций</u> и субфаций глубинности (Харькив и др., 1995), начиная от границы Мохо и до зоны пониженных скоростей сейсмических волн. В этой зоне, как было установлено и

доказано в экспериментах японских ученых, при давлении больше 50 кбар на глубине более 200 км силикаты переходят в минеральные фазы со структурой сложных окислов (шпинели - MgAl₂O₄, перовскита - CaTiO₃ и др.).



Рис.3.15. Корреляции Р-Т параметров в верхней мантии под платформами, полученные по данным минеральных равновесий в ксенолитах из кимберлитовых трубок Южной Африки (I), Лесото (II), Якутии (III) и щелочных базальтов (IV)

1 — *алмаз-хромпироповая фация* (>40 кбар), которая соотвествует глубине 200-250км и включает высокомагнезиальные (деплетированные) гранатсодержащие ультраосновые породы (пироповые дуниты, гарцбургиты и лерцолиты) и эклогиты;

2 — *коэситовая субфация* (34-40 кбар), которая соответствует глубине 150-120км. Она характеризуется преобладанием гранатовых лерцолитов и включает магнезиально-железистые эклогиты и верлиты;

3 — *гроспидитовая субфация* (22-34 кбар), которая соответствует глубине 120-80км. Она получила свое название по первым буквам главных порообразующих минералов, слагающих такие ксенолиты: гроссуляр – Ca₃Al₂[SiO₄]₃, пироп – Mg₃Al₂[SiO₄]₃ и диопсид – CaMg [Si₂O₆]. Эта фация включает пироповые пироксениты, гроспидиты, магнезиальные эклогиты, а также ультраосновные породы Mg-Fe серии (с ильменитом);

4 — *шпинель-пироповая субфация* (17-22 кбар), которая соответствует глубине 80-50км и характеризуется развитием гранатовых и шпинелевых перидотитов и эклогитов; 5 — *шпинель-пироксеновая фация* (7-27 кбар), которая сооветствует глубине 50-30км и характеризуется широким развитием ильменит-содержащих пород (глиммеритов), в которых главным породообразующим минералом является магнезиальная слюда – флогопит;

6 — анортит-форстеритовая фация (3,5-7 кбар при T=1000⁰C), которая соответствует наименьшим глубинам (до 30км) и отличается появлением типичных минералов базальтов: оливина (форстерита) и плагиоклаза (анортита).

На основании проведенных реконструкций были выявлены также общие закономерности изменения состава минералов от более глубинных ксенолитов к малоглубинным:

1 - уменьшение содержания Cr и Mg;

2 - увеличение содержания Ті, Fe^{2+} и, особенно, Fe^{3+} ;

3 - появление малоглубинных минералов, содержащих K₂O, P₂O₅, ZrO₂: апатита - Ca₅[PO₄]₃(F,Cl,OH); циркона - Zr[SiO₄]; флогопита - KAl₂[AlSi₃O₁₀](OH)₂.

Было установлено, что главная характерная особенность разреза верхней мантии — это залегание более истощенных (деплетированных) безгранатовых перидотитов над менее истощенными, гранатсодержащими.

3.1.5. Процессы минералообразования в мантии, мантийный метасоматоз

Выделенные по минеральному составу ксенолитов фации глубинности были сопоставлены с результатами экспериментальных исследований по плавлению искусственных силикатных смесей, отвечающих по составу гранатовым перидотитам (рис. 3.16), то есть наиболее глубинным ксенолитам из кимберлитов. Эти эксперименты показали, что в системе MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂ с изменением давления и температуры наблюдаются последовательные изменения в минеральном составе кристаллизующихся из расплава твердых фаз и что выделенные фации глубинности отвечают фазовым границам между высокоглиноземистыми минералами, получаемыми по плавлению лерцолитов. Результаты экспериментов показаны на рис. 3.16, где отчетливо выделяются четыре области.



Рис.3.16. Результаты экспериментального изучения минеральных равновесий высокомагнезиальных расплавов при давлениях от 10 до 45 кбар

<u>Область 1</u> отвечает низким давлениям. Здесь устойчив плагиоклаз - CaAl₂Si₂O₈, который разлагается с появлением глиноземистой шпинели ниже континентального раздела Мохоровичича.

<u>Область 2</u> отвечает давлениям порядка 10-25кбар. Здесь при высоких температурах повышается растворимость Al₂O₃ в пироксенах (диопсиде и энстатите) и появляется оливин-двупироксеновое поле без высокоглиноземистых оксидных фаз (шпинели и корунда).

<u>Область 3</u> соответствует давлениям больше 40кбар. Здесь, вблизи солидуса (границы твердое-жидкость) устойчив только низкокальциевый моноклинный пироксен (диопсид), а шпинель (sp) замещается гранатом (gr) при давлении выше 16 кбар по реакции:

$MgAl_2O_4(sp) + 2Mg_2Si_2O_6(opx) => Mg_3Al_2Si_3O_{12}(gr) + Mg_2SiO_4(ol)$

<u>Область 4</u> соответствует сверхвысоким давлениям. Здесь появляются такие фазы как магнезиовюстит, силикатная шпинель – ригвудит (SiMg₂O₄), метасиликатный твердый раствор (MgSiO₃) со структурой ильменита (или перовскита).

На основании таких экспериментов были построены первые очень упрощенные модели кристаллизации глубинных пород, слагающих нижнюю часть литосферы и верхнюю мантию. С развитием экспериментальных возможностей начальные весьма примитивные термодинамические модели совершенствовались. Современные модели

позволяют оценивать не только температуру и давление, но и такие важные факторы, как присутствие в системе воды, углекислоты, а также изменение летучести (фугитивности) кислорода, то есть окислительно-восстановительный потенциал системы (рис. 3.17).



Рис. 3.17. Обобщающий график зависимости фугитивности кислорода от температуры для алмазоносных хром-пироповых перидотитов из кимберлитов. 1 - хром-пироповые гарцбургиты и пироповый лерцолит; 2 - хром-пироповый гарцбургит и дуниты; 3 - ильменит-пироповый и катаклазированный лерцолит; 4кимберлитовые силлы; 5 кимберлитовые силлы.

Последний параметр оказывается определяющим для установления поля стабильности

алмаза при этих P-T параметрах, так как алмаз может кристаллизоваться лишь в восстановительных условиях в узком диапазоне фугитивности кислорода, а в окислительных условиях он "сгорает", переходя в графит. Расчеты показывают, что летучесть кислорода может быть оценена по железистости оливина (ol), пироксена (орх) и шпинели (sp), а также по содержанию хрома в оливинах, исходя из следующих реакций:

$$\begin{split} &1/2CaMg(CO_3)_2 + 2MgSiO_3 => Mg_2SiO_4 + 1/2CaMgSi_2O_6 + CO_{2ra3} \Uparrow \\ &CaMg(CO_3)_2 + 2MgSiO_3 => CaMgSi_2O_6 + 2MgCO_3 \\ &C_{rpa\phi\mu\tau} => C_{aJMa3} \\ &1/2\ CaMg(CO_3)_2 + 2MgSiO_3 => 1/2CaMgSi_2O_6 + Mg_2SiO_4 + C + O_2 \\ &6FeSiO_3(opx) + 2Fe_3O_4(sp) => 12FeSi_{0,5}O_2(ol) + O_2 \\ &2MgCr_2O_4(sp) + 6MgSiO_4(ol) => 8MgSi_0 + O_2 + 4CrSi_0 + O_2 \\ \end{aligned}$$

Эксперименты показывают, что добавление воды в систему приводит к заметному снижению температур кристаллизации твердых фаз и появлению гидроксилсодержащих силикатов таких, например, как амфиболы. Эти данные послужили основанием для изучения равновесия мантийных минералов с водными флюидами (рис. 3.18). Полученные результаты позволили установить, что в условиях, соответствующих глубинам порядка 100км, тугоплавкие алюмосиликаты начинают вести себя как легкорастворимые соли. Было показано, что процессы флюидного массопереноса в мантии возможны и эффективны, хотя раньше считалось, что на таких глубинах породы должны быть "сухими", то есть там должны отсутствовать минеральные фазы, содержащие гидроксильные группы и воду. Сейчас такие минеральные фазы найдены. Установлены, в частности, микровростки магнезиальных гидроксилсодержащих силикатов, близких по составу к хондродиту, в оливиновых и пироксеновых мегакристах (Inoue 1995; Литасов и др. 2003, Mosenfelder, J.L., Rossman, G.R. & Guan, Y., 2010).



Рис.3.18. Палеогеотермы для различных кимберлитовых трубок Якутии и Южной Африки (а) и результаты компьютерного моделирования плавления флюидной системы для лерцолита (б)

Полученные в лабораторных экспериментах данные о значительной роли флюидов в образовании глубинных пород, нашли подтверждение при дальнейшем более детальном изучении ксенолитов из кимберлитов. Наблюдаемые в образцах преобразования первичных минералов ксенолитов под воздействием мантийных флюидов, объединенные названием *мантийный метасоматоз*, весьма разнообразны. Этими процессами объясняют, в частности, широкие вариации температур (от 700 до 119

1200[°]C), получаемые при оценках Р-Т параметров кристаллизации ультраосновных ксенолитов. Широко распространено метасоматическое замещение граната и других высокобарных породообразующих минералов гидроксилсодержащими силикатами (амфиболом, флогопитом), Сг-шпинелью, ильменитом, а также частичное плавление кристаллов Такие метасоматизированные граната. ксенолиты, В которых гидроксилсодержащие силикаты вместе с ильменитом развиваются по трещинам, разбивающим зерна граната или пироксена, широко рапространены в кимберлитовой трубке Обнаженная (Якутия). Наиболее отчетливо структурные и вещественные преобразованя граната при пониженных Р-Т параметрах проявлены при образовании келифитовых радиально-лучистых, концентрически-зональных кайм микрокристаллических полиминеральных агрегатов, состоящих из амфиболов, флогопита, пироксенов и шпинели (рис. 3.19). Было установлено, что процессы келифитизации происходили при давлении около 1-3ГПа и температуре 1100- 1350° C. Минералы богаты алюминием напоминают каймы И продукты раскристаллизации частично рсплавленных участков граната, обнаруженные в кимберлитах Верхнемунского поля (Якутия). Здесь среди закалочных фаз плавленных участков граната описаны Al-содержащие энстатит, диопсид, шпинель, а также флогопит и амфибол.



Рис. 3.19. Зерна гранатов в келифитовой кайме из кимберлитов Кепинского поля Архангельской алмазоносной провинции

Метасоматические изменения граната фиксируются не только в ксенолитах. Они проявлены и на отдельных зернах этого минерала как в виде келифитовых кайм, так и 120

по развитию *специфической зональности* (рис. 3.20), когда в одном зерне наблюдаются включения разных по составу минералов: в центре - высокохромистый гранат с Сгшпинелью, а по краям - низкохромистый гранат с ильменитом (Соболев и др., 1972). В других случаях изменяется лишь химический состав граната: железистость меняется от 36 до 51мол.%, а содержание Са-компонента от 5 до 7мол.%. Наиболее существенно изменение в содержании титана и редкоземельных элементов (Шимизу, и др., 1997)

Частичное плавление наиболее отчетливо проявлено в ксенолитах эклогитовой серии. Продукты плавления образуют секущие прожилки и представлены микрокристалликами плагиоклаза - Ca₂Al₂Si₂O₈, авгита - (Na,Ca)(Mg,Fe,AL)[(Si,Al)₂O₆] (девитрифицированном) И шпинели В раскристаллизованном или нераскристаллизованном стекле. В стекле определены ортопироксен, амфибол, флогопит, а в эклогитах — кварц, корунд, муллит. В отдельных случаях описано остеклование, аморфизация пироксена и граната, слагающих эклогиты, и присутствие в них корунда, амфибола и флогопита.



Рис. 3.20. Изменение химического состава гранатовых желваков под действием метасоматоза с образованием зональности в распределении Sr, Ni, Zn.

В перидотитовых ксенолитах следы частичного плавления установлены по присутствию раскристаллизованных флюидных включений в гранатах. Считается, что

плавление происходит до захвата ксенолитов кимберлитом и обусловлено резким падением давления и воздействием высокотемпературных флюидов. Имеются доказательства связи плавления с мантийным метасоматозом (Hofman, 1984; Jones, 1984). При этом в эклогитах возрастают содержания калия и рубидия и изменяются соотношения $Fe^{2+} - Fe^{3+}$, а также редкоземельных элементов. Гранаты обогащаются отдельными литофильными и тугоплавкими элементами (рис. 3.20).

3.1.6. Строение мантии и модели ее плавления

Исследования показывают, что ксенолиты глубинных пород неравномерно распределены в различных кимберлитовых телах, что послужило основанием для предположения о неоднородности глубинных слоев Земли в областях развития кимберлитов. Для Якутии, например, установлено закономерное снижение доли пород с высокобарными парагенезисами (дунитов и гарцбургитов с кноррингит-пироповым гранатом и верлитов с уваровит-пироповым гранатом) с юга на север (рис. 3.21). Роль менее глубинных пород (шпинелевых перидотитов, безгранатовых ультрабазитов и пироксенитов) при этом увеличивается. Эта закономерность может быть объяснена различными факторами, что послужило основанием для разработки различных моделей строения земных недр под континентами.

Одной из наиболее хорошо разработанных моделей является модель частичного плавления мантийных гранатовых перидотитов. Согласно этой модели, в областях под платформами на глубинах 150-200км, вследствие плавления гранатовых перидотитов из них удаляются базальтовые составляющие, обогащенные магнием и железом. Истощенные (деплетированные) остатки характеризуются пониженными величинами плотности и фугитивности кислорода. В соответствии с этой моделью, выявленная зональность в распределении ксенолитов может быть объяснена неоднородностью мантии, ее большей деплетированностью в северных районах Якутии.

На основе различий в свойствах земной коры и подстилающей ее астеносферы (более обогащенной, более горячей, менее жесткой, более окисленной) были построены модели субконтинентальной литосферы для типичного древнего кратона, характеризующегося развитием кимберлитов (рис. 3.22).

Наиболее разработанной можно считать модель, в основу которой заложено несколько главных условий:

122



Рис.3.21.Изменение в скорости прохождения сейсмических волн в мантии под Сибирской платформой (а) и корреляция полученных данных с областями развития лерцолитов, гарцбургитов и верлитов по данным изучения микрокомпонентного состава мегакристов граната (б)

1. образование литосферы происходило в раннем архее, а возраст стабилизации кратона и литосферы составляет около 2 млрд. лет (Baer, 1981);

2. истощенная (деплетированная) литосфера достигала глубин, на которых стабилен алмаз;

3. граница раздела астеносфера — литосфера в центральной части кратона расположена на глубине около 150-200км, а ближе к краям кратона на границе «кратон-подвижный пояс» литосфера утоняется;

 литосфера имеет изотермическое основание с температурой порядка 1300⁰C (Davies, 1979);

5. приращение (аккреция) земной коры развивалось очень быстро, за счет вертикальных движений;

6. - источником углерода для кристаллизации алмазов являются остатки плавления (реститы) мантийных пород, так как углерод является несовместимым элементом в силикатах, а также мантийные флюиды, из которых углерод выделяется за счет окисления CH₄ или восстановления CO₂ (Haggerty, 1986):

 $3CH_4 + 2N_2 = 3C + 4NH_3;$ $2FeS + CO_2 = 2FeO + S_2 + C;$ $2FeS + CH_4 - 2H_2S + 2Fe + C.$



Рис.3.22. Модель строения субконтинентальной литосферы для типичного древнего кратона, характеризующегося развитием кимберлитов по данным Хаггерти (1994)

Согласно предложенной модели, алмазы росли в деплетированной среде, насыщенной летучими компонентами в течение нескольких миллионов лет в процессе дегазации мантии, поэтому их возраст (более Змлрд.лет, Richardson, 1984) существенно древнее возраста кимберлитов.

Наиболее дискуссионным остается вопрос о происхождеии эклогитов, химический состав которых не может быть получен при плавлении безводных перидотитов при высоких давлениях (рис.3.23). Исследования показывают, что в совокупностях ксенолитов глубинных пород отсутствует линейная зависимость содержания оксидов Si, Al, Ca и содержания MgO, что противоречит простой модели частичного плавления гипотетического модельного гранатового перидотита (пиролита) с выделением остаточных (реститовых) перидотитовых и эклогитовых составов.



Рис. 3.23. Экспериментальные кривые, показывающие закономерную смену минеральных парагенезисов в зависимости от фугитивности кислорода и давления (а) и изменение характера плавления пиролита различного исходного состава (б)

Промежточное положение занимают пироксениты (особый тип пород, не содержащих оливина), которые могут представлять собой как примитивную недифференциированную мантию, так и одно из звеньев последовательной дифференциации (разделения) первичного вещества (Специус, 1998).

Предполагают образование эклогитов на ранних стадиях развития архейской коры и литосферы с захватом низкобарных базальтовых расплавов, с последующим их преобразованием (метаморфизмом) и гравитационной отсадкой (плотность эклогитов — 3,5 г/см³) в более легкой (плотность — 3,3 г/см³) истощенной (деплетированной) литосфере с образованием эклогитовой подошвы на границе литосферы и астеносферы.

Помимо модели деплетированной мантии, существует и ряд других альтернативных гипотез. Например, О.Г.Сорохтин (1987) считает, что алмазоносные породы образуются за счет переплавления карбонатсодержащих океанических осадков, затянутых на большие глубины в процессе субдукции (поддвига) литосферных плит. Б.А. Мальков (1988) выдвигает гипотезу погружения изобар в остывающей и разуплотняющейся Земле, что приводит к "всплытию" архейских алмазоносных пород, так что вынос алмазов идет с небольших (45-90км) глубин. Каждая из рассмотренных гипотез имеет право на сущствование, пока мы не имеем точных инструментально подтвежденных данных о минеральном составе мантийных пород и о степени дифференциации мантийного субстрата под континентами, а такие данные в настоящее время мы можем получить, только изучая ксенолиты глубинных пород в кимберлитах.

3.2. Дискретные минеральные нодули

Одними из важнейших фрагментов гибридной кимберлитовой матрицы являются *отдельные вкрапленники*, заключенные в связующую массу кимберлитов. Они бывают разных размеров от мегакристаллов до микроминералов и их типоморфные особенности являются важнейшими индикаторами процессов кимберлитообразования.

Рассмотрение ксенолитов глубинных пород в кимберлитах показало нам, что среди них присутствуют породы двух серий: ультраосновные (с оливином) и эклогитовой (без оливина). Главными и второстепенными минералами в этих ксенолитах являются пироксены, гранаты, шпинелиды, ильменит и флогопит. Эти же минералы встречаются в виде вкрапленников в кимберлитовом цементе. Вопрос о том, являются ли эти включения ксенокристаллами, образовавшимися при разрушении мантийных и коровых ксенолитов, или мегакристаллами, образовавшимися непосредственно из кимберлитовой магмы, долгое время оставался дискуссионным и для его разрешения различными исследователями были проведены сопоставления особенностей минералов из ксенолитов и минералов-вкрапленников. Основное внимание было при этом уделено гранатам, шпинелидам, ильмениту, которые являются индикаторными минералами кимберлитов используются И при шлихоминералогических поисках кимберлитовых тел. Рассмотрим главные особенности состава и свойств этих минералов.

3.2.1. Гранаты

Эти сквозные минералы присутствуют во всех типах ксенолитов глубинных

126

пород, а также в виде включений в алмазах. Являясь механически и химически устойчивыми, они хорошо сохраняются в россыпях, что послужило основой для применения "пироповой" съемки при поисках кимберлитов.

Гранат в кимберлитах встречается в виде зерен размером от 0,2 до 5см, округлоовальной формы, с различной окраской, часто окруженных темной радиально-лучистой келифитовой каймой сложного минерального состава или без нее.

Грана́ты— это обширная группа минералов, с общей формулой: $R^{2+}_{3} R^{3+}_{2}$ [SiO₄]₃, где R^{2+} — Mg, Fe, Mn, Ca и др; R^{3+} — Al, Fe, Cr и др. Исходя из характера изоморфных замещений, принято выделять две главные серии этих минералов: пиральспиты (магниево-железо-марганцевые гранаты) и уграндиты (кальциевые гранаты). Составы гранатов из кимберлитов варьируют в широких пределах (это твердые растворы), но главным при этом остается, как правило, *пироповый компонент*: - Mg₃Al₂[SiO₄]₃. В качестве изоморфных примесей могут также присутствовать и другие миналы: альмандин – Fe²⁺₃Al₂[SiO₄]₃, <u>спессартин</u> – Mn₃Al₂[SiO₄]₃, <u>уваровит</u> – Ca₃Cr₂[SiO₄]₃, <u>гроссуляр</u> – Ca₃Al₂[SiO₄]₃, <u>андрадит</u> – Ca₃Fe³⁺₂[SiO₄]₃ и <u>кноррингит</u> – Mg₃Cr₂[SiO₄]₃. Иногда в гранатах часть [SiO₄] замещена на [OH]₄ — это так называемые гидрогранаты.

Многочисленные исследования, проведенные в нашей стране (Соболев, 1974; Лазько, 1979 и др.) и за рубежом (Доусон, Стефенс, 1983), показали, что химические составы вкрапленников гранатов из кимберлитов коррелируют с составом гранатов из ксенолитов глубинных пород, что послужило основанием для разработки химикогенетических классификаций гранатов из кимберлитов. Одной из первых была классификация, предложенная Н.В. Соболевым (1971) для *гранатов из кимберлитов и ксенолитов гранатовых перидотитов* Якутии. На диаграмме CaO-Cr₂O₃ им были выделены поля составов гранатов различных парагенезисов (рис.3.24):

- 1. из включений в алмазах;
- 2. из дунитов и гарцбургитов;
- 3. из лерцолитов.



Рис. 3.24. Составы гранатов с включениями алмаза из трубки Краснопресненская. Выделены поля составов (а) гранатов из алмазоносных парагенезисов (штриховая линия) и поля составов гранатов из дунитов и гарцбургитов (I); из лерцолитов (II) верлитов (III) по классификации Н.В. Соболева

Эта диаграмма до сих пор используется для выявления типохимизма гранатов и выделения группы *малокальциевых хромистых пиропов* из алмазоносных парагенезисов. Дальнейшие исследования показали (Доусон, 1983), что в ксенолитах перидотит-пироксенитовой серии кроме хромистых пиропов, которые преобладают, выделяется 8 групп гранатов, включая уваровит-пиропы, и для каждой из групп имеются аналоги среди макрокристаллических включений в кимберлите. При этом была выделена группа красно-оранжевых *желваков высокотитанистых пиропов* из кимберлитового цемента, для которых аналогов среди ксенолитов глубинных пород не нашлось (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Разновидности гранатов из кимберлитов по классификации Стефенса и Доусона (1983)

- 1. Ті- пироп из катаклазированных лерцолитов;
- 2. Са- пироп-альмандин из гранатовых лерцолитов;
- 3. Сг- пироп из гранатовых лерцолита;
- 4. Сг- пироп из гранатовых пироксенита;
- 5. Малокальциевый Cr- пироп из гранатового серпентинита;
- 6. Ті- уваровит-пироп из гранатового перидотита;

7. Кноррингитовый уваровит-пироп из алмазоносного гранатового серпентинита.

Новые находки глубинных ксенолитов Mg-Fe-пород показали, что гранаты из магнезиально-железистых гипербазитов отличаются по составу от гранатов магнезиальных ультрабазитов:

- низкой хромистостью (0,04-1,9 мас.%);
- повышенной железистостью ($\Sigma Fe = 10-13$ мас.%);
- высокой титанистостью (около 2, 38 мас.%).

Своими особенностями состава характеризуются *гранаты из эклогитов*. Они относятся к пироп-альмандиновому и пироп-гроссуляровому ряду и среди них выделяют три основные группы:

 из магнезиальных эклогитов – с высокими содержаниями пиропового (60-75%) и альмандинового (11-25%) миналов и низкой железистостью (f = 12-22%);

из магнезиально-железистых эклогитов – пироп (31-60)-альмандины(25-45 мол.%) с высокой железистостью (f = 25-83%);

3. из глиноземистых эклогитов – пироп-гроссулярового состава с содержаниями Са-компонента от 21 до 94мол% и f=20-55%. Высокая (до 7,2%) примесь Cr₂O₃ в гранатах из кианитовых эклогитов приводит к появлению уваровитового минала до 23мол.%.

Наиболее полная химико-генетическая классификация гранатов из кимберлитов включает 16 групп гранатов ультраосновного парагенезиса (рис. 3.25) и 13 групп гранатов эклогитового парагенезиса (Марфунин и др., 1991).

Гранаты выделенных групп различаются по содержанию основных и примесных компонентов и по распространенности в различных кимберлитовых телах:

- в трубке <u>Мир</u> преобладают низкохромистые гранаты пиропового состава из лерцолитового парагенезиса;

- в трубке <u>Айхал</u> преобладают высокохромистые гранаты гарцбургитдунитового парагенезиса, в том числе из алмазной ассоциации (30%);

- в трубке <u>Обнаженная</u> гранаты в большинстве своем относятся к вебстеритовому и лерцолитовому парагенезису.

129



Рис. 3.25. Разновидности гранатов ультраосновного парагенезиса из кимберлитов по классификации В.К. Гаранина и др. (1991):

1 - альмандин-кноррингит-пироп из высокоалмазоносных дунитов и гарцбургитов;

2 - уваровит-альмандин-кноррингит-пироп из алмазоносных перидртитов;

3 - кноррингит-уваровит-пироп из алмазоносных равномерно-зернистых лерцолитов с высокохромитсым гранатом;

4 - уваровит-альмандин-пироп из алмазоносных равномерно-зернистых лерцолитов со среднехромистым гранатом;

5 - уваровит-альмандин-пироп из алмазоносных равномерно-зернистых лерцолитов с низкохромистым гранатом;

6 - гроссуляр-альмандин-уваровит-пироп из алмазоносных верлитов;

7 - уваровит-альмандин-кноррингит-пироп из слабоалмазоносных равномернозернистых (иногда катаклазированных) лерцолитов с высокохромитсым высокотитанистым высококальциевым гранатом;

8 - альмандин-пироп из слабоалмазоносных равномерно-зернистых (часто катаклазированных) ильменитовых лерцолитов с низкохромитсым титанистым гранатом;

9 - гроссуляр-уваровит-альмандин-пироп из лерцолитов и вебстеритов с низкохромистым гранатом;

Для каждой трубки наблюдается отчетливая корреляция между распространенностью гранатов определенного состава в концентрате тяжелой фракции и распространенностью гранатсодержащих ксенолитов, а также с их алмазоносностью.

Для алмазоносных кимберлитов характерны широкие вариации содержаний

Cr₂O₃ и CaO (0,1-19,1 и 0,3-26,9%), а также максимальная степень дифференциированности по парагенезисам. Эти же закономерности отмечены и для тел Архангельской провинции.

Изучение гранатов из гранатсодержащих щелочных базальтоидов корового заложения (мелилитовых брекчий, брекчий слюдяных пикритов и лампрофиров) из Чехии, Минусинской котловины, Алдана, Среднего Тимана показало (Харькив и др., 1995), что они отличаются от кимберлитовых. <u>В этих телах ни в концентрате и в</u> ксенолитах высокохромистые гранаты не обнаружены (рис. 3.26).



гранатов, естественно, отражаются и на их свойствах и, прежде всего, на оптических.

Низкохромистые гранаты окрашены в оранжево-красные и красные цвета, а средне- и высокохромистые – в фиолетово-красный. По этой причине одним из наиболее информативных методов изучения гранатов из кимберлитов являются *оптико-колориметрические методы*.

В основе методики лежит съемка оптических спектров поглощения в видимой, УФ- и ИК-областях (рис. 3.27 а). На этих спектрах отмечаются полосы поглощения, соответствующие определенным оптическим центрам, связанным с присутствием в структуре ионов-хромофоров, отвечающих за окраску граната. По интенсивностям полос поглощения, расположенных в определенной области спектра и отвечающих определенной длине волны, определяется содержание главных оптически-активных центров: Cr_{VI}^{3+} ; Fe_{VII}^{3+} ; Fe_{VII}^{2+} и рассчитываются колориметрические параметры: λ_k и p_c.

- λ_k длина волны основного цветового тона;
- p_c насыщенность основного цветового тона.

На основании проведенных исследований была построена диаграмма (Мацюк и др.,1985), на которой выделены поля гранатов из ксенолитов глубинных пород, позволяющая проводить сравнение их с гранатами из концентрата тяжелой фракции кимберлитов (рис. 3.27.6).

Цветовой тон и его насыщенность зависят у гранатов от концентрации и количественного соотношения центров $\operatorname{Cr_{VI}}^{3+}$; $\operatorname{Fe_{VII}}^{3+}$; $\operatorname{Fe_{VII}}^{2+}$. В оптических спектрах пиропов из *ксенолитов Мg-ультрабазитов* наблюдаются 2 широкие интенсивные полосы в области 17700 см⁻¹ (U-полоса) и 24000 см⁻¹ (Y-полоса). Они соответствуют разрешенным по спину электронным переходам ${}^{4}A_{2} \longrightarrow {}^{4}T_{2}$ и ${}^{4}A_{2} \longrightarrow {}^{4}T_{1}$ в октаэдрически координированных ионах $\operatorname{Cr}^{3+}(\operatorname{puc} 3.28)$. Высокие значения Е для этих полос свидетельствуют о преобладающем влиянии на конфигурацию спектров ионов Mg^{2+} . При переходе от высокохромовых гранатов из дунитов и гарцбургитов к средне и низкохромистым гранатам из лерцолитов, верлитов и вебстеритов, интенсивности U и Y полос уменьшаются и на их спектрах более отчетливо проявляются полосы запрещенных переходов центров $\operatorname{Fe_{VIII}}^{2+}(20200, 19800, 19100, 14700 \text{ см}^{-1})$, а также коротковолновое поглощение полосы переноса заряда $\operatorname{O}^{2-} \longrightarrow \operatorname{Fe}^{3+}(\operatorname{puc} 3.28)$.

Снижение содержания ионов ${\rm Ca_{VIII}}^{2+}$ выражается в смещении в более длинноволновое положение полос T_{Δ} и $T_{\rm E}$.

В гранатах, относящихся к *ильменитсодержащим породам* Mg-Fe-серии, доминирует полоса 23500 см⁻¹, обусловленная процессами обменного взаимодействия между ионами $\text{Fe}_{\text{VIII}}^{2+}$ и Ti_{VI}⁴⁺.



Рис. 3.27. Спектры поглощения гранатов в видимой области и расчет оптикоколориметрических свойств гранатов (а); б – диаграмма цветности гранатов из кимберлитов: 1–2 – гранаты алмазоносных ультраосновных парагенезисов, 3 – гранаты из лерцолитов, 4-5 – гранаты из верлитов и пироксенитов, 6–17 – гранаты из эклогитов



Рис. 3.28. Оптические спектры поглощения для гранатов из кимберлитов, относящихся к ультраосновным парагенезисам

Оранжевые гранаты из эклогитовых парагенезисов, относящиеся к пироп-

альмандиновому ряду, характеризуются высокими концентрациями центров Fe_{VI}^{3+} и Fe_{IV}^{3+} , а также Fe_{VIII}^{2+} и Ti_{VI}^{4+} . Полосы поглощения центров Cr_{VI}^{3+} слабы (рис. 3.29).



Рис.3.29. Оптические спектры поглощения для гранатов из кимберлитов, относящихся к эклогитовым парагенезисам: 1-2 – из алмазоносных Mg-Fe-эклогитов, 3, 5, 6 – из Mg-Fe-эклогитов, 4,7 – из биминеральных эклогитов, 8 из глиноземистых эклогитов

Уникальные данные по условиям образования гранатовых парагенезисов в кимберлитах могут быть получены при изучении *включений*. Твердофазные включения в гранатах представлены оливином, пироксенами, шпинелидами, сульфидами, рутилом,

ильменитом и алмазами. Гранаты с включениями алмазов установлены в трубках имени XXIII съезда КПСС и Краснопресненская (Соболев и др., 1986).

Анализ составов сосуществующих фаз позволяет определить термодинамические параметры их кристаллизации, а изучение их морфологии выделить прото- син- и эпигенетические включения. Использование гранат-пироксеновых, гранат-оливиновых и гранат-шпинелевых геотермометров показало, что кристаллизация гранатов начинается при P = 30,5 кбар и T = 1200°C, а заканчивается при T = 870-890°C. Сульфидные включения представлены полифазными нодулями, образованными при распаде моносульфидного твердого раствора системы Fe-Ni-Co-Cu-S. Было показано, что исходные составы сульфидных расплавов различаются для магнезиальных и магнезиально-железистых ультрабазитов и эклогитов (Гаранин, 2006).

Наиболее интересные, оригинальные результаты были получены при изучении желваков светло-пурпурных, красных и желто-оранжевых гранатов размером 6-8мм из трубки Мир, насыщенных закономерно ориентированными силикатными, оксидными и флюидными включениями (Крот и др. 1993; Гаранин, 2010). При исследовании гранатов в проходящем свете при увеличениях до 1000х выявлено большое разнообразие флюидных включений в них (рис. 3.30).



Рис. 3.30. Включения в гранатах полициклических ароматических углеводородов.

Включения были диагностированы методами комбинационного рассеяния света (рамановская спектроскопия), ИК-спектроскопии и низкотемпературной спектрофлуориметрии. Было установлено присутствие во включениях полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Методом ИК-спектроскопии установлены полосы поглощения CH2- и CH3- групп, цепочки (CH2)n-групп, полосы 135 сложноэфирной группировки и карбоновое поглощение. Методом низкотемпературной спектрофлуориметрии измерены количественные содержания ПАУ. Было показано, что углеводороды присутствуют в гранатах не только в виде флюидных включений, но и в виде тонких пленок и примазок на пироксенах и оливинах, вдоль межзерновых границ с минералом-хозяином. По данным изотопных исследований состав углерода во включениях: для флюидной фазы составляет $\delta^{13}C = -34^0/_{00}$, а для битуминозной составляющей $-29^0/_{00}$.

Оптико-спектроскопическое изучение гранатов и кристаллохимические расчеты составов гранатов и пироксенов показали почти полное отсутствие в них Fe³⁺ и очень слабое проявление в спектрах полосы переноса заряда O²⁻ —> Fe³⁺, что предполагает восстановительные условия при их кристаллизации. Методами микрогониометрии установлена подчиненность огранки включений и их закономерная ориентировка. Это позволило предположить кристаллизацию всей системы из единого, насыщенного флюидом, магматического расплава, близкого к составу эвтектики Px-Gr.

Для объяснения генезиса этих уникальных гранатов была привлечена диапировая модель происхождения кимберлитов с учетом данных по окислительновосстановительному равновесию в мантии. Согласно этой модели, подъем флюидов, по составу отвечающих системе C-H-O-S-N, с глубин более 300км вызывает плавление перидотита на глубинах около 260км. Это плавление приводит к плотностной инверсии в мантии и подъему частично расплавленного диапира в ее верхние горизонты. При пересечении термального барьера происходит кристаллизация диапира, отделение флюидной составляющей и, в случае благоприятной тектонической обстановки, подъем к поверхности Земли, возможно, взрывным способом. По образовавшемуся каналу из верхней мантии могут поступать новые порции расплава из наиболее глубинных зон.

Предложенная модель хорошо объясняет особенности химического и фазового состава гранатов. При высоких давлениях (выше 10 ГПа) моноклинный и ромбический пироксены, согласно экспериментальным данным, могут полностью растворяться в гранате, что приводит к уменьшению содержания Fe³⁺ в три раза и снижает летучесть кислорода в системе почти на порядок. При подъеме мантийного вещества в верхние горизонты Земли образовавшийся твердый раствор будет распадаться на составляющие: гранат, в котором почти нет Fe³⁺, клинопироксен, оливин + ильменит +

136

рутил. Этот процесс сопровождается отделением флюидов существенно метанового состава, устойчивого в исходном силикатном расплаве при P = 10GPa. Воздействие флюида могло приводить к разделению силикатных расплавов на существенно магнезиальные и магнезиально-железистые, что проявляется в ликвационных фаз изученных включений. Серосодержащая взаимоотношениях силикатных флюида реагировала с силикатными фазами образованием составляющая с тонкодисперсных сульфидов, покрывающих силикатные включения, И самостоятельных сульфидных нодулей. Углекислая составляющая флюида активно воздействовала на включения силикатов с образованием карбонатных фаз. Результатом образование карбонатных такого воздействия явилось включений. Можно предположить, что вынос вещества происходил быстро и это способствовало сохранности в гранатах углеводородных включений, сложный состав которых объясняется реакциями синтеза в системе C-H-O-S, протекавшими внутри граната. Силикатные и оксидные фазы могли при этом оказывать каталитическое воздействие.

3.2. 2. Пироксены

Ортопироксены для кимберлитов не характерны. Они встречаются, как правило, только в составе глубинных мантийных ксенолитов, где бывают практически нацело замещены серпентином. Исследования показали, что состав этих минералов в ксенолитах гипербазитового состава варьирует в широких пределах (рис.3.31).



1 – катаклазированные гранатовые лерцолиты,

- 2 гранатовые лерцолиты,
- 3 гранатовые вебстериты, 4 гранатовые гарцбургиты, 5 гранатовые пироксениты,
- 6 хромитовые гарцбургиты, 7 гранатовые серпентиниты, 8 хромовые лерцолиты,
- 9 лерцолиты, 10 гарцбургиты, 11 дуниты, 12 эклогиты
Клинопироксены являются распространенными породообразующими минералами в различных по составу ксенолитах глубинных пород, а также присутствуют в виде отдельных зерен в кимберлитовом цементе.

Химический состав клинопироксенов из ксенолитов магнезиальных и магнезиально-железистых ультрабазитов и из эклогитов изменяется в широких пределах (рис. 3.32). Во всех типах пород преобладает диопсидовый минал – CaMgSi₂O₆, а содержания жадеитового – Na(Fe,Al)Si₂O₆; юриитового (космохлорового) – NaCrSi₂O₆; клиноэнстатитового – Mg₂Si₂O₆; и геденбергитового – CaFeSi₂O₆ колеблются.



Наибольшие отличия проявляются в содержании Cr₂O₃ и Na₂O, примесь хрома характерна для ультраосновных парагенезисов а примесь натрия характерна для эклогитовых. Это послужило основанием для разделения клинопироксенов на диаграмме Ca-Cr-Na -диопсид-юриит-жадеит (Соболев, 1974).

В дальнейшем, более полная классификация была предложена Доусоном и Стефенсом (1977), выделившими 6 групп клинопироксенов (табл. 3.4):

Таблица 3.4

Разновидности клинопироксенов по классификации Доусона и Стефенсона (1977):

1. субкальциевый диопсид,	4. Сг-диопсид,
2. диопсид,	5. юриитовый диопсид,
3. Ті-Сг-диопсид,	6. жадеитовый диопсид

Более детальные исследования позволили Гаранину с соавторами (1983) разработать их более полную химико-генетическую классификацию (рис. 3.33).



Рис. 3.33. Особенности химического состава клинопироксенов из различных химико-генетических групп: лерцолитов (8), пироксенгранат-шпинелевых сростков (6), эклогитов (19), вебстеритов (10), ильменитовых перидотитов (11, 12, 13), пироксенитов (9) и ферроалькремитов (14)

Отметим главные особенности клинопироксенов.

Из ультраосновных парагенезисов:

 Клинопироксены из ильменитовых перидотитов характеризуются повышенной (почти в 2 раза) железистостью и преобладанием магния над кальцием.
 Для них установлена низкая щелочность (Na₂O = 1,37-2,10%) и глиноземистость (Al₂O₃ = 1,67-2,52).

2. Клинопироксены из катаклазированных перидотитов отличаются более низкими отношениями Ca/Ca+Mg (39-42), что соответствует более высоким температурам кристаллизации (1200-1300°C). В них установлена примесь K₂O (0,025-0,086), указывающая на большую глубину их образования.

3. В равномернозернистых гранатовых и шпинелевых перидотитах наблюдаются широкие пределы колебаний Cr₂O₃ (0,2-10%). Содержание хрома меняется закономерно от алмазоносных к гранатовым и шпинелевым разностям. Характерна <u>низкая железистость</u> (суммарное Fe=1,5-3,5%). Содержание Al₂O₃ достигает 10-13%, причем роль Al_{IV} – мала. Кальциевость (Ca/Ca+Mg) большинства хромдиопсидов соответствует температурам 900-1100°C.

<u>В эклогитовых парагенезисах</u> составы клинопироксенов также меняются весьма закономерно:

1. В магнезиальных эклогитах это диопсиды с примесью жадеита;

2. В дистеновых (глиноземистых) эклогитах высоки содержания Al₂O₃ (до 60% жадеита) и Al_{VI} преобладает над Na, а роль Al_{IV} - мала.

3. В магнезиально-железистых эклогитах – это *омфациты* с высокими содержаниями Na и Al_{VI} (18-45% жадеита) и широкими колебаниями Fe (9,8-24,7).

5. Алмазоносные разности отличаются высокими содержаниями Na₂O (4,5-9%), повышенной железистостью, наличием клиноэнстатитового минала (Mg+Fe>Ca) и заметным присутствием K₂O (около 0,09%).

Поскольку структура пироксенов отличается сложным характером изоморфизма, позволяющим одноименным элементам занимать кристаллографически разные позиции, то изучение только химического состава этих минералов оказалось недостаточным. Для уточнения позиций ионов переходных металлов (Fe²⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Ti⁴⁺) весьма информативным оказалось изучение *оптических спектров поглощения* (рис. 3.34), которые представляют собой комбинацию перекрывающихся полос d-d переходов в изолированных ионах Fe и Cr и полос межионного взаимодействия пар Me–O (O²⁻ —> Fe³⁺, Fe²⁺) и Me–Me (Fe²⁺ —> Fe³⁺), что обуславливает особенности их окраски и плеохроизм.



Рис. 3.34. Оптические спектры поглощения (а) и колориметрические параметры (б) клинопироксенов из кимберлитов по данным Мацюка и др., 1985

Было выделено 10 типов спектров, объединенных в 4 группы (Мацюк и др, 1985).

В первой группе (табл. 3.5) объединены клинопироксены, в спектрах которых основная роль принадлежит ионам \mathbf{Cr}^{3+} , а относительная концентрация других (Fe²⁺-Fe³⁺) — низка. Это пироксены из магнезиальных равномернозернистых гранатшпинелевых перидотитов, в которых есть такой компонент, как *юриит*.

Во второй группе велика роль полос поглощения обменно-связанных пар Fe^{2+} — Fe^{3+} и переноса заряда O^{2-} —> Fe^{3+} . Здесь увеличивается доля эгиринового компонента и геденбергитовой составляющей, что характерно для магнезиально-железистых ультрабазитов и эклогитов.

Третья группа — это клинопироксены, в спектрах которых усилены полосы поглощения Fe^{2+} (M2) в ближней ИК-области (950нм), что отражает повышение доли клиноэнстатит-клиноферросилитового компонента, то есть их субкальциевый характер. Содержания других ионов-хромофоров может при этом варьировать в широких пределах. Это клинопироксены гранатовых перидотитов.

Четвертая группа — клинопироксены со сложными спектрами, в которых интенсивность всех полос поглощения снижена в 3-4 раза. Малая доля хромофорных центров означает принадлежность минерала к <u>омфацитам</u> с преобладанием жадеитового минала, характерного для глиноземистых эклогитов.

Т	аблина	3	.5
	иолици	2	

Классификация оптических спектров поглощения клинопироксенов								
	(по данным Мацюка и др., 1985)							
Группа	Тип	Основной «хромофорный»	Хромофорные центры*	Опт спектроск параметры (М2	ико- опические ионов Fe ^{2—} 2)**			
		минал		Iv_2, cm^{-1}	V^2 , CM^{-1}			
1	Ι	Юриит	$Cr^{3+}, Fe^{2+} (M2)$	11	9560(15)			
	II		Cr^{3+}, Fe^{2+} (M2), Fe^{3+} (?)	12	9640(8)			
	III		$Cr^{3+}, Fe^{2+} - Fe^{3+}, Fe^{2+} (M2), Fe^{2+} (M1)$	14	9650(8)			
2	IV	Эгирин	$Fe^{2+} - Fe^{3+}, Fe^{2+}(M1), Fe^{2+}(M2)$	13	9810(5)			
	V		Fe^{3+} , Fe^{2+} - Fe^{3+} , $Fe^{2+}(M2)$, $Fe^{2+}(M1)$	13	9680(5)			
3	VI	Клиноферросилит	$Fe^{2+}(M2), Cr^{3+}$	56	9770(6)			
	VII	То же	$Fe^{2+}(M2), Fe^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{2+} - Fe^{2+},$	40	9670(3)			
			$Fe^{2+}+(M1)$	60	9960(2)			
	VIII		$Fe^{2+}(M2)$, $Fe^{2+}(M1)$, Fe^{2+} - Fe^{3+}	4	9720(3)			
4	IX	Эгирин	$Fe^{2+} - Fe^{3-}, Fe^{2+}(M2)$	2	9690(3)			
	X Юриит $Cr^{3+}, Fe^{2+}(M2)$							
*Перечислены в порядке уменьшения их роли в оптических спектрах.								
** Средние значения, в скобках указана представительность выборки.								

С изменением характера спектров закономерно меняются колориметрические параметры клинопироксенов, что отражается на модифицированной диаграмме цветности (рис.3.34).

3.2.3. Ильменит

Ильменит — характерный и самый распространенный минерал кимберлитов после оливина и флогопита. Он не характерен для других щелочно-ультраосновных пород кимберлитовой формации, таких как пикриты, щелочные базальты, лампроиты. Известны, однако, и кимберлиты весьма бедные ильменитом. Таковы трубки месторождения им. Ломоносова, ряд кимберлитовых трубок Китая, слюдяные кимберлиты группы Lace (Crown) Оранжевой провинции Южной Африки. В Якутии такими трубками являются Нюрбинская, Ботуобинская, Интернациональная, Айхал, Буковинская, Снежинка, Веселая. В этих телах содержания ильменита снижается вплоть до единичных зерен.

Ильменит является сквозным минералом, присутствующим как в ксенолитах магнезиально-железистых ультрабазитов и эклогитов, так и в виде желваков в кимберлитовом цементе.

Химический состав ильменита из кимберлитов изучался многими исследователями. Было установлено, что он весьма разнообразен, и часто отличается высокими содержаниями магния, что позволило выделить ильменит из кимберлитов в особую разновидность – *пикроильменит* (рис. 3.35, 3.36). Проведенные исследования позволили выявить отличия в составе ильменита из кимберлитов и массивов щелочных ультраосновных пород и карбонатитов (Гараниным и др., 1983). Главными критериями оказались примеси **MgO** (более 7 мас.% MgO) и **MnO** (0,1-0,4 в кимберлитах и 0,8-2,2 в щелочных породах и карбонатитах). Характерными элементами-примесями в ильмените из кимберлитов являются также Ni, Co, V, Nb, Ta, Zr.

Ильменит из кимберлитов характеризуется широкими вариациями содержания MgO, Fe₂O₃, FeO, TiO₂, Cr₂O₃. Составы ильменита из кимберлитов занимают вполне определенную область на диаграмме FeTiO₃-MgTiO₃-Fe₂O₃ (ильменит-гейкилитгематит). Важно отметить, что составы ильменита из ксенолитов гипербазитов и из отдельных желваков (рис. 3.36) не имеют существенных отличий, что позволяет предположить мантийный генезис ильменита, подтвержденный находками включений высокомагнезиальных, высокотитанистых ильменитов в качестве включений в алмазе





Рис. 3.35. Диаграмма составов и основные тренды (показаны стрелками) кристализации ильменита из кимберлитовых тел Якутской алмазоностной провинции.



Рис. 3.36.

Диаграмма сосавов ильменита в системе MgTiO₃ - FeTiO₃ - Fe₂O₃ с фигуративными точками анализов ильменита из желваков. Оконтурены области составов

ильменита из:

1,2 - включений в алмазе,

алмазоносных и неалмазоносных перидотитов;

3 - сростков с алмазом и перидотитов;

4- перидотитов и пироксенитов;

5 - ортопироксенитов;

6 - пироксенитов и эклогитов;

7 - эклогитов;

8 - алмазоностных эклогитов;

9 - пироксенитов, в том числе графических сростков с клинопироксеном;
10,11 - сростков с гранатом (ферримагнитный при Ткомн. ильменит);
12 - эклогитоподобных пород.

Другим доказательством глубинных условий кристаллизации ильменита является обогащение его Cr_2O_3 и обнаружение сложных симплектитовых сростков гранат-пироксен-ильменит, в которых отношение катион/анион в пироксене и ильмените равно 3:2, то есть такое же, как и в гранатах. Такие сростки могли

образоваться в результате распада твердого раствора, отвечающего по составу обогащенному титаном гранату (шорломиту), который, судя по экспериментальным данным, устойчив при давлении выше 90кбар и температуре около 1000°С.

Одной из главных особенностей ильменита из кимберлитов является присутствие в их составе значительной доли *гематитового компонента*. Избыток гематита в твердом растворе (до 20-25мол.% Fe₂O₃) характеризует кристаллизацию минерала в условиях высоких давлений и оказывает значительное влияние на магнитные свойства ильменита.

По магнитным свойствам ильменит из кимберлитов Якутии разделен на 3 группы:

1. ферримагнитные при комнатной температуре ильмениты с содержанием Fe₂O₃ выше 10 мол.%, точка Кюри которого, соответствующая превращению ферримагнетик-парамагнетик, лежит в области положительных температур (от 57 до 240°C);

2. *парамагнитные при комнатной температуре* и ферримагнитные при температуре жидкого азота (-196°C) ильмениты с содержанием Fe₂O₃ от 2 до 8 мол.% и точкой Кюри в области отрицательных температур (от 168 до -72°C)

3. Парамагнитные при температуре жидкого азота (-196°С) ильмениты с содержанием Fe₂O₃ менее 2 мол.%.

При наличии в ильмените примеси гематита последний "проявляется" на кривых зависимости относительной намагниченности от температуры [I/Imax = f(T°C)] характеристическим участком, соответствующим точке Кюри гематита ($\vartheta = 675^{\circ}$ C). В некоторых случаях отмечается также примесь магнетита с точкой Кюри 596°C, точкой электронного упорядочения -143°C (температура Вервея) и участком γ — α перехода маггемита в гематит (350°C): γ Fe₂O₃ — α Fe₂O₃.

Вторичные изменения ильменита и его лейкоксенизацию можно фиксировать по ИК-спектрам (рис. 3. 37).



Рис. 3.37. ИК-спектры оксидов титана, развивающихся по ильмениту из кимберлитов Верхотинского поля ААП. а – хроммагнетит с включениями ильменита; б – ильменит с включениями титаносодержащего хромшпинелида; в – псевдоморфоза рутила по хромиту.

Вариации составов ильменита в кимберлитах – широкие. Изучение особенностей состава ильменита в

ксенолитах глубинных пород позволили разработать химико-генетическую классификацию для этого минерала и выявить типохимизм ильменита из алмазоносных парагенезисов (табл. 3.6).

Таблица 3.6

Ν	Генетический тип ильменита
1	Среднехромистый пикроильменит из включений в алмазе и алмазоносных
	перидотитов
2	Высокохромистый пикроильменит из сростков с алмазом, алмазоносных
	лерцолитов, метасоматизированных перидотитов
3	Высокохромистый пикроильменит из включений в алмазе и перидотитов,
	в том числе и метасоматизированных
4	Высокохромистый пикроильменит из перидотитов и
	пироксенитов(энстатититов)
5	Низкохромистый пикроильменит из ильменитклинопироксеновых сростков
	и перидотитов
6	Среднехромистый пикроильменит из перидотитов и
	пироксенитов(диопсидитов)
7	Низкохромистый ильменит из пироксенитов, вебстеритов и эклогитов
8	Низкохромистый марганцовистый ильменит из включений в алмазе и
	ЭКЛОГИТОВ
9	Низкохромистый ильменит из эклогитоподобных пород

Типохимизм ильменита из кимберлитов

10	Высокохромистый ферримагнитный ильменит из сростков с гранатом и
	перидотитов
11	Высокохромистый ферримагнитный ильменит из диопсидитов
12	Высокохромистый ферримагнитный ильменит из сростков с гранатом

3.2.4. Хромшпинелиды

В кимберлитах присутствуют четыре генетические группы хромшпинелидов, различающиеся по морфологии зерен, физическим свойствам, химическому составу и генезису (Лазько, 1979).

1 группа — акцессорный, нередко породообразующий минерал ксенолитов глубинных пород. Содержание ксенолитов шпинелевых ультрабазитов велико в некоторых кимберлитовых трубках Лесото (до 50%) и ЮАР(от 14% в трубке Премьер до 25,5% в трубке "Летсенг-ля-Терае"). Состав шпинелидов из ксенолитов варьирует в широких пределах. Для них характерно преобладание изовалентных изоморфных замещений по схеме Cr =>Al, что отражается на соответствующих диаграммах (рис. 3.38), на которых составы шпинелидов из ксенолитов образуют узкую полосу, ориентированную вдоль линии постоянного содержания железа (при f = 40%), называемую перидотитовым трендом (рис. 3.38).

2 группа - зерна вторичных шпинелидов, реакционно замещающие первичные глубинные минералы. Они часто входят в состав келифитовых кайм, где образуют мельчайшие выделения бурого и грязно-зеленого цвета. Эти шпинелиды наиболее глиноземистые.

3 группа - микрокристаллические (менее 0,1мм) выделения в основной массе кимберлитов. По составу они отличаются от хрошпинелидов глубинных ксенолитов повышенным содержнием TiO₂, Fe₂O₃ и MnO. Для них характерно изоморфное замещение по схеме Cr =>Fe и Cr => Ti, что выражается на диаграммах в виде так называемого пикритового тренда (рис. 3.39). Хромшпинелиды этой группы кристаллизовались на заключительных стадиях кристаллизации кимберлитового флюидонасыщенного расплава в условиях земной коры.

4 группа - дискретные желваки шпинелидов, рассеянные в кимберлитовом цементе, имеющие размер от долей до нескольких миллиметров.

Рис. 3.38. Особенности химического состава макрокристаллических хромшпинелидов из различных химико-генетических групп:



 1 – высокоалмазоносных дунитов и гарцбургитов, включений в алмазе;
 2 – алмазоносных гарцбургитов;
 3-5 – лерцолитов;
 6 – вебстеритов,
 7 – пироксенитов,
 8-9 – алькремитов,
 10 – гранат-клинопироксенхромшпинелевых сростков,
 12-13- зональных желваков граната

Большинство исследователей считает, что все эти зерна являются продуктами дезинтеграции шпинельсодержащих пород верхней мантии, что предопределяет близость их состава со шпинелидами первой группы. Среди них, однако, присутствует довольно значительное количество зерен с повышенным содержанием TiO_2 и Fe_2O_3 , что отражается на соответствующих диаграммах в виде появления "облака" точек, ориентированного вблизи вершины $FeCr_2O_4$.



Рис. 3.39. Основные тренды изменения химического состава хромшпинелидов из кимберлитов

Сочетание в кимберлитовых породах двух трендов является главным отличительным признаком шпинелидов из кимберлитов от других типов щелочных ультраосновных пород.

Эти два тренда отчетливо проявляютя и при ИК-спектроскопических исследованиях. Было показано [Бушуева и др. 1982], что положение максимума полосы поглощения v1 хромшпинелидов зависит от изменений химического состава (рис. 3.41). По данным ИК-спектроскопии можно установить присутствие в пробах зерен шпинелидов с низкими значениями максимума полосы поглощения (608-622 см–1), присущими ряду хромит-магнетит, и с высокими — 629–648 см-1, в которых преобладают изоморфные замещения по схеме Cr = A1 (рис. 3.40).



Рис. 3.40. График зависимости положения максимума полосы поглощения в ИКспектрах хромшпинелидов из кимберлитов по данным Бушуевой, Гаранина, 1982

Особенности химического состава хромшпинелидов и кимберлитов хорошо изучены электронно-зондовым методом. Многочисленные данные о химическом составе хромшпинелидов были обработаны статистически методами кластерного и дискриминантного анализа (Бушуева и др.1992). Это позволило выделить группы, сходные по химическому составу, и разработать химико-генетическую их классификацию на основе данных о химическом составе шпинелидов из ксенолитов основного и ультраосновного паргенезисов для кимберлитовых трубок различных районов Мира. Исследования показывают, что в неалмазоносных трубках наиболее глубинные ксенолиты с хромшпинелидом не встречены, а в алмазоносных трубках количество таких шпинелидов повышено, что позволяет использовать данный признак в качестве критерия алмазоносности.

3.3. Минералы связующей массы кимберлитов

Как уже обсуждалось в разделе 3.1, минералы кимберлитов разделяются на несколько генетических групп (Ковальский и др., 1981): 1 - собственно кимберлитовые минералы, кристаллизующиеся в процессе фракционирования кимберлитового расплава; 2 - минералы – продукты дезинтеграции глубинных мантийных пород ультраосновного и эклогитового состава; 3 - постмагматические минералы, 4 - ксеногенные минералы, захваченные кимберлитовой магмой из вмещающих пород. В первых разделах данной главы обсуждались особенности состава и свойств минералов второй группы. В данном разделе будут рассмотрены минералы, относящиеся к первой группе, представленные породообразующими (оливин, флогопит, кальцит) и акцессорными (Сг-Ті-содержащие шпинелиды, перовскит, рутил и др.) минералами кимберлитов.

3.3.1. Оливин

Оливин является главным породообразующим минералом щелочных ультрамафитов — кимберлитов, лампроитов, мелилититов и других, а его объемные содержания в породах и химический состав свидетельствуют о степени дифференцированности породы и тем самым косвенно указывают на степень её алмазоносности.

Оливин в кимберлитах и ксенолитах ультраосновных пород относится к наиболее распространенным минералам. В ряде кимберлитовых трубок северной части Якутской алмазоносной провинции его содержания в породе достигают 200 кг/м³. Содержание оливина в ксенолитах ультраосновных пород может достигают 95% от объема образца. В ксенолитах и в крупных выделениях в кимберлите оливин обычно трещиноват, по трещинам замещается серпентином. Размер зерен оливина в кимберлитах варьирует от долей миллиметра до 6см. В ксенолитах гигантозернистых гарцбургит-дунитов отмечены зерна размером до 15 см [Pokhienko et al., 1977; Соболев и др., 1984; Похиленко и др., 1993]. Цвет оливина варьирует от светло-зеленого, почти бесцветного, до буровато-серого. Наиболее часто оливин окрашен в светло-зеленые и зеленовато-желтые тона [Афанасьев и др.1984]

149

Среди всех силикатов, слагающих глубинные мантийные породы, оливин отличается наиболее простым составом и структурой (рис. 3.41). Минералы группы оливина представляют собой двухкомпонентные изоморфные ряды с полной смесимостью в ряду форстерит – фаялит. Величина железистости и содержание форстерита являются основными характеристиками состава оливинов. Обычно содержание форстерита колеблется в интервале 5 – 15%. Рассмотрим более подробно особенности нахождения этого минерала в кимберлитах.



породообразующим минералом большого количества ксенолитов глубинных ультраосновных пород (оливинитов, дунитов, перидотитов). Содержание оливина в них колеблется в широких пределах: от 100% в свежих ксенолитах до полного отсутствия в серпентинизированных разностях. Содержание минерала в ксенолитах лерцолитов составляет 64% [Nixon P.H. 1973].

Форма выделений оливина в ксенолитах ультрабазитов сыграла большую роль при разделении их на катаклазированные и равномернозернистые. В катаклазированных перидотитах наблюдаются раздавленные зерна оливина со шлейфом более мелких обломков, образующих «кометную структуру» [Соболев В.С. и др. 1975]. Оливин в ксенолитах обычно имеет округло-изометричные очертания. Размер зерен колеблется от 0,1 до 5мм, а в гигантозернистых породах – до 10мм.

Оливины из ксенолитов алмазоносных гарцбургит-дунитов по составу близки к оливинам, включенным в алмазы [Соболев и др., 1984; Похиленко и др., 1993]. Содержание FeO варьирует от 6,2 до 8,1 мас.%, $Cr_2O_3 = 0.02-0.09$, CaO = 0.03-0.011; NiO = 0.34-0.40. Оливины из ксенолитов лерцолитов имеют более широкие диапазоны вариаций железистости (f = 5,2 - 16,6%) [Dawson, 1980; Boyd et al., 1997]. В катаклазированных лерцолитах – они более железистые, с повышенной примесью CaO. Оливины из ксенолитов ильменитовых лерцолитов и верлитов имеют максимальные значения железистости - до 13,8% [Уханов и др., 1988]. Для ильменитсодержащих парагенезисов характерны пониженные содержания NiO (0,1 мас.%), и низкие содержания Cr₂O₃ (0,03 мас.%).

Таким образом, в ряду ксенолитов: хромпироповые гарцбургит-дуниты – пироповые и хромпироповые лерцолиты – катаклазированные лерцолиты – ильменитовые лерцолиты + ильменитовые верлиты наблюдается возрастание средних значений железистости оливинов от 6 до 14% и тенденция падения содержания NiO от 0,4 до 0,1 мас.%.

Оливины-вкрапленники

В кимберлитовом цементе можно выделить *два типа вкрапленников оливина*, различающихся, в первую очередь, по морфологии и размерам и часто рассматриваемых в качестве генераций, отвечающих определенным этапам становления кимберлитов [Бобриевич, Илупин и др. 1964].

Для *первого типа* характерны индивиды округлой, угловатой или неправильной формы, размером до 7 см. Подобные вкрапленники оливина широко распространены, например, в трубке Удачная.

Второй тип выделений представлен мелкими (0,5 – 2 мм) вытянутыми и уплощенными идиоморфными кристаллами призматического габитуса с хорошо развитыми гранями первого и второго пинакоидов и ромбических призм {110} и {021}. В неизмененном состоянии он весьма редок и обычно полностью серпентинизирован [Ковальский, 1963].

151

Таким образом, по размерам и морфологии зерна оливинов в кимберлите делятся на две группы: 1 – *макрокристаллы* (>0,7мм) – угловатые, бесформенные зерна, преимущественно реликты от замещения серпентином; 2 – *микрокристаллы* – идиоморфные мелкие зерна (<0,5мм). Первая группа включает *ксенокристы* (реститы мантийных пород) оливина, которые характеризуются как *оливины I генерации*. Оливины второй группы относятся к *фенокристам* и кристаллизуются из кимберлитового расплава, что обусловливает их идиоморфизм. Эти кристаллы характеризуют как *оливины II генерации*.

Окраска варьирует от светло-зеленого до густого оливково-зеленого и темнозеленого; нередки бесцветные, желтовато-зеленые, золотистые и даже коричневые зерна. Показатели преломления Ng' колеблются в пределах 1,679–1,708 [Францессон, 1968]. Окраска и оптические свойства оливинов связаны с его парагенезисом и изменяются по мере накопления в минерале двухвалентного железа. Максимально высокие значения Ng установлены для трубки Мир и связаны с ильменитовыми парагенезисами [Благулькина, 1963].

Состав оливинов-вкрапленников колеблется в незначительных пределах. Оливин содержит 8–16% фаялитовой молекулы, с переменными содержаниями примеси NiO (0,1–0,4мас.%), низкими концентрациями TiO₂ (<0,04мас.%) и CaO (<0,1мас.%). Встречены зональные оливины, у которых внешняя зона обогащена Fe (прямая зональность) или Mg (обратная зональность) и Ca (до 0,2 мас.%), обеднена Ni (до 0,1мас.% NiO). Состав кайм зональных оливинов II генерации близок к составам высокожелезистых оливинов с пониженной примесью никеля из ильменитсодержащих перидотитов [Boyd, Clment, 1997]. Бимодальное распределение железистости установлено для макрокристаллов оливина из трубки Удачная-Восточная.

Выявлены широкие колебания примеси Cr₂O₃ (от 0,007 до 0,059%). Повышенные содержания хрома установлены в алмазоносных трубках (Удачная), а в оливинах из неалмазоносных трубок (Обнаженная) хром практически отсутствует. Это связывают с различной глубиной формирования кимберлитовых расплавов.

Для оливинов II генерации интервал вариаций содержаний форстеритового компонента несколько шире – от 82 до 93,5мол.%. Большая часть этих микрокристаллов, имеющих огранку и являющихся фенокристами (оливины II 152

генерации), имеют повышенные содержания Fe, Ca (до 0,5мас.%) и обеднены Ni. Содержание Cr_2O_3 обычно 0,02 – 0,07мас.%. Существует прямая корреляционная связь между содержаниями Mn и Fe; Mg и Cr; отрицательная между Ni и Fe; Cr и Fe. [Simkin, Smith, 1970]. Зональность фенокристов выражается в уменьшении содержаний NiO (до 0,2 мас.%) и форстеритового компонента (91 мол.%) в периферийной зоне зерен, а также в возрастании содержания CaO до 0,4 мас.%.

Генезис оливина в кимберлитах

По вопросу происхождения оливина в кимберлите выполнено много работ. Еще в 1960г. А.А. Панкратов и Г.И. Смирнов, сравнив оливин отдельных желваков с оливином ксенолитов ультрабазитов, показали их близость. Полученные позднее данные [Ковальский, 1963], позволили сделать новые выводы генетического характера, предположив смену условий и режима кристаллизации. По оптическим свойствам оливин крупных вкрапленников отличен от оливина идиоморфных фенокристаллов связующей массы [Францессон, 1968; Соболев, 1964]. Железистость микролитов выше, чем у оливинов ультрабазитов и крупных фенокристов. Было показано, что в кристаллизации этих оливинов решающую роль играл такой фактор, как дифференциация расплава. Кристаллизация идиоморфных оливинов началась из более дифференцированной магмы, причем каждая последующая порция кристаллов характеризовалось все большей железистостью, т. е. магма в процессе кристаллизации непрерывно изменяла свой состав.

Таким образом, в кимберлитовых породах наблюдается несколько генетических групп оливина, характеризующих определенные этапы их становления. Выявилось, что они делятся на *две большие группы*. К первой относятся обломки минералов, полностью аналогичные по свойствам и составу соответствующим фазам глубинных ксенолитов и поступающие в основную массу кимберлитов за счет дробления последних. По поводу генезиса *оливина 1 генерации* наиболее широко принята следующая генетическая модель. Часть зерен этого минерала имеет отношение к продуктам дезинтеграции глубинных мантийных пород. Они округлые в результате воздействия кимберлитовых расплавов и плавления. В подобных зернах встречены включения хромистого пиропа, хромдиопсида, хромшпинели, пикроильменита из дунит-гарцбургитов, лерцолитов,

вебстеритов в том числе и ильменитовых, что и определяет их отношение к глубинным мантийным породам.

Оливины большей части ксенолитов ультрабазитов имеют близкий состав и кристаллизовались, вероятно, из первичной ультраосновной магмы при ее дифференциации, что фиксируется резко повышенной железистостью оливина ильменитовых перидотитов. Это позволяет считать ксеноморфные выделения кимберлитового оливина повышенной железистости (Fa>12%) *ксеногенными*. Повышенное содержание титана и наличие включений ильменита в некоторых из них указывают на генетическую связь таких оливинов с ильменитовыми породами.

Генетическую принадлежность *оливина 1 генерации* можно определить, используя методический подход, реализованный в работе А.С. Марфунина и др.(1991). Основу банка данных по оливину из кимберлитов СССР и зарубежных стран составили около 300 анализов этого минерала из включений в алмазе, ксенолитов алмазоносных перидотитов и ксенолитов глубинных ультраосновных пород магнезиальной и магнезиально-железистой серий. Выделено 7 *химико-генетических групп оливина* в кимберлитах (рис. 3.42).



Рис. 3.42. Вариации состава оливина из различных химико-генетических групп по данным Гаранина и др., 1991. Стрелкой отмечены средние составы в миналах, крапом – группы, объединяющие оливин из алмаз-содержащих парагенезисов.

- Группа 1 низкожелезистый оливин из включений в алмазе и ± алмазоносных магнезиальных перидотитов.
- Группа 2 низкосреднежелезистый оливин из включений в алмазе и ± алмазоносных магнезиальных перидотитов.
- Группа 3 среднежелезистый оливин из включений в алмазе и магнезиальных перидотитов.

- Группа 4 средневысокожелезистый оливин из магнезиальных перидотитов.
- Группа 5 высокожелезистый оливин из ильменитовых и неалмазоносных магнезиальных перидотитов.
- Группа 6 высокожелезистый оливин из ильменитовых перидотитов, причем во всех случаях неалмазоносных.
- Группа 7 крайне высоко-железистый оливин из ильменитового перидотита с аномально высоким содержанием железа (20,29 мас. % FeO; 22,38 мол. % Fe₂SiO₄).

В предлагаемой классификации используется собирательный термин «перидотит» с выделением пород магнезиальной и магнезиально-железистой серии. Выделить отдельные группы оливина из дунитов, лерцолитов и верлитов не удается ввиду значительных перекрытий составов этого минерала в указанных разновидностях пород. С точки зрения разработки минералогических критериев алмазоносности практический интерес представляют 1–3 химико-генетические группы оливина. В 4–7 группах оливин в парагенезисе с алмазом достаточно редок.

Отдельную группу составляют оливины-вкрапленники из кимберлитового цемента – крупные желваки минералов. Эти желваки (гранат, ильменит, флогопит, ромбический и моноклинный пироксен, оливин) образуют в кимберлите устойчивую ассоциацию, известную под названием титановой [Ровша, 1971, Францессон, 1973]. Представители этой ассоциации составляют обычно большую часть тяжелой фракции кимберлитов. Эта часть крупных по размеру зерен могла кристаллизоваться на начальной стадии кристаллизации собственно кимберлитового расплава. В этих зернах оливина включения представлены Ті-содержащей хромшпинелью, флогопитом, пикроильменитом, иногда с повышенным содержанием марганца. Это уже другой парагенезис, другая ассоциация минералов (Гаранин и др., 2009).

Микрокристаллы оливина 2 генерации таблитчатой формы по мнению большинства исследователей кристаллизуются непосредственно из ультаосновного щелочного расплава, богатого летучими, из которого формируются собственно кимберлитовые и родственные им породы. Мелкие идиоморфные кристаллы подобного оливина всегда с повышенным содержанием железа (более 10 мас.% FeO).

На большей глубине кристаллизуются крупные вкрапленники оливина повышенной магнезиальности. Выделенные генетические группы оливина являются *генерациями* и характеризуют определенные этапы минералообразования при становлении кимберлитовых пород.

Важно отметить, что большое и преимущественное распространение оливина 1 генерации может указывать на повышенный алмазоносносный потенциал тела. В этом случае можно предполагать, что среди вкрапленников оливина много зерен из глубинных мантийных пород, а особенности состава оливина (примеси хрома и никеля) указывают на глубинный источник кимберлитового расплава из области алмазоносной мантии. Наоборот, высокое содержание в породе оливина 2 генерации указывает на низкую алмазоносность кимберлитовой породы и на принадлежность этой породы к пикритам, альнеитам и другим, родственным кимберлитам породам.

3.3.2. Флогопит

Флогопит - широко распространенный минерал кимберлитовых пород, нередко породообразующий. Он также входит в состав некоторых ксенолитов глубинных пород, особенно ильменит-гранатовых ультрабазитов и пироксенитов и даже образует почти мономинеральные породы - глиммериты. Во всех породах флогопит относится к наиболее поздним фазам. Исследователи выделяют три генерации флогопита в кимберлитах (Лазько, 1979).

1 генерация - коричневые, бурые, зеленовато-бурые мегакристы размером от нескольких миллиметров до 5см, таблитчатой, овальной и бочонковидной формы. Наиболее богаты крупными выделениями слюды трубки северной части Якутской провинции (Дружба, Чомур, Кубанскя, Аэрогеологическая, Уральская, Слюдянка, Пятница). В трубке Монастери он достигает 15см. Мегакристы размером до 3см описаны в трубке Маджгаван (Индия), где они содержат пластинчатые включения анатаза. В диатремах Лесото мегакисты флогопита редки.

2 генерация - мелкие (0,5-2,0мм) пластинчатые и чешуйчатые коричневые, бурые или зеленовато-бурые кристаллы в основной массе кимберлитов с характерным флюидальным расположением. Кристаллы двух морфологических типов: идиоморфные псевдогексагональные таблички и удлиненные пластинки. Повышенное количество такого флогопита выявлено в тех же трубках севера Якутии, а также в кимберлитовых

дайках Лесото, где флогопит содержит вкючения перовскита, апатита и монтичеллита.

3 генерация - желтовато-бурые, золотистые и белесые чешуйки флогопита размером менее 1мм. Форма чешуек неровная, рваная. Такой флогопит характерен для трубок Зимняя, Комсомольская, Новинка Верхнемунского поля в Якутии.

Детальное исследование мегакристов флогопитов методами рентгеновской дифрактометрии, ИК-спектроскопии, электронографии, термического анализа, ядерного гамма-резонанса позволило выявить среди них *два генетических типа*: магматогенный и метасоматический.

Магматогенный флогопит образовался в условиях верхней мантии при относительно быстрой смене P-T параметров, что привело к образованию несовершенных кристаллов с низкой степенью упорядоченности. Электронографические исследования показывают, что этот флогопит существенно разупорядочен, в нем наблюдаются нарушения в наложении слоев и слабые отражения, соответствующие смеси модификаций 1М + 2M1. Для всех образцов методом ЯМР выделены дуплеты ионов Fe_{IV}^{3+} . Помимо изоморфизма Fe_{IV}^{3+} —> Al IV^{3+} , в магматогенном флогопите выше степень замещения Si на Al в тетраэдрах.

Метасоматический флогопит, появившийся после консолидации породы, кристаллизовался в более спокойной обстановке при медленном остывании, способствовавшем образованию крупных кристаллов с совершенной структурой. Эти флогопиты представлены обычной для триоктаэдрических слюд модификацией 1М. Методом ЯГР в них зафиксировано по два дуплета Fe^{2+} , которые связаны с поглощением гамма-квантов ядрами Fe^{2+} в тетраэдрах метасоматического флогопита.

Предполагается, что метасоматические флогопиты образовались при замещении других глубинных фаз — пиропа, кинопироксена в условиях верхней мантии. Эти предположения подтверждены находками включений флогопита в алмазе и изотопными исследованиями Н и О в слюдах. Было установлено, что δD флогопита из слюдоносных ксенолитов и мегакристов близки и соответствуют мантийному источнику (от -43,2 до -132,5‰).

Химический состав флогопита в кимберлитах существенно варьирует. Весьма характерен зональный флогопит. Исследователи (Харькив и др, 1989) выделяют 5 групп, отличающихся по содержанию хрома, титана и алюминия (рис. 3.43).



Рис. 3.43. Особенности состава флогопитов из кимберлитов Архангельской алмазоносной провинции

Первичный магматогенный флогопит, встречающийся как в составе ксенолитов, так и в виде вкрапленников, характеризуется дефицитом гидроксильных групп. По составу он отвечает фторфлогопиту и характеризуется умеренными содержаниям титана (0,18-0,46 мас.%) и железа (2,6-2,76 мас.%).

Метасоматические флогопиты характеризуются повышенными содержаниями титана, железа, хрома и натрия. Повышенные содержания титана характерны для кимберлитов северных районов Якутии.

По особенностям состава флогопит из кимберлитов существенно отличается от флогопита из лампроитов, более титанистых и низкоглиноземистых (рис. 3.43). Исследователями установлены отличительные особенности флогопитов мантийного и корового происхождения. Главные отличия заключаются в распределении алюминия по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям. Отличительная особенность *мантийного флогопита* — наличие железа в четверной координации. Флогопит из кимберлитов и мантийных ксенолитов содержит повышенное количество хрома и низкое — FeO.

В коровых условиях происходила кристаллизация микрокристаллического флогопита основной массы кимберлита. Для этой генерации флогопита характерен тренд, типичный дя формации щелочных базальтоидов: от магнезиального флогопита до железистого и титанистого биотита. Вместе с флогопитом кристаллизовался оливин

второй генерации (идиоморфный), перовскит, апатит, монтичеллит, микрокристаллические шпинелиды (магнетит, ильменит). В результате наложенного метасоматоза при температуре порядка 900°С происходило замещение слюдой как минералов основной массы, так и ксенолитов осадочных пород, превращенных в своеобразные слюдиты, сложенные белесыми чешуйками и пластинками флогопита и монтичеллита.

3.3.3. Микрокристаллические оксиды

Микрокристаллические выделения оксидов магматических пород неотъемлемая часть кимберлитовой системы. Они являются чуткими индикаторами минералообразования изменений среды на всех стадиях от зарождения кимберлитового флюида до его консолидации. Их изучение дает важную информацию о глубине кимберлитового очага, о химизме кимберлитовой системы, об изменении РТ-условий и окислительно-восстановительной обстановки по мере продвижения кимберлитового расплава к поверхности. По этой причине сопоставление фазового и химического состава рудных минералов связующей массы кимберлитов имеет важное генетическое значение и представляет практический интерес с точки зрения оценки алмазоносности кимберлитов. Типоморфизм микрокристаллических оксидов помогает определять генетическую принадлежность пород, когда отнесение сильно измененных пород к кимберлитам сопряжено co значительными трудностями. Микрокристаллические оксиды из связующей массы кимберлитов характеризуют условия сохранности алмаза при его транспортировке агрессивным кимберлитовым расплавом (Гаранин и др., 1986, 1987).

Подробное рассмотрение состава микрокристаллических оксидов из кимберлитов (Бовкун, 2000) позволило выделить в пределах Якутской кимберлитовой провинции *четыре основных типа кимберлитовых пород*.

1) высокомагнезиальные кимберлитовые породы Mg-Cr-серии с хромшпинелидовой специализацией оксидов связующей массы.

2) магнезиально-железистые кимберлитовые породы Mg-Cr-Ti-серии с хромшпинелид-пикроильменитовой специализацией оксидов связующей массы.

159

 магнезиально-железисто-титанистые кимберлитовые породы Mg-Fe-Tiсерии с пикроильменит-титаномагнетитовой специализацией оксидов связующей массы.

4) кимберлитовые и родственные им породы с титаномагнетитперовскитовой специализацией оксидов связующей массы.

Было установлено широкое многообразие составов оксидных фаз (табл. 3.7).

Таблица 3.7

Распространенность и фазовый состав микрокристаллических выделений рудных минералов в связующей массе кимберлитов из диатрем Золотицкого поля

Фазовый состав выделений	Верхние горизонты			Нижние горизонты						
	им. Ломонс	осова	Пи	юнерская	им. Ломоно- Пи сова		ионер	юнерская А		хангельс- кая
	Автолитовая брекчия	итовая Автолитовая чия кимберлито вая брекчия		Безъядер- ный автолит	Автоли- товая брекчия	Масси ный кимбо лит	ив- й ер-	Кимбер- 1 литовая матрица		Безъядер- ный автолит
			Хром	шпинелиды						
Гомогенные:										
а) в оливине					++++	+	+	++++		++++
б) во флогопите		++					+	++		
в) в матрице		++								+++
Зональные:										
a) с каймой хромшпинели другого состава	++++			++++						
б) с каймой титаномагнетита						++				
в) с каймой сфена	++++									+
Титаномагнетит	+					+++				
Перовскит	+					++++				
Сфен							+	÷		
Апатит						+	+	++		++++
Барит		++++								
Перовскит- титаномагнетитовые сростки				+						
Циркон							+	ł		
Ильменит	+									
Рутил	+									
Магнетит	+									'

Примечания:

1. ++++ - широко распространенная фаза

+++ - распространенная фаза

++ - мало распространенная фаза

+ - редко встречающаяся фаза

- спорадически распространенная фаза;

2. Основная часть матрицы автолитов - карбонат (кальцит);

3. Основная часть собственно кимберлитовой матрицы - серпентин-сапонитовый агрегат

Их количество и соотношение отражают глубину, динамику становления, характер изменения РТ-параматров, окислительной обстановки и химизма минералообразующей среды в процессе эволюции кимберлитовых систем. Мы рассмотрим более подробно особенности химического и фазового состава главных оксидных фаз: ильменита, хромшпинелидов, перовскита и рутила.

3.3.3.1. Шпинелиды связующей массы кимберлитов

В связующей массе кимберлитов шпинелиды образуют равномерно рассеянные зерна гомогенного и зонального строения, реже – включения в фенокристаллах оливина, флогопита, перовскита и каймы вокруг ксенокристаллов шпинелидов и ильменита. Характерен размер зерен, не превышающий 0,1мм (обычно сотые и тысячные доли мм) и высокая степень их идиоморфизма (образуют октаэдрические кристаллы с несколько искаженными гранями и ребрами). Малые размеры и типичная морфология этих выделений не только внешне отличают их от крупных шпинелевых вкраплеников, но и свидетельствуют о различных условиях их образования (Евдокимов, Багдасаров, 1981; Гаранин и др., 1986; 1987).

По собенностям химического состава микрокристаллические шпинелиды кимберлитового цемента отличаются низким содержанием алюминия, повышенным содержанием титана (30,66мас.%), окисного железа и нередко – марганца (>1 мас.%) (Харькив и др., 1995; S.R.Shee, 1985). Шпинелидам кимберлитовой матрицы присущ изоморфизм по схемам $Cr^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$ и $2Cr^{3+} \rightarrow Ti^{4+}(Mg,Fe^{2+})$. Для них характерен так называемый *пикритовый тренд* (рис. 3.44) – увеличение содержаний Ti^{4+} , суммарного железа и отношения Fe^{3+}/Fe^{2+} на фоне уменьшения содержаний хрома вплоть до образования магнезиальной ульвешпинели, титаномагнетита и магнетита (Haggerty, 1976; Mitchell, Clarke, 1976; Shee, 1984; Никишов, 1984; Багдасаров, 1988 и др.).



Рис. 3.44. Диаграмма составов шпинелидов, ассоциирующих с алмазом (2), из ксенолитов ультраосновных пород (1) и зональных шпинелидов в кимберлите–цементе брекчий (3) (по данным К.Н. Никишова, 1984) Описан и другой тренд (для наиболее ранних микрофенокристаллов шпинелидов в кимберлитах трубки С14, Онтарио) - обогащение хромом (до 0,9) при почти постоянных значениях титана и окисного железа (Armstrong et al., 1997). Его образование авторы связывают с возможностью резкого уменьшения содержания алюминия в расплаве (соосаждение флогопита), или влиянием неравновесности при быстром охлаждении.

Часто выделения шпинелидов в кимберлитовой матрице зональны. Широким распространением пользуются *атолловые микровыделения* (1–30мкм) идиоморфной формы, в которых Ті–содержащий пикрохромит отделен серпентин–карбонатным прослоем (1–10мкм) от тонкой (<6 мкм) прерывистой или сплошной оторочки.

Изменение составов шпинелидов от ядра к атолловой оторочке подчиняется тренду увеличения содержаний Ті и Fe³⁺ на фоне уменьшения содержаний Сг и Al. Появление таких выделений некоторые ученые (Mitchell, Clark, 1976; Pasteris, 1980; Mitchell, 1986 и др.) связывают с резорбцией промежуточной шпинелевой фазы. Однако, К.А. Армстронгом с соавторами (1997) показана возможность образования атолловой шпинели в результате скелетного роста, обусловленного высокой скоростью подъема кимберлитового расплава к поверхности (рис. 3.45).



Рис. 3.45. Модель формирования атолловой шпинели (по данным К.А. Армстронга и др., 1997):

А – ранние идиоморфные хромиты, кристаллизовавшиеся из расплава;

В – быстрое смещение расплава в земную кору приводит к значительному переохлаждению и началу скелетного роста;

С – кристаллы крестообразной формы, развивающиеся параллельно (111) плоскости шпинели;

D – модификация скелетной морфологии остаточным расплавом приводит к завершающему габитусу атоллового кристалла

Зональность шпинелидов может иметь разную природу (Плаксенко, 1989). Шпинелиды, обладающие магматической зональностью, образуются по двум механизмам:

- в результате последовательной кристаллизации фаз из изменяющегося по составу расплава (в эффузивных породах);

- вследствие реакции ранних фаз с расплавом в условиях длительной кристаллизации (в интрузивных породах).

Основными критериями отнесения зональности шпинелидов к магматическому типу являются:

 – распространенность зональных хромшпинелидов как в неизмененных, так и в различной степени серпентинизированных породах;

наличие четких кристалломорфологических очертаний ядер и оторочек
 зональных кристаллов;

 присутствие в породах, наряду с зональными, гомогенных зерен, аналогичных по составу как ядрам, так и оторочкам зональных кристаллов;

 – геохимическая направленность изменения состава фаз от ядер к оторочкам в процессе кристаллизационной дифференциации;

В настоящее время можно считать доказанным, что шпинелиды связующей массы кимберлитов являются продуктами кристаллизации подымавшегося кимберлитового расплава на интрузивной стадии его эволюции. (Гаранин и др., 2009). Широкие вариации составов микрокристаллических шпинелидов свидетельствуют о больших временных интервалах и различных РТ–параметрах их образования.

Хромшпинелиды, наиболее обогащенные хромом и магнием и обедненные титаном, суммарным и окисным железом, кристаллизовались в глубинных условиях на уровне существования мантийных магм при РТ–параметрах, сопоставимых с параметрами образования макрокристаллов (ксенокристаллов) шпинелидов и алмаза.

Шпинелиды, в составе которых преобладают магнетитовая (или титаномагнетитовая) компоненты, образовались на завершающем этапе формирования кимберлитов при температурах около 550–600°С.

Расчеты показывают, что температуры образования сосуществующих магнотитаномагнетитов и пикроильменита из кимберлитов северных полей Якутии 163

могут различаться на 200°С и более. Это свидетельствует об их принадлежности к разным генерациям и указывает на длительность эффузивного этапа формирования кимберлитов, охватывающего широкий температурный интервал от 750 до 450°С (Багдасаров и др. 1988). Р.Х. Митчеллом (1986) для шпинелидов из связующей массы кимберлитов установлено наличие двух магматических и один реакционный (плеонастовый) тренд (рис. 3.46).

Первый магматический тренд – тренд обогащения титаном (титансодержащий магнезиальный хромит \rightarrow магнезиальная ульвешпинель \rightarrow магнетит), известый для классических кимберлитов. Он характеризуется увеличением содержаний титана, суммарного железа и отношения Fe³⁺/Fe²⁺ и уменьшением количества хрома при сравнительно постоянном значении отношения Fe²⁺/(Fe²⁺+Mg²⁺) и низком содержании марганца (<1мас.%). Подобный тренд шпинелидов в слюдистых разностях кимберлитов не встречается.



Рис. 3.46. Диаграмма составов в координатах $Fe^{2+}\Sigma/(Fe^{2+}\Sigma+Mg) - Ti/(Ti+Cr+Al)$ для шпинелидов ульвешпинелевого (T1) и титаномагнетитового (T2) трендов из кимберлитов и лампроитов (L) (по данным R.H. Mitchell, 1986)

тренд

Второй

тренд

содержания магния (титансодержащий магнезиальный хромит \rightarrow титаномагнетит \rightarrow низкотитанистый магнетит). Он описан для шпинелидов из кимберлитов Канады и Южной Австралии. Этот тренд характеризуется быстрым уменьшением содержания магния и повышенными количествами алюминия и марганца (>1мас.% MnO). Данный тренд *характерен для слюдистых кимберлитов*, а также встречается в лампроитах и других щелочных породах (рис. 3.46) и связан с массовой кристаллизацией флогопита, выбирающего из расплава алюминий и магний еще до образования основной части

магматический

уменьшения

шпинелидов. Схожие тренды, но с большим содержанием титана, обнаружены в кимберлитах США, в некоторых кимберлитовых трубках Гвинеи и Бразилии (Meyer et al., 1986; McCallum, 1986, Hunter et al., 1984), в которых слюда является более поздним минералом, пойкилитово включающим шпинелиды основной массы.

Магнетит связующей массы кимберлитов полигенен. Он может кристаллизоваться непосредственно из кимберлитового расплава, вырабатывая при этом остатки двух– и трехвалентного железа, образовываться при реакционном взаимодействии ильменитовых нодулей с кимберлитовым флюидом (Амшинский, 1986; Agee et al., 1982) или иметь гидротермальное происхождение.

Наиболее полная химико-генетическая классификация микрокристаллических оксидов из кимберлитов, была разработана А.В. Бовкун (2001) на примере Якутии. В результате обработки аналитической информации было выделено 15 химико-генетических групп шпинелидов (табл. 3.8), различающиеся пределами колебаний основных оксидов и распространенностью (В. В. Кротков и др. 2001).

1 и 2 группы - высокохромистые пикрохромиты, встречены главным образом в высокоалмазоносных трубках. Сравнение их с составом хромшпинелидов алмазных парагенезисов (Foley, 1985) показывает, что кристаллизация таких пикрохромитов проходила в области стабильности алмаза при высокобарных условиях и низком окислительно-восстановительном потенциале.

3 *группа* - *среднехромистые пикроалюмохромиты* также характерны для продуктивных тел. Эти минералы относятся к более поздней стадии кристаллизации кимберлитового расплава, но их кристаллизация также отражает физико-химические и термодинамические условия, характерные для алмазоносных кимберлитов.

4 группа - среднехромистые пикроферрихромиты из кимберлитов слабоалмазоносных тел. Особенностями их состава является пониженная хромистость, повышенная титанистость. Возрастание роли трехвалентного железа выражается в высоких содержаниях магнетитового минала (до 21,4мол.%). Кристаллизация этих шпинелидов проходила при условиях, не благоприятных для кристаллизации алмаза.

5 группа - низкохромистые пикроферрихромиты из слабоалмазоносных и неалмазоносных кимберлитов. Наиболее яркие особенности шпинелидов этой группы - низкая хромистость и высокая железистость. Эти минералы содержат примерно равные 165

количества шпинелевого (6-33мол.%), хромитового (7 - 52мол.%), пикотитового (2 - 53мол.%) и магнетитового (3-24мол.%) миналов. Это предполагает их кристаллизацию при относительно невысоких РТ-параметрах среды с высоким окислительным потенциалом, т.е. при условиях, неблагоприятных для кристаллизации и сохранности алмаза.

6 группа - магнезиальная хромсодержащая ульвешпинель также характерна для слабоалмазоносных и неалмазоносных тел. Характерными особенностями минералов этой группы можно считать преобладание железа над хромом. Высокие содержания трехвалентного железа свидетельствуют о кристаллизации шпинелидов этой группы при высоком окислительном потенциале, что позволяет отнести их к реперным фазам, указывающим на условия кристаллизации, неблагоприятные, как для кристаллизации, так и для сохранности алмаза.

7-10 группы - **титаномагнетиты и магнетиты** из неалмазоносных трубок и оливиновых мелилититов. Они соответствуют высокожелезистым разностям и характеризуются очень высокими содержаниями магнетитового минала. Отмеченные особенности состава, а также приуроченность шпинелидов этих групп, в основном, к неалмазоносным кимберлитам, причем к завершающим стадиям процесса их кристаллизации, однозначно позволяет отнести их к реперам высокоокисленной среды минералообразования, неблагоприятной для кристаллизации алмаза.

Таким образом, согласно этой классификации, присутствие в кимберлитовой матрице шпинелидов из 1-3 ХГГ является необходимым условием алмазоносности кимберлитовых пород.

Для кимберлитов неалмазоносных тел характерны среднехромистые пикроферрихромиты 4-ой ХГГ, характеризующиеся средними содержаниями хрома и высокими титана (< 40мас.% Cr_2O_3 и > 7мас.% TiO₂). Шпинелиды 5-10 групп, с высокими содержаниями титана при закономерном уменьшении содержаний хрома, отражают длительность эволюции и динамики подъема кимберлитовых расплавов. Их количество и разнообразие коррелирует с фазами внедрения сложно построенных трубок. Шпинелиды 11-15 групп кристаллизуются на последних стадиях эволюции кимберлитовых расплавов при постепенном уменьшении титана в кимберлитовой матрице вплоть до кристаллизации магнетита (рис.3.47).

N⁰	Название хим. ген.	Химический состав в мас.%							Морфология выделений
груп	группы и	(над чертой – минимальное и максимальное значения, под чертой - среднее)							
пы	количество								
	анализов								
		MgO	Al_2O_3	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	Fe ₂ O ₃	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Ультравысоко-	<u>7,01-14,47</u>	<u>0,50-9,78</u>	<u>1,70-4,01</u>	<u>48,75-59,94</u>	<u>0-1,33</u>	<u>12,84-22,93</u>	<u>2,52-13,54</u>	Включения в ol и Flo, самостоятельные гомогенные
	хромистый	10,53	5,68	2,64	54,26	0,55	18,57	7,78	зерна, центры и края зональных зерен, ядра
	пикрохромит(84 ан.)								зональных образований с каймами Ті – Mt или Ilm, кайма вокруг Sp-желвака
2	Высокохромистый	<u>7,74-14,73</u>	<u>1,51-11,55</u>	2,20-7,03	43,06-53,0	<u>0-1,52</u>	<u>14,66-25,33</u>	<u>2,49-17,33</u>	Включения в ol, самостоятельные гомогенные зерна,
	пикрохромит (135	11,45	7,06	4,99	47,85	0,45	19,54	8,71	центры и края зональных зерен, ядра зональных
	ан.)								образований с каймами Ti – Mt или Ilm
3	Средне-хромистый	<u>10,8-14,45</u>	<u>12,43-15,8</u>	4,30-5,67	<u>37,63-42,83</u>	0-0,43	17,45-20,00	<u>5,87-11,06</u>	Включения в ol, самостоятельные гомогенные зерна,
	пикроалюмохромит	12,53	14,18	4,95	40,29	0,19	18,40	8,90	центры и края зональных зерен, ядра зональных
	(34 ан.)								образований с каймами Ti – Mt
4	Средне-хромистый	<u>6,81-13,95</u>	<u>0,80-9,21</u>	<u>3,54-10,48</u>	<u>33,06-43,07</u>	<u>0-1,67</u>	<u>16,89-28,31</u>	<u>9,51-19,17</u>	Включения в ol и Flo, самостоятельные гомогенные
	пикроферрихромит	10,66	4,83	7,44	39,28	0,60	22,40	14,79	зерна, центры и края зональных зерен, ядра
	(56 ан.)								зональных образований с каймами 11 – Mt или Ilm,
5		6 27 14 38	1 15 7 10	6 41 12 04	24.06.34.05	0.2.83	18 38 28 71	14 17 27 0	каима вокруг Sp-желваков, сростки с пш и Ки
5	пизко-хромистыи	10 74	4 64	973	28.91	0.75	24.05	21.18	иентры и края зональных зерен ялра зональных
		10,7 1	.,	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	20,71	0,70	21,00	-1,10	образований с каймами Ti – Mt. Ilm или Per. кайма
	(38 aH.)								вокруг Sp-желваков, сростки с Ilm
6	Магнезиально-	5,69-20,79	0,91-9,68	9,95-17,24	15,96-25,74	0,17-2,45	11,61-32,78	16,26-28,41	Включения в ol, самостоятельные гомогенные зерна,
	хромовая	15,37	6,70	12,91	21,54	0,83	20,04	22,60	центры и края зональных зерен, ядра зональных
	ульвешпинель (45								образований с каймами Ті – Mt или Ilm
	ан.)								
7	Высоко-хромистый	<u>8,67-16,07</u>	<u>0,93-8,14</u>	<u>9,50-17,03</u>	<u>10,13-20,98</u>	0,24-1,49	<u>21,74-29,65</u>	<u>23,81-35,71</u>	Самостоятельные гомогенные зерна, центры и края
	магнотитано-	11,15	4,13	12,93	14,64	0,65	26,20	30,31	зональных зерен, ядра зональных образований с
	магнетит (14 ан.)								каймами 11 – Mt, кайма зональных образований с
Tof	uua 3 8 Banuauuu aaa	TODOD MUM							ј ядрами СГИ Бр оразиониой молан изимборниторних нород САП
1 a0,	пца э.о. Бариации сос	тавов микр	окристалли	ческих шпи	пелидов выдел (по данны	іспныл лимі м А В Бови	ико-тенетичес. учн 2001)	ких групп из (соязующей массы кимоерлитовых пород ЛАП

В работах В.К. Гаранина с соавторами (2009) впервые выявлены типоморфные особенности шпинелиды связующей массы кимберлитов в *региональном плане*. Установлено, что кимберлиты центральных районов Якутской провинции (Далдыно–Алакитского и Малоботуобинского) характеризуются закономерным изменением составов в ряду Тісодержащий пикрохромит — магнезиальная ульвешпинель — титаномагнетит. Шпинелиды из связующей массы кимберлитов Харамайского поля, находящегося на северо–западной окраине провинции, эволюционируют в сторону обогащения магнетитовым миналом (рис. 3.48).



Рис. 3.47. Особенности химического состава и распределение микрокристаллических шпинелидов различных химико-генетических групп в породах Кепинского поля Архангельской Алмазоносной Провинции

На основе изучения минералов связующей массы авторами предложена общая *схема* эволюции кимберлитового флюида. Показана

высокая информативность шпинелидов связующей массы для выделения различных фаз внедрения кимберлитов в сложнопостроенных трубках и оценки их потенциальной алмазоносности (Гаранин и др., 2009).

На примере алмазоносных провинций России установлены прямые корреляционные связи между составом хромшпинелей и алмазоносностью кимберлитов и лампроитов (рис. 3.49, 3.50). Тренды для алмазоносных кимберлитов (трубки Ботуобинская, Нюрбинская, Юбилейная) начинаются выше отметки 40мас.% Cr₂O₃, а все неалмазоносные или слабоалмазоносные тела имеют тренды ниже 40 мас.% (трубки Обнаженная, Гренада и дайка Великан).



Рис. 3.48. Треугольная диаграмма составов (Mg,Fe)Cr₂O₄+MgAl₂O₄ – (Mg,Fe)₂TiO₄ – (Fe,Mg)Fe₂O₄ для шпинелидов из связующей массы кимберлитов центральных (поля с крапом) и периферийных (поля со штриховкой) районов Якутской кимберлитовой провинции (по данным В.К. Гаранина и др., 1987)

Таким образом, если в кимберлитовом

или в лампроитовом цементе присутствуют Ti -содержащие хромиты (более 42мас.% Cr_2O_3 , 1,0-4,0мас.% TiO₂) при незначительном количестве титаномагнетитов (менее 50% от рудной массы) и перовскита (менее 5% от рудной массы) трубка будет алмазоносна (рис. 3.49). При больших содержаниях в цементе хромшпинелей с меньшим содержанием хрома и большим титана, а также титаномагнетитов, магнетитов и перовскита трубка будет слабо- и убогоалмазоносной (рис. 3.50).

Рис. 3.49. Фигуративные точки составов микрокристаллических шпинелидов из связующей массы кимберлитовых пород трубок Ботуобинская (1), Нюрбинская (2), Юбилейная (3), Гренада (4) и дайки Великан (5) в координатах Cr^{3+} — Al^{3+} — $(Ti^{4+} + Fe^{3+})$





Рис. 3.50. Фигуративные точки составов микрокристаллических шпинелидов из связующей массы кимберлитовых пород трубок Айхал (1), Удачная (2), Обнаженная (3) и монтичеллитовых альнеитов штока Монтичеллитовый (4) в координатах Cr³⁺—Al³⁺— (Ti⁴⁺ + Fe³⁺)

Это очень важный критерий для определения алмазного потенциала. Он соответствует не только исходной потенциальной алмазоносности пород, основанной на составе мантийных минералов (Соболев, 1974; Гаранин и др., 1991), а реальной, основанной на

составе оксидов связующей массы и совокупности тех минералов, которые прямо указывают на растворение алмаза в кимберлитовом или лампроитовом расплаве.

Разработанные критерии алмазоносности на основе химизма микрокристаллических оксидов в комплексе с ранее разработанными химико–генетическими классификациями минералов–спутников алмаза (Гаранин и др., 1991) являются основой для создания многофункциональной автоматизированной системы поисков алмазоносных кимберлитов и предварительной оценки их алмазоносности.

3.3.3.2. Ильменит связующей массы кимберлитов

Первично-магматический ильменит основной массы кимберлитов образует зерна размером не более 0,1 мм неправильной формы или с кристаллографическими очертаниями (Благулькина и др., 1975), которые, как правило, имеют гомогенное строение и характеризуются высокими содержаниями MgO (до 20мас.%), Cr₂O₃ (до 3мас.%) и MnO (1–17мас.%) при почти полном отсутствии Al₂O₃ и минимальных содержаниях гематитовой составляющей (<7мол.%) (Никишов, 1984). Содержание гейкилитовой компоненты может достигать 40–65мол.%. Состав микрокристаллического ильменита широко варьирует по содержаниям магния, хрома и гематитовой составляющей при этом преобладают изовалентные изоморфные замещения. *Кристаллизация этого минерала происходит в широком временном интервале, охватывающем, интрателлурический и завершающий этапы формирования кимберлитов.*

Химический состав ильменита зависит от давления и температуры кристаллизации, состава расплава И окислительно-восстановительных vсловий (Геншафт. 1998). Экспериментально установлено, что пониженное содержание алюминия в ильмените обусловлено более низкой температурой его кристаллизации, а уменьшение гематитовой и увеличение пирофанитовой компонент связано с понижением давления (Маршинцев, Барашков, 1987). Показано, что при 20кбар в системе «пикробазальт-пикроильменит-поташ» снижение температуры (в пределах 1000°С) приводит к уменьшению магнезиальности ильменита (с 45 до 23мол.% MgTiO₃) при постоянном содержании гематита (4-5мол.% Fe₂O₃). Описано *два тренда* эволюция состава микрокристаллического ильменита (Багдасаров, Илупин, 1988).

Первый тренд - от высокохромистых разностей с повышенным содержанием Fe₂O₃ в направлении уменьшения содержания хрома и железа и увеличения гейкилитовой составляющей.

Второй тренд - возрастание железистости и марганцовистости при уменьшении общей магнезиальности.

Первый тренд имеет подчиненное значение, а второй – главное. На конечных стадиях образуются выделения магнетита (титаномагнетита).

Экспериментально доказано (Green, Sobolev, 1975), что микрокристаллический магнезиальный ильменит с наиболее высокими содержаниями Cr₂O₃ и Fe₂O₃, характеризующий *интрателлурический этап* формирования кимберлитов и сходный по составу с ильменитом мегакристаллов, кристаллизуется при температурах 1200–1400°C. Магнезиальный ильменит с умеренным содержанием полуторных окислов хрома и железа, характеризующий эффузивный этап, образуется при 900–1200°C.

Ильменит с повышенным содержанием марганца (до 17мас.%МпО) известен в связующей массе кимберлитов целого ряда трубок (Евдокимов, Багдасаров, 1982). Обычно он обеднен хромом (<0,39 мас.%) и гематитовой составляющей (< 6,5мол.%) и иногда содержит заметную примесь Nb₂O₅ (до 3,0мас.%) и ZrO₂ (до 1,0мас.%) (Tompkins, Haggerty, 1985). Самые высокие концентрации марганца отмечаются в ильмените наиболее поздних генераций. Кроме того, ильменит с повышенным содержанием марганца обнаружен в ксенолите алмазоносного эклогита и даже в алмазе (Филлипов, 1989). По мнению Э.А.Багдасарова (1986), тенденция к накоплению марганца определяется степенью дифференциации исходной магмы.

В связующей массе имберлитов Севера Якутии установлены (Евдокимов, Багдасаров, 1982): высокожелезистый низкомагнезиальный «чистый» ильменит с незначительным количеством изоморфных примесей и марганцовистый ильменит. Выявлена обратная зависимость между содержанием макро– и мелко-кристаллического ильменита, свидетельствующая о едином источнике их происхождения. Температура образования «чистых» ильменитов определена в пределах 550–650°С, а марганцовистых – 720–1140°С. Делается вывод об эволюции составов ильменита в сторону уменьшения магнезиальности от пикроильменитов через марганцовистые разности до «чистых» ильменитов.

Ильменит, образующий включения в фенокристаллах оливина характеризуется высокими содержаниями MgO (до 25,2 мас.%) и Cr_2O_3 (до 8,3 мас.%) (McMahon, Haggerty, 1984). В кимберлитах Весселтон (Южная Африка) описан ильменит (Shee,1982) более магнезиальный, чем ильменит нодулей и ксенозерен. Содержания Cr_2O_3 тоже повышенные. По мнению автора, такой ильменит является одной из ранних фаз кимберлитовой матрицы. Температура образования оливин–ильменитовых пар при 50кбар составляет 1029–1210°C (Andersen, Lindsley, 1981; Apter et al.,1982).

В связующей массе кимберлитов ильменит довольно часто окаймляет более ранние оксидные фазы и сам окаймляется другими минералами. Установлены следующие взаимоотношения (Pasteris, 1980): Ті–содержащий пикрохромит \rightarrow ильменит \rightarrow титаномагнетит; ильменит \rightarrow перовскит; ильменит \rightarrow магнетит \rightarrow перовскит. Они соответствуют нормальной схеме магматической кристаллизации. Важно отметить, что ильменит не находится в реакционных взаимоотношениях с окаймляющими его минералами, что позволяет отнести его к *первичным минералам кимберлитовой матрицы*.

Другой тип ильменита – реакционный. Этот ильменит входит в состав комплексных (перовскит + титаномагнетит + марганцовистый ильменит) реакционных кайм вокруг ксенокристов ильменита. Образование подобной ассоциации связывают (Agee, 1982) с реакцией ранее образовавшегося ильменита с обогащенным кальцием и магнием кимберлитовым флюидом по схеме:

$2CaCO_3 = 2Ca^{2+} + O_2 + CO_2$

$2Ca^{2+}+O_2+[3(Fe,Mg)TiO_3+Fe_2O_3] = 2CaTiO_3+[(Fe,Mg)_2TiO_4+(Fe,Mg)Fe_2O_4]_{ss}.$

Реакционный ильменит во многих случаях имеет повышенные содержания марганца и Fe³⁺ при пониженных содержаниях магния. С. Хаггерти построил диаграмму (рис. 3.51) составов ильменита, на которой показал *два эволюционных тренда*:

1 – основной магматический, который характерен для всех ильменитов из кимберлитовых тел.

2 - реакционный, который проявляется в зависимости от длительности эволюции кимберлитового расплава.



Рис. 3.51. Магматический и реакционный тренды изменения составов нодулярных образований ильменита (по данным S.E. Haggerty et al., 1979)

В.К. Гараниным с соавторами (1984) предполагается несколько путей образования ильменита в кимберлитах:

• реакционное воздействие агрессивной кимберлитовой магмы, богатой Mg и Ti на ранее сформированный ильменит и образование реакционных кайм на последнем;

• кристаллизация микрокристаллического ильменита непосредственно из кимберлитового расплава;

• метасоматическое преобразование периферийных зон крупных выделений ильменита,

• образование ильменита в процессе автометаморфизма кимберлитов.

Статистическая обработка электронно-зондовых анализов микрокристаллического ильменита. из связующей массы кимберлитов позволила выделить 11 химико-гентических групп, которые разлиаются по пределам колебаний основных компонентов, ПО взаимоотношениям другими минералами связующей с массы И различной распространенностью в кимберлитах с разным уровнем алмазоносности (табл.3.9).

173
При переходе от ильменита 1-2 кластерной группы к 3 - 4 группам и далее, в минерале закономерно уменьшается магнезиальность и увеличивается его марганцовистость, а также наблюдается закономерное падение индикаторного соотношения Fe³⁺/Fe³⁺+Fe²⁺ (рис. 3.52). Этот факт указывает на закономерное изменение химизма среды и прогрессивное нарастание щелочности при образовании микрокристаллического ильменита.



Рис. 3.52. Особенности химического состава микрокристаллического ильменита из связующей массы кимберлитов Кепинского поля. Оконтурены поля составов микрокристаллического ильменита различных химико-генетических групп

Важно отметить, что В.К.Гараниным с соавторами (1986; 2009) были выявлены особенности состава ильменита связующей массы кимберлитов на уровне отдельных трубок и полей Якутской и Архангельской провинций, отличающихся по степени алмазоносности (рис. 3.53).

Установлено. что ильменит связующей массы алмазоносных кимберлитов Якутской провинции характеризуется центральных полей высоким содержанием гейкилитовой компоненты и заметной ролью эсколаитовой составляющей при подчиненной роли алюминия и марганца.

Ильменит из *неалмазоносных трубок* северных районов, характеризуется повышенным содержанием собственно ильменитовой (до 96,98 мол.% FeTiO₃) и пирофанитовой компоненты (до 10,3 мол.% MgTiO₃) и более низкими содержаниями Cr₂O₃ (рис. 3.54, 3.55).



Рис. 3.53. Диаграмма составов ильменита в системе MgTiO₃ – MnTiO₃ –Fe₂O₃ с областями составов этого минерала из связующей массы кимберлитов: I, II – высокоалмазоносных районов центральной части ЯКП (Малоботуобинский и Далдыно– Алакитский районы) и ЮАР (Кимберли) (I – область максимальной плотности анализов); III – умеренно– и слабоалмазоносных районов северо–западной части ЯКП (Харамайское поле); IV – слабо – и практически неалмазоносных районов северо–запада и севера ЯКП ((Харамайское и Куонамское поля) (по данным В.К. Гаранина и др., 1986)



Рис. 3.54. Треугольная диаграмма составов для микрокристаллического ильменита собственно кимберлитового происхождения из связующей массы кимберлитов Якутской провинции в координатах MgTiO₃–FeTiO₃–Fe₂O₃. Стрелкой обозначен основной эолюционный тренд изменения состава этого минерала

Таблица 3.9.

Вариации состава ильменита из связующей массы кимберлитов Якутии в разных химико-генетических группах (по данным А.В. Бовкун, 2000)

N⁰	Название хим. ген. группы и								
груп	количество анализов	(над	чертой – мин						
пы				Морфология выделений					
		Mio	41.0	T 'O	C. O	M	E.O	E.O.	
		MgO	AI_2O_3	1102	Cr_2O_3	MnO	FeO	Fe ₂ O ₃	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1a		<u>9,54-15,41</u>	<u>0,01-1,11</u>	<u>49,30-</u>	0,05-5,85	<u>0,11-0,95</u>	20,60-30,78	<u>0-12,16</u>	Мелкие (<100 мкм) гомогенные зерна
	Хромистый пикроильменит,	12,93	0,40	<u>57,30</u>	2,50	0,36	24,18	6,72	и зерна с каймами Ti-Mt, Mn-Ilm или
	возможно, являющийся			52,92					Per, а также крупные желваки без
	обломками пикроильменита,								каим, реже с каимами 11-Мt или 11-Мt
	преимущественно из								с Рег и желваки из включении и
	алмазоносных перидотитов,								сростков с от в щелочном пикрите.
	в том числе								
	aH)								
1б	Хромистый пикроильменит,	12,55-	0,01-0,80	50,75-	0,41-6,41	0,05-0,99	14,11-25,92	0-8,93	Включения в фенокристаллах Ol,
	вероятно, имеющий	19,74	0,39	59,43	2,35	0,41	21,59	4,36	краевые участки желваков и
	собственно кимберлитовый	15,57		55,34					единичные зерна с каймами Mn-Ilm
	генезис (21 ан.)								
2a	Хромистый	<u>7,28-17,56</u>	<u>0-0,82</u>	<u>44,56-</u>	<u>0,41-5,15</u>	<u>0,16-0,76</u>	<u>10,89-28,28</u>	<u>10,25-</u>	Мелкие (<100 мкм) гомогенные зерна
	гемопикроильменит,	14,27	0,36	<u>52,39</u>	2,28	0,36	18,13	<u>23,54</u>	без кайм, с каймами Ті – Mt и Ті – Mt
	вероятно, являющийся			48,86				15,74	совместно с Per, а также крупные
	обломками пикроильменита								желваки (200-400 мкм) без каим
	ИЗ Неалмазоностных								
	(2HCT2THTOP) H IIm – CPy								
	(энстатитов) и ппт – Ст х ротков (16 ан.)								
26	Хромистый	4.33-18.56	0-0.74	48.99-	1.99-5.07	022-0.72	15.35-19.11	8.50-14.58	Включения в оливине и флогопите.
_	гемопикроильменит,	16,16	0,30	54,54	3,15	0,50	17,11	11,70	мелкие (<100 мкм) гомогенные зерна
	вероятно, имеющий			51,61					без кайм, с каймами Ті – Мt или Мn-
	собственно кимберлитовый								Ilm.
	генезис (10ан.)								
3a	Низкохромистый	<u>4,37-12,90</u>	<u>0,19-1,23</u>	<u>42,02-</u>	<u>0,01-4,16</u>	<u>0-0,52</u>	<u>21,27-30,85</u>	<u>9,83-23,46</u>	Мелкие (<100 мкм) гомог. Зерна без
	пикрогемоильменит,	9,60	0,60	<u>51,78</u>	0,58	0,22	25,65	15,61	кайм, с каймами Mn-Ilm, Per или
	вероятно, являющийся			47,73					комплексными каймами, более
	обломками низкохромистого								крупные (90-150 мкм), гомогенные
	пикроильменитов								зерна оез каим, а также крупные (>
	(энстатитов) и сростков с								200мкм) желваки осз каим, с каймами Cr.con Mt Per или
	гранатом (82 ан.)								киплексными каймами
3б	Высокохромистый	8,24-13.96	0-0.92	45,58-	0,54-5.95	0,06-0.75	17,47-29.64	12,06-	Включения в фенокристаллах ОІ.
	пикрогемоильменит,	11,96	0,32	49,57	3,53	0,34	21,61	17,20	мелкие (<100 мкм) гомогенные зерна

	вероятно, имеющий собственно кимберлитовый генезис			48,12				14,11	без кайм и с каймами Ti-Mg, Per, Mn- Ilm или Ti-Mt сщвместно с Per, сростки с Cr-Sp и каймы вокруг пикро-Ilm-желваков.
4	Высокомагнезиальный пикроильменит кимберлитового генезиса (8 ан.)	<u>18,09-</u> <u>26,46</u> 22,51	<u>0,01-1,89</u> 0,78	<u>50,45-</u> <u>58,84</u> 54,87	<u>0,01-1,66</u> 0,71	<u>0,01-1,02</u> 0,48	<u>4,95-13,28</u> 8,74	<u>6,87-17,34</u> 11,91	Мелкие (<100 мкм) гомогенные зерна без кайм или с каймами Per.
5	Ферримагнитный ильменит ксеногенного происхождения (9 ан.)	<u>5,30-11,98</u> 7,70	<u>0,45-0,95</u> 0,68	<u>35,56-</u> <u>40,27</u> 37,65	<u>0,03-1,14</u> 0,36	0,03-0,64 0,23	<u>12,67-24,50</u> 19,80	<u>28,78-</u> <u>38,04</u> 33,68	Гомогенные зерна размером от 50 до 150 мкм
6	Марганцовистый пикроильменит кимберлитового генезиса (34 ан.)	<u>7,61-18,95</u> 13,37	<u>0-1,53</u> 0,28	<u>45,19-</u> <u>58,54</u> 52,00	<u>0,01-5,71</u> 1,05	<u>1,18-8,47</u> 3,02	<u>10,05-28,90</u> 20,42	<u>0-24,53</u> 10,41	Мелкие (<100 мкм) гомогенные зерна без кайм (15 ан.), зерна с каймами Ті- Mg, сростки с Ті-Мt и Rut, каймы вокруг Cr-Sp
7	Хромсодержащий среднемагнезиальный ильменит кимберлитового генезиса (10 ан.)	<u>4,43-6,96</u> 5,85	<u>0,12-0,55</u> 0,29	<u>47,70-</u> <u>52,62</u> 50,24	<u>0,12-3,11</u> 1,14	<u>0,06-0,43</u> 0,26	<u>32,08-36,90</u> 34,47	<u>4,62-12,41</u> 7,76	Каймы вокруг желваков и мелких зерен пикро-Ilm
8	Марганцовитый ферримагнитынй ильменит кимберлитового генезиса (21 ан.)	<u>2,19-10,09</u> 6,35	<u>0,16-1,26</u> 0,57	<u>32,54-</u> <u>45,04</u> 37,54	<u>0,03-0,79</u> 0,34	<u>0,32-6,93</u> 2,25	<u>11,08-27,40</u> 20,16	<u>18,96-</u> <u>42,26</u> 31,78	Гомогенные зерна, сростки с Rut, каймы вокруг Cr-Sp, пикро-Ilm и Per
9	Низкомарганцовистый ильменит кимберлитового генезиса (30 ан.)	<u>0,07-8,50</u> 3,49	<u>0-0,97</u> 0,10	<u>44,07-</u> <u>56,14</u> 51,66	<u>0-1,24</u> 0,22	0,91-2,96 1,83	<u>29,68-45,82</u> 38,01	<u>0-15,71</u> 4,70	Мелкие (<100 мкм) гомогенные зерна без кайм, уентр и край зональных зерен, каймы вокруг Sr-Sp и пикро- Ilm.
10	Высокомарганцовистй ильменит кимберлитового генезиса (42 ан.)	<u>0-5,65</u> 0,86	<u>0-1,19</u> 0,33	<u>44,63-</u> <u>56,47</u> 52,56	<u>0-1,39</u> 0,19	<u>3,12-9,39</u> 5,42	<u>29,78-43,85</u> 38,69	<u>0-15,73</u> 1,96	Мелкие (<100 мкм) гомогенные зерна без кайм, зерна с каймами Mt, сростки с Per, каймы вокруг Cr-Sp, пикро-Ilm, Per, Rut
11	Железистый ильменит полигенного происхождения (34 ан.)	<u>0-4,73</u> 1,63	<u>0-0,15</u> 0,09	<u>48,53-</u> <u>54,18</u> 51,18	<u>0-1,62</u> 0,32	<u>0-0,98</u> 0,44	<u>38,40-46,18</u> 42,53	<u>0-9,85</u> 3,80	Мелкие (<100 мкм) и крупные (100- 150 мкм) гомогенные зерна, каймы вокруг Cr-Sp и пикро-Ilm



Рис. 3.55. Области составов химико-генетических групп (цифры в полях) микрокристаллического ильменита с низким содержанием марганца из связующей массы кимберлитов Якутской провинции. Пунктиром оконтурены области составов пикроильменита, предположительно ксеногенного происхождения, сплошной линией — области составов ильменита, предположительно собственно кимберлитового генезиса

3.3.3.3. Перовскит связующей массы кимберлитов

Перовскит является одним из характерных акцессорных минералов кимберлитов. Его содержания колеблются от 0,1 до 10% в различных кимберлитовых телах. В трубках Айхал, им. XXIII съезда КПСС он практически полностью отсутствует, а в кимберлитах севера Якутской провинции (Верхнемунское поле) присутствует в повышенных количествах (Амшинский, 1986; Харькив и др., 1998; Гаранин и др., 2009).

Зерна перовскита обычно имеют размер в десятые и сотые доли мм (рис. 3.56) и разную степень идиоморфности. В кимберлитах Чадобецкого поднятия – это кристаллы *октаэдрического габитуса*, в кимберлитах Куонапского поля – *скелетные звездчатые формы*, в кимберлитах Лукачанского поля – *кубооктаэдрические формы*, а в кимберлитах Верхнемунского, Далдынского, Алакитского и Мало–Ботуобинского полей – *кубические* (Благулькина и Тарновская, 1975). Перовскит встречается также *в виде кайм* на ранее образованных шпинелидах, ильмените, рутиле и в составе комплексных реакционных оболочек вокруг ильменита (Mitchell, 1986). Изредка перовскит образует *включения в*

фенокристаллах флогопита. Они группируются по периферии крупных вкрапленников оливина, но никогда не отмечаются в виде сингенетических включений в протоминералах.



Рис. 3.56. Сросток перовскита (серое) с титаномагнетитом (белое) из связующей массы порфирового кимберлита трубки Малокуонапская. Изображения в отраженных электронах с вещественным контрастом

По химическому составу значимых различий между перовскитами из дискретных зерен и в реакционных оболочках не наблюдается (Филиппов, 1989). Все они близки к чистому CaTiO₃ и характеризуются наличием устойчивой примеси FeO (до 2,5 мас.%), MgO (до 0,23 мас.%). В небольших количествах содержатся MnO и Al₂O₃ (рис. 3.57). В ограниченной степени наблюдается замещение пары $Ca^{2+}Ti^{4+}$ парой Na⁺Nb⁵⁺, при этом содержание Na₂O достигает 0,88 мас.%, а Nb₂O₅ – 2,0 мас.% (иногда до 11мас.%) (Mitchell, 1986). Главное, что перовскит из кимберлитов содержит REE элементы в значительно меньших количествах, чем перовскит карбонатитов (Доусон, 1983). Суммарное содержание редкоземельных элементов, замещающих Са, в перовските из кимберлитов ниже 6 мас.%. Преобладают легкие редкоземельные элементы, La, Ce и Nd (Boctor, Boyd, 1980; Salpas et al., 1986; Илупин и др., 1971). Перовскит из кимберлитов может содержать до 1мас.% SiO₂, что соответствует экспериментальным данным (Kubo et al., 1997), которые свидетельствуют, что при P<5,3Гпа в перовските может растворяться не более 1,9 мол.% CaSiO₃.

Перовскит из связующей массы кимберлитов *нередко зонален* (рис. 3.58). От центра к краю зерен отчетливо увеличивается содержание FeO (до 1,7 мас.%), повышается количество Nb₂O₅ (до 0,52 мас.%) и уменьшается содержание редкоземельных элементов (до 0,5 мас.% ΣREE) (Shee, 1984; McCallum, 1986).



Рис. 3.57. Особенности химического состава перовскита из кимберлитов Якутии (по данным И.В. Серова, 2002).

По данным В.К. Гаранина с соавторами (1987), кристаллизация перовскита происходит в субвулканический этап эволюции кимберлитового расплава, после или на завершающих этапах кристаллизации титаномагнетита.

По данным А.Н. Амшинского (1986) доминирующим фактором образования перовскита в кимберлитах является длительное пребывание материнского расплава в условиях невысоких давлений (~1атм) и значительных температур (900–1000 °C).

При быстром достижении расплавом температур ниже 900°С, а также при повышении давления кристаллизация перовскита не происходит. Замечено, что кимберлитовые тела, не содержащие перовскита, обогащены ильменитом и, наоборот, тела с перовскитом содержат ильменит в меньших количествах. Преобразование ильменита в перовскит (рис. 3.59), подтверждается существованием прямой зависимости между содержанием алюминия в этих минералах. Предполагается возможность совмещения процессов перовскитизации ильменита и активного окисления алмаза. За счет выделения CO_2 в процессе реакции перовскитизации ильменита ильменита, протекающей по схеме предложенной К. Фриком (Frick, 1973):

$(Mg,Fe)TiO_3 \bullet Fe_2O_3 + CaCO_3 = CaTiO_3 + (Mg,Fe)Fe_2O_4 + CO_2,$

концентрация СО₂ в магме повышается и тем самым может активировать окисление алмаза:

$$(C_a + CO_2 = 2CO).$$

Степень перовскитизации ильменита может быть использована в качестве косвенного критерия при оценке степени сохранности кристаллов алмаза в процессе их транспортировки кимберлитовым расплавом к поверхности.



Рис. 3.59. Крупное резорбированное зерно пикроильменита с реакционной каймой перовскит-титаномагнетитового состава из связующей массы порфирового кимберлита трубки Комсомольская. Увеличение 300^x. Условные обозначения: 1 – пикроильменит; 2 – перовскит; 3 – титаномагнетит. Изображения в отраженных электронах (а) и рентгеновских лучах FeKα (г)

Результаты исследования кимберлитов поля Лак де Гра (северо–западная Канада) показали, что перовскиты здесь существенно обогащены Zr и Th и характеризуются аномально высокими содержаниями Nb и LREE (Chakhmouradian, Mitchell, 2001). Авторы выделяют *три генерации*. Эволюционный тренд изменения состава перовскита (I \rightarrow III) демонстрирует значительное увеличение содержаний Na, Nb и LREE, что соответствует переходу от щелочно–ультраосновных к карбонатитовым породам (Балаганская, Савченко, 1998). Кристаллизации перовскита происходила в широком диапазоне PT–параметров. Перовскит–I образовался при относительно высоком давлении до образования шпинелидов (Mg-ульвешпинель–магнетит). Перовскит-II формировался при повышенном окислительном потенциале минералообразующей среды после кристаллизации шпинелидов (около 600–650 °C и $fO_2 < 10^{-19}$ бар). Образование выделений перовскита-III связывается с воздействием эволюционирующего по составу кимберлитового флюида на ранние генерации перовскита.

Перовскит в остаточном кимберлитовом флюиде часто бывает нестабилен. Края его зерен нередко резорбированы или окружены каймой оксидов. Наиболее распространенные реакции изменения перовскита (Nesbitt, 1981):

$$\begin{split} & \text{CaTiO}_3 + \text{CO}_2 = \text{TiO}_2 + \text{CaCO}_3; \\ & \text{CaTiO}_3 + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{TiO}_3 + \text{Ca}^{2+}, \text{H}_2\text{TiO}_3 = \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}; \\ & \text{CaTiO}_3 + (1-n)\text{Fe}^{2+} + n\text{Mn}^{2+} = \text{Fe}_{1-n}\text{Mn}_n\text{TiO}_3 + \text{Ca}^{2+}; \\ & \text{2CaTiO}_3 + \text{CO}_2 + \text{SiO}_2 = \text{TiO}_2 + \text{CaTiSiO}_5 + \text{CaCO}_3. \end{split}$$

Температуры, при которых протекают первые две реакции, не превышают 350°С. Среди продуктов изменения перовскита - анатаз, рутил, марганцовистый ильменит, сфен и др.

3.3.3.4. Рутил кимберлитовых пород

Рутил встречается в кимберлитах в виде акцессорного минерала в ксенолитах мантийных пород и в связующей массе кимберлитов, а также в виде крупных дискретных кристаллов, рутил–силикатных и рутил–ильменитовых сростков (Mitchell, 1986). В кимберлитах Якутии, Южной Африки и Бразилии рутил обнаружен в виде включений в алмазе и сростках с ним (Соболев, 1974; Meyer et al., 1979; Svisero et al., 1981). Рутил наиболее распространен в ксенолитах эклогитов, где он является характерным акцессорным минералом. Он встречается во всех разновидностях биминеральных и кианитовых эклогитов, в том числе алмазоносных, но наиболее широко распространен (до 5об.%) в железистых разновидностях эклогитовых пород (Специус, Сафронов, 1986). В качестве редкого акцессорного минерала рутил отмечается в ксенолитах гранатовых перидотитов и Рутил пироксенитов (вебстеритах) (Доусон, 1983). широко распространен В эклогитоподобных породах (плагиоклазсодержащих эклогитах корового происхождения). В этих породах он обычно присутствует в виде единичных овальных зерен размером 0,1–5,0мм, иногда с отдельными элементами кристаллографических форм (Специус, Сафронов, 1986).

В связующей массе кимберлитов ругил образует отдельные игольчатые и таблитчатые кристаллы длиной 20–100 мкм, иногда включенные в фенокристаллы оливина (Pasteris, 1980), чаще – каймы вокруг перовскита (Boctor, Meyer, 1979), шпинелидов (Tompkins, Haggerty, 1985) и ильменита (Hall et.al., 1986). В ругиле обнаружены существенные примеси ниобия (2–3 мас.% Nb₂O₅) (Tompkins, Haggerty, 1985) и хрома (до 3 мас.% Cr₂O₃) (Shee, 1984). В кимберлитах трубок Танрак (Канада) и Весселтон (ЮАР)

описаны гомогенные кристаллы рутила (40–200 мкм) округлой формы, окаймленные магнезиальным ильменитом (Mitchell, 1986). Они представлены как низкохромистыми (0,4 мас.% Cr₂O₃), низкониобиевыми (0,3–1,8 мас.% Nb₂O₅), так и высокохромистыми (5,2 мас.% Cr₂O₃), высокониобиевыми (6,5 мас.% Nb₂O₅) разностями.

Подводя итоги этого раздела, нужно еще раз отметить перспективность исследований оксидных минералов из связующей массы кимберлитов. Результаты этих исследований используются при решении следующих важных задач:

• для идентификации пород неясного генезиса (Hall et al., 1986; Salpas et al., 1986),

• для выявления особенностей эволюции отдельных фаз внедрения сложнопостроенных трубок,

• для решения вопроса о единстве исходного магматического очага (Agee, 1982; Shee, 1982),

• при поисках взаимосвязи между условиями кристаллизации кимберлитового расплава и особенностями морфологии алмаза (Y. Fedortchouk et al., 2004).

Глава 4. Минералогия алмаза

Главным промышленным минералом кимберлитов является алмаз. Мы рассмотрим главные особенности этого минерала, подробное изучение которого ведут не только минералоги, но также физики и материаловеды. Как и любой полигенный минерал, алмаз характеризуется разнообразием форм выделений, физических свойств, дефектностью структуры и внутреннего строения. Все эти признаки отражают изменения физикохимических условий в процессе его образования, роста, растворения и регенерации. Мы рассмотрим каждый из перечисленных признаков и дадим им генетическое объяснение.

4.1. Морфология

Внешняя форма кристаллов алмаза разнообразна и давно является предметом изучения и дискуссий. В русскоязычной литературе наиболее подробные морфологические описания алмаза даны в работах А.Е. Ферсмана (1925), А.А. Кухаренко и Ю.Л. Орлова (1971), а за границей – в работах проф. С. Толанского и И. Сунагавы (Sunagawa, 1984) и Дж. Харриса (Harris et al., 1975). Рассмотрим более подробно основные классификации природных алмазов и их применимость для решения конкретных генетических и прикладных задач.

4.1.1. Описание кристаллов по классификации А.Е. Ферсмана

Первую классическую морфогенетическую классификацию природных алмазов предложил А.Е. Ферсман в 1911 г. в своей кандидатской диссертации. В этой работе приведено описание 292 кристаллов алмаза, которые А.Е. Ферсман (1955) разделил на 2 большие группы:

1. <u>Кристаллы чистого роста</u>. К таким кристаллам он отнес разнообразные по форме кристаллы октаэдрического габитуса с отчетливо проявленной гладкой поверхностью (111);

2. <u>Кристаллы, образование которых закончилось в стадии растворения</u>. В этой группе он выделил несколько габитусных типов кристаллов алмаза:

- переходный ряд от октаэдра к додекаэдру;

- переходный ряд от октаэдра к додекаэдру с различными образованиями на

вершинах куба;

- октаэдр и куб в одинаковом развитии с подчиненным додекаэдром;
- переходный ряд с господствующим кубом;
- образования с отчетливо выраженной гемиэдрией;
- искаженные кристаллы;
- двойники.

К формам роста А.Е. Ферсман отнес кристаллы с острыми прямыми ребрами на поверхности, с прямолинейными полосами и яркими точечными световыми рефлексами при гониометрических исследованиях. Все криволинейные формы были отнесены к поверхностям растворения, что доказывалось сходством наблюдаемых форм природных алмазов с результатами опытов по травлению алмазов.

4.1.2. Морфологическая классификация З.В. Бартошинского

Наиболее детальную, логично построенную, кристалломорфологическую классификацию алмазов из кимберлитов предложил З.В. Бартошинский (1983), который выделил 12 групп кристаллов, каждая из которых различается по преобладанию отдельных простых форм, характеризуется различной кривизной поверхности {110} и особенностями строения граней. Эта классификация охватывает все морфологическое разнообразие алмазов (рис. 4.10). В каждой группе выделено несколько типов, являющихся переходными от октаэдра к кубу:

группа 1 – почти острореберные октаэдры;

группа 2 — бесцветные и бледноокрашенные комбинационные многогранники ряда октаэдр-ромбододекаэдр, сложенные григональными слоями;

группа 3 — бесцветные и окрашенные полуокруглые комбинационные индивиды ряда октаэдр-ромбододекаэдр, сложенные дитригональными слоями;

группа 4 — густоокрашенные комбинационные многогранники ряда октаэдрромбододекаэдр, сложенные тригональными и дитригональными слоями с подчиненными поверхностями куба или группами квадратных впадин на вершинах;

группа 5 — полуокруглые и округлые кристаллы ромбододекаэдрического и переходного габитусов, темноокрашенные, сильно трещиноватые, с обильными включениями графита;

группа 6 — округлые алмазы;

группа 7 — псевдогеммиморфные кристаллы, сочетающие форму округлых и гладкогранных индивидов типа 1.2,3;

группа 8 кристаллы кубического и тетрагексаэдрического габитусов;

группа 9 — индивиды с резко выраженными признаками травления и бесформенные зерна с грубой леденцовой скульптурой;

группа 10 — поликристаллические сростки и агрегаты;

группа 11 — балласы;

группа 12 — карбонадо и карбонадоподобные образования/



Рис. 4.10. Морфогенетическая классификация алмаза по З.В. Бартошинскому

Предложенная классификация включает как *плоскогранные формы*, образованные в результате *роста алмазов* при различной степени пересыщения, так и *кривогранные*, механизм образования которых до сих пор остается дискуссионным, и которые З.В. Бартошинский, вслед за Аншлесом, рассматривает как формы роста, а другие исследователи (в том числе А.Е. Ферсман, Ю.Л. Орлов) — как *формы растворения*. Оба подхода основаны на экспериментальных фактах и для каждого конкретного кристалла современные методы позволяют найти необходимые доказательства.

Поверхности огранения кристаллов алмаза почти всегда содержат разнообразные положительные и отрицательные скульптурные формы: треугольные, квадратные и ромбические впадины, округлые холмики, сливающиеся в каплевидную или занозистую скульптуру, концентрическую и сноповидную штриховку, полосы пластических деформаций. Как положительные, так и отрицательные формы рельефа поверхности алмаза могут являться результатом и роста и растворения. Например, обратно ориентированные треугольные впадины образуются как при неполном зарастании граней октаэдра, когда не заросший участок имеет плоское дно, так и при их растворении, когда в центре впадин наблюдаются устья каналов травления.

4.1.3. Минералогическая классификация Ю.Л. Орлова

В генетической классификации, предложенной Ю.Л. Орловым (1984), отражены генетические особенности кристаллов, приобретенные ими в момент образования. Разновидности их выделены по отличию плоскогранных форм роста и другим типоморфным особенностям, возникшим в процессе кристаллизации. Каждый тип характеризуется визуальной степенью прозрачности, особенностями поглощения в ИК-, видимой и УФ- частях спектра, характером свечения в УФ – лучах, наличием типичных оптически активных центров. Таким образом, эта классификация не является чисто морфологической, так как при разделении алмаза на группы учитываются также физические свойства кристаллов.

Отдельные кристаллы

Разновидность 1. Преобладают *монокристаллы*, имеющие форму *октаэдра* с гладкими ровными гранями или со ступенчато – пластинчатым характером их развития. Характерны также кривогранные кристаллы *додекаэдрических форм* (рис.4.1) и двойники срастания, среди которых большинство образуется по шпинелевому закону. Кристаллы

первой разновидности прозрачны, большинство *бесцветны*, зональности в окраске и расположении включений не наблюдается. *Основная форма роста этих кристаллов* – *октаэдр*. Они обогащены примесью азота (4*10²⁰ центр/см³); изредка встречаются безазотные алмазы типов IIa и IIb (Клюев и др, 1997). Характерна интенсивная рентгенолюминесценция. Алмазы I разновидности – самые распространенные, они *типичны для кимберлитов и лампроитов*.



Рис. 4.1. Кристаллы алмаза 1 разновидности по классификации Ю.Л. Орлова (1985) из трубки Пионерская (А) и им. Ломоносова (Г). Растровые электронные микрофотографии, увел. 50. Изображения во вторичных электронах

Разновидность 2. Кристаллы *кубической* формы (рис. 4.2), для которых характерна интенсивная *янтарно* – *желтая* и зеленая окраска. Кристаллы *прозрачны*. Характерно присутствие во всем объеме кристалла парамагнитного азотного С–дефекта. Дефекты B₁ и B₂ отсутствуют. Алмазы II разновидности встречаются редко. Они широко



распространены в месторождениях, связанных с метаморфическими породами, а также установлены в различных россыпях (В.Н. Квасница и др., 1999).

Рис. 4.2. Кубический кристалл алмаза с желтым нацветом 2 разновидности по классификации Ю.Л. Орлова (1985) из трубки им. Ломоносова, увел. 75. Растровая электронная микрофотография, изображение во вторичных электронах

Разновидность 3. Алмазы кубические или комбинационные формы (октаэдр + ромбододекаэдр + куб). Кристаллы полупрозрачные серые или почти черные непрозрачные (рис. 4.3). Характерны неправильные сростки, а также шпинелевые двойники. В центре – прозрачная зона, а во внешней части находятся микроскопические включения. Включения обуславливают серую и черную окраску. Кристаллы обогащены азотом в форме А- дефекта. Люминесцируют при возбуждении ультрафиолетовыми лучами. Светятся белесым цветом с желтовато-зеленым оттенком. Иногда наблюдается зональное свечение. С усилением окраски интенсивность люминесценции уменьшается и отсутствует у непрозрачных кристаллов. В спектрах поглощения наблюдаются линии, соответствующие присутствию воды и карбонатов.



Рис. 4.3. Кубический кристалл алмаза 3 разновидности по классификации О.Л. Орлова (1985), россыпь Чикапа, ДРК, увел. 32. Микрофотография в оптическом микроскопе

Разновидность 4. Алмазы, которые имеют зональное строение (рис.4.4) и называются *алмазами в оболочках* (в рубашке). Внешняя зона кристалла обычно мутная или в различной степени окрашенная, а ядро – прозрачное. Форма

разнообразна. Внутренние зоны аналогичны алмазам 1 разновидности. Во внешних зонах устанавливается повышенное содержание примесных дефектов в виде одиночных атомов азота с парамагнитными свойствами, что вызывает их желтую или зеленую окраску. *В*

оболочках отсутствует азот в форме пластинчатых сегрегаций. Фотолюминесценция алмазов этой разновидности слабая, характерна зональность: на фоне слабого желто–зеленого свечения люминесцирует ядро кристалла голубым цветом. Алмазы «в оболочке» широко распространены в месторождениях Заира, где они изучены довольно подробно (Амтауэр и др., 1995).



Рис. 4.4. Кристалл алмаза «в оболочке» 4 разновидности по классификации Ю.Л. Орлова, россыпь Чикапа, ДРК. Микрофотография в оптическом микроскопе, увел. 32

Разновидность 5. Темные или совершенно *черные* алмазы, окраска которых обусловлена большим количеством включений графита, находящихся во внешней зоне кристалла (рис. 4.5). Центральная часть – прозрачная и бесцветная. Форма октаэдров, или полуокруглых комбинационных кристаллов, нередки сростки. Примесные центры изучены слабо. Некоторые образцы люминесцируют в УФ – лучах. Спектроскопическими исследованиями в кристаллах этой разновидности установлено присутствие включений углеводородов (Вечерин и др., 1997). Кристаллы этой разновидности типичны для россыпей Северной Якутии, однако коренные источники их не известны (Бартошинский, Квасница, 1991).

Рис. 4.5. Темноокрашенный полуокруглый кристалл алмаза. размером +2 мм переходного габитуса с обильными включениями графита 5 разновидности по классификации Ю.Л. Орлова. Россыпь Бафит, Сьерра-Леоне. Микрофотография под бинокуляром



Сростки кристаллов

Разновидность 6. Баллас – шаровидные поликристаллические образования округлой, овальной или каплевидной формы *с радиально-лучистым строением* кристаллитов, *сферокристаллы*, состоящие из индивидов размером <0,2мм. Они непрозрачны, полупрозрачны или просвечивают, имеют темно-серую, почти черную окраску.

Разновидность 7. Сростки из крупных (до 4-5 мм) полупрозрачных кристаллов, обычно желтовато-серого цвета. Они имеют неправильную форму и состоят из кристаллов, содержащих большое количество включений, внутренних трещин и каналов травления, часто со следами пластической деформации. Отдельные кристаллы в сростках в результате растворения могут иметь *додекаэдрический облик* (рис. 4.6). В алмазах содержится большое количество А–дефектов. Фото- и рентгенолюминесценция слабы. Такие алмазы характерны для некоторых россыпей Северной Якутии, где их количество достигает 25% (Коптиль и др., 2001).



Рис. 4.6. Разнозернистые сростки кристаллов алмаза 7 разновидности по классификации Ю.Л. Орлова, рассыпь Чикапа, ДРК, фракция +2мм. Микрофотография под бинокуляром

Разновидность 8. Друзоподобный округлой формы агрегат (рис. 4.7) из многочисленных хорошо ограненных октаэдрических кристалликов небольшого (до 1 мм) размера. Обычно внутри сростков просматривается темное ядро. Фотолюминесценция слабая, в виде включений в сростках установлены гранаты и субкальциевый омфацит.

Рис. 4.7. Поликристаллический мелкозернистый агрегат октаэдрических микрокристаллов алмаза 8 разновидности по классификации Ю.Л. Орлова, увел. 35. Растровые электронные микрофотографии, изображения во вторичных электронах

Разновидность 9. Борт – мелкозернистый неправильной формы



агрегат беспорядочно ориентированных зерен размером 0,02-0,1мм, *без правильной* кристаллографической огранки. Окраска темно-серая до черной (рис. 4.8) объясняется



присутствием большого количества дефектов и включений, среди которых установлены карбонаты. Рентгенолюминесценция весьма слабая.

Рис. 4.8. Борт- мелкозернистый агрегат микрокристаллов алмаза из россыпи Чикапа, ДРК, фракция –2мм. Микрофотографии под бинокуляром

Разновидность 10. Карбонадо представляет собой скрытокристаллические образования разупорядоченных индивидуумов, размером до 80 мкм. Форма зерен – неправильная, сглаженная, они непрозрачны, цвет – темно-серый, черный, зеленоватосерый (рис. 4.9). Характерен облегченный изотопный состав, соответствующий биогенному углероду, и присутствие в виде минеральных включений сложных оксидов редкоземельных элементов из группы перовскита (Шелков и др., 1997). Такие алмазы установлены в россыпях Бразилии и в Венесуэле.



Рис. 4.9. Карбонадо – скрытокристаллический агрегат микрокристаллов алмаза из россыпей Центральной Африки, фракция +4мм. Микрофотографии под бинокуляром

Разновидность 11. Карбонадо с лонсдейлитом (якутит) – зерна неправильной формы, иногда гексагональные пластинки (см. гл.1) с изменяющейся окраской: от черной и темно–серой, непрозрачной, до желтовато-серой, полупрозрачной. Алмазы этой разновидности – полифазные поликристаллические текстурированные агрегаты, в которых всегда *присутствует примесь лонсдейлита* (Квасница и др., 1999). Установлено импактное происхождение таких алмазов (Вальтер, Квасница, 1990).

Классификация Ю.Л. Орлова – комплексная, позволяющая учитывать как морфологию алмаза, так и свойства кристаллов, характерные для особых условий их образования. Она хороша при решении отдельных генетических минералогических задач, однако объединение всех монокристаллов алмаза мантийного генезиса в разновидность 1 не позволяет проводить на ее основе типизацию поисковых ореолов.

4.2. Физические свойства

Исследования показывают, что выделенные кристалломорфологические типы алмаза различаются не только внешней формой. Они отличаются и по своим физическим свойствам, прежде всего окраской, степенью визуальной прозрачности, характером поглощения в ИК-, видимой и УФ- частях спектра, характером свечения в УФ лучах. Выявленные различия в оптических свойствах кристаллов алмаза связаны с особенностями их состава и структуры и обусловлены наличием собственной и примесной дефектности, ответственной за присутствие наиболее типичных оптически активных центров.

Главной изоморфной примесью в алмазах является азот, количество которого колеблется в широких пределах: в природных алмазах от $2*10^{17}$ см⁻³ (тип IIa) до 10^{21} см⁻³, т. е. более 0.5 ат. %.

<u>Физическая классификация алмазов</u> разработана в зависимости от концентрации азота и связанных с ним дефектов структуры (дырки-вакансии). Основу ее заложили Робертсон, Фокс и Мартин (1934), которые разделили природные алмазы на 2 типа (рис. 4.11):

Тип I — алмазы, обнаруживающие ИК-поглощение в двух областях: от 2 до 6 мкм (5000-1667 см⁻¹) и от 8 до 33,3 мкм (1250-300 см⁻¹).

Тип II — алмазы, имеющие поглощение только в области 2-6 мкм, которое является собственным решеточным поглощением.

Это разделение связано с тем, что алмаз является гомополярным кристаллом кубической сингонии, в котором <u>однофононное поглощение ($\lambda > 6 M \kappa M$)</u> — невозможно. Поглощение двух и более фононов можно наблюдать во всех типах природных алмазов в диапазоне 2,5-6,2 мкм. Основное оптическое колебание решетки, отвечающее максимуму энергии валентных электронов, проявляется также *в спектрах комбинационного рассеяния алмаза*. Оно характеризуется волновым числом **1332 см⁻¹**. На оптических спектрах оно соответствует краю собственного оптического поглощения в области 225 нм (рис. 4.12). Большая часть природных алмазов относится к <u>типу I</u> по физической классификации.

<u>Малоазотные алмазы</u> типа II довольно редки. Их содержание в большинстве месторождений обычно не превышает 1-2%. Среди них исследователи выделяют <u>2 типа</u>:

Па и Пb. Последние - наиболее редкие голубые алмазы. Они содержат примесь азота около 10¹⁵см⁻³ и обладают полупроводниковыми свойствами, обусловленными примесью бора (акцептор) с содержанием до 5*10¹⁶ см⁻³. В месторождениях России они не встречены.



Примеси, включения, внутренние напряжения в кристалле, присутствие разупорядоченных или сегрегированных фаз приводит к размытию основных пиков, сдвигу по длине волны, появлению дополнительных полос в спектрах.



Рис.4.12. Спектр поглощения в УФ и видимом оптическом диапазоне алмаза типа Па (алмаз Шах)

Для алмазов установлено большое количество <u>собственных и примесных дефектов</u>, влияющих на их свойства. Главными, широко распространенными, являются пять:

<u>С дефект — одиночный атом азота</u>, как примесь замещения (донор) с энергией ионизации E_d =1,7эв. в узле решетки — <u>парамагнитный центр</u>, проявляющийся в спетрах ЭПР (рис. 4.13). Алмазы, содержащие такие дефекты, относятся к типу Ib по физической классификации. Они характеризуются желтой окраской и, соответственно, имеют границу УФ-поглощения в области 500 нм и серию характеристических пиков поглощения: в области 275 нм (в видимой и УФ- области) и 7,4; 7,8; 8,8; 9,1 мкм (1100; <u>1130</u>; 13445см⁻¹) в ИК-области. Дефект С часто сопровождается дополнительным дефектом **S1**(комплекс: атом азота-N-V-вакансия), который проявляется в спектрах фотолюминесценции при длине волны 610нм. Концентрация дефекта С может достигать 0,05ат. %. В природе алмазы с такими дефектами редки. Большинство их — синтетические алмазы.



<u>А - дефект — два атома азота</u> в соседних узлах решетки алмаза. Этот дефект проявляется в оптическом поглощении и в ИК-области в виде сдвига волнового края "вторичного" поглощения в область около 300 нм и пиков 1100, 1215, **1282 см⁻¹**.

<u>В1 дефект</u> представляет собой <u>азотные сегрегации</u> (рис. 4.14) в плоскостях октаэдра (111). При нарушении сплошности структуры образуются оборванные связи, 195

которые проявляются в оптических спектрах в виде серий линий:

N9 — полосы 236 и 230,8 нм;

N10 — слабые полосы 240 и 248 нм.



H4

Рис. 4. Схематическое изображение В₁-дефекта - сегрегации атомов азота в виде петлевой дислокации в плоскости {111}. Кружочками обозначены атомы азота. Показано также возникновение одного из производных центров - Н4.

N9

Рис. 4.14. Примесные азотные центры в алмазе

Дефект В1 наблюдался методом ПЭМ в виде петель в плоскости (111) размером 20-300 нм, а также в ИК-области (1175, 1100, 1010 см⁻¹) и в люминесценции в виде желто-зеленого свечения дополнительного дефекта S2 (N-V-N), проявленного в спектрах тремя системами полос (523,2; 489,1; и 477,6 нм).

В2 дефект — тоже многоатомный. Это знаменитые пластинчатые дефекты в плоскости (100) — "плейтелитсы", которые также наблюдались при электронномикроскопических исследованиях и имеют размеры от 5 нм до 1-10 мкм. Дефект проявляется в оптическом поглощении (263-267 нм; 280-283 нм) в видимой области и 7,3 мкм (**1370** см⁻¹) в ИК-области (рис. 4.15). Он ответственен за желто-зеленую люминесценцию в полосе 460-700 нм с максимумом около 520 нм, а также вызывает диффузное рассеяние, "шипы" на рентгенограммах.



Рис. 4.15. Характерный вид ИКспектров кристаллов алмаза с различными типами азотных дефектов: С, А, В1 и В2

Дефекты В2 встречаются в природных алмазах только в сочетании с A и B1 центрами. Такие алмазы относятся к **типу Ia** по физической классификации. Они характеризуются присутствием

множества дополнительных центров, наиболее изученным из которых является *дефект* N3 — знаменитый треугольник Митчелла в плоскости (111) + вакансия (рис. 4.14). Дефект не характеризуется поглощением в однофононной области. Его "визитная карточка" — линия поглощения 415,2 нм. <u>Центр парамагнитен</u> и проявляется в спектрах ЭПР (14-30 узких линий около 0,25Э шириной - рис. 4.16). Именно этот центр ответственен за голубую люминесценцию многих природных алмазов, содержащих В1 дефекты.



Рис.4.16. Спектры ЭПР кристаллов алмаза с различными доминирующими центрами: а - с доминирующим центром Р1, б – с доминирующим цетром Р2, в – без наблюдаемых парамагнитных центров

Концентрация азота, связанная с присутствием каждого из перечисленных центров, может быть посчитана, исходя из интенсивности соответствующих характеристических полос по специальным формулам. Исследования показывают, что в природе существуют алмазы с доминирующим количеством азота в А-форме(IaA) или в В-форме(IaB₁). Соотношение А и С дефектов зависит от скорости роста: А —> низкие скорости, С —> высокие.

Экспериментально было показано, что в определенных условиях простые одноатомные дефекты (A и C) могут сегрегироваться с образованием более сложных полиатомных дефектов (B₁, B₂, N₃). *Агрегация дефектов* была изучена на примере синтетических алмазов (тип IIb), в термобарических условиях (Evans, 1992). Было показано, что при температуре выше 1600°C под давлением происходит трансформация C-центров в A-дефекты с последующей их агрегацией в B₁ и B₂ дефекты. Сведения о кинетике трансформации азотных дефектов, полученные в экспериментах, позволяют оценить условия роста алмазов в зависимости от принятых предположений:

- или температуру их кристаллизации (рис. 4.17);
- или время их нахождения в мантии при постоянной температуре.

 $K_2 = Aexp(-E/RT), E = 5\pm0,3$ 3B, $T = const K_2t = 1/C_t - 1/C_0, dc/dt = -K_2C^2$

Расчеты показывают, что для образования алмаза типа Ib, содержащего около 1,8*10¹⁹ см⁻³ азота, из которых 20% — в форме А-дефектов при T=800°C, нужно 100 млн. лет.



Рис.4.17. График зависимости концентрации азотных дефектов от температуры кристаллизации алмаза по данным Тэйлора и Миллеж, 1996

Помимо примесных дефектов, в алмазах широко развиты <u>дефекты, связанные с</u> <u>дислокациями</u> или приуроченные к ним. Плотность дислокаций в кристаллах алмаза колеблется в широких пределах: от 10^3 см⁻² для совершенных октаэдрических монокристаллов I разновидности до 10^7 см⁻² в кристаллах блочного строения (тип IIa) и до 10^{10} см⁻² в кристаллах со следами пластических деформаций.

Наличие дислокаций в кристаллах сказывается на их окраске и проявляется в их оптической анизотропии, выявляемой по картинам аномального двупреломления. Алмазы со следами пластической деформации, как правило, окрашены в дымчато-коричневый или розово-фиолетовый цвет. На томограммах двупреломления проявляется их мозаично-блочное строение, а также пластические деформации в 1 или 2 направлениях (рис. 4.18).

Наличие дислокаций проявляется также на спектрах оптического поглощения (около 560 нм), в спектрах фотолюминесценции (около 730 нм) и в ИК-поглощении (2,3; 2,42; 3,4; 4,1 и 6,0 мкм), а также в спектрах ЭПР (g=2,0030; 2,0027; 2,0025).



Рис.4.18. Неоднородное внутреннее строение кристаллов алмаза, выявляемое на рентгенотопограммах

Присутствие примесных дефектов и дислокаций отражается на всех физических свойствах алмазов. С увеличение концентрации азота увеличивается твердость. Величина фотопроводимости велика у коричневых алмазов. Алмазы типа Па характеризуются повышенной электропроводностью, прыжковой проводимостью и другими свойствами неупорядоченных полупроводников. В розово-фиолетовых алмазах наблюдается эффект оптоэлектронной неустойчивости из-за электронной перезарядки азотных дефектов.

Естественно, что все рассмотренные *центры реагируют на радиационные воздействия*, что явилось основанием для разработки *методик облагораживания алмазов*, а в природе проявляется в форме своеобразных *"зеленых пятен пигментации"*, особенно у алмазов из древних вторичных коллекторов.

4.3. Минеральные включения

Для целей реконструкции условий генезиса алмазов первостепенную важность имеют исследования включений в алмазах из кимберлитов. Эта проблема детально рассмотрена в работах Н.В. Соболева и др, Н.О. Мейера и Г.П. Булановой, Дж Гурни, Навона и др. Изучение химического состава твердых включений показало, что в алмазах присутствуют минеральные включения, относящиеся к двум парагенетическим ассоциациям:

• ультраосновной

• эклогитовой.

На этом основании алмазы принято разделять на 2 типа: У-тип и Э-тип.

Включения первого типа представлены, в основном, оливином, пиропом, диопсидом, хромитом, реже отмечаются энстатит, пикроильменит, циркон, моносульфидные твердые растворы, обогащенные никелем.

Включения второго типа — гранатом пироп-альмандинового состава и омфацитом, а также рутилом, ильменитом, коэситом, дистеном, корундом и даже магнетитом и санидином, а также моносульфидным твердым раствором, обогащенным железом.

Распространенность различных типов включений в разных месторождениях различна. В Якутии практически во всех трубках преобладают включения ультраосновного парагенезиса, а в Южной Африке известны трубки с преобладанием включений эклогитового парагенезиса (Орапа, Премьер, Ягерсфонтейн, Монастери). Лучше всего изучены включения из крупных октаэдрических кристаллов, в которых встречены включения самых разных минералов, включая магнезит и флогопит.

Все сингенетические включения характеризуются специфической формой, полностью индуцированной алмазом-хозяином.

Сульфиды оказались наиболее распространенными включениями (рис. 4.19).



Рис.4.19. Особенности химического состава сульфидов из включений в алмазе

Включения <u>сульфидов</u> чаще всего представлены *моносульфидным твердым раствором на основе пирротина* с содержанием Ni от 17 до 25%. В ассоциации с ним могут присутствовать пентландит, халькопирит и виоларитоподобная фаза — Ni₂FeS₄. Встречены включения-сростки: сульфид + оливин + флогопит. Включения, сложенные моносульфидным твердым раствором, характеризуются переменным составом:

- в алмазах, содержащих силикатные включения <u>ультраосновного</u> парагенезиса, эти фазы обогащены никелем (15-26,5%). Никель присутствует и в составе пирротина (3,07%). Здесь также установлена примесь кобальта (0.1-0,5%).
- <u>в эклогитовых алмазах</u> преобладают включения пирротина, а включения моносульфидного твердого раствора неоднородны. В этой ассоциации нет троилита.

<u>Хромиты</u> занимают второе место по распространенности среди минераловузников. Типохимизм их состава изучен давно и подробно разными авторами (Griffin et al, 1991), что позволило установить узкие четкие пределы в содержаниях (рис.4.20):



Puc.4.20. Особенности химического состава хромитов-узников из включений в алмазе: • Cr₂O₃: = 59-68%;

- $Al_2O_3 = 3-8\%$
- TiO₂ <0,7-0,8%.

Величина хромистости Cr/Cr+Al составляет 0,83-0,93, а магнезиальности Mg/Mg+Fe = 0,52-0,67. Включения хромитов из алмазов Якутии и Южной Африки различаются по содержанию элементов-примесей (в Сибири больше Zn).

Сопоставление хромитов-узников и хромитов из сростков с алмазом и из ксенолитов алмазоносных пород выявляет различие их состава. <u>Хромиты-узники наименее</u> <u>железистые</u> и методами оптической спектроскопии в них фиксируется присутствие Cr^{2+} , что свидетельствует об особо восстановительных условиях их кристаллизации.

<u>Оливины</u> являются одним из самых распространенных силикатных минераловвключений в алмазах. Обычно он наблюдается в виде бесцветных хорошо ограненных, удлиненных или изометричных зерен (Harris, 1968). Очень часто в одном алмазе наблюдается несколько включений оливина. В якутских алмазах оливины впервые обнаружены Ю. Л. Орловым (1959) и отнесены к *форстериту* на основе изучения оптическими методами. Принадлежность их к форстериту подтверждена также работами С. И. Футергендлер (1958, 1960), использовавшей рентгенографические методы.

По данным электронно-зондовых анализов и определения параметров элементарной

ячейки (Меуег,, 1968, Меуег, Воуd, 1972; Соболев, 1974, Бартошинский и др., 1970), они характеризуются исключительно высоким содержанием форстерита и низкой железистостью и являются, по-видимому, наиболее ранними продуктами кристаллизации. Оливины из алмазов разных месторождений мира характеризуются близким составом: 91 – 95% форстеритового компонента (рис.4.21) и незначительные примеси хрома (0,05 – 0,15%), кальция (0,02 – 0,03%) и никеля (0,25 – 0,35%). Гистограмма распределения магнезиальности оливинов для алмазов из кимберлитов Якутии имеет одновершинный характер с максимумом 92,5 – 93,0% форстеритового компонента [Буланова, 1991]. Для оливинов из алмазов трубки Премьер было установлено бимодальное распределение, что возможно, свидетельствует о наличии двух источников из разных типов мантийных пород.

По параметрам оптически активных центров (ОАЦ) Fe^{2+} (М1, М2), изученные оливины из алмазов не отличатся от оливинов из потенциально алмазоносных дунитов [Мацюк и др., 1990]. Оптические исследования (рис. 4.22) показали, что Cr присутствует в <u>оливинах-узниках</u> как виде Cr_{VI}^{3+} , так и в форме Cr_{VI}^{2+} .



Рис.4.21. Гистограммы магнезииальности оливинов, включенных в алмазы из трубок Удачная (а) и Мир (б) (в – общая выборка) и из ксенолитов алмазоносных перидотитов трубки Удачная (г). (Н.В.Соболев, 1993)



Рис.4.22. Оптические спектры поглощения оливина (а) и хромшпинелидов (б) из кристаллов алмаза трубки Мир (по данным Булановой, 1991)

Изоморфная примесь Cr_2O_3 (0,02 до 0,08%) - важная особенность состава оливинов из алмазов (Meyer, Boyd, 1972). Было отмечено, что она не может быть связана только с высоким содержанием хрома в расплаве, так как оливины, ассоциирующие с хромититами, содержат менее 0,01% Cr_2O_3 (Meyer, Boyd, 1972). Сопоставление с лунными базальтами (Haggerty et al., 1970), показало возможность вхождения хрома в виде Cr^{2+} при исключительно низкой активности кислорода. (Boed et al., 1971). Возможность **вхождения** Cr^{2+} в структуру оливина показана экспериментально (Цветков и др., 1964).

Дополнительную информацию дает также определение *примеси никеля* (Уханов, 1968; Simkin, Smith, 1970). Максимальное содержание NiO (0,43%) зафиксировано в наиболее магнезиальных оливинах из алмазов (Meyer, Boyd, 1972). В микроалмазах из трубки Юбилейная [Соболев и др., 2000] установлены сравнительно железистые оливины ($\Phi o = 86-89 \text{ мол.}$ %), обогащенные никелем (0,46 – 0,64мас.%). Важной особенностью некоторых оливинов, ассоциирующих с алмазами, является наличие *примеси азота*, в количествах до 0,3 мас.% N₂ [Соболев и др., 1989].

<u>Гранаты</u> в большинстве случаев представлены *субкальциевыми пиропами*, богатыми хромом, типичными для гарцбургит-дунитового парагенезиса (тр. Финш, Shee et al., 1982) и гораздо реже Сг-пиропами, богатыми Са (4-6%), характерными для

лерцолитовых, верлитовых и вебстеритовых (пироксенитовых) парагенезисов (рис. 4.23).

Составы гранатов-узников ультраосновного парагенезиса в трубках Якутии и Южной Африки похожи и характеризуются отношением Cr/Mg = 0,16-0,28. Они истощены Zr, Y, Ti и Ga и обогащены Sr. *Составы гранатов-узников отличаются от составов гранатов из сростков с алмазом и из алмазоносных ксенолитов*.



Рис.4.23. Особенности химического состава (а,б) и оптические характеристики (в,г) гранатов-узников из включений в алмазе (по данным Булановой, 1991)

Магнезиально-железистые *гранаты эклогитового парагенезиса* редки (8 из 100 включений) и характеризуются широкими вариациями состава:

- 24-54% FeO,
- переменное количество CaO,
- почти полное отсутствие Cr.

Оптические спектры (рис. 4.23) показывают низкую роль Fe_{VI}^{3+} и высокую — Fe_{VII}^{2+} и Ti_{VI}^{4+} в их яркой оранжевой окраске.

Выявлена корреляция в содержаниях Na₂O и TiO₂, содержания которых в гранатах из ксенолитов эклогитов ниже, чем в гранатах-узниках. Выявленные особенности указывают на высокие давления и особо восстановительные условия кристаллизации гранатов-узников.

<u>Пироксены-узники</u> ультраосновного парагенезиса редки (16 находок из 600 изученных включений).

Ортопироксен (энстатит — 92-93%) встречен только как включение (6 обр.) и не был найден в сростках. Характерны низкие примеси CaO, а также Cr₂O₃ (0,06-0,46%) и Al₂O₃ (0,28-0,52). <u>Энстатиты-узники не имеют аналогов среди ортопироксенов из</u> <u>глубинных ксенолитов</u>. Они характеризуются специфическими оптико-колориметрическими параметрами (рис. 4.24):

1. в них практически отсутствуют обменно-связанные пары Fe^{2+} — Fe^{3+} ,

- 2. слабая полоса переноса заряда O^{2-} Fe^{3+} ,
- 3. низко содержание Fe³⁺.
- 4. Установлено вхождение Cr^{3+} в структуру по "жадеитовой" схеме: $2Mg_{VI}^{2+}$ $\longrightarrow Na_{VI}^{+}(Al,Cr)_{VI}^{3+}$, в отличие от энстатитов из ксенолитов, где изоморфизм — "чермакитовый": $Mg_{VI}^{2+}Si_{VI}^{4+}$ —> (Al, Cr)_{VI}^{3+}Al_{IV}^{3+}.}



Рис.4.24. Поляризованные оптические спектры поглощения клино- (а) и орто- (б) пироксенов-узников из включений в алмазе

<u>Клинопироксены ультраосновного парагенезиса</u> представлены диопсидом и Crдиопсидом. По сравнению с клинопироксенами из сростков с алмазом и алмазоносных ксенолитов включения характеризуются:

- 1. малой железистостью (6-7,6%)
- 2. более Са составом: Ca/Ca+Mg = 50-44,
- 3. Ca/Ca+Mg = 39,5-48,5;
- 4. железистость 6-13%.

Отличия проявлены и в их оптических спектрах (рис. 4.24). Интенсивность пары Fe^{2+} — Fe^{3+} <u>в диопсидах-узниках</u> не так высока и <u>очень велика интенсивность полосы Fe^{2+} (M2), занимающей коротковолновое положение, что свидетельствует об увеличении концентрации Fe^{2+} , о дефиците Са и об уменьшении размеров полиэдра (M2) в этих пироксенах.</u>

<u>Пироксены, включенные в эклогитовые алмазы</u> — это **омфациты** с высоким содержанием Na и преобладанием Al_{VI} над Al_{IV} . Пироксены-узники более железистые (10-32%) и обеднены жадеитом (NaAlSi₂O₆) по сравнению с клинопироксенами эклогитов (в том числе и алмазоносных). В их оптических спектрах очень высока интенсивность полосы Fe²⁺, нет полосы Fe³⁺ (430-435 нм) и интенсивность полосы O²⁻ —Fe³⁺ в 2-3 раза ниже, чем в пироксенах из ксенолитов эклогитов, что соответствует увеличению геденбергитового минала: CaFeSi₂O₆.

<u>Малораспространенные и редкие включения</u> представлены:

- в ультраосновной ассоциации ильменитом, флогопитом, тэнитом, самородным железом, магнетитом и графитом;
- в эклогитовой ассоциации ильменитом, коэситом, магнетитом, вюститом, самородным железом, кианитом, санидином, амфиболом (К-рихтеритом), корундом.

<u>Ильменит</u> — проанализировано 14 включений. Это пикроильмениты (MgO = 6,15-18,0%) с повышенной титанистостью ($TiO_2>51\%$), без окисного железа и с примесью хрома ($Cr_2O_3=1-3\%$) и алюминия ($Al_2O_3 = 0,2-0,5\%$). Ильменит из алмазоносных ксенолитов более магнезиален (>45% гейкилита) и практически не содержит гематитового минала.

Флогопит — октаэдрического габитуса из 2-х парагенезисов:

- гарцбургит-дунитового низкий TiO₂ (0,12-0,46%) и FeO (2,3-3,36%),
 высокие примеси Cr₂O₃ (1,5-2,5%);
- лерцолитового более титанистый (1,49-3,49% TiO₂) с низким хромом (0,15-0,49% Cr₂O₃) и железом (2,54-3,44% FeO).

В гранатовом лерцолитовом ксенолите из трубки Мотае (Dowson, Smith, 1975) титана меньше (0,14%) и больше хрома (0,18%).

<u>Самородное железо и тэнит</u> обнаружены в ассоциации с силикатами ультраосновного и эклогитового парагенезиса. Самородное железо содержало примесь Ni (0,06-0,4%) и Co (0,1-0,24%) и ассоциировало с пирротином.

<u>Рутил</u> найден в эклогитовых алмазах. Он характеризуется небольшими примесями Fe₂O₃ (0,75-2,8%), Al₂O₃ (0,05-0,79%), Cr₂O₃ (0,07-0,28%). Исключение составляют 2 образца с высоким содержанием хрома (до 2%), что характерно для лерцолитовых парагенезисов (Ковальский и др., 1979). Экспериментально установлена *зависимость увеличения растворимости железа в рутиле с повышением температуры* (Wittke, 1967). *Повышенное содержание алюминия в рутиле указывает на высокое давление* и, следовательно, на большую глубину формирования (Соболев и др., 1972). Отмечено (Специус, Сафронов, 1986) присутствие в алмазе *зональных зерен рутила*, что свидетельствует об изменении и нестабильности окислительно–восстановительного режима в процессе роста.

<u>Коэсит</u> — диагностируется по голубой катодолюминесценции (кварц - розовый) и иногда проявляет фазовую неоднородность (частично превращен в кварц).

<u>*Кианит*</u> — установлен в трубке Финш, в алмазах Касаи, Урала.

Полевой шпат (кпш) — в ассоциации с K-Al-Si-расплавом.

Состав минеральных включений не одинаков в алмазах различных морфологических типов. Специфические включения были выявлены *в кубических алмазах и в алмазах с оболочкой*.

В кубических алмазах установлены: магнетит, диопсид, жадеит, гранат, слюда и К-Al-Si-расплав. Составы микровключений из кубических алмазов не рассчитываются на миналы предполагаемых минералов. Они гетерогенны и представлены затвердевшим расплавом, обогащенным летучими. Присутствие рутила позволяет отнести алмазы к эклогитовом парагенезису. Включения обогащены калием. В их составе
проанализированы Cl, P₂O₅, Ba.

В алмазах с оболочкой по данным ИК-спектроскопии и электронно-зондового анализа, присутствует апатит, слоистые гидросиликаты (слюды), карбонаты, фосфаты и кварц. Часто включения представлены тонкими минеральными смесями. Для них также установлена эклогитовая ассоциация: пироп-альмандин + биотит + включения минеральной смеси (апатит + рутил + гранат + биотит + кпш) или затвердевших расплавов. Во включениях установлены 2 модификации SiO₂: (кварц и коэсит) и TiO₂ (рутил и анатаз). Калиевые фазы обогащены летучими.

<u>Летучие компоненты</u> проанализированы в алмазах различного габитуса. Установлена тенденция возрастания концентрации H₂O и CO₂ во флюиде при переходе от октаэдров к кубам и для алмазов 1 разновидности из кимберлитов Америки и Архангельской провинции.

Изотоный состав углерода для алмазов с разным составом минеральных включений, относящихся к различным минеральным парагенезисам, различен (рис.4.25):

- Алмазы ультраосновного парагенезиса изотопно-тяжелые ($\delta C^{13}/C^{12} = 5,5^0/_{00}$).
- Алмазы эклогитовые характеризуются широкими вариациями изотопного состава (δC¹³/C¹² от -32,3 до +3,2⁰/₀₀).



Рис.4.25. Изотопный состав углерода алмазов с включениями различного типа: а – ультраосновного парагенезиса (У-тип), б – эклогитового парагенезиса (Э-тип)

Разные габитусные типы алмазов также отличаются и по изотопному составу углерода (табл. 4.1).

Таблица 4.1

	v i	1 V
Габитус	δC^{13}	Доля алмазов с $\delta C^{13} > 10^{-0}/_{00}$
Октаэдры	4,9	1,1
Кубы	7,6	5,4
В оболочке	6,5	10
Агрегаты	5,2	14

Изотопный состав углерода в алмазах различного габитуса

Исследования показывают, что для алмазов в оболочке изотопни состав ядер колеблется в широких пределах, а в оболочке — стабилен и лежит в узком интервале -6— -7 $^{0}/_{00}$.

Выявленные особенности могут быть объяснены с точки зрения неоднородности алмазов, выявленной в последнее время с применением метода *цветной катодолюминесценции*. Проведенные исследования выявили *неоднородность внутреннего строения* большинства монокристаллов алмаза. Выделенные в кристаллах зоны отличаются цветом люминесценции, концентрацией примесей азота и составом минеральных включений (рис. 4.26).



Рис. 4.26. Последовательность объемного распределения квазиоднородных онтогенических (α - центральная, β - промежуточная, δ - периферийная) областей в кристаллах алмаза: *a* - общая тенденция; *б* - нарушение последовательности, обусловленное перерывами при кристаллизации алмаза (по В.В. Бескрованову, 1992)

Свойство	Области			
	Центральная	Промежуточная	Периферийная	
Морфология	Округлая, октаэдр, куб, пирамиды <100 > α	Грубослоистый октаэдр, острореберный октаэдр, пирамиды <111 > в	Острореберный октаэдр	
Совершенство кристаллической структуры	Несовершенная. волокнистая Дислокации	Относительно совершенная	Совершенная	
Двупреломление	Очень высокое	Чередование зон с высоким и низким двупреломлением	Низкое или отсутствует	
Поглощение УФ- света	λ<225 нм+ N9, λ<260-300 нм	λ<280 нм+ N3 Чередование зон высокой и низкой оптической плотности	λ<300 нм + А	
Поглощение ИК- света	$K_{B1}, K_{A} = K_{B2} = 0,$ $K_{A} = K_{B1} >> K_{B2}$ Система 3107	$\mathbf{K}_{\mathrm{A}}=\mathbf{K}_{\mathrm{B1}},=\mathbf{K}_{\mathrm{B2}},$	$K_A > K_{B1}, >> K_{B2},$	
Фотолюминесценци я	Зеленая, желто- зеленая, желтая, оранжевая	Голубая	Не возбуждается	
Избирательное травление	Сильное, сплошное	Сильное по границам зон и пирамид роста	Очень слабое	

Характеристика различных онтогенических областей в кристаллах алмаза (по В.В. Бескрованову, 1992)

Это явилось основанием для разработки онтогенического подхода к изучению алмазов и разработки новых классификационных признаков для выделения типов и видов алмазного вещества, слагающего отдельные кристаллы (табл. 4.2). Детальное изучение физических свойств алмаза позволило выделить три основные группы алмазного вещества, которые выражаются В наличии центральной, периферической И промежуточной зон кристаллов (Beskrovanov, 1986). Это, а также наличие коррозий и процессов химического растворения в процессе роста (Bulanova and Milledge, 1995; Chin et al., 1995), указывают на изменение условий роста в ходе образования алмаза. Важно также отметить, что абсолютные возраста алмазов соответствуют как древним эпохам становления кратонов, так и времени образования кимберлитовых расплавов (Burgess et al., 2002; Richardson et al., 1984,1993).

Все эти новые данные и применение онтогенического подхода позволили установить несколько этапов в истории роста мантийных алмазов из кимберлитов (рис.

4.27):

1 — этап зарождения (иногда на затравке) в присутствии Fe-O-Sметаллизированных расплавов, являющихся центрами кристаллизации;

2 — этап дальнейшей кристаллизации и дорастания в области термодинамической стабильности алмаза в условиях равновесных или неравновесных с ультраосновной или эклогитовой средой.

3 — этап окислительного растворения в коровых условиях.



Рис.4.27. Этапы кристалломорфологической эволюции кристаллов алмаза по данным Чепурова и др., 1997: a – сферокристалл; δ – куб с небольшими гранями ромбододекаэдра; e – кубооктаэдр; e – округлая форма; ∂ – грубослоистый октаэдр; e – острореберный октаэдр; \mathcal{K} – рост периферийной области; s – регрессивное образование алмазов в оболочке; u – образование округлых кристаллов в результате частичного растворения; I – преимущественно нормальный; II – преимущественно тангенциальный механизм роста.

4.4. Экспериментальные исследования минеральных равновесий и реконструкция условий образования алмаза и его спутников

Экспериментальные исследования, нацеленные на изучение процессов алмазообразования, сейчас проводятся по двум главным направлениям:

- 1. эксперименты при высоких давлениях и температурах;
- модельные расчеты, позволяющие оценить физико-химические условия, при которых возможно образование свободного углерода и алмаза в Мантии Земли.

Для моделирования процессов образования алмаза в мантии необходимо учитывать состав минеральных и флюидных включений в нем, захваченных в ходе его роста. Изучение минеральных включений в алмазах указывает на *две главные среды формирования - перидотитовую и эклогитовую* (Соболев, 1974; Меуег, 1987). Кроме того, возможен еще так называемый "метеоритный" (Arai, 1986) или "центральный" (Буланова и др., 1979; 1991) тип парагенезиса - наиболее ранний и глубинный, характеризующийся присутствием сплава железа с никелем (тэнита), пирротина, графита и сплава железо-углерод. Это свидетельствует о возможности образования наиболее ранних генераций алмаза *из железо-никелевых расплавов*. Присутствие в мантийных алмазах, с одной стороны, железа, тэнита, хрома, периклаз-вюстита, сульфидов и муассанита указывает на *восстановительную среду* их образования (Буланова и др., 1979; Соболев и др., 1981; Harris and Gurney, 1979; Spetsius, 1999). С другой стороны, присутствие карбонатов и твердого СО₂ (Буланова и Павлова, 1987; Schrauder and Navon, 1993) свидетельствует об *окислительной обстановке*.

Перидотитовые включения в якутских алмазах могли образоваться на глубинах более 200км при очень восстановленных условиях - на 3 порядка ниже буфера IW (Симаков, 1998). С другой стороны, для южно-африканских парагенезисов расчеты указывают на возможность образования алмазов на глубине около 200км на буфере WM в равновесии с водным флюидом, что по окислительно-восстановительным условиям соответствует образованию алмазоносных ксенолитов.

Эклогитовые включения в алмазах образовались на глубинах 150-240 км при разной степени окисленности: от условий окисленной мантии (fo1>WM), соответствующих двууглекислому флюиду, и в очень восстановительных условиях ниже IW буфера, что соответствует водно-двууглекислому флюиду.

Важная роль флюидов при формировании алмазов отмечалась еще В.С.Соболевым (1960). Изучение флюид/расплавных включений в природных алмазах [Navon et al., 1988; Izraeli et al., 2004; Klein-BenDavid et al., 2007] показало, что их химические составы очень изменчивы по содержанию карбонатных, силикатных и примесных (хлоридных, фосфатных, сульфидных, металлических и др.) компонентов (рис. 4.28). Важную роль играют также флюидные компоненты системы С-О-Н [Haggerty, 1986; Navon, 1999; Taylor, Anand, 2004].

Изучение газово-жидких включений показало, что преобладающими компонентами во включениях являются: H_2O , H_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 и CO (Бартошинский и др., 1987; Melton and Giardiny, 1975). Вопросы стабильности графита и алмаза в равновесии с системой C-O-H изучались рядом исследователей (Маракушев и Перчук, 1974; Saxena, 1989). Было показано, что положение солидуса в системе перидотит-O-H-C зависит как от H_2O/CO_2 , так и от степени растворения этих компонентов в расплаве (Woermann and Rosenhauer, 1985).



Рис. 4.28. Вариации составов расплавных и флюидных включений в алмазах (по данным Боброва, 2010)

Исходя из этого, Хаггерти (1986) предположил, что образование алмаза из флюидов контролируется двумя реакциями:

- образования карбонатов (верхний предел устойчивости по^fо₁)

- окисления метана (нижний предел устойчивости по *fo*₁).

Оптимальные условия его образования соответствуют существованию водного флюида (Israeli et al., 2001).

Другие оценки получены для системы О-Н-N-С. В этой системе алмазы не реагируют с водородом и стабильны при более низких *f*₀₁. Для этой системы *область*

устойчивости мантийных алмазов по fo₁, может быть ограничена в соответствии с минералогическими данными:

- стабильностью карбонатов (верхний предел)

- стабильностью муассанита (нижний предел):

$Mg_2SiO_4 + SiC + O_2 \rightarrow 2MgSiO_3 + C$

Было также установлено (Дэйнес и др. 1989), что *содержание азота в алмазах уменьшается с ростом температуры*, что подтверждено и термодинамическими расчетами (Симаков, 2003).

Имеющиеся экспериментальные данные по синтезу алмаза показывают, что алмаз при Р-Т параметрах, соответствующих природному алмазообразованию (40-70 кбар и 1000-1500° С), может образовываться или из металл-углеродных, или из карбонатносиликатных расплавов (Литвин и Жариков, 2000; Федоров, 2001). В последнее время проведен также синтез алмаза в сульфидных расплавах (Литвин и др., 2002). Однако, добавка серы в расплав железа понижает растворимость в нем углерода (Куликов, 1975), что должно замедлять синтез алмаза. Это подтверждается экспериментами по системе Fe-C-S (Верещагин, 1972; Чепуров и др., 1986, Шушканова и др., 2003). С другой стороны, добавка серы в железные расплавы верхней мантии должна приводить к выделению из них свободного углерода (алмаза или графита). Этим и может быть объяснено высокое содержание сульфидов в алмазах. Предполагается также возможность участия фуллеренов в образовании природных алмазов (Винокуров и др., 1997), поскольку они катализируют процесс синтеза алмаза (Вуль и др., 2001).

Проведенные экспериментальные работы показали, что *образование алмазов могло* и*дти из карбонатно-силикатных расплавов* (Королев и др., 1981; Литвин и Жариков, 2000; Pal'yanov et al., 1999), следы которых были обнаружены в алмазах. При возрастании температуры могло происходить разложение затянутых в мантию коровых карбонатов с выделением CO₂, по реакции Dol + Coes = liq + CO₂, за счет чего в дальнейшем и образовывались алмазы (Schrauder and Navon, 1993). Алмазы с эклогитовым парагенезисом могли образоваться в результате взаимодействия выделившейся при декарбонатизации углекислоты с восстановленными компонентами мантийного флюида по схемам:

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2C + 2H_2O$$

215

$2H_2 + CO_2 \rightarrow C + 2H_2O$

Это соответствует теоретическим расчетам (Симаков, 1982) и подтверждается данными об обогащенности части эклогитовых алмазов изотопом корового углерода (Галимов, 1984; Deines et al., 1987).

Перечисленные выше факты позволяют выделить в мантии как минимум две стадии алмазообразования:

- Образование первичных кристаллов с гарцбургитовым типом парагенезиса в астеносфере в условиях низких значений fo₂в равновесии с метан-азотным флюидом из металлических и металл-силикатных расплавов, следы которых обнаружены в алмазах. По времени этот этап является наиболее ранним и совпадает с процессами стабилизации древних кратонов.
- 2. Образование и рост алмазов с эклогитовым и лерцолитовым типом парагенезиса в литосфере при окислении метана за счет выделяющихся при субдукционных процессах окисленных флюидов из силикатно-карбонатных расплавов, следы которых также обнаружены в алмазах. Этот этап происходил по времени позднее 2 млрд. лет.

Многочисленные результаты изучения кристаллических включений в алмазах и геотермобарометрические оценки указывают на образование большинства из них *на глубинах 150-200 км, в диапазоне давлений от 4 до 7 ГПа и температур от 900 до 1300°С* [Соболев, 1974; Meyer, 1987; Harris, 1992; Taylor, Anand, 2004].

В последнее время получены новые экспериментальные данные. Они показывают возможность образования алмаза и в более глубинных условиях. В различных регионах были обнаружены земного шара алмазы, содержащие В виде включений ультравысокобарные фазы. К числу таких наиболее глубинных минералов относятся MgSiO₃ и CaSiO₃ с предполагаемой структурой перовскита, TAPP (тетрагональная фаза альмандин-пиропового состава), магнезиовюстит и мэйджоритовый гранат [Harte et al., 1999; Stachel et al., 2000; Stachel, 2001]. Последний минерал представляет наибольший интерес, так как его состав (избыток Si относительно 3 ф.е., примесь Na) является индикатором сверхвысоких давлений и значительных глубин образования. Впервые мэйджоритовый гранат, ассоциирующий с омфацитом, был обнаружен в Южной Африке [Moore, Gurney, 1985]. Впоследствии его включения были описаны по всему миру, включая Бразилию, Гвинею, Россию, Китай [Соболев и др., 1997; Stachel., 2001; Wang et al., 2000].

Установленные минеральные включения в алмазах относятся к глубинам *переходной зоны (410-660 км) и нижней мантии (>660 км)* [Мооге, Gurney, 1985; Harte et al., 1999; Stachel et al., 2001]. Это значительно расширило контуры условий природного алмазообразования и потребовало проведения дополнительных экспериментальных исследований. Для решения проблемы сингенезиса алмаза и ассоциированных с ним минералов верхней мантии, переходной зоны и нижней мантии были привлечены методы физико-химического эксперимента в интервале давлений от 4 до 24 ГПа (Литвин, Бобров и др., 2010). Были проведены комплексные экспериментальные исследования при высоких давлениях и температурах мантийных карбонат-силикат-углеродных алмазообразующих систем, включающие синтез алмаза и определение концентрационного барьера его нуклеации, изучение фазовых отношений и составов минералов в этих системах (Литвин и др. 1997-2010). Перечислим основные результаты, полученные в этих экспериментах.

1. Экспериментально установлено, что *карбонатные системы* (как простые, так и многокомпанентные) являются высокоэффективными для кристаллизации алмаза в экспериментах при высоких P-T параметрах [Shul'zhenko, Get'man, 1971; 1972; Taniguchi et al., 1996].

2. Была обнаружена способность к нуклеации алмазной фазы как простых, так и многокомпонентных *щелочных силикатных расплавов* [Akaishi, 1996].

3. Доказана экспериментально эффективность *силикатно-карбонатных расплавов*, как простых, так и многокомпонентных [Борздов, 1999; Шацкий и др., 2002].

4. *Сульфидные расплавы*, пересыщенные углеродом, а также хлоридные, карбонат-флюидные, силикат-флюидные системы *и флюидные фазы* (вода, углекислота, С-О-Н) оказались эффективны для кристаллизации алмаза в эксперименте при высоких давлениях и температурах [Akaishi et al, 2000; Пальянов и др., 2004].

5. При Р=7,0ГПа и Т=1200-1800°С исследованы и построены фазовые диаграммы многокомпонентных перидотит-карбонатной и эклогит-карбонатной систем.

6. На основе критерия сингенезиса алмаза и ростовых включений установлена доминирующая роль силикатно-карбонатных (карбонатитовых) расплавов с 217 растворенным углеродом в кристаллизации природного алмаза. Наряду с Р-Т параметрами (Р=4,0-8,5ГПа, Т=1150-1800°С) эффективность алмазообразующих систем определяется концентрационным барьером нуклеации алмаза по содержаниям главных компонентов.

7. На основе экспериментального изучения модельных силикатных и карбонатно-силикатных систем при P=7,0-8,5 ГПа изучена сокристаллизация алмазов с включениями Na-содержащих мэйджоритовых гранатов.

8. Для системы CaMgSi₂O₆-CaFeSi₂O₆-NaAlSi₂O₆ при 1600-2300°C и 12-24ГПа воспроизведены минеральные включения в алмазах, относящиеся к нижним частям верхней мантии и переходной зоне (мэйджорит, Ca- и Mg-перовскит, Mg-ильменит), кристаллизация которых происходит в диапазоне давлений 13-17ГПа, отвечающим глубинам 400-550 км.

Предложенная на основании разработанных термобарометрических методов модель алмазообразования хорошо согласуется с известными на сегодняшний день геологическими, радиометрическими, минералогическими и петрографическими фактами.

Глава 5. Нетрадиционные коренные источники алмазов

На сегодня известно множество источников алмаза, не связанных с кимберлитами. При этом среди этих новых генетических типов алмазоносных пород встречены и уже изучены такие типы пород, которые представляют собой новые коренные источники алмазных месторождений. К ним относятся лампроиты, импактиты и метаморфиты.

5.1. Лампроиты - новый источник промышленных и ювелирных алмазов

<u>Лампроиты</u>, как новые источники алмазов, стали сенсацией в конце 70-х годов, когда были открыты связанные с ними месторождения алмазов в Австралии, хотя сами эти породы были описаны в районе Кимберли (Западной Австралия) еще в 60-х годах Прайдером. Он указал на их сходство с кимберлитами по некоторым петрологическим, петрохимическим и минералогическим характеристикам и выделил 2 группы этих пород: основные (богатые лейцитом) и ультраосновные (богатые оливином). Вклад Прайдера в петрологию лампроитов затем был увековечен в названии нового минерала – *прайдерита* [(K,Ba)Mg(Ti,Fe,Al)₇)₁₆], который оказался типоморфным минералом для лампроитов. Интересно, что некоторым толчком к открытию лампроитов в Австралии, а также кимберлитов в Канаде стали месторождения алмаза в Архангельской области, обнаруженные в конце 70-х годов.

5.1.1. История открытия, геологическая позиция, петрографические и геохимические особенности

Хотя мелкие алмазы в Западной Австралии были известны с 1895 года, их коренные источники были найдены лишь в результате целенаправленных комплексных поисковоразведочных работ в 1976 году. Тогда, в районе реки *Кинг Георг (Сев. Кимберли)*, а затем *в мобильной зоне Кинг-Леопольд* в поле Эллендейл были открыты первые трубки оливиновых лампроитов с промышленным содержанием алмазов. Геологи, окрыленные первыми успехами, продолжили поиски, и в 1979 году в восточной части кратона Кимберли в пределах *мобильной зоны Холс Крик* была обнаружена знаменитая ныне алмазоносная *трубка Аргайл* размером около 50 гектар, эксплуатация которой вывела Австралию на 1 место по объему добычи алмазов. В настоящее время в Западной Австралии установлено 4 алмазоносные провинции с проявлениями как лампроитового, так и кимберлитового магматизма (рис. 5.1).

В провинции Западный Кимберли известны только тела лампроитов.

В провинции Северный Кимберли — только кимберлиты.

В провинции Восточный Кимберли имеются как лапроитовые (Аргайл), так и кимберлитовые тела.

В настоящее время лампроиты, как и кимберлиты известны на всех континентах (рис. 5.2.). Они приурочены к зонам рифтогенной активизации и фанерозойским областям завершенной складчатости в периферийных зонах древних платформ: Северо-Американской, Индостанской, Африканской, Антарктической. Как и кимберлиты, лампроиты залегают не только в виде трубчатых тел, но также в виде даек, штоков и силлов.



Рис. 5.1. Геологическая позиция лампроитов Австралии

1 – фпнерозойские бассейны; 2 – 3 – протерозойские складчатые пояса (2) и бассейны; 4 – архейские кратоны; 5- разломы; 6 – оси складок; 7 – интрузии лампроитов и кимберлитов; 8- мета находок алмазов.

Классические алмазоносные лампроиты Западной Австралии приурочены к древним протерозойским подвижным поясам, образовавшимся около 1, 5 млрд. лет назад и окаймляющим кратон Кимберли. Здесь известно около 100 выходов лампроитов, образующих 2 главные провинции: Западную и Восточную. Провинции различаются как по возрасту лампроитов, так и по их составу.



Рис. 5.2. Геологическая позиция лампроитов (квадраты и треугольники) на различных континентах: 1 – древние платформы; 2, 3 – окаймляющие их складчатые пояса

Провинция Западный Кимберли расположена вдоль юго-западной окраины кратона в пределах *протерозойской подвижной зоны Кинг Леопольд и грабена Фицрой* (рис 5.3). Лампроиты имеют *ранне-миоценовый возраст*. Они концентрируются в двух полях: *Эллендейл* (48 тел) и *Нункамбах* (24 тела). Датировки абсолютного возраста дают цифры 20-22 млн лет для лампроитов Эллендейл и 18-20 млн лет для поля Нункамбах. Южнее расположено *поле Волджин-Хилс* с возрастом лампроитов 17,5 млн. лет.

Многие трубки имеют *очень большие размеры* (106-128 гектар) и характеризуются неправильной формой из-за слияния отдельных вулканических центров, положение которых контролируется единой тектонической зоной по линии восток-запад (Atkinson et al., 1984). Лампроиты прорывают песчаники, сланцы и известняки девонского и пермского возраста, вздымая вмещающие породы с образованием куполов высотой около 100 м. Размеры

диатрем резко падают с глубиной, уменьшаясь в сечении в 5-10 раз и напоминая по форме «бокал шампанского» (рис. 5.4.).



Рис. 5.3. Алмазоносные провинции Западной Австралии

Трубки характеризуются слабым эрозионным срезом, поэтому в верхней кратерной их части сохранились переотложенные осадочно-вулканогенные породы (песчанистые лапиллиевые туфы и туфобрекчии). Наиболее богаты алмазами трубки Эллендейл-4 и 9. Самые крупные, из найденных здесь камней, весили 6,0-6,5 карат. *Содержания алмазов* колеблются от 3,6 до 13,6 карат на 100 тонн. Этого оказалось не достаточно для рентабельной отработки, несмотря на высокое качество камней (около 60% — ювелирные по цене 100 австр. дол. за карат). Половина кристаллов имела желтоватый оттенок.



Рис. 5.4. Форма в плане и разрезы трубки Эллендэйл

Провинция Восточный Кимберли — главный район алмазодобычи. Здесь расположена трубка Аргайл и еще 7 небольших даек. Лампроиты локализованы в пределах мобильной зоны Холлс Крик и приурочены к *системе разломов Гринвейл. Возраст лампроитов верхнепротерозойский*. Оценки по Rb-Sr методу дают 1100±300 и 1045±160 млн. лет. В этой же зоне известны также дайки лампрофиров более молодого возраста (752-819 млн лет по Rb-Sr и 804±5 млн. лет по K-Ar методам).

Трубка Аргайл имеет площадь около 50 гектар и сильно вытянутую форму, напоминая головастика. Длина — 1500 м, а ширина — 350 м, заканчивается дайкой мощностью 18 м (рис. 5.5). Посчитанные запасы составляют около 500 млн. карат, но *качество алмазов не высокое*: только 5% относятся к высококачественным ювелирным. Средняя масса — 16 мг, Редко встречаются крупные — до 14, 34 карат. Средняя стоимость около 6,5 \$ за карат.

Трубка прорывает нижне- и средне-протерозойские песчаники и имеет сложное строение. Различают *5 типов пород*: «песчанистые» туфы, лапилли-пепловый туф, грубо-пепловый туф, тонко-пепловый туф, «непесчанистый» туф и дайки лампроитов. Различные типы пород различаются по содержанию и качеству алмазов.



Рис. 5.5. Форма в плане и неоднородность строения трубки Аргайл

«Песчанистые» туфы, принадлежащие к 1 фазе внедрения, наиболее богаты алмазами. Они слагают южную часть трубки. Содержания алмазов — 6,1-6,8 карат на тонну. Учитывая сильную засоренность ксеногенным материалом, можно предположить, что первичная алмазоносность этих пород была в 25 раз выше, чем кимберлитов Южной Африки. Породу слагают обломки лампроитов размером 0,5-4 мм (60%) и кварца (40%).

«*Непесчанистые*» *туфы* 2-ой фазы внедрения слагают северную часть трубки. В них нет примеси кварца и боковых пород, а содержание алмазов снижается до 2-2,5 карат на тонну.

Магматические лампроиты слагают маломощные жилы внутри трубки. Они практически не алмазоносны.

Трубку сопровождают богатые россыпи. Ее эрозионный срез оценивают в 400 м.

По минеральному и химическому составу пород лампроиты Западного (Нункамбах) и Восточного (Аргайл) Кимберли также существенно различаются.

Лампроиты, как и кимберлиты, представляют собой вулканическую породу брекчиевой и массивной текстур и их состав может варьировать в довольно широких пределах, поэтому многие вопросы, касающиеся их систематики, остаются дискуссионными. Большинство ученых, вслед за Нигтли, который ввел этот термин в 1923 году, считают, что *лампроиты - это сообщество лейцитосодержащих пород, богатых калием (8-10%) и магнием* (рис. 5.6.). Это породы преимущественно экструзивной фации, насыщенные или слабо недосыщенные кремнеземом. Они характеризуются низкими содержаниями алюминия и кальция (рис. 5.7.). В соответствии с перечисленными особенностями, *лампроиты — это ультракалиевые магнезиальные породы орендитовой серии* (рис. 5.6).



Рис. 5.6. Минеральный состав и номенклатура лампроитовых пород (по Р. Митчеллу, 1985)

Разновидности лампроитов выделяют в зависимости от соотношений главных породообразующих минералов. Их большое количество и часто они названы по месту первой находки: вайомингит, волжидит, джумиллит (табл. 5.1.)



Рис. 5.7. Петрохимические особенности лампроитов и родственных им пород

Минеральный состав и номенклатура основных типов лампроитов

Название по месту	Петрографическое наименование
находки	
Вайомингит	Диопсид-флогопитовый лейцитовый лампроит
Орендит	Диопсид-санидин-флогопитовый лампроит
Мадуцит	Диопсид-мадупитовый лампроит
Джумиллит	Оливин-рихтерит-мадупитовый лампроит
Верит	Оливин-флогопитовый лампроит
Фортунит	Энстатит-флогопитовый лампроит
Фицроит	Лейцит-флогопитовый лампроит
Кедрисит	Лейцит-диопсидовый лампроит
Волжидит	Диопсид-лейцит-рихтерит-мадупитовый лампроит
Мамиллит	Лейцит-рихтеритовый лампроит

(по Р. Митчеллу, 1985)

Среди алмазоносных лампроитов Австралии выделяют 2 разновидности:

лейцитовые, содержащие менее 10% оливина, которые типичны для Западного Кимберли;

оливиновые (20-30% оливина, почти без лейцита), которые типичны для Восточного Кимберли.

Между этими разновидностями существуют постепенные переходы (рис. 5.8). Оливиновые разновидности более алмазоносны.

Исследования *изотопного состава* показали, что лампроиты Западного Кимберли характеризуются высокими отношениями ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr (0,711-0,721) и низкими ε_{Nd} (-7,4 ÷ -19,2). Для лампроитов поля Эллендейл установлено обогащение редкими элементами (Ba, La). Отношение ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb — высокое (15,69-15,80), что позволило предложить многостадийную модель их образования из общего мантийного источника ('hot point"), который не дифференциировался после 2,1 млрд. лет.



Рис. 5.8. Особенности химического состава лейцитовых и оливиновых лампроитов

5.1.2. Типоморфные особенности минералов лампроитов

Минеральный состав лейцитовых и оливиновых лампроитов близок. Главные отличия заключаются в текстурно-структурных особенностях, в составах одноименных минералов и их распространенности, в распределении редких элементов.

<u>Главными породообразующими минералами</u> во всех разновидностях лампроитов являются:

оливин — (Mg,Fe)₂[SiO₄], клинопироксен (диопсид — CaMg[Si₂O₆]), флогопит (обычно титансодержащий тетраферрифлогопит) – $KMg_3[Si_3Fe^{3+}_{0,6}O_{10}](OH,F)_2$,

лейцит — K[AlSi₂O₆],

амфибол (обычно К-рихтерит) – (Na,Ca)(Na,K)Mg₅[Si₄O₁₁](OH)₂,

ортопироксен (Fe,Mg)[Si₂O₆],

санидин — (K,Na)[AlSi₃O₈] и стекло.

Эта серия пород характеризуется высокими содержаниями титана (4-7%) и, соответственно, присутствием обогащенных титаном силикатов и оксидов:

прайдерит (K,Ba)(Ti,Fe)₈O₁₆;

джеппиит (K,Ba)2(Ti,Fe)₆O₁₃;

армалколит (Fe,Mg)Ti₂O₅;

щербаковит NaK(K,Ba) $Ti_2Si_4O_{14}$;

перовскит СаТіО₃;

вадеит – $K_2Zr[Si_3O_9]$,

мадупит - $Zr_2K_4Si_6O_{18}$

и отсутствием мелилита — (Ca,Na)(Mg,Al)[(Si,Al)₂O₇] и плагиоклаза (Харькив, 1995).

В алмазоносных лампроитах, как и в кимберлитах, сочетаются минералы двух уровней кристаллизации: мантийного и корового. Мантийный материал представлен ксенолитами алмазоносных лерцолитов и гарцбургитов, а также ксенокристаллами оливина, пироксенов, хромита, гранатов, ильменита и алмаза.

Рассмотрим особенности главных породообразующих и индикаторных минералов лампроитов.

Оливин

В лампроитах присутствуют ксенокристаллы оливина и его вкрапленники двух генераций: фенокристаллы первого поколения и микролиты основной массы.

<u>Ксенокристы</u> — обломки кристаллов и их сростки, а не округлые желвакоподобные нодули, как в кимберлитах.

<u>Фенокристаллы</u> в оливиновых лампроитах зональны и характеризуются высокой магнезиальностью: Mg/(Mg+Fe)>90, *повышенными* содержаниями Ni (до 0,6%), Ca (до 0,8%), Cr (0,01-0,1%) и *пониженными* — Mn (0, 05-0,17%) (рис. 5.9).

<u>Оливины микролито</u>в и лейцитовых разностей лампроитов *более железистые*. Микролиты — Fo₈₇, Оливин лейцитовых лампроитов — Fo₇₇.



Рис. 5.9. Особенности химического состава оливина из лампроитов

<u>Клинопироксен</u>

Как и оливин, он широко распространен в виде ксенокристаллов, фенокристаллов и мелких призматических выделений в основной массе.

По составу, в основном, отвечает диопсиду (Wo= 48-45), реже — промежуточному ряду *Mg-авгит* – энстатит – диопсид. Также характерна зональность. Содержание Al₂O₃ низкое (0,005 мас%), а содержание TiO₂ достигает 2,8 мас.%.

По составу (глиноземистости и титанистости) клинопироксены из лампроитов Австралии отличаются от лампроитов других районов земного шара (Африки, Гренландии, Испании, США), которые содержат большие формульные доли Al и меньшие — Ti. Эти же компоненты отличают клинопироксены лампроитов от кимберлитовых (с очень низкими концентрациями Al₂O₃ и TiO₂).

Слюда

Это типоморфный минерал лампроитов. Она образует как фенокристаллы, так и пойкилитовые выделения в основной массе. Характерны высокие содержания MgO, TiO₂ и низкие — Al₂O₃.

В лампроитах Австралии типичен высокомагнезиальный флогопит — KMg₃[AlSi₃O₁₀](OH,F)₂. По магнезиальности (MgO = 20-24 мас. %) они близки к флогопитам из кимберлитов, отличаясь по содержанию Al₂O₃, которое в слюдах из кимберлитов выше.

Кристаллы слюды часто зональны. К краевым частям содержание Al2O3 падает, а Fe и Ti — растет, вплоть до образования *тетриферрифлогопита* — KMg₃[Si₃Fe³⁺_{0,6} O₁₀](OH,F)₂. Состав слюд в лампроитах различных типов (орендиты, мадупиты) варьирует в широких пределах и характеризуется переходом в *истонитовые* разности –

 $K(Mg_{2,5}Al_{0,5})[Si_{2,5}Al^{3+}_{1,5}O_{10}](OH,F)_2$

Ксенокристаллы обогащены <u>глиноземом</u>, а *пойкилитовые выделения* в основной массе – <u>железистые</u>. Характерен дефицит тетраэдрических катионов: Si + Al <8, что предполагает вхождение в тетраэдры Ti и Fe³⁺.

Амфибол

Это еще один типоморфный минерал лампроитов. Он составляет в некоторых разновидностях до 30% объема основной массы породы. Обычно образует пойкилитовые выделения, в которые включены более ранние минералы: лейцит, слюда, клинопироксен. Часто образует призматические зерна. По составу отвечает *Ti-K-puxmepumy* — (Na,Ca)(Na,K)Mg₅[Si₄O₁₁](OH)₂, отличаясь от амфиболов из других щелочных массивов (арфведсонитов с более высокими содержаниями Ca).

Первичные амфиболы из лампроитов Австралии более кальциевые, а вторичные — более натровые (*ферроарфведсонитовый тренд*) при довольно устойчивом содержании К (около 5,33 мас. %).

<u>Лейцит — K[AlSi₂O₆]</u>

Это еще один минерал, отличающий лампроиты от слюдистых кимберлитов. Он образует идиоморфные кристаллы с двойникованием (при медленном остывании при температуре около 610-670°С) или без них (при быстром охлаждении). Обычно замещается на агрегат санидина, анальцима, кварца, цеолитов, карбоната, что отличает его от «псевдолейцитов» из других щелочных пород, представленных агрегатом санидина и нефелина. Лейциты из лампритов Зап. Кимберли — не стихиометричны (рис. 5.10). Они обогащены Si, Fe, недосыщены Al. Характерно высокое отношение K_2O/Al_2O_3 (1,1-1,25), что отличает их от лейцитов из других типов пород, которые характеризуются избытком Al.



Рис. 5.10. Особенности химического состава лейцитов из различных типов пород: 1 – стехиометричный состав минерала, 2 – лейцититы Италии, 3-6- лампроиты, 7 - лейцититы Вьетнама

Полевой шпат

Тоже специфический минерал, содержание которого достигает 19-49% объема пород. Это *санидин*. Он образует микрофенокристаллы или пойкилитовые выделения в основной массе пород. Состав Or 95-48, и очень высоко отношение $K_2O/K_2O+Na_2O = 0,9-1,0$. Характерна примесь железа до 5% Fe₂O₃.

Таким образом, мы видим, что петрохимически и по составу породообразующих минералов лампроиты, как и кимберлиты, существенно отличаются от других щелочных пород: в них нет нефелина и натровых пироксенов (эгирина).

Отличаются эти породы и друг от друга, хотя оба типа алмазоносных пород содержат оливин, флогопит и клинопироксены.

В лампроитах нет первичных карбонатов, мелилита и мотичеллита.

В лампроитах есть амфиболы, лейцит и полевой шпат.

В лампроитах найдены редкие, но показательные акцессории:

прайдерит: (K,Ba)(Ti,Fe)₈O₁₆;

джеппиит: (K,Ba)₂(Ti,Fe)₆O₁₃;

армалколит (Fe,Mg)Ti₂O₅;

вейдит? (вадуит) Zr₂K₄Si₆O₁₈; щербаковит NaK(K,Ba)Ti₂Si₄O₁₄.

5.1.3. Мантийные ксенолиты из лампроитов

Комплекс мантийной минерализации в обоих типах алмазоносных пород представлен гранатами и хромшпинелидами. Пикроильмениты для лампроитов не характерны. Низкие содержания высокобарных минералов - характерная особенность всех лампроитов.

Находки ксенолитов мантийных *гипербазитов* из лампроитов – не многочисленны. По данным А.И. Джейкса (1990) с соавторами это небольшие (0,5-2,5см) нодули, которые имеют высокомагнезиальный состав, низкие содержания титана, алюминия, железа, кальция и принадлежат к деплетированным образованиям верхней мантии. Большая их часть отвечает по составу гранатовым (?) лерцолитам и гарцбургитам. Редко встречаются шпинелевые разности.

Ксенолиты эклогитов в лампроитах пока не найдены.

Все ксенолиты сильно изменены вторичными процессами. Гранат практически полностью замещен ассоциацией низкобарных минералов: Аl-энстатитом, Al- диопсидом, Al-шпинелидом. Полная *келифитизация граната*, которая, по-видимому, имела место в условиях верхней мантии до начала или во время формирования лампроитового расплава, объясняет низкие содержания этого минерала в концентратах тяжелой фракции лампроитов. Этот же процесс, по-видимому, ответственен и за исчезновение мантийных минералов эклогитового парагенезиса (гранатов пироп-альмандинового состава и пироксенов). Весьма редок и ильменит.

Ксенокристаллы гранатов и шпинелидов из лампроитов близки по составу к индикаторным минералам кимберлитов (рис.5.11). Они отличаются широкими вариациями Cr₂O₃ и среди них присутствуют разновидности, типичные для алмазоносных ультраосновных парагенезисов — высокохромистые хромшпинелиды (рис. 5.12) и малокальциевые хромистые гранаты.



Рис. 5.11. Особенности химического состава ксенокристов граната из кимберлитов (а) и лампроитов (б) Австралии



Рис. 5.12. Особенности химического состава макрокристов хромшпинелидов из лампроитов

Определенные аналогии с кимберлитами можно провести и на основе данных, полученных при изучении особенностей состава *микрокристаллических оксидов* из лампроитов.

В алмазоносных оливиновых лампроитах трубки Аргайл преобладают гомогенные высоко и низкомагнезиальные Ti-Al-хромиты с низкими содержаниями Fe³⁺ (рис. 5.13) в

ассоциации с рутилом (до 2% MnO, 2% Nb₂O₅) и армалколитом. Это свидетельствует о высоко-восстановительных условиях их кристаллизации и высокой скорости консолидации пород.



Рис. 5.13. Особенности химического состава микрокристаллических оксидов из различных лапроитовых провинций

В лампроитах поля Эллендейл также преобладают высокохромистые шпинелиды, обогащенные магнием и алюминием, но они зональны и находятся в ассоциации с перовскитом, что позволяет предположить более низкие скорости и более щелочную обстановку при кристаллизации этих пород.

Неалмазоносные лейцитовые лампроиты Западного Кимберли, как и лампроиты Испании и России, характеризуются преобладанием хромшпинелидов зонального строения, с пониженной магнезиальностью и хромистостью при высоких содержаниях Fe³⁺. Здесь широко распространены сложные оксиды Ti и Ba, а также апатит. Отмеченные особенности

состава хромшпинелидов интерпретируются как результат менее глубинного заложения очага магматизма, его высокой щелочности и медленных скоростей остывания. Совокупность этих условий объясняет их низкую, убогую продуктивность.

Рассмотрение петрологических особенностей лампроитов показывает, что эти породы, как и кимберлиты, являются транспортерами алмазов из глубин верхней мантии к поверхности, но транспортерами не инертными, а весьма активными и, зачастую, агрессивными.

5.1.4. Типоморфные особенности алмазов из лампроитов

Особенности кристаллизации лампроитовых магм находят свое отражение в некоторых особенностях алмазов из лампритов. Среди них выявлены те же морфологические типы, что и для алмазов из кимберлитов, но соотношения их по распространенности иные. В лампроитах, как и в кимберлитах, выделяют 2 группы кристаллов, различающиеся по размеру:

меньше 1 мм; больше 2 мм.

Среди крупных камней *в лампроитах преобладают округлые додекаэдроиды* (рис. 5.14), много шпинелевых двойников, тогда как среди мелких алмазов преобладают октаэдры. Для многих кимберлитовых трубок Южной Африки Дж. Гурни (Gurny, 1979) отмечается обратная тенденция (рис. 5.15).



Рис. 5.14. Распределение кристаллов алмаза по габитусным типам для различных алмазоносных провинций Мира: 1 – Южная Африка, 2 – Австралия, 3 – Восточно-Европейская платформа, 4 – Казахстан

Еще одна особенность алмазов из лампроитов — большое количество кристаллов покрыто глубокими кавернами и каналами травления.

Выявлены отличия и в соотношениях алмазов ультраосновного и эклогитового парагенезисов. *В лампроитах преобладают эклогитовые алмазы*.



Рис. 5.15. Гистограммы распределения кристаллов алмаза различных морфологических типов в месторождениях Якутии и в Австралии

Алмазы Западной Австралии отличаются также более высокой твердостью и несколько облегченным изотопным составом (δ^{13} C от –9 до –12 $^{0}/_{00}$ (рис. 4.16). Среди них *много желтых* (район Эллендейл) и коричневых камней (до 80% в трубке Аргайл) и иногда встречаются *редкие камни с розовой дефектной окраской* (рис. 4.17). Розовая окраска концентрируется в камнях около дефектов, включений и трещин или образует иглоподобные линии, отвечающие линиям скольжения, образующимся при пластической деформации и выявляющимся при огранке. Всего найдено 46 таких камней.





Алмазы из ксенолитов ультраосновных пород, найденных в трубке Аргайл и описанных Джейксом с соавторами, также отличаются рядом особенностей. Они мелкие (средняя масса 0,06мг), среди них преобладают октаэдры (80%) и мало додекаэдров (1,2%), что позволяет сделать вывод о том, что мантийные лерцолиты и гарцбургиты являются источником мелких алмазов, а для более крупных округлых додекаэдроидов источником являются эклогиты, хотя их ксенолиты и не были найдены.

Рис. 5.17. Оптические спектры поглощения розовых алмазов из кимберлитов Австралии

Благодаря грамотной рекламной компании цветные бриллианты Австралии были высоко оценены. Например, принцессе Анне подарили кольцо с коричневым бриллиантом в

450

550

850

4,08 карат, сделанное знаменитым королевским ювелиром Сент-Дэвленом. Оно было продано за 53 тыс. долларов, а деньги были направлены в Индию, нуждающимся детям.

В заключение дадим краткую экономическую характеристику этого месторождения (рис. 5.18):



Рис. 5.18. Содержания алмазов в промышленных кимберлитовых и лампроитовых трубках различных регионов Мира: 1 – Якутия, 2 – Канада, 3 – Южная Африка, 4 – Север Европейской платформы, 5 – Австралия, 6 – Китай (по данным С.Н. Митюхина, 1991)

Ежегодная добыча – 40 млн. карат

Запасы – 442 млн. кар.

Содержания от 1 до 6.8 карат на тонну

Качество низкое:

Ювелирные – 5%

Цена на необработанные камни ювелирных сортов колеблется от 50 до 1000 долларов

за карат,

Треть камней представлена обломками

На поверхности каверны и каналы травления

средняя масса – 16мг

Менее 0.8мм - не извлекаются

Технические – 65%

Стоят 5-100 долларов за карат,

Борт 1-2 доллара за карат,

Технические алмазы стоят 5-100 долларов за карат, а борт 1-2 доллара за карат, что равно стоимости синтетических технических алмазов, производство которых достигло 120 млн. карат в год.

5.2. Астроблемы – источники месторождений импактных алмазов

Еще одним проявлением промышленной алмазоносности являются импактные структуры, среди которых по высокому уровню промышленной алмазоносности выделяется *Попигайская кольцевая структура*. Это самое известное проявление импактных алмазов.

5.2.1. История открытия Попигайской астроблемы

В земных породах импактные алмазы были впервые найдены в 1966 г. З.В. Бартошинским в аллювиальных россыпях р. Эбелях (правого притока реки Анабар) в Северной Якутии. Это были бесформенные или пластинчатые зерна темно-бурого или серостального цвета, напоминающие шлак. Такие же зерна были позже установлены в аллювии других рек этого же района. Рентгеновскими методами в них была выявлена микрозернистая структура, сходная со структурой карбонадо, а также наличие текстуры и примесь гексагональной модификации (лонсдейлита). Оптически в зернах наблюдалось чередование тонких зон различного оттенка. В ультрафиолетовых лучах они слабо светились в коричневых и оранжевых тонах. Изотопный состав варьирует от -9,9 до -15,9 ⁰/₀₀. Учитывая выявленные особенности их строения и состава, такие поликристаллические алмазы были выделены в особую *XI разновидность по классификации Ю.Л. Орлова* и получили особое название "*якутиты*" или "карбонадо с лонсдейлитом" (Ю.Л. Орлов, 1974).

Размеры зерен якутита колеблются от десятых долей мм до 9 мм, а масса достигает 2.2 карат. Визуально они напоминают кремни. Большая часть зерен имет неправильную форму с субизометрическими или сильно искаженными очертаниями. У многих зерен наблюдается уплощенно-гексагональая форма с округлыми кромками и углами (рис. 4.19). Среди них отмечаются образцы со слоистым строением, которое обусловлено срастаниями гексагональных пластин толщиной от сотых до десятых долей мм.



Рис. 5.19. Якутиты

Загадку якутитов удалось разрешить с открытием алмазов в Попигайском кратере. Кристаллы алмаза были установлены В.Л. Масайтисом в ударно-метаморфизованных породах, слагающих <u>Попигайскую структуру.</u>

5.2.2. Геологическая позиция

Попигаиская астроблема была выявлена Д. В. Кожевиным на севере Среднесибирского плоскогорья в бассейне среднего течения р. Попигай (рис. 5.20), правого притока р. Хатанга, в 1946 г. В 1970 г. В. Л. Масайтисом с соавторами была впервые обоснована точка зрения о том, что Попигайская котловина — один из крупнейших на Земле метеоритных кратеров. По данным этих авторов Попигайский метеоритный кратер достигает 100 км. Он имеет возраст около 35 млн. лет и характеризуется широким развитием импактитов — горных пород, представляющих собой брекчии, одним из главных компонентов которых является стекло и продукты его изменения. Геологами выявлены черты билатеральной симметрии кратера. Они проявляются в особенностях распределения аллогенных брекчий и импактитов <u>и обусловлены косым ударом космического mena.</u>



Рис. 5.20. Выходы аллогенных полимиктовых брекчий и тагамитов вдоль берега реки Рассоха

Современная морфология Попигайской котловины наследует первичную морфологию взрывного кратера (рис. 5.21). Она имеет округлую форму диаметром около 75 км с абсолютными отметками днища 20—80 м. Котловина окружена плато, возвышающимся над днищем до 200 м. Вдоль бортов котловины примерно в 50 км от ее центра, на фоне окружающего плато выделяются прерывистые цепи отдельных возвышенностей. Эти приподнятые участки можно рассматривать как *реликты цокольного вала*. По отдельным радиусам в направлении от центра прослеживаются радиальные желоба протяженностью 20—25 км. Это языки выпахивания. В пределах развития структуры в радиусе до 50 км от центра широко развиты в весьма сложных сочетаниях надвиги, различные складки и разрывные нарушения, которые постепенно затухают в радиальном направлении.

Попигайский кратер образован в кристаллических породах раннедокембрийского фундамента и перекрывающих их породах платформенного чехла. Эти породы образуют **цокольный комплекс**. В его состав входят породы фундамента, представленные гнейсами и кристаллическими сланцами и платформенные отложения, сложенные песчаниками, кварцито-песчаниками, переслаивающимися глинистыми доломитами с прослоями гравелитов, конгломератов, алевролитов, аргиллитов, песков, песчано-глинистых и углистоглинистых сланцев.



Рис. 5.21. Схемы строения импактных кратеров (по В.И. Фельдману, 2000)

Кристаллические породы фундамента, образующие истинное дно кратера, в различной степени деформированы и катаклазированы. Они образуют *аутигенные брекчии*,
в которых отмечаются отдельные жилы инъекционных брекчий и импактитов (рис. 4.22). Степень катаклаза пород постепенно ослабевает на глубину. Мощность раздробленных и частично переплавленных кристаллических пород в центре структуры измеряется несколькими километрами.





Рис. 5.22. Строение астроблемы и аллогенных брекчий

Аллогенные брекчии заполняют все пониженные участки рельефа истинного дна кратера (рис. 5.22) значительной мощности (до 1,5 км). Брекчии состоят из раздробленного и смешанного в различных соотношениях материала пород осадочного чехла и кристаллического фундамента. Отметим общие *особенности состава и структуры*:

отсутствие каких-либо перерывов,

нет сортировки обломочного материала,

отсутствие слоистости,

взаимные переходы отдельных типов пород,

присутствие импактных стекол в виде мелких частиц и бомб,

минералы из брекчий имеют многочисленные признаки ударных деформаций.

Характерны *коэсит, стишовит,* а также мономинеральные стекла плавления по кварцу *(лешательерит)*, полевым шпатам (*маскеленит*), пироксенам и смешанные полиминеральные стекла различного состава.

Импактиты перекрывают аллогенные брекчии и образуют линзовидное тело с максимальной мощностью, определяемой в 1,6—1,7 км (рис. 5.23).

Выделяют 2 разновидности импактитов :



Рис. 5.23. План и геологический разрез Попигайской астроблемы.

1 – 4 – коптогенный комплекс (1 – коптокластиты, 2 – зювиты, 3 – тагамиты, 4 – аллогенная брекчия); 5-7 – цокольный комплекс (5 – осадочные, вулканогенно-осадочные и изверженные породы палеозоя и мезозоя, 6 – осадчные породы верхнего протерозоя, 7 – кристаллические породы архея); 8- аутигенная брекчия; 9 – разрывные нарушения (надвиги).

<u>**1. Зювиты**</u> - *стекловато-обломочные горные породы (брекчии)*. Они образуют покров в центре структуры мощностью 1000 м. В зависимости от соотношений обломков и стекла зювиты подразделяют на несколько петрографических типов (рис. 5.24).



Рис. 5.24. Петрографические типы импактитов: а – бухит (ударно-метаморфизованный лейкократовый гнейс); б – витрокластический зювит

Все разновидности зювитов являются результатом тонкого измельчения и перемешивания материала кристаллических пород фундамента с частицами импактных стекол.



Рис. 5.25. Микроструктурные особенности зювитов: А – импактное гетерогенное стекло с флюидной текстурой, образующей бомбу в зювите, полосы и линзы полупрозрачного стекла (серое) с небольшим количеством включений чередуются с линзами и полосами непрозрачного стекла (черное), обогащенного кластами диаплектового кварца плагиоклаза. Б – грановитрокластический зювит – ксеноморфные обломки высокотемпературных стекол характеризуются зональным распределением окраски. Ув.*3, б/ан

Стекла, входящие в состав зювитов в виде *фредлей* (фигурных плоских бомб) и обломков, разнообразны по окраске, текстуре и структуре. Они флюидальны и различаются также насыщенностью обломков минералов и пород (рис. 5.25). В стеклах и обломках минералов обнаружены сферулы высоконикелистого *троилита* с включениями *тэнита*, а также *самородный никель*.

<u>2. Тагамиты</u> — массивные породы, одним из главных компонентов которых является стекло. Они получили свое название по горе Тагамы в восточной части кратера и широко развиты в западном секторе астроблемы. Наиболее удаленный выброс отмечен в 15 км от поля сплошного распространения импактитов.

Среди тагамитов выделяются 2 *группы*: относительно бедные и богатые свежим стеклом. Химический состав их практически тождествен. По степени раскристаллизации и по соотношению мелких включений, тагамиты подразделяются на три типа (рис. 5.26).

<u>Первый тип</u> характеризуется наличием нераскристаллизованного стекла в основной массе (до 50—90%) и значительного количества включений (до 30—50%), не испытавших взаимодействия с цементирующим расплавом из-за быстрого застывания.



Рис. 5.26. Тагамиты. А – тагматит с микроофитовой структурой матрицы, состоящей из лейст плагиоклаза (светло-серые), призмочек гиперстена, замещенного биотитом (темносерые), и рудного минерала (черное). Б – тагматит с криптокристаллической структурой матрицы, класты кварца окружены узкими реакционными каймами из микролитов гиперстена и остаточного стекла. Ув.*50, б/ан.

<u>Второй тип</u> отличается частичной раскристаллизацией основной массы и меньшим количеством включений (в среднем 10— 15%). Наблюдаются реакционные соотношения стекла и мелких обломков пород и минералов, появление кайм плавления, расплывчатых, нечетких контактов включений с основной массой.

<u>Третий тип</u> отличается полной раскристаллизацией стекла матрицы с признаками значительного взаимодействия ее с обломками, утратившими первоначальные очертания. Они принадлежат к наиболее медленно остывавшим частям тагамитовых тел на большой глубине от поверхности.

Исходя из геологической модели кратера объем импактного расплава в составе тел зювитов и тагамитов определен примерно в 1750 км³. На долю тагамитов приходится 950 км³.

Момент ударного события по геологическим данным находится в интервале между поздним мелом и плиоценом. Все породы, заполняющие котловину, перекрыты плиоцен-четвертичными образованиями мощностью до нескольких десятков метров. Радиологические калий-аргоновые датировки тагамитов и стекол, а также датировки по стеклам методом треков деления урана позволяют датировать попигайское событие в **38,9** млн. лет.

5.2.3. Минеральный состав импактитов, основные критерии оценки параметров ударного метаморфизма

Все типы пород, слагающие Попигайскую структуру, несут признаки ударного метаморфизма (рис. 5.27). По степени его проявления выделяют <u>2 типа импактитов</u>:

<u>Импактиты I рода</u> - *это массивные импактиты*, сохранившие текстурные особенности исходных пород и состоящие из участков мономинеральных стекол и реликтов интенсивно ударнометаморфизованных минералов. Они представляют собой ударновитрифицированные кристаллические породы (гнейсы, гранитоиды и др.).

<u>Импактиты II рода</u> - *это все типы тагамитов*. Они полностью утратили текстурный облик первичных пород в результате перемешивания расплава. Первичные минералы превращены в диаплектовые стекла и стекла плавления. В обломках диаплектового кварца <u>встречен коэсит</u>.

По химическому составу импактиты близки к средневзвешенному составу пород архея. Спектральные анализы импактитов обнаруживают повышенные (в 2—3 раза) содержания в них **никеля** по сравнению с гнейсами (соответственно 0,012—0,013 и 0,006%), что может быть объяснено <u>присутствием распыленного вещества ударившего космического</u> тела.

Для оценки степени ударного сжатия кристаллических пород и слагающих их минералов обычно используются данные о преобразованиях каркасных силикатов [Вальтер, Рябенко, 1977;Райхлин, 1979; Масайтис, 1978]. Они проявляются в основном в различного типа деформациях кристаллических решеток вплоть до их полного разрушения. Степень этих деформаций определяется приложенными нагрузками, их характером, а также свойствами самих минералов. Оценки амплитуды ударного сжатия сделаны, исходя из основных критериев, установленных на основе экспериментальных данных [Stuffier, "genhorst, 1994; Grieve et al., 1996; и др.] и в общей форме представлены в табл.4.2.

Рассмотрение удобно вести именно в рамках отдельных интервалов ударных нагрузок (рис. 5.27), которые испытали породы и слагающие их минералы.





Рис. 5.27. Параметры ударного метаморфизма: а – изменение давления и температуры во время импактного события; б – преобразования пород цоколя при формировании импактного кратера.

Слабо и умеренно преобразованные породы (менее 30 ГПа) характеризуются <u>хрупкими деформациями кварца и полевых шпатов</u>, в меньшей мере биотита и очень слабыми изменениями других породообразующих минералов.

<u>В кварце</u> развивается неправильная трещиноватость, происходит смещение отдельных частей кристаллов, что ведет к их мозаичному угасанию и блочности. При более сильных воздействиях образуются планарные деформационные элементы (рис. 5.28). Их

ориентировка относительно кристаллографической оси С может быть использована в качестве геобарометра [Grieve et al., 1996]. Кристаллы кварца, имеющие 5 и более планарных деформационных элементов характеризуются заметным изменением свойств:

уменьшением показателя преломления до 1,536 и менее,

уменьшением пикнометрической плотности до 2,615 г/см³.



Рис. 5.28. Планарные деформационные элементы в диаплектовом кварце, ув. 25.

В зернах наблюдаются слабо двупреломляющие участки. Отдельные планарные деформационные элементы декорированы *стишовитом* в форме мельчайших иголочек и пластинок. Стишовит диагностируется рентгеновскими методами [Вишневский и др., 1975]. Он возникает при нагрузках 12—20 ГПа и более.

<u>Плагиоклаз</u> тоже характеризуется развитием трещиноватости, появлением деформационных ламеллей и планарных деформационных элементов (параллельны системам двойников). Показатель преломления уменьшается на 0,018, отмечается понижение плотности до 2,62 г/см³. Можно видеть отдельные изотропизированные участки, а также изотропизированную систему двойников. Такие эффекты свидетельствуют об умеренном ударном сжатии до 35 ГПа.

<u>Ортоклаз</u> характеризуются развитием деформационных полос и одной—трех систем планарных деформационных элементов.

— понижается показатель преломления на 0,009;

— уменьшается двупреломленис до 0,003 вплоть до частичной изотропизации;

— плотность снижается от 2,58 до 2,52 г/см³.

<u>Для биотита</u> типично развитие полос смятия (kink bands), а также систем планарных деформационных элементов, ориентированных параллельно (111), (112). В некоторых случаях имеет место понижение двупреломления и потеря плеохроизма.

<u>Гранат</u> почти не несет следов изменения, за исключением слабой трещиноватости. Зерна разбиты на микроблоки, уменьшается их прозрачность, усиливается интенсивность окраски, появляются буро-коричневые оттенки.

<u>Пироксены</u> устойчивы. Гиперстен и салит характеризуются неправильной трещиноватостью.

Остальные породообразующие минералы (силлиманит, кордиерит, шпинель и некоторые другие) не обнаруживают заметных механических и оптических изменений.

Интенсивно преобразованные породы (35— 45 ГПа) отличаются заметными изменениями характера минералов, уменьшением плотности, увеличением пористости. Каркасные силикаты обычно преобразуются в диаплектовые стекла, динамическое воздействие приводит к появлению катаклазитов (рис. 5.29).



Рис. 5.29. Схема формирования катаклазитов по данным Масайтиса и др

<u>Квари</u> превращается в диаплектовое стекло (*лешательерит*), которое имеет буроватую окраску и характерную шагреневую поверхность. В проходящем свете видны реликты систем планарных деформационных элементов. Важным признаком является трансформация части кварца в коэсит [Масайтис и др., 1974]. *Коэсит* образует почковидные скопления, пересекающиеся жилки и агрегаты зерен размере до 100—200 мкм и более. Он бесцветен или местами имеет слабую буроватую окраску и слабо двупреломляет; 2V = 57— 61° , Ngo = 1,602 ±0,002, Ng = 1,597 ±0,002.

<u>Полевой шпат</u> трансформирован в диаплектовое стекло (*маскелинит*) с показателем преломления 1,525. Аморфная фаза сохраняет форму исходного кристалла и имеет плотность 2,45 г/см³.

<u>Биотит</u> характеризуется потерей плеохроизма, происходит частичное термическое разложение с возникновением тонкозернистых непрозрачных агрегатов ильменита, гиперстена, щелочного полевого шпата и стекла.

<u>В гранате</u> развиваются многочисленные трещины, в том числе планарные, он становится непрозрачным и приобретает темную окраску за счет появления новых фаз, образующихся при его термическом разложении — гиперстена, герцинита, стекла.

<u>Пироксен</u> отличается пониженным двупреломлением, волнистым погасанием, появлением планарных трещин.

<u>Кордиерит</u> преобразуется в бесцветное или буровато-коричневое диаплектовое стекло.

<u>Силлиманит</u>, образующий призматические зерна, характеризуется грубой поперечной трещиноватостью, окраска его усиливается.

Графит переходит в алмаз.

Весьма интенсивно преобразованные породы (более 45 ГПа) - это пузыристые стекла плавления (табл. 5.2). Они образуются при остаточной температуре более 1100°С, когда основные компоненты пород — кварц и полевые шпаты — превращаются в мономинеральные или полиминеральные смешанные стекла. При этом кристаллические породы сохраняют первичные текстурно-структурные особенности. Это и позволило назвать их "импактитами первого рода".

Лешательерит - <u>кварцевое стекло</u> которое образуется при частичном или полном плавлении кварца. Он нередко содержит округлые поры, имеет флюидальную структуру, показатель преломления —1,462. При медленном охлаждении рекристаллизуется с образованием кристобалита и α-кварца. Первый хорошо диагностируется по характерной "шариковой" текстуре (ball-structure), а второй образует мозаичные агрегатные скопления.

Таблица 5.2

Параметры процессов минералообразования и преобразование вещества мишени при импактном событии

40

Зона	Давление	Внешние	Тип процесса и возникающие			
преобра	внутри	радиусы зон,	гипербарические фазы углерода			
-	зон, ГПа	КМ				
зований						
1	Более 100	9,5	Испарение			
2	100-60	11,3	Полное плавление, частью испарение. Графит – алмаз -			
			графит			
3	60-50	12,0	Плавление. Графит – алмаз (частично алмаз – графит)			
4	50-35	13,6	Диаплектовые преобразования, частичное плавление.			
			Графит - алмаз			
5	35-10	20,6	Пластические деформации			
6	Менее 10	До 70	Трещинообразование и дробление			

Маскеленит - <u>плагиоклазовые стекла плавления</u>, характеризующиеся пузыристостью и флюидальностью. Показатели преломления этих стекол, имеющих олигоклаз-андезиновый состав около 1,523. Происходит привнос калия и кремнезема и вынос кальция и натрия (таблица 5.3). Медленное охлаждение ведет к рекристаллизации с образованием сферолитовых и метельчатых агрегатов новообразованного плагиоклаза.

<u>Ортоклаз</u> трансформируется в мономинеральное стекло плавления, пористое с флюидальной структурой. Плотность – 2,37 г/см³, показатель преломления до 1,505. Возрастает содержание кремнезема, алюминия и кальция, резко уменьшается содержание калия. Стекло при отжиге подвергается рекристаллизации с образованием радиальнолучистых агрегатов санидина.

Гранат преобразован в смеси с разным соотношением герцинита, феррогортонолита, гиперстена, кордиерита, а также в стекло.

<u>Биотит</u> превращен в розово-бурое стекло, в котором заключены очень мелкие идиоморфные кристаллы шпинели.

В зависимости от количества стекла выделены разновидности пород, содержащие 10—30, 30—80 и более 80 % продуктов ударного плавления. Увеличение степени плавления сопровождается увеличением числа минеральных видов, подвергшихся плавлению.

Таблица 5.3

Химический состав пород, преобразованных в результате

41

импактного термического плавления

Продукты преобразования	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	Сумма
Апогранатовые:											
- феррогортонолит	32,13	0,05	0,46	54,14	0,51	12,95	-	-	0,05	0,32	100,61
- кордиерит	39,87	0,04	36,83	9,58	0,25	8,63	0,27	-	0,60	-	96,07
- герцинит	-	-	65,88	22,57	-	8,89	-	-	-	0,32	99,24
- то же, край зерна	-	0,73	61,31	25,67	1,67	8,89	-	-		1,15	99,42
По калиевому полевому шпату:											
- агрегат санидина	70,30	-	19,00	-	-	-	-	2,28	10,20	-	101,78
Апоплагиоклазовые:											
- агрегат андезина	58,38	-	26,11	-	-	-	6,35	7,85	1,08	-	99,77

<u>В первой разновидности</u> существенная часть каркасных силикатов расплавлена, но еще сохраняются участки диаплектового плагиоклазового стекла и диаплектовый кварц. Общая первичная текстура не нарушена. В цветных минералах проявляются ударные деформации, признаки термического разложения, особенно в биотите.

<u>Во второй разновидности</u> появляются участки с линзовидно-полосчатой текстурой, образованные пористыми стеклами плавления по ортоклазу и плагиоклазу. Полевошпатовые стекла содержат частицы диаплектового кварцевого стекла и лешательерита. Гранат сохраняет первичную форму зерен, но превращен в непрозрачную массу продуктов разложения. Биотит выглядит как буро-коричневое полупрозрачное изотропное вещество. Отмечаются кордиеритовые стекла плавления.

<u>В третьей разновидности</u> салические компоненты расплавлены полностью, а темноцветные минералы практически полностью преобразованы, разбиты на блоки, погруженные в мономинеральные стекла плавления. Гранат и пироксен превращены в непрозрачные бесструктурные массы, обычно перекристаллизованные.

Свойства импактных стекол были изучены различными спектроскопическими методами [Райхлин и др., 1986, 1987, 1989; Raikhlin et al., 1981, 1982, 1988].

По данным *ИК-спектроскопии* стекла отличаются размытым характером спектров, большой шириной максимумов, слабой выраженностью полос, что указывает на *отсутствие дальнего порядка*. Слабое поглощение в диапазоне 3000—3600 см-¹ свидетельствует о почти

полном *отсутствии воды в структуре* свежих стекол. Очень низкое содержание воды подтверждается также результатами термического и микрохимического анализа.

Характерной особенностью химического состава стекол является высокая степень восстановленности железа, что подтверждается данными мессбауэровской спектрометрии и ЭПР. Анализ ЯГР-спектров свидетельствует, что в свежих стеклах присутствует только двухвалентное железо в тетраэдрической и октаэдрической координации. Методом ЭПР изучены формы вхождения закисного железа. Малое абсолютное содержание Fe (0,001—0,01 %) определяет резко восстановительные условия образования этих стекол. Интервалы содержаний различных форм железа для тектитов и зювитов сходны, причем содержание Fe³⁺ в структуре последних наиболее низкое.

В спектрах рамановского рассеяния выявлено появление низкочастотного крыла около 950 см-¹, которое связано с деполимеризацией сетки стекла и нарастанием концентрации немостиковых связей кислорода в его структуре, частично замороженных в резко закалочных условиях остывания. Качественно сходные выводы получены и по спектрам ИК. Установлено, что стекла характеризуются *очень высокой дефектностью микроструктуры*.

Изучение *магнитных свойств* позволило разделить импактные стекла на две контрастные группы. Ферромагнетики из высокотемпературных свежих разновидностей представлены мелкодисперсными частицами в суперпарамагнитном состоянии. В стеклах, которые отнесены к низкотемпературным образованиям установлены многодоменные частицы.

Стекла характеризуются минимальными размерами микронеоднородностей, выявленных по спектрам малоуглового рентгеновского рассеяния.

Характерными особенностями стекол, указывающими на высокую температуру исходного расплава и его быструю закалку, являются:

1) гологиалиновая структура, отсутствие продуктов кристаллизации и реакционных кайм вокруг включений;

2) незначительные количества включений (менее 1—3 %);

3) присутствие среди включений оплавленного диаплектового кварца, лешательерита, сферул ильменита, магнетита и сульфидов, а также выделений самородного железа;

4) отсутствие несвязанного кислорода в газово-жидких включениях и высокое отношение в них СО/СО₂, превышающее 1,0.

43

5) резкое преобладание двухвалентного железа над трехвалентным при низком содержании воды;

6) высокая структурно-текстурная и химическая гомогенность.

Результаты исследований показали, что стекла возникли в резко восстановительных условиях при быстрой закалке сильно перегретых импактных расплавов.

Их перекристаллизация происходит под воздействием тепла окружающих пород или расплава. Обычно стекла рекристаллизованы с образованием мозаичного или гранобластового кварца, микролитов и сферолитов плагиоклаза, высокотемпературного щелочного полевого шпата.

5.2.4. Особенности генезиса алмазов и алмазоносных импактитов

В импактных стеклах установлено присутствие импактных алмазов. Первичный графит при этом преобразован в импактные алмазы, которые встречаются в образующихся породах в виде включений (рис. 5.30). Оценки ударных нагрузок и температур, при которых происходят эти преобразования, лежат в пределах 45—60 ГПа и 900—1300°С. На нижний предел оценки давления указывает обнаружение алмазов в гнейсах, где лишь плагиоклаз полностью преобразован в маскелинит (около 35 Гпа).

В качестве основных цветных минералов, присутствующих в рассматриваемой группе алмазсодержащих пород, выступают гранат, биотит, несколько реже силлиманит, составляющие до 20 % объема пород. Все минералы в значительной степени преобразованы. В отдельных случаях, когда породы испытали быструю закалку, они целиком состоят из свежих пемзовидных мономинеральных стекол по кварцу и полевым шпатам с порфиробластами граната, превращенного в смесь очень мелких (до 10 мкм) зерен гиперстена и герцинита.

44



Рис. 5.30. Распределение алмазов в импактных тагамитах. А – Крестики – гнейсы кольцевого поднятия, стрелка – направление от центра структуры. Плотность штриховки отражает относительные концентрации алмазов в тагматитах. Б – Плотность штриховки отражает относительные концентрации алмазов.

Алмазы установлены не только путем изучения остатков термохимического разложения, но и путем непосредственных наблюдений под микроскопом в петрографических шлифах (рис. 5.31). Относительно более крупные частицы алмазов выкрашиваются при изготовлении шлифов, а плоские пластинчатые зерна толщиной менее 0,03 мм сохраняются. Иногда в поле шлифа можно видеть несколько мелких зерен алмаза,

включенных в рекристаллизованные диаплектовые стекла или стекла плавления преимущественно плагиоклазового состава. Алмазы встречаются также среди продуктов рекристаллизации кварцевых стекол и внутри преобразованного граната. Вместе с алмазом обычно наблюдаются пластинки и чешуйки ударно-метаморфизованного графита.



Рис. 5.31. Алмаз в импактном стекле

Алмазосодержащие и алмазоносные импактиты возникают в случае присутствия в породах мишени углеродистого вещества и значительной энергии удара, вызывающей как его переход в гипербарические фазы, так и плавление исходных пород.

Схема такого процесса (см. рис. 5.29), учитывающая неоднородное распределение углеродистого вещества, зональность ударного метаморфизма и центробежное перемещение масс импактного расплава при кратсрообразовании, была впервые разработана применительно к алмазоносным импактитам Попигайской астроблемы в 1974 году.

Обычно выделяют три частично перекрывающихся во времени стадии импактного кратерообразования [Дж. Мелош, 1993]:

1.— контакта и сжатия, в течение которой ударившее космическое тело тормозится в толще горных пород;

2. — экскавации и образования транзитного (переходного) кратера;

3. — модификации, когда транзитный кратер заполняется материалом выбросов и меняет свою морфологию в результате движений дна и бортов структуры.

Эти стадии очень быстро сменяют друг друга (10⁻¹—10⁻³с), однако ряд последующих процессов (охлаждение, литификация, оползание, изостатические выравнивание, гидротермальная деятельность) могут продолжаться весьма длительное время (до нескольких сотен тысяч лет).

Петрологические процессы сводятся в основном к ударным преобразованиям и нагреву вещества пород мишени, за счет которых формируются импактиты и импактные брекчии. При прохождении затухающей ударной волны в породах мишени возникают переходящие друг в друга зоны преобразованных кристаллических пород:

зона испарения, непосредственно примыкающая к ударнику, который также подвергается этому процессу,

зона плавления

зона дробления и трещиноватости, развитая на периферии.

В продуктах застывания импактного расплава устанавливается *присутствие распыленного вещества ударившего космического тела*. Концентрации Ni, Co, Cr в тагамитах в 1,5—3 раза выше (до 630— 730 мкг/г), чем в биотит-гранатовых гнейсах без ударных изменений. Еще важнее неравномерное распределение в тагамитах иридия (Капусткина, ГЕОХИ РАН). Среднее его содержание составляет 0,072 мг/г, а фоновое содержание Ir в неконтаминированных гнейсах составляет 0,007 мг/г. Это значит, что расплав был обогащен этим элементом примерно на порядок. Соотношения привнесенных метеоритных компонентов (Ni, Co, Cr), установленные в тагамитах и стеклах Попигайской астроблемы, близки к таковым в обыкновенных хондритах типа L. На основании приведенных данных была оценена доля привнесенного космического вещества, которая достигала 4,5 % [Масайтис, Райхлин, 1986, 1989].

Оценка пикового давления в случае Попигайского события составляет 624 ГПа [Масайтис, 1984]. Она основана на определении энергии взрыва при образовании стокилометрового кратера. Указанные оценки хорошо согласуются с непосредственными геологическими наблюдениями. В пределах кольцевого поднятия (R = 22,5 км) ударные преобразования по петрографическим наблюдениям не превышают 8—10 ГПа, вблизи оси кольцевого желоба (R = 28 км) они находятся в пределах 4—5 ГПа, а на борту внутренней воронки (R = 37,5 км) не достигают 1 ГПа.

Различия в температуре расплавов играют существенную роль в импактных процессах. Присутствие в тагамитах лешательерита (температура плавления кварца около 1700 °C), оплавленных зерен рутила, циркона, магнетита и ильменита (температуры

плавления около 1300—1600 °C), находки муллита (температура образования 1100 — 1750 °C), муассанита (его синтез происходит при температурах, превышающих 1800°C) свидетельствуют о существенном *перегреве пород* [Масайтис, 1978]. Применение минералогических термометров указывает, что начальные температуры составляли от 1100—1300°C и достигали 1800 °C ближе к центру.

Носителями графитового субстрата при алмазообразовании являлись преимущественно биотит-гранатовые гнейсы. Содержание графита в кристаллических породах достигало 10%. Наложение ударно-метаморфической концентрической зональности на такой субстрат имело следствием неравномерность в первичном распределении алмаза (рис. 5.32). Наиболее эффективно алмазообразование шло в интервалах ударных нагрузок от 35 до 60 ГПа. Ниже этого уровня давлений алмазы практически не образуются.



Рис. 5.32. Гистограмма распределения относительных концентраций алмазов в центральной (I), кольцевой (II) и периферической (III) зонах Попигайской структуры

5.2.5. Типоморфизм алмазов из ударно-метаморфизованных кристаллических пород и импактитов

Импактные алмазы распространены в ударно-метаморфизованных гнейсах и импактитах, в литоидных брекчиях, содержащих импактное стекло. Они находятся на месте их возникновения совместно с силикатными и другими породообразующими минералами, обычно преобразованными, а также вместе с различными стеклами.

В ударно-метаморфизованных гнейсах из включений в импактитах до 75 % присутствующего графита бывает преобразовано в алмаз.

Полнота твердофазного перехода графита зависит как от степени сжатия, так и от размеров зерен и образуемых ими агрегатов. Мелкие идиоморфные кристаллы графита почти полностью трансформированы в алмаз. Более крупные чешуйки и агрегаты подвергаются лишь частичной трансформации. Длительное остывание крупных тел импактного расплава приводило к частичному выгоранию алмазов при высоких температурах. Разрушение алмазоносных импактитов на поверхности, перенос и переотложение продуктов дезинтеграци вызвали в ряде случаев образование россыпей импактных алмазов.

Импактные алмазы по многим своим особенностям значительно отличаются от алмазов эндогенного происхождения, встречающихся в кимберлитах и лампроитах.

Окраска

В окраске импактных алмазов преобладает желтая разных оттенков (табл. 5.4): от бледно-желтой до желтовато-бурой, почти коричневой. Характерна неравномерность, пятнистость окраски, обычны серые и смоляно-черные зерна и исключительно редки бесцветные. Интенсивность окраски определяется количественным соотношением входящих в состав зерен-поликристаллов собственно алмаза, лонсдейлита и графита.

Таблица 5.4

Окраска	Гнейсы Ударнометамор- физованные	ВТ- тагамиты	НТ- тагамиты	Зювиты	Копто- кластиты
Бесцветная, белая	6	6,1	6,0	16.3	34,8
Желтая	15	28,0	30,1	57,9	38,0
Светло-бурая	14	27,5	35,9	13,1	3,0
Темно-бурая	13	15,6	7,5	3,9	6,0
Серая	1	6,3	6,5	2,2	0,0
Черная	51	16,5	14,0	6,6	18,2
Светлые/темные	0,5	1,6	2,6	6.9	3,1

Распределение разноокрашенных алмазов в различных типах импактных пород

Морфология

Алмазам из импактных пород присуща форма уплощенных зерен. По степени совершенства внешней морфологии выделены четыре морфологические группы алмазов (Г.С. Румянцев и др., Тр. ЦНИГРИ, т.153, 1980, с. 3-19):

- таблитчатые зерна и сростки гексагональной формы;
- уплощенные зерна и сростки неправильной формы;
- - изометричные и ксеноморфные зерна (рис. 5.33);
- обломки уплощенного и неправильного габитуса



Рис. 5.33. Черные импактные алмазы

Гексагональные зерна наиболее распространенная морфологическая разновидность импактных алмазов, ограниченная, однако, в коренных породах и чрезвычайно редкая в россыпях.

Внешний облик импактных алмазов (преобладание кривогранных и искаженных форм) определяется в основном *эпигенетическими процессами*: окислительным растворением и пластическими деформациями. Поверхность зерен неровная, матовая, местами корродированная с различной интенсивностью проявления деформаций и окислительного растворения. Иногда на ней фиксируются отрицательные гексагональные скульптуры (рис. 5.34).

Размеры кристаллов

Одним из типоморфных признаков некимберлитовых алмазов является их гранулометрия. Гранулометрический спектр алмазных зерен укладывается в пределах 0,1—

10 мм (рис. 5.35). Минимальный размер зерен характерен для импактных алмазов из коренных пород, максимальный — из россыпей.



Рис. 5.34. Форма зерен и характер поверхности импактных алмазов



Рис. 5.35. Распределение импактных алмазов по крупности зерен

Анатомия индивидов и агрегатов

Особенностью анатомии импактных алмазов является, во-первых, их поликристалличность и, во-вторых, присутствие в их составе гексагональной структурной модификации — лонсдейлита.

Алмазы из импактитов — это *поликристаллические образования*. Методами электронной микроскопии при ув. 100000-16000х были зафиксированы отдельные кристаллы, слагающие этот агрегат. Микрокристаллы имеют форму вытянутого овала, иногда притупленного почти ровными площадками. Размер кристаллитов, слагающих поликристаллические зерна импактных алмазов, чрезвычайно мал и изменяется от 10-⁴ до 10~² мм (0.2 - 1мкм) и зависит от количества лонсдейлита и степени деформированности.

Импактные алмазы — это *полифазные агрегаты*. Рентгеновскими методами в них была установлена примесь лонсдейлита, фиксируемая по базовой линии, характерной для этого минерала: $d_{1010} = 2.18 \text{ A}^0$; часть зерен содержала примесь графита. Соотношения фаз различны. Содержание лонсдейлиа колеблется от 5 до 50%.

Выделяют несколько групп зерен по особенностям их внутреннего строения и количественному соотношению алмаз— лонсдейлит—графит:

<u>Первая группа</u> – бесцветные и бледно-желтые зерна без лонсдейлитовой фазы (или менее 5 объем. %). Степень текстурированности зерен различна и, в среднем, невелика — нет астеризма на лауэграммах, что свидетельстве о небольших микронапряжениях в кристаллах. Степень текстурированности и напряженности кристаллической решетки увеличивается по мере уменьшения размеров кристаллитов. Агрегаты крупнокристаллические с размером кристаллитов до 10⁻² мм. Углы рассеяния текстуры варьируют от 5 до 90°, преобладают 30—40°.

<u>Вторая группа</u> – это алмазы, окрашенные в желтый цвет разных оттенков. Содержание лонсдейлита (5—15 об.%) возрастает по мере сгущения окраски. Размер кристаллитов не превышает 10⁻³мм. Образцы текстурированы, среднекристаллические, присутствует лонсдейлит. Степень текстурированности высока и обратно пропорциональна размерам кристаллитов.

<u>Третья группа</u> — это алмазы, окрашенные в серый и коричневый цвет. Зерна корродированные, деформированные. Количество гексагональной фазы достигает 20—25 об.%, а размер кристаллитов снижается до 10⁻⁴ мм. Текстурированность зерен усиливается, углы рассеяния уменьшаются до 20—30°. Микронапряжения кристаллитов незначительны.

<u>Четвертая группа</u> — это смоляно-черные, полупрозрачные в тонких краях зерна с максимальным (до 50 об.%) содержанием лонсдейлита. Имеются участки со структурой, переходной от алмаза к лонсдейлиту. Идет переслаивание алмаз–лонсдейлит по схеме AABBCC и AABB. Диффузые дуги размыты и не ярки. Присутствие графита маскируется резким уменьшением размеров кристаллитов (менее 10⁻⁴ мм).

<u>Пятая группа</u> – черные непрозрачные алмазы с отчетливой тонковолокнистой структурой, в которых установлено три фазы: алмаз, лонсдейлит (20—30 об.%) и графит (40—50 об.%). Степень текстурированности значительна, преобладают углы рассеяния 5—15°. Микронапряжения отсутствуют. Часть зерен рентгеноаморфна.

Поглощение в ИК-области

В импактных алмазах не обнаружено присутствие структурного азота в любой из известных форм. Сравнение ИК-спектров импактных и кимберлитовых алмазов показывает, что в области собственных колебаний кристаллической решетки (2,6—5,7 мкм; полосы около 3570—2500 см-¹, 2174 и 2041 см-¹) различий между ними нет. В диапазоне 6,8—11,6 мкм отмечена полоса около 1220 см-¹, интенсивность которой изменяется в зависимости от окраски и размера алмазных зерен; наблюдаются также полосы 1333 см⁻¹, 1100, 1020, 926, 1167 и 1428 см⁻¹. ИК-спектры импактных алмазов обусловлены наличием дефектных центров непримесного характера. Концентрация непримесных дефектов коррелирует с содержанием лонсдейлита, что хорошо согласуется с данными ЭПР и фотолюминесценции.

Фотолюминесценция и электронный парамагнитный резонанс

Эти свойства, как и поглощение в ИК-области, обусловлены *наличием непримесных дефектов* решетки. *Характерно лимонно-желтое, желто-оранжевое и оранжевое свечение*, связанное с бесструктурной полосой 580— 610 нм и структурой полос в области 625—775 нм. Длинноволновые полосы обусловлены присутствием нескольких оптически активных центров. Серовато-бурые образцы слабо люминесцируют только при лазерном возбуждении. Отмечена корреляция максимума 580—610 нм с содержанием лонсдейлита. Редко в спектрах бесцветных зерен фиксируется полоса в области 400—500 нм бледно-голубого и бледно-желтого с розовым оттенком свечения.

Спектры ЭПР представляют собой одиночную, иногда слабо асимметричную линию с полушириной 2—5 Э. Концентрация парамагнитных дефектов составляет 0,1—1,5*10¹⁹ см-³ и коррелирует с содержанием лонсдейлита.

Светопреломление, двупреломление

Алмазам свойственна *отчетливая анизотропия*, обнаруживаемая под микроскопом. Наблюдаются многочисленные и сложные узоры двупреломления: решетчатый, полосчатый, пятнистый и др. Узор двупреломления не совпадает с рисунком планарных элементов. Светопреломление не зависит от количественных соотношений структурных модификаций углерода (алмаз — лонсдейлит), однако светлоокрашенные разновидности характеризуются более высокими значениями интенсивности отражения и показателя преломления (R ==17,46 и n== 2,436), что обусловлено наличием внутренних отражений. По интенсивности отражения и форме спектральных кривых ближе всех к кимберлитовым стоят темноокрашенные алмазы (R ==17,14; n==2,413), что связано с гашением внутренних рефлексов присутствующим в их составе тонкодисперсным графитом.

Минералы-включения и вростки

Характерны преимущественно *силикатные наросты* (стекла плавления разнообразного состава), сингенетические и эпигенетические графит и кварц, а также вростки пирита, пирротина, ильменита и включения гематита и кристобаллита.

Элементы-примеси

Содержание примесей в импактных алмазах по данным нейтронно-активационного анализа на один-два, а иногда и три порядка выше, чем в кимберлитовых. Наиболее типичны Si, Fe, Mg. Mhoro Al, Cr, Mn, Co, Cu, Sb и As. Они обогащены редкоземельными элементами и актиноидами (уран, торий).

<u>Импактные алмазы диамагнитны.</u> Их магнитная восприимчивость колеблется от – 1000 до – 8000*10⁻⁶ СИ, то есть такая же, как и у кимберлитовых алмазов (табл. 5.5).

Таблица 5.5

Сравнительная характеристика свойств и состава алмазов из карбонадо и якутитов

Свойства	Карбонадо	Якутит		
Размер кристаллов	20 мкм	Доли мкм		
Цвет	Непрозрачные, земно-серые,	Желтые разных оттенков: от		
	зелено-серые, розовые,	светло-розовго до коричневого		
	коричневые, черные			
Минеральные	алюмофосфат, рутил	Кварц, кристобаллит		
включения				
Содержание изотопа ¹³ С	От -23 до -32‰	От -9,9 до -15,9‰		
Концентрация ¹⁵ N	От -2 до -15‰	Лишены структурного азота		

Состав элементов	P3Э, A1	РЗЭ (на порядок выше, чем в		
		карбонадо), Si, Fe, Mg		
Структура	Между зернами нет	Гексагональные уплощенные		
	цементирующей фазы, они	зерна		
	связаны межатомными силами			
Особенности	Присутствие гояцита	Присутствие лонсдейлита		

<u>Импактные алмазы изотопно-легкие</u> и характеризуются диапазоном δ^{13} C от -18,7 до -13,2 $^{0}/_{00}$ (рис. 5.36).



Термостойкость и удельная поверхность

Этот параметр определен хроматографическим методом тепловой десорбции азота. Величина S_{yg} импактных алмазов (смеси цветовых разновидностей) в среднем в два-три раза выше, чем у кимберлитовых той же крупности. Светлоокрашенные импактные алмазы имеют S_{yg} примерно на порядок ниже темноокрашенных.

Температура начала окисления импактных алмазов зависит от крупности зерен:

Кинетические параметры окисления импактных алмазов, их синтетических аналогов и кимберлнтовых алмазов близки. Значение энергии активации этой реакции составляет для импактных — 216,6±29,3 кДж/моль, а для кимберлитовых алмазов варьирует

от 177 до +240 кДж/моль. Пониженная величина для темноокрашенных импактных алмазов (204,6 кДж/моль) по сравнению со светлоокрашенными (245,8 кДж/моль) связана с присутствием лонсдейлита и графита. При отжиге в вакууме (800—1400 °C) графитизация алмазных зерен с лонсдейлитом происходит уже при 1000 °C; первым ее претерпевает лонсдейлит. Концентрация кубического алмаза снижается на 2 % только при 1400 °C.

5.3. Алмазоносные метаморфические комплексы

В последние голы во многих метаморфических породах мира были найдены алмазы и эти породы привлекают все большее внимание геологов как с точки зрения генезиса этих пород и алмазов в них, так и с точки зрения открытия новых месторождений алмазов, в том числе и таких уникальных, как *Кумдыколькое месторождение алмазов*.

5.3.1. История открытия Кумдыкольского месторождения алмазов

Открытие этого месторождения алмазов в Кокчетавском районе Казахстана является выдающимся достижением советствих геологов. Как и любое уникальное открытие, оно имело долгую историю. Еще в 1967 году сотрудники Института Минеральных Ресурсов (ИМР, г. Симферополь) И.Ф. Кашкаров и Ю.А. Полканов обнаружили мелкие кристаллики алмаза (0.07-0.2 мм) в пробах песка из титан-циркониевой Обуховской россыпи. Эти алмазы отличались своей кубической формой и желто-зеленой окраской как от кимберлитовых (обычно бесцветных и октаэдрических), так и от импактных (черных, пластинчатых или бесформенных). Они напоминали микроалмазы, (0,07-0,2мм), обнаруженные ранее теми же авторами на юге Украины. Находка послужила стимулом для поисков коренного источника. Поиски велись методом шлихового крупнообъемного опробования и сначала были сосредоточены в районе развития эклогитов, так как ксенолиты именно этх пород в кимберлитах нерадко содержат алмазы. Месторождение удалось обнаружить только через 10 лет в 1977 году. Это сделали геологи Кокчетавской геолого-разведочной экспедиции под руководством А.А. Заячковского, которые проводили геологическую съемку на берегу озера Кумды-Коль. С этого времени породы месторождения метаморфогенных микроалмазов Кумды-Коль являются объектом пристального внимания ученых всего мира (Sobolev, Shatsky 1990; Shatsky et al., 1995; Перчук и др., 1996; Zhang et al., 1997; De Corte et al., 1999; Ogasawara et al., 2000; Соболев и др., 2001; Cartigny et al., 2001; Schertl et al., 2004).

5.3.2. Геологическая позиция Кумдыкольского месторождения

Месторождение метаморфогенных алмазов Кумды-Коль находится на южном берегу озера Кумды-Коль на расстоянии 40 км, на северо-запад от г. Кокшетау. Оно расположено в пределах структур западного блока метаморфического пояса Кокчетавского массива, и представляет собой ромбовидный горст (Dobretsov et al., 1999; Dobretsov, Shatsky, 2004; Добрецов и др. 1998; 2006).

Месторождение приурочено к метаморфическим породам зерендиской серии нижнего протерозоя, залегающим в основании разреза фундаента Кокчетавского срединного массива (рис. 5.37). Оно представляет собой довольно мощную (70-250 м) и протяженную (1500 м) стратиформную зону переслаивающихся будинированных и метасоматизированных метаморфических пород зерендинской серии различного состава, имеющих возраст 520-530 млн. лет (рис. 5.38). Породы месторождения характеризуются моноклинальным залеганием с северо-восточным простиранием и юго-восточным падением с углом 60-80⁰, представляя собой осевую часть изоклинальной складки характеризующейся северо-восточным простиранием (*Лаврова и др., 1999; Добрецов и др., 1998, 2006; Dobretsov, Shatsky 2004; Pechnikov, Kaminsky, 2008*).



Рис. 5.37. Геологическая позиция Кокчетавского массива: 1 – вулканогенные породы палеозойского и мезозойского возраста, 2 – зеленосланцевые образования рифея, 3 – метаморфизованные породы зерендинской серии, 4 – габбро и пироксениты, 5 -гранитоиды

зерендинского комплекса, 6 – гранитоиды орлиногирского комплекса, 7 – алмазоносный комплекс

К настоящему времени выявлено дополнительно рудопроявление Барчи-Коль (Pechnikov, Klaminsky, 2008). Оба они локализованы в пределах западной части метаморфического пояса, обрамляющего центральную часть Кокчетавского массива.



Рис. 5.38. Изотопия алмазоносных цирконов Кокчетавского массива

Распределение алмазов в породах неравномерное. В высокоалмазоносных породах в шлифах обнаруживается более 10 включений алмаза; в среднеалмазоносных в шлифах установлено менее 10 зерен алмаза. К низкоалмазоносным отнесены образцы, в шлифах которых присутствуют единичные зерна алмаза.

Рудная (алмазоносная) зона имеет протяженность 1300 м и мощность от 40-60м до 180-200 м северо-западного направления (рис. 5.39). Наиболее высокие содержания алмазов установлены в биотит-гранатовых гнейсах, которые формируют около 80% алмазоносной зоны. Содержание графита в породах колеблется в пределах 0,3-10%. Его изотопный состав близок к составу алмазов и составляет $\delta^{13}C = -10,3\% \div -19,6\%$.

Распределение алмазов в породах неравномерное, линейные богатые зоны чередуются с неалмазоносными (табл. 5.6). В разной степени алмазоносные породы представлены гнейсами, известково-силикатными и пироксен-калишпатовыми породами (рис. 5.40). Во всех породах разреза алмаз установлен в виде минеральных включений. В известково-силикатных породах включения алмаза диагностированы в гранатах, в пироксенах и

цирконах, а в гнейсах - в гранатах, цирконах и в биотитах, которые замещают гранат. В пироксен-калишпатовых породах алмаз присутствует только в мелкозернистых слюдистых агрегатах. Алмаз в пределах шлифов, а так же отдельных зерен минералов-контейнеров распределен незакономерно. Алмаз сохраняется при замещении гранатов и пироксенов вторичными минералами. Нередко в гранатах алмаз находится в срастании с графитом, слюдой либо пироксеном. Установлена связь концентрации алмазов с графитизацией, степенью метсоматоза, пиритизацией и тектонической нарушенностью.



Рис. 5.39. Геологическое строение месторождения Кумдыколь (по материалам Кокчетавский ГРЭ): 1-3 – плагиогнейсы и мигматиты архейского возраста, 4, 5 – граниты, 6 – эклогиты, 7 – 9 – метасоматиты, 10 – разрывные нарушения, 11 – контур рудной зоны.

	Условные обозначения:	Вариации величины относительной алмазоносности пород:
	гнейс гранат-биотитовый	высокоалмазоносные
	гнейс гранат-пироксеновый	среднеалмазоносные
= = =	гнейс двуслюдяной	низкоалмазоносные
	гнейс цоизитовый	неалмазоносные
Alian anna facha an Ba ann anna an Anna ann an An anna anna a	известково-силикатная порода	
3,	гранат-пироксен-кварцевая порода	
* *	измененные гранат-пироксен-кварцевые породы	
~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	кварцевая жила	
	долерит	
/////	пироксен-калишпатовая порода	
XX	метасоматически измененные породы	
8 11		

Рис. 5. 40. Геологический разрез и вариации степени алмазоносности изученных пород по данным Е.С. Ситниковой (2010)

# Процентное соотношение пород в разрезе месторождения Кумды-Коль (Ситникова, 2010)

Порода	доля пород в разрезе (%).
Гнейсы (гранат-биотитовые, двуслюдяные, гранат-пироксеновые, цоизитовые)	43-45
Известково-силикатные породы	38-29
Гранат-пироксен-кварцевые породы	8-12
Пироксен-калишпатовые породы	4-6
Долериты	2-3
Тектонитческие брекчии	3-4

Количество алмазов возрастает к контактам с интрузиями гранитов. Средние содержания составляют 23,4 карат на тонну, достигая в отдельных зонах свыше 100 карат на тонну, что на порядок выше содержаний алмазов в большинстве высокоалмазоносных кимберлитовых трубок мира. Утвержденные запасы для месторождения Кумды-Коль – 1000 млн. карат.

## 5.3.3. Минеральный состав алмазоносных пород

Алмазоносными являются пять типов пород (рис. 5.40).

Наиболее высокие содержания алмазов установлены в *биотит-гранатовых гнейсах*. Это типичные метаморфические породы, сложенные плагиоклазом - Ca[Al₂Si₂O₈], кварцем -SiO₂, калиевым полевым шпатом - K[AlSi₃O₈], слюдами: биотитом - KMg₃[AlSi₃O₁₀](OH)₂ и мусковитом - KAl₂[AlSi₃O₁₀](OH)₂, гранатом (альмандином) - Fe₂Al₃[SiO₄]₃, амфиболом (роговой обманкой), кальцитом - Ca[CO₃] и вторичным хлоритом - (Mg, Fe)₆[(Al,Si)₄O₁₀](OH)₈. Акцессорные минералы представлены апатитом, цоизитом, цирконом, сфеном, турмалином, рутилом, графитом, пиритом. Содержание графита в породах составляет 0.3-10%. *Гнейсы* - преобладающий тип пород в разрезе (43-45%). Установлены двуслюдяные, гранат-биотитовые, цоизитовые и гранат-пироксеновые гнейсы. Структуры гнейсов лепидогранобластовые, текстуры - полосчатые, полосчатость проявляется в распределении биотита и граната, либо обусловлена наличием калишпат-пироксеновых прослоев в гранат-пироксеновых гнейсах, либо цоизит-плагиоклазовых прослоев в цоизитовых гнейсах.

Содержания породообразующих минералов в гнейсах варьируют. Гранат-биотитовые гнейсы сложены кварцем (20 - 30%), калиевым полевым шпатом (5 - 20%), плагиоклазом (10 - 15%), слюдой (биотитом) – (10 - 30%), гранатом (5 - 20%). Двуслюдяные гнейсы характеризуются наличием слюды (биотита и мусковита) – (15 - 25%) и меньшим содержанием граната (5 - 10%). Цоизитовые гнейсы содержат цоизит – (5 - 10%), а гранат-пироксеновые - пироксен (5 - 10%).

Гнейсы характеризуются широкими вариациями содержания алмазов. Алмаз в них встречается в виде включений в зернах граната и циркона, а также сохраняется в продуктах их замещения, которые представлены биотитом или хлоритом. Распределение алмазов в шлифах крайне неравномерное. Отмечено повышенное содержание алмаза в цоизитовых и гранат-биотитовых гнейсах по сравнению с двуслюдяными.

Силикатные мрамора занимают около 5,6% алмазоносной площади (рис. 5.41). Это узкие (несколько метров) линзовидные стратиформные тела в гранат-биотитовых гнейсах, прослеженные на десятки и сотни метров. Они состоят из кальцита (10-55%), пирита (10-45%), флогопита (5-25%); содержат гранат (0,3%), тремолит (0-5%), вторичный хлорит (0-3%), серпентин (0-10%) и акцессорные турмалин, циркон, графит. Контакт с гнейсами резкий и неровный. Мрамора составляют около 8% руды и часто содержат тремолит-хлорит-кварцевые прослои.



Рис. 5.41. Разрез и распределение алмазов на Кумдыкольском месторождении

Известково-силикатные породы образуют прослои в гнейсах (20 см – 3 м.), структура – порфиробластовая, текстура полосчатая. Полосчатость обусловлена чередованием прослоев, обогащенных силикатными минералами и карбонатами. В прослоях, сложенных преимущественно карбонатами, алмаз не установлен.

*Известково-силикатные породы* сложены карбонатами (40-60%), клинопироксеном (5-25%), гранатом (25-5%), слюдой (флогопит) – (5-15%), турмалином (до 5%). Акцессорные минералы: рутил, апатит, циркон, алмаз, графит. Отдельные образцы характеризуются ураганной алмазоносностью, превосходящей данную величину в других типах пород в десятки раз. Содержание алмазов коррелирует с содержанием граната. В соседних зернах граната содержание алмаза может варьировать от 1 до 100 кристаллов. В прослоях, обогащенных гранатом, содержащим включения алмаза, выделяются зоны по форме подобные прожилкам или прослоям, характеризующиеся высоким содержанием алмаза и графита.

На двух участках разреза установлены неалмазоносные породы, сложенные карбонатом, турмалином, тальком, содержащие графит и не содержащие гранатов, пироксенов и цирконов.

Около 4% руды составляют *тремолит-хлорит-кварцевые породы*. Они залегают согласно с гнейсами и иногда имеют контакт с карбонатными породами. Толщина слоев от 1см до 40м при длине до 10 и 100м. Они состоят из кварца (60-70%), плагиоклаза (5-10%), калиевого полевого шпата (5%), граната (3%), биотита (0-3%), мусковита (0-3%), тремолита (0-10%), пирита (3-5%). Также присутствуют хлорит (0-5%), эпидот (0-3%) и акцессорные циркон, турмалин, графит и цоизит.

Среднезернистые и даже *гигантозернистые гранат-пироксеновые породы* с массивной текстурой составляют 1,5%. Они состоят из пироксена (60-70%), граната (30-
50%), кальцита (5-10%); содержат амфибол (0-5%), хлорит (0-3%), кварц (0-5%), калиевый полевой шпат (0-2%) и акцессории: сфен, рутил и пирит. Линзоподобные тела этих пород мощностью от 0,5 до 20м протягиваются на деятки метров. Они располагаются как внутри рудной зоны, так и во вмещающх гранито-гнейсах. На отдельных площадях содержания алмазов в них достигает максимальных значений, а размеры кристаллов алмаза составляю 1-1,5мм.

*Гранат-пироксен-кварцевые породы*, встречающиеся в виде прослоев в гнейсах (мощность 1 - 2 м), характеризуются массивной текстурой и гранобластовой структурой. Они сложены гранатом – (30-40%), пироксеном – (30-35%), кварцем – (10-20%), амфиболом – (5-10%), плагиоклазом – (до 5 %). Акцессорные минералы: рутил, циркон, редко графит, алмаз. Алмазоносность данных пород низкая, в них установлены единичные кристаллы алмазов.

Пироксен-калишпатовые породы массивные, образуют тонкие прослои в гнейсах (мощностью 2 - 3 см), либо - отдельные слои (мощностью 2 - 3м) в известково-силикатных породах. Породообразующие минералы: пироксен – (45-65%), калиевый полевой шпат – (10-15%); вторичные: слюды (флогопит), кальцит, кварц, турмалин – (5-15%); акцессорные: графит+алмаз. Породы средне- или низко- алмазоносные, алмаз в них диагностирован в слюдяных агрегатах, которые представляют собой продукты замещения граната.

**Эклогиты** составляют около 0,9%. Это линзы, будины и прослои от нескольких до 30м и от 1 до 60м длины. Они состоят из омфацита (40-50%), гранта (35-40%), кварца (10%), вторичного амфибола (5030%), плагиоклаза (0-3%), хлорита (0-5%). Содержат рутил, апатит, ильменит.

# 5.3.4. Особенности химического состава минералов и оценка условий минералообразования

<u>Гранаты</u> алмазоносных известково-силикатных пород характеризуются высоким содержанием гроссулярового и пиропового компонентов Alm₍₁₇₋₃₂₎Grs₍₂₅₋₄₅₎Prp₍₃₄₋₄₅₎Sps₍₂₋₃₎. В некоторых прослоях зерна имеют слабую зональность, которая выражается в повышении содержания MgO до 10,4 мас.% и FeO до 13 мас.% при понижении CaO до 12,1 мас.% от центра к краю зерна, т.е. это зональность прогрессивного характера.

Составы гранатов из гнейсов с различной алмазоносностью в значительной степени перекрываются (рис. 5.42). Состав гранатов в однотипных породах разреза варьирует и не коррелирует с величиной относительной алмазоносности.



Рис.5.42. Составы гранатов из пород месторождения Кумды-Коль

Гранаты алмазоносных гнейсов характеризуются широкими вариациями состава Alm₍₃₂₋₆₃₎Grs₍₇₋₃₆₎Prp₍₃₉₋₁₈₎Sps_(0.7-4). Гранаты из неалмазоносных гнейсов характеризуются иными соотношениями компонентов - Alm₍₃₆₋₆₀₎Grs₍₁₀₋₃₅₎Prp₍₁₁₋₃₀₎Sps_(1,7-10). Повышенное содержание спессартинового компонента (5 - 10 %) установлено в краевых частях зерен гранатов из пироксен-калишпатового прослоя в неалмазоносном гнейсе.

В гранат-пироксен-кварцевых породах гранаты не зональны. Их составы варьируют в следующих пределах Alm₍₄₉₋₅₁₎Gross₍₁₇₋₂₆₎Prp₍₂₅₋₁₈₎Sps_(1,4-2,5) (Puc. 5.42.).

<u>Клинопироксены</u> гнейсов и гранат-пироксен-кварцевых пород на классификационной диаграмме Ессена и Файфа (1967) попадают в поле авгита. Клинопироксены алмазоносных и неалмазоносных гнейсов имеют близкие характеристики (рис. 5.43). Клинопироксены из гранат-пироксен-кварцевых пород характеризуются содержанием Na₂O от 1,6 до 2,5 мас.%,  $Al_2O_3$  от 3,9 до 4,3 мас.% при f= от 39 до 49. *Клинопироксены из известково-силикатных пород* соответствуют диопсид-геденбергитам. Клинопироксены матрикса и встречающиеся в виде включений в гранате имеют близкий состав (f= от 11 до 13 %, K₂O от 0,2 до 0,9 мас.%). *Клинопироксены из пироксен-калишпатовых пород*, образующих прослои в известково-силикатных породах, отличаются от клинопироксенов из этих пород, переслаивающихся с гнейсами (Рис.5.43 а, б).



Рис. 5.43. Составы клинопироксенов из пород месторождения Кумды-Коль.

<u>Слюды</u> в гнейсах соответствуют биотитам, а в известково-силикатных и пироксенкалишпатовых породах – флогопитам, согласно классификации Хенриха (*Heinrich et al.*, 1953). В гнейсах также установлены мусковит и фенгит. *В известково-силикатных породах* флогопиты из основной массы и заключенные в гранатах близки по составу (Si ~2,8 ф.е., Ti от 0,06 до 0,18 ф.е. и f = от 14 до 30%). *В пироксен-калишпатовых породах* флогопиты характеризуются f от 27 до 30 %, Si~3 ф.е., Ti до 0,16 ф.е. Составы биотитов из алмазоносных и неалмазоносных гнейсов перекрываются (рис. 5.44).

Фенгиты в основной массе алмазоносных гнейсов содержат Si от 3,2 до 3,3 ф.е., f= от 36 до 40%, в неалмазоносных содержание Si от 3,25 до 3,5 ф.е., f= от 35 до 71%. Фенгиты, встречающиеся в виде включений в гранатах, близки по характеристикам фенгитам основной массы алмазоносных гнейсов (Рис. 5.44).



Рис. 5.44. Составы слюд из пород месторождения Кумды-Коль, на классификационных диаграммах;

а - флогопит-аннит-мусковит, отношение  ${}^{4}\text{Al}/{}^{4}\text{Si} \sim 0,25-0,3,$ 

б – алюмоселадонит-ферро-алюмоселадонит-фенгит  $^4\mathrm{Al}/^4\mathrm{Si}$  <0,15

(классификация слюд Reider et al., 1998).

<u>Карбонаты</u> в известково-силикатных породах представлены кальцитом, магнезиальным кальцитом или доломитом.

<u>Амфиболы</u> в известково-силикатных породах соответствуют тремолит-актинолитам (f= 25-36%), а в гранат-пироксен-кварцевых породах - роговым обманкам (f= 30-50%,  $Al^{IV}/Si^{IV}$  от 0,02 до 0,3, Na+K от 0,17 до 0,7).

<u>Плагиоклазы</u> гнейсов по составу соответствуют андезину-олигоклазу (An 25-50%, примесь Or до 10%).

С помощью геотермометров были оценены температуры равновесия минеральных ассоциаций отвечающих пику метаморфизма (Ситникова, 2010). Для алмазоносных известково-силикатных пород использовались гранат – клинопироксеновые геотермометры (*Ellis, Green, 1979; Krogh, 1988; Ai, 1994; Ravna, 2000*), для гнейсов - гранат-биотитовые (*Перчук и др., 1983; Dasgupta et al., 1991*). Оценки температур равновесия для известково-силикатных пород варьируют от 880 до 1040°С, для неалмазоносных гнейсов - от 690 до 790°С, для алмазоносных - от 800 до 900°С при давлении 40 кбар.

## 5.3.5. Условия ультраметаморфизма

Огромное количество данных о породах, породообразующих минералах и об алмазах из месторождения Кумды-Коль уже получено, но до настоящего времени нет единой точки зрения на причины контрастной алмазоносности пород месторождения и генезис алмазов. Существующие концепции образования алмаза в метаморфических породах резко отличаются по предполагаемым физико-химическим условиям кристаллизации алмаза. Они делятся на 2 группы.

**Первая группа** объединяет целый ряд гипотез об *образовании алмазов в коровых* условиях.

Ваганов В.И. и Горохов С.С. предполагают, что необходимые Р-Т параметры могут быть достигнуты в зонах контакта метаморфических углеродсодержащих пород с интрузиями.

Ф.А. Летников допускает метастабильный рост алмазов на затравках при деформационных нагрузках в глубоких тектонических зонах.

Д.В. Дергачев предполагает, что необходимые давления (до 19.2 ГПа) в земной коре возникают при будинировании пород.

Согласно представлениям Т.Е. Екимовой и Л. Лавровой, алмаз кристаллизовался в метастабильных условиях в процессе метасоматоза кристаллических пород зерендинской серии. Они выделяют несколько типов алмазсодержащих метасоматитов:

апогнейсовые гранат-биотит-плевошпат-кварцевые с графитом,

существенно кварцевые с биотитом, пироксеном, графитом и турмалином,

аподоломитовые, силикатно-карбонатные (флогопит-пироксен-карбонатые и флогопит-карбонатные),

меланократовые пироксеновые и гранат-пироксеновые (аподоломитовые и апоэклогитовые).

Одной из первых и наиболее хорошо разработанных является концепция корового образования алмаза в метаморфических породах из углеродсодержащего флюида при относительно низких температурах и давлениях (Розен и др., 1973; Вавилов, 1995; Лаврова и др., 1999). Эта гипотеза даже претендует на открытие нового типа месторождений алмаза (был получен патент). Термодинамические расчеты минеральных равновесий, сделанные сторонниками этой гипотезы, показывают, что на пике метаморфизма давление в этих породах достигало 4,5 ГПа, а температура около 1000°С. Минеральные парагенезисы свидетельствуют о последующей регрессивной стадии метаморфизма (T=500-800°С и P = 6-

9 кбар), когда алмазы (размер 12 мкм) и коэсит сохранились только внутри гранатов и цирконов (Sobolev, Shatsky, 1990). Модель корового флюид – метасоматического формирования алмазов в метаморфических породах в наибольшей степени отражает особенности алмазоносности этих пород по мнению некоторых ученых (Pechnikov, KIaminsky, 2008).

Еще одна гипотеза предложена совсем недавно С.В. Дигонским (2005). Это *модель* газофазного образования природного алмаза из углеводородов. В рамках этой гипотезы показана определяющая роль скорости нагрева вещества (свыше 1000°С) при газофазном синтезе алмаза. Синтез алмаза и графита из газообразных углеводородов осуществляется без применения давления и практически при одних и тех же температурах, но мгновенный нагрев углеводородов приводит к росту алмаза, а медленный нагрев - к пиролизу с образованием графита. Исходя из этого, было высказано предположение, что коровый генезис алмаза определяется «шоковым нагревом» природных углеводородов. Отмечено, что в алмазоносных породах рудной зоны Кумдыкольского месторождения наблюдается повышенное содержание углекислоты, метана и других углеводородов. Эти углеводороды испытали тепловой шок при внедрении гранитов и метасоматической переработке осадочных пород в зоне контакта. При этом не случайно ближе к контактам с гранитами в метаморфических породах наблюдаются скопления алмазов, содержание которых уменьшается в толще метаморфических пород при удалении от контакта.

Находки алмазов можно прогнозировать в метаморфизованных осадочных толщах, содержащих включения графита, причем в зоне контакта с интрузивами, где мог иметь место шоковый нагрев, сопровождавшийся метасоматической переработкой пород и кристаллизацией алмазов.

Вторая группа – это те, в которых исследователи предполагают, что *алмаз кристаллизовался в мантийных условиях* в поле его термодинамической стабильности.

Такая гипотеза предложена академиком А.А. Маракушевым с коллегами и учениками (1985, 1991). Они предполагают, что источниками алмазов в зерендинской свите Кокчетавского массива являются расслоенные интрузивы мантийных эклогитов и перидотитов, которые зарождаются в глубинных частях мантии и окончательно формируются в земной коре. Этот вывод сделан на основе результатов детального изучения богатых фтором хондрит-клиногумитовых *гранатовых перидотитов* Кокчетавского массива в ассоциации с эклогитами и алмазоносными гранатовыми пироксенитами. Кроме того, большая глубинность магматических очагов доказывается повышенным содержанием калия

в центральных зонах клинопироксена (до 1,6 мас.% K₂O) из эклогитов и алмазоносных гранатовых пироксенитов. Это, по мнению А.А. Маракушева, прямое доказательство зарождения алмазной ассоциации минералов в очагах огромной глубинности при высоком флюидном давлении

Далее алмазоносные пироксениты зерендинской серии совместно с перидотитами, эклогитами и вмещающими их породами подверглись складчатости и глубоким метаморфическим преобразованиям, сопровождавшимся карбонатизацией и окварцеванием с частичным унаследованием алмаза. В этом процессе возникают уже вторичные алмазоносные породы различного типа. Метаморфизм связан с орогенной стадией развития складчатого пояса зерендинской серии, сопряженной с глубинной гранитизацией. Аллохимический характер метаморфизма, сопровождаемого образованием биотита, мусковита, калиевого полевого шпата, придает геохимическую специфику гранатовым пироксенитам и эклогитам, ошибочно интерпретируемую, по мнению А.А. Маракушева, многими исследователями Кокчетавского массива в качестве признака их корового происхождения.

Таким образом, А.А. Маракушев полагает, что алмазоносные породы представляют собой измененные мантийные эклогиты (глубинные гранат-пироксеновые породы), выведенные на земную поверхность.

Другая гипотеза предложена новосибирскими петрологами под руководством академика Н.В. Соболева (Соболев и др., 1994; Шацкий и др., 1991). В ней предполагается *погружение метаморфических толщ в зоне субдукции* на мантийные глубины, где достигаются необходимые сверхвысокие температуры и давления, а углерод в С-О-Н флюиде наследуется коровый, т.е. сохраняется баланс между ультравысокими давлением и температурой и коровыми значениями δ¹³С.

В.С. Шацкий и Н.В. Соболев доказывают, что образование алмазов связано с этапом высокобарического метаморфизма пород земной коры, так как алмазы встречаются только в виде включений в цирконе, гранатах (рис. 5.45), пироксене и продуктах их замещения (слюдах, хлоритах, кварце, полевых шпатах).

На локальном уровне были исследованы флюидные фазы из алмаза размером менее 150 мкм (Corte et al., 1998). Была применена локальная ИК-спектроскопия как для изучения алмаза, так и флюидных включений в нем. На рис. 4.42 приведен ИК-спектр образца алмаза из гранатового клинопироксенита. Состав флюида очень похож на состав флюида из некоторых алмазов из кимберлитов.



Рис. 5.45. Спектры алмазсодержащих гранатов



Рис. 5.46. ИК-спектр образца алмаза из гранатового клинопироксенита (Corte et al., 1998) месторождения алмазов Кумды-Коль, Казахстана

Вместе с алмазом в виде включений идентифицированы клинопироксен, рутил, сфен, дистен, кпш, биотит, фенгит, карбонаты, коэсит. Особенности химического состава этих минералов свидетельствуют об их кристаллизации в поле термодинамической устойчивости алмаза (T > 900°C, P > 4.0 Гпа). В отличие от А.А. Маракушева, Н.В. Соболев и В.С. Шацкий

полагают, что образование алмаов связано с этапом высокобарического метаморфизма пород земной коры, а не с эклогитами, в которых алмазы не установлены.

Термодинамические рассчеты минеральных равновесий показывают, что на пике метаморфизма давление в этих породах достигало 2-4.5 GPa. (рис. 5.47). Минеральные парагенезисы свидетельствуют о последующей регрессивной стадии (T= 500-800oC и P = 6-9 кбар), когда алмазы и коэсит сохранились только внутри гранатов и цирконов (рис. 5.48). Предлагаемая авторами модель предполагает внутриплитную субдукцию (опускание, поддвигание земной коры) до глубины порядка 120 км с последующей эксгумацией образовавшихся минеральных ансамблей, так как углерод алмазов имеет мантийный изотопный состав с частичным участием биологического вещества.



Рис. 5.47. Параметры метаморфизма алмазоносных пород



Рис. 5.48. Микроалмазы в цирконе

Минералогические особенности этих алмазов, ассоциации с графитом, характеристики Рамановских спектров свидетельствуют о том, что эти алмазы могли быть сформированы в условиях высокобарического метаморфизма, и предполагают взаимосвязь образования мощной континентальной литосферы с корово-мантийным взаимодействием в период ранее, чем 4250 млн. лет.

Справедливость этой гипотезы подтверждается следующими закономерностями.

Вариации алмазоносности пород из различных участков разреза не обнаруживают корреляции с типом породы, ее минеральным составом или степенью измененности. Сравнение составов породообразующих минералов однотипных пород с различной величиной алмазоносности не показало значимых различий.

Наличие микровключений, содержащих воду, карбонаты и силикаты в алмазах из гнейсов и известково-силикатных пород позволяет предположить, что состав среды кристаллизации алмазов в большинстве типов пород месторождения Кумды-Коль имел промежуточный состав между водно-карбонатным и водно-силикатным конечными членами. Близкий изотопный состав алмазов из гнейсов и известково-силикатных пород предполагает присутствие карбонатов в протолитах гнейсов.

Отсутствие значимых различий в содержании и характере распределений редкоземельных элементов в однотипных породах с разной относительной алмазоносностью не дает возможности выделить критерий отличия алмазоносных от неалмазоносных пород (Рис. 5.49).

Не установлено обогащение алмазоносных известково-силикатных пород крупноионными литофильными элементами (Cs, Rb, Ba, Sr), что должно наблюдаться в случае, если источником обогащенного калием флюида служили протолиты гнейсов.

Отсутствует закономерное изменение состава минералов в известково-силикатных породах при удалении от контакта с гнейсами. Обогащение кальцием и магнием в алмазоносных гнейсах относительно неалмазоносных, не коррелирует с распределением известково-силикатных пород по разрезу.

Полученные данные не позволяют предполагать, что алмазоносность определяется взаимодействием контрастных по составу пород. Полосчатость известково-силикатных пород может быть обусловлена исходно неоднородным составом протолита.

Отсутствие корреляции алмазоносности с минералого-геохимическими особенностями пород, характер вариаций алмазоносности в пределах разреза, штуфов, шлифов и отдельных зерен минералов свидетельствуют о том, что содержание алмазов в породах месторождения является следствием распределения органического углерода в пачке метаосадочных пород претерпевших метаморфизм сверхвысоких давлений.

73



Рис.5.49. Распределения несовместимых элементов. а - в гнейсах и известковосиликатных породах, б - гранат-пироксен-кварцевых и пироксен-калишпатовых породах нормированные на постархейский глинистый сланец (*PAAS Taylor, McLennan, 1985*).

Аналогичная модель предполагается и для объяснения других находок метаморфических алмазов в Китае в провинции Даби-Шань и в Норвегии (см. гл.1).

## 5.3.6. Типоморфизм метаморфогенных алмазов

Типоморфизм алмазов Кокчетавского типа изучен весьма детально. Установлено (Надеждина и др. 1990), что алмазы из метаморфических пород обладают целым рядом типоморфных особенностей.

Форма индивидов и рельеф их поверхности

Алмазы в породах метаморфических комплексов обладают набором собственных габитусных типов (рис. 5.50). Они представлены главным образом кубическими, скелетными и сфероидальными кристаллами; октаэдры и комбинационные кристаллы редки и нетипичны, а ромбододекаэдры отсутствуют. Различные сочетания простых форм позволили выделить несколько характерных типов и разновидностей метаморфогенных алмазов (Посухова, Надеждина, 1991).





Рис. 5.50. Форма кристаллов метаморфогенных алмазов: а – кубических, б - скелетных

Октаэдры:

а) плоскогранные острореберные;

б) плоскогранные со слабо развитыми поверхностями {100} на месте вершин и {110}—на месте ребер;

в) с неполным зарастанием граней.

Комбинационные кристаллы:

а) плоскогранные (куб—октаэдр, куб—октаэдр—ромбододекаэдр, куб ромбододекаэдр);

б) плоско-гранно-крнвогранные (октаэдр—сфероид, октаэдр—ромбододекаэдр— сфероид).

Гексаэдры (алмазы кубического габитуса):

а) кубы с неотчетливо выраженными вершинами и ребрами (кубоиды);

б) кубы с дополнительными поверхностями {111} и {110} соответственно на месте вершин и ребер.

Скелетные кристаллы:

а) реберные пучки;

б) гранные пучки или антискелетные кристаллы;

в) коробчатые скелетные образования;

г) вершинные формы;

д) агрегатные кристаллы;

е) таблитчатые кристаллы.

## Сфероиды

Преобладающим морфологическим типом в породах разреза являются кубоиды (Рис. 5.51 а). Октаэдры установлены только в цоизитовых гнейсах. Кубооктаэдры и кристаллы с элементами скелетного/антискелетного роста присутствуют во всех типах пород и участках разреза.



Рис. 5.51. Характеристики метаморфогенных кристаллов алмаза: а - Морфология кристалла кубоида, б - ИК-спектр кристалла-кубоида из известково-силикатной породы

Морфология метаморфогенных алмазов обусловлена спецификой формирования — волокнистым или нормальным механизмом роста в пересыщенной углеродом и примесями среде. Признаки эпигенетических процессов здесь отсутствуют.

**Рельеф** поверхности некимберлитовых алмазов подобно их морфологии определяется двумя факторами: способом (или механизмом) роста или постростовыми наложенными процессами. Строение поверхности метаморфогенных алмазов определяется нормальным механизмом роста с неровным, шероховатым фронтом кристаллизации, что обусловило появление бугристого, черепитчатого и других типов рельефа, а также неполное зарастание граней.

В гранулометрическом составе метаморфогенных алмазов преобладают классы менее 10-² мм, а относительно крупные не превышают 1 мм. Средний размер исследованных кристаллов 40 мкм, кристаллы размером 100-150 мкм составляют 1% от всех выделенных и исследованных кристаллов.

Окраска алмазов

Цвет некимберлитовых алмазов не менее специфичен, чем их морфология и гранулометрия. Для метаморфогенных алмазов типоморфной является зеленовато-желтая и желтая разных оттенков, а также буровато- и серовато-зеленая, а также серая окраска, менее типична молочно-белая и бесцветная. Интенсивность окраски обусловлена примесью парамагнитного азота, с возрастанием его количества в окраске усиливается зеленая компонента [Надеждина и др., 1993]. Серый оттенок обусловлен наличием микровключений. Зачастую кристаллы окружены «рубашкой» из графита.

Внутреннее строение

Метаморфогенные алмазы относятся преимущественно к монокристаллам. Для них характерно негомогенное блочное мелкокристаллическое строение (рис. 5.52).

Выделено *три типа кристаллов* по совершенству внешней морфологии и характеру внутреннего строения.

<u>К первому</u> отнесены кубы с неотчетливо выраженными вершинами и ребрами (кубонды), для которых типична поверхностная графитизация. Лауэграммы таких кристаллов показывают, что они представляют собой блочные монокристаллы с разориентировкой между кристаллитами (блоками), составляющей около 1°, но чаще около 10—20'. Эти кристаллы характеризуются сильными напряжениями, дефектностью и наибольшими отклонениями постоянной решетки: a= 0,3557 (6) нм. По особенностям анатомии, выявленным методами секционной рентгенотопографии, алмазы первого типа близки к кристаллоподобным балласам.



Рис. 5.52. Негомогенное секториальное строение метаморфических алмазов

Второй тип представляют алмазы кубического габитуса, у которых на месте ребер и вершин развиты дополнительные поверхности соответственно {110} и {111}. Их лауэграммы состоят из узких рефлексов, характерных для монокристаллов *без заметных искажений решетки* (а=0,3567 (1) нм). На рентгенотопограммах алмазов второго типа наблюдаются три зоны роста; центральные зародыши имеют форму кубов или скелетных образований, отличающихся меньшими параметрами решетки от остального объема кристалла. Изменение направления роста в различных зонах кристалла приводит к искажению морфологии и появлению дополнительных поверхностей.

<u>В третий тип</u> объединены комбинационные кристаллы кубического габитуса с неравномерным развитием поверхностей {110} и {100}. Они являются монокристаллами без заметных искажений кристаллической решетки и, по данным рентгенотопографии, имеют *неотчетливо выраженное зонально-секториальное строение* с разориентировкой между секторами до 20—30". Центральным зародышам присуща форма правильного куба с меньшим параметром решетки. Эти кристаллы отличаются от кимберлитовых алмазов с секторами роста <111> и (100) неполным заполнением объема кристалла этими секторами (рис. 4.52 б).

Спектроскопия

Фотолюминесценция и резонансное поглощение метаморфогенных алмазов связаны с примесью азота. Свечение метаморфогенных алмазов вызывается только лазерным излучением. Отчетливую зеленовато-голубую люминесценцию имеют бесцветные кристаллы. Менее интенсивную — желтовато-зеленые кубы. Свечение серых и сероватозеленых кубов фиксируется на уровне фона. В целом для кубов (преобладающего морфологического типа) характерны спектры зеленой эмиссии примесных азотных центров S1 и H3 (максимум в области 490-510 нм). Редкое голубое свечение обусловлено наличием центра N3 (435 или 415 нм при 300 К).

В некоторых спектрах желтовато-зеленых кубов слабо проявляется максимум в области 570—580 нм, вызванный, по-видимому, присутствием непримесных дефектов. Установлено, что для метаморфогенных алмазов характерны спектры ЭПР азота в парамагнитной форме, причем вид спектра специфичен для каждой морфологической разновидности.

Наиболее типичным *спектром резонансного поглощения* является суперпозиция триплета линий дисперсного (одиночного) азота и линии обменно-связанных комплексов (азотных пар и троек атомов) по форме близкой к лоренцовой. Большая полуширина линии КР (4,5 Э) по сравнению с синтетическими аналогами (2—4 Э) указывает на большую дефектность метаморфогенных алмазов.

Метаморфогенным алмазам свойственно *высокое содержание азота в форме одиночных атомов замещения* — 5,9*10¹⁸ см-³ и в обменно-связанной форме—2,1*10²⁰ см-³. Концентрация обменно-связанных атомов достигает 1,8—10²¹ см-³.

Спектры комбинационного рассеяния, рентгеновские спектры (рис. 5.53), спектры фотолюминесценции и ЭПР типоморфны для некимберлитовых алмазов и могут быть использованы для достаточно простой и экспрессной идентификации кристаллов и зерен неясного происхождения.



Рис. 5.53. Рентгеновские и КР-спектры метаморфогенных алмазов

Кристаллы - кубоиды размером более 40 мкм были исследованы методом *ИК-Фурье спектроскопии* (Ситникова, 2010). В ИК-спектрах кристаллов кроме типичных полос поглощения алмаза в интервале 1800–2650 см⁻¹ присутствуют дополнительные полосы, которые обусловлены наличием примесей азота (1130 см⁻¹, и 1282 см⁻¹) и водорода (3107 см⁻¹), а также наличием микровключений (воды, карбонатов, силикатов, апатита) (Рис. 5.51).

Дополнительные полосы поглощения в ИК-спектрах алмазов на 1130 см⁻¹ связаны с наличием примеси азота в форме С-центров, а на 1282 см⁻¹ - А-центров, что согласно общепринятой классификации позволяет отнести эти алмазы к переходному типу Ib-IaA (*Robertson et al., 1934*). На основании исследования алмазов методом ЭПР С-центры идентифицированы как одиночный атом азота, замещающий углерод в кристаллической решетке алмаза (*Smith et al., 1959*), а А-центры рассматриваются как пары атомов азота в соседних, замещающих углерод, положениях (*Соболев и др., 1969; Соболев, 1989; Taylor, 1990; Evans, 1992*). Наличие этих линий в ИК-спектрах позволило оценить содержание примеси азота и степень его агрегации в алмазах.

В алмазах из известково-силикатных пород *содержание примеси азота* варьирует от 750 до 2500 ppm, для алмазов из гнейсов - от 300 до 3000 ppm, для алмазов из гранатпироксен-кварцевой породы – от 450 до 2700 ppm. Степень агрегации азота ( $N_A \times 100/N_{total}$ ) варьирует для алмазов из гнейсов от 24 до 75%, для алмазов из гранат-пироксен-кварцевой породы - от 38 до 52%, и для алмазов из известково-силикатных пород - от 27 до 73%.

В ИК-спектрах алмазов из гнейсов и известково-силикатных пород, помимо полос поглощения, обусловленных примесью азота, присутствуют полосы дополнительного поглощения, обусловленные наличием микровключений: воды (3420 см⁻¹, 1650 см⁻¹), карбонатов (1430 см⁻¹) и силикатов (1090 см⁻¹) (Рис. 51 б). В спектрах алмазов из гнейсов

установлены полосы 1049-1050 см⁻¹ обусловленные наличием микровключений апатита, а поглощение 1090 см⁻¹ связано с присутствием - кварца (*Weiss et al., 2010*). Интенсивность поглощения на 1090 см⁻¹ определялась после вычитания из экспериментального спектра линий поглощения связанных с наличием примеси азота. Установлено, что интенсивность поглощения на 1090 см⁻¹ алмазов из известково-силикатных пород варьирует от 10 до 90 см⁻¹, алмазов из гнейсов - от 10 до 20 см⁻¹.

Относительные содержания и соотношение воды и карбоната во включениях в микроалмазах оценивались по следующим формулам  $CO_2(ppm) = 40 \times I_{1430}$  и  $H_2O(ppm) = 109 \times I_{3420}$  (*Navon et al., 1988; Weiss et al., 2010; Thompson, 1965; Veniaminov, Prendergast, 1997).* Для всех исследованных кристаллов алмаза величина отношения { $H_2O/(H_2O+CO_2) \times 100\%$ } варьирует от 61 до 99 %, что свидетельствует о преобладании воды в составе микровключений. Величина отношения в алмазах из известково-силикатных пород варьирует от 87 до 99%, а в алмазах из снейсов от 61 до 82%, что свидетельствует о различном соотношении воды и карбоната во включениях в алмазах из этих пород.

ИК-спектры алмазов из *гранат-пироксен-кварцевой породы* характеризуются только наличием полос поглощения, обусловленных примесями: азота (A – 1282 см⁻¹ и C – 1130 см⁻¹) и водорода (3107 см⁻¹). Для них *не характерно наличие микровключений*. Отличия алмазов в породах различного состава могут быть обусловлены вариациями состава среды кристаллизации или особенностями внутреннего строения.

Полученные данные позволяют предполагать, что алмазы в гнейсах и известковосиликатных породах месторождения кристаллизовались в среде промежуточного состава между водно-карбонатным и водно-силикатным конечными членами (рис. 5.54).

Установлено отсутствие корреляции между содержанием азота (от 300 до 3000 ppm) и степенью его агрегации (от 24 до 75%.) у кристаллов алмаза как из одного образца, так и различных интервалов разреза (Рис. 5.55)

82



Рис. 5.54. Соотношение компонентов вода и карбонат-ион в микровключениях в алмазах. СО₂ в карбонатной фазе.



Рис. 5.55. Изотермы агрегации азота при длительности в 5 млн.л. а - 4,4 эВ энергия активации в секторе роста октаэдра (*Finnie et al.*, 1994), б - 6,0 эВ энергия активации в секторе куба (*Taylor et al.*, 1996).

Свидетельства зонального строения микроалмазов были получены с применением электронного парамагнитного резонанса, рамановской спектроскопии, а также сканирующей электронной микроскопии с катодолюминесценцией и секционной рентгеновской топографии (*Nadolinny et al., 2006; Ishida et al., 2003; Iancu et al., 2008; Лаврова и др., 1999; Шацкий и др., 1998*).

Предполагается, что это следствие зонально-секториального строения кристаллов. Содержание азота и степень его агрегации могут различаться в разных зонах роста кристаллов. Вариации объемных соотношений этих зон в разных кристаллах могут приводить к отсутствию корреляции степени агрегации и содержания азота, рассчитываемым по интегральным ИК-спектрам (Рис.5.55; рис. 5.56).



Рис. 5.56. Схема, иллюстрирующая взаимосвязь внутреннего строения и степени агрегации азота в кристаллах алмаза. Условные обозначения: 1-высокодефектная зона с высоким содержанием азота и высокой степенью агрегации, 2- низкодефектная зона, низкие содержания и степень агрегации

Изотопный и примесный состав

Метаморфогенные алмазы являются изотопно - "легкими" и характеризуются диапазоном  $\delta^{13}$ С от -17,5 до -10,6  $^{0}/_{00}$ . Изотопный состав углерода алмаза (5 определений) и графита (9 определений) из пород контрастного состава варьирует от -7‰ до -12,6‰ Был также определен изотопный состав углерода графита из пироксен-калишпатовых пород (Таблица 5.7).

Алмазы из гнейсов характеризуются вариациями  $\delta^{13}$ С от -9,6 до -12,6‰. Графит в гнейсах, представляющий собой изометричные кубики, в меньшей степени обеднен тяжелым изотопом углерода  $\delta^{13}$ С -8,3 – 9,3‰. Чешуйчатый графит характеризуется  $\delta^{13}$ С от -8,8 – до - 12,6‰. Изотопный состав углерода алмаза из известково-силикатных пород варьирует от - 10,1 до -11‰, а графита -9,94‰.

По качественному составу элементов-примесей метаморфогенные алмазы сопоставимы с кимберлитовыми, но по количественному заметно разнятся: в них на порядок

выше содержание кремния, алюминия, титана, ванадия, железа, сурьмы, мышьяка, золота, на два порядка — хрома, кобальта, марганца, РЗЭ.

Характерно высокое содержание примеси азота:  $5.9*10^{18} - 1.8*10^{21}$  см⁻¹.

Таблица 5.7.

## Изотопный состав углерода алмаза и графита из пород месторождения

## Кумды-Коль (Ситникова, 2010).

Тип породы	Количество определений		Изотопный состав углерода (б ¹³ С ‰)		
	графит	алмаз	графит	алмаз	
Гнейс	6	2	-8,3 до - 12,5	-9,6 до -12,6	
Известково-	1	2	-9,9	-10,1 -11	
силикатные породы					
Пироксен-	2	-	-11,54 до -12,12	-	
калишпатовые породы					
Гранат-пироксен-	-	1	-	-7,0 -8,0	
кварцевая порода					

Свойства

Температура начала окисления метаморфогенных алмазов также зависит от крупности зерен, но заметно выше, чем у импактных.

Размер, мкм Т, °С

По термостойкости и кинетическим параметрам окисления (Е = 223 кДж/моль) метаморфогенные алмазы близки к монокристаллам кимберлитового алмаза и термостойким синтетическим марки ACO.

Величина Ѕуд метаморфогенных алмазов крупностью 10-60 мкм варьирует в диапазоне от 0,24 до 0,34 м2/г. Она сопоставима с Ѕ уд кимберлитовых и термостойких синтетических алмазов марки ACO соответствующей крупности.

Абразивные свойства этих алмазов в 1.5 раза выше, чем алмазов из кимберлитов.

Рассмотренные примеры показывают, что различные генетические тиы алмзов обладают определеными типоморфными признаками (табл. 5.8), что позволяет целенаправленно проводить поисковые работы.

## Таблица 5.8.

# Типоморфные особенности метаморфогенных алмазов

Простые формы		{111} {110} {100} и (грани торможения и растворения)		
Габитус, морфология		Кубический, октаэдрический, комбинационный;		
		микроагрегатные образования		
δ ¹³ C, ‰		-10,6; -11,99; -17,1; -17,5. Для сопутствующего графита:		
		-10,8; -17,4; -17,6; -17,8; -18,4; -19,6		
Элементы примеси, %		N (?)		
Фазовый состав; структурные		Δ π		
особенности		Алиаз		
Двупреломление		Нет данных		
Поглощение	УФ. нм	Нет данных		
	ИК, см-	Нет данных		
Цвет		Желто-зеленый, редко серый, черно-коричневый,		
		розово-сиреневый и бесцветный		
Фотолюминесценция		Нет данных		
Электронный парамагнитный резонанс,		Спектр ЭПР, обусловлен примесью N		
(ЭПР)				
Парагенезисы, минералы - включения		Графит (?)		
Разновидность по классификации		I, II, III, IV		
Ю.Л. Орлова				
Типоморфные особенности		Близки к особенностям алмазов из ксенолитов		
		эклогитов		

## Глава 6. Поисковая минералогия алмазов и минералогия алмазоносных россыпей

Рассмотрев основные типы коренных месторождений алмаза, можно перейти к россыпным месторождениям. Роль россыпных месторождений в добыче алмазов можно проиллюстрировать одним фактом. В августе 2005 года в Лесото на одном из россыпных участков был найден алмаз весом 603 карата – размером с ладонь человека. Ему было присвоено имя «Надежда Лесото». Он стал 15-м в списке самых крупных алмазов Мира. Необработанный алмаз был продан за 9,81 миллиона евро.

Для большинства россыпных месторождений в настоящее время доказана их <u>связь с коренными породами</u> — кимберлитами, лапроитами, импактитами и метаморфитами.

## 6.1. Характеристика алмазов и индикаторных минералов в россыпях

В зависимости от способа образования выделяют несколько основных генетических типов россыпей (Шило, 1995):

 Элювиальные – это отложения не перемещенные, они локализованы непосредственно на месте образования и формируются в результате выветривания, т.е. это коры выветривания по кимберлитам или лампроитам;

2. Делювиальные и коллювиальные – это склоновые отложения, которые формируются при постепенном сползании рыхлого материала;

3. Пролювиальные – это отложения, сформированные конусами выноса временных водотоков;

4. Аллювиальные – это разнообразные отложения речных долин, включая россыпи русловые и террасовые;

5. Ледниковые россыпи - это моренные и флювиогляциальные отложения;

6. Дельтовые россыпи – это отложения, сформированные на границе рекаморе;

7 Прибрежно-морские россыпи связаны с перемещением и накоплением материала в условиях мелководья в приливно-отливной зоне морей и океанов.

Первые шесть типов - это континентальные россыпи, не потерявшие связи с первоисточником. Это россыпи ближнего сноса (делювиальные, элювиальные, аллювиальные). Они хорошо изучены и для них выявлены основные факторы,

способствующие формированию богатых месторождений. К россыпям такого типа в Якутии относятся некоторые месторождения рядом с трубкой Мир: пролювиальноделювиальная россыпь лога Хабардина, аллювиальные россыпи реки Ирелях, юрская россыпь Водораздельные галечники.

Исследования показывают, что в процессе выветривания кимберлитов и формирования россыпных ореолов происходят закономерные <u>изменения морфологии</u> как самих алмазов, так и сопровождающих их индикаторных минералов, что является основой разработки *шлихо-минералогического метода* поисков месторождений алмазов, применение которого особенно актуально для закрытых районов, в которых геофизические аэромагнитные методы оказываются малоэффективными.

Выделено несколько этапов формирования вторичных ореолов рассеяния и россыпей, что позволяет расшифровать их сложную историю.

<u>Первый этап</u> — формирование *коры выветривания* по кимберлитам, когда основная масса кимберлитов превращается в «желтую» и «голубую» землю, неустойчивые силикаты Mg и Fe разрушаются и происходит «самообогащение» породы индикаторными минералами с признаками гипергенной коррозии (каверны и каналы травления, и т.п.).

<u>Второй этап</u> — процесс *последующего переноса*, когда разрушаются сростки кристаллов алмаза, кристаллы с различными дефектами и возрастает доля ювелирных камней, поэтому в россыпях всегда сырье более высококачественное.

Разрушаются, раскалываются не только алмазы, но и сопровождающие их *минералы-спутники*. На поверхности их зерен, как и на поверхности кристаллов алмазов, образуется механогенный рельеф — сколы, тонкая шероховатость, цирковидные выбоины и т.п.

При изучении индикаторных минералов и алмаза из ореолов в руки исследователя попадают минералы, прошедшие длинный путь эволюции в глубинных, гипогенных и экзогенных условиях. Конечный их облик определяется суммарным результатом воздействия морфогенетических факторов на разных этапах существования минералов.

Накопление материала в россыпях и вторичных ореолах подчиняется определенным законам. Лучше всего изучены в этом отношении *аллювиальные россыпи*. Движение твердых частиц в воде подчиняется закону Стокса:

## $V = f \operatorname{Rodt/d}{\mathscr{K}}$ вязкости*g

В соответствии с этим законом:

321

- Скорость осаждения частиц прямо пропорциональна их размеру и плотности.
- Скорость осаждения частиц обратно пропорциональна плотности жидкости, ее вязкости и силе тяжести.

Исходя из закона Стокса, были установлены константы гипергенной устойчивости минералов, в основу расчета которых академиком Н.А. Шило были положены два параметра: удельный вес минерала и его твердость (табл. 6.1.)

Таблица 6.1

Минерал	р г/см3	Н	pH	Kru = lg
				( <i>p</i> H)
Циркон	4,7	7,5	35,25	1,54
Эвксенит	5,4	6,5	35,1	1,54
Алмаз	3,5	10	35	1,54
Электрум	13,5	2,5	33,75	1,53
Самарскит	5,7	5,5	31,55	1,5
Колумбит	5,2	6	31,2	1,49
Шпинель	3,9	8	31,2	1,49
Магнетит	5,2	5,8	30,16	1,47
Периклаз	5	6	30	1,47
Ильменорутил	4,8	6	28,8	1,46
Топаз	3,6	8	28,8	1,46
Лопарит	4,8	5,8	27,84	1,44
Монацит	5,1	5,3	27,03	1,43
Шеелит	6	4,5	27	1,43
Пироп	3,8	7	26,6	1,42
Ильменит	4,7	5,5	25,85	1,41
Циркелит	4,7	5,5	25,85	1,41
Рутил	4,2	6	25,2	1,4

Физические свойства и константы гипергенной устойчивости минералов.

Помимо свойств твердых минеральных частиц большое значение имеют и чисто геологические факторы, определяющие накопление минералов в аллювиальных россыпях. Перечислим главные из них:

- 1. Расход воды: Q = Vcp*A, где V скорость, А площадь поперечного сечения. Критическая скорость течения 4-15 м/сек
- 2. Твердый сток (определяется климатом) количество тонн в сутки
- 3. Размеры осадочных частиц (зависит от состава вмещающих пород)
- 4. Уклон (аккумуляция идет только при малых уклонах)
- Форма русла (определяется близостью к базису эрозии при котором уклон = min, скорость = min).

В результате перемещения водными потоками наблюдаются закономерные изменения минеральных частиц, главными из которых являются:

- избирательная сортировка;
- абразивное истирание.

Изучая эти признаки можно подойти к решению задач по *локализации ореолов*, т.е. к установлению дальности транспортировки минеральных зерен от коренного первоисточника. Для решения этого вопроса при поисках месторождений алмаза были разработаны специальные минералогические признаки, которые включают следующие параметры:

- Концентрация кимберлитовых минералов в пробах
- Гранулометрия алмаза и минералов-спутников
- Соотношение пиропа и рудных минералов
- Степень механического износа (сохранность)
- Степень сортировки зерен алмаза и минералов-спутников

В максимальной степени эти изменения проявлены в прибрежно-морских россыпях (рис. 6.1.)



Рис. 6.1. Прибойная зона вдоль побережья - террасовые уровни морских пляжей

*В переотложенных прибрежно-морских отложениях* алмазы и их спутники характеризуются максимальной степенью изношенности. Это, например, участок

Дьюкунах в Мало-Ботуобинском поле или некоторые россыпи на побережье моря Лаптевых и в терригенных отложениях в обрамлении Сибирской платформы. Хорошо изучены прибрежно-морские россыпи юго-западной Африки и россыпи реки Оранжевой (рис. 6.2).



Рис. 6.2. Шельфовые концессии вдоль побережья Юго-Западной Африки

Первые алмазы были найдены на побережье Намибии в 1908 (рис. 6.3). В настоящее время алмазы добываются как из наземных прибрежных россыпей и руслового аллювия реки Оранжевой, так и из подводных морских отложений до глубины 120м. Около полумиллиарда карат алмазов ювелирного качества были извлечены из россыпей на этой территории за почти сто лет эксплуатации.





Добыча алмазов в Намибии, 1924г

Алмазы из морских россыпей побережья Намибии обладают особыми свойствами:

- Это высококачественные ювелирные камни без дефектов, трещин, сростков, поликристаллов и осколков. Низкокачественные камни были разрушены в агрессивных аллювиальных и морских условиях в процессе длительной транспортировки
- Это хорошо сортированная популяция без микро алмазов и крупных камней с очень постоянным средним весом для каждой россыпи
- Повышенный средний вес алмазов (0.3-0.7 карата на камень)
- Полированная или истертая поверхность алмазов, образованная в результате как обработки в прибрежно-морских условиях, так и в континентальных условиях пустыни.

Прибрежно-морская обработка проявлена и в характеристиках минералов-спутников.

- Кимберлитовые минералы были полностью уничтожены в процессе длительной транспортировки реками и особенно в прибрежно-морских условиях. Из тяжелых минералов здесь встречены только гранаты, представленные альмандинами из метаморфических пород побережья (рис. 6.4).
  - В качестве гидродинамических спутников здесь отмечаются хорошо окатанные гальки агатов и яшмы, привнесенные рекой Оранжевой на морское побережье Намибии из внутренних районов континента.
  - Нет никаких признаков существования близких наземных или подводных кимберлитовых трубок.

Отмеченные особенности являются типоморфными признаками *россыпей дальнего сноса, потерявшими связь с первоисточниками*.



Рис. 6.4. Гравитационные спутники алмазов в морских россыпях Намибии

Россыпные ореолы сопровождают все известные коренные месторождения алмазов, но *наиболее богатыми* оказываются <u>россыпи вокруг наиболее древних кимберлитов.</u> Это россыпные месторождения Индии рядом с трубкой Маджгаван (штат Мадхья Прадеш) с возрастом 1140±12 млн.лет; россыпные месторождения Смоук Крик, Лайм-Смоук и Бой в районе трубки Аргайл (Зап. Австралия) протерозойского возраста 1100÷1045 ± 160 млн.лет; россыпные месторождения Южной Африки в районе протерозойской трубки Премьер (1750±100 по Pb, 1200-1250 по Rb/Sr и 1180±30 млн. лет по слюде).

## 6.2. Экзогенные изменения индикаторных минералов и алмазов

При формировании вторичных ореолов и россыпей алмазы и сопровождающие их индикаторные минералы испытывают мощные экзогенные изменения. Специфика условий, в которых находятся минералы, обусловливает и специфику изменения их состава и морфологических особенностей, благодаря чему появляется возможность реконструировать условия и историю формирования ореолов индикаторных минералов и россыпей. Знание морфологии и морфогенеза индикаторных минералов и алмаза в экзогенных обстановках имеет большое практическое значение, так как позволяет вести работы по прогнозированию месторождений алмазов. В данном разделе мы рассмотрим основные экзогенные изменения алмаза и его спутников (гранатов, хромшпинелидов и ильменита).

## 6.2.1. Морфология и морфогенез индикаторных минералов

Прежде чем характеризовать экзогенные изменения минералов-спутников алмаза, необходимо кратко остановиться на тех морфологических особенностях, которые эти минералы приобретают в процессе их морфогенеза в коренном первоисточнике (в кимберлитах). Исследования, которые провел В.П. Афанасьев (2001), показали, что в процессе сложной и длительной эволюции кимберлитов, входящие в их состав минералы приобретают ряд специфических типоморфных особенностей, по которым их можно отличить от некимберлитовых источников.

Рассмотрим эти особенности более подробно.

## Гранаты

Эти минералы присутствуют в кимберлитах в составе многих глубинных мантийных ксенолитов, а также в виде отдельный нодулей и включений в алмазах. Являясь механически и химически устойчивым, зерна гранатов сохраняются и в россыпях, что послужило основой для применения «пироповой» съемки при проведении шлихо-минералогических исследований при поисках кимберлитов.

Нодули гранатов в кимберлитах встречается в виде зерен округло-овальной формы различной окраски размером от 0,2 до 10 мм, окруженных келифитовой каймой сложного состава или без нее.

Глубинный морфогенез гранатов из кимберлитов подробно изучен В.П. Афанасьевым с соавторами (2001). Ими выделены следующие этапы глубинного морфогенеза гранатов: идиоморфный рост, оплавление, келифитизация, коррозионное растрескивание. В результате в общей выборке гранатов из кимберлитов присутствуют следующие типы зерен (рис. 6.5):

- зерна с элементами огранки (рис. 6.5. а),
- зерна округло-овальной формы (рис. 6.5. б),
- зерна неправильной формы (рис. 6.5. в),

• обломки и осколки зерен с различным внутренним строением и типом поверхности (рис. 6.5. г).



Рис. 6.5. Морфология гранатов из кимберлитов: зерна с элементами огранки (а), зерна округло-овальной формы (б), зерна неправильной формы (в), обломки и осколки зерен с различным внутренним строением и типом поверхности (г).

С поисковой точки зрения наиболее важными являются следующие из них: зерна в келифитовой кайме (рис. 6.6. а, б), зерна, на поверхности которых отчетливо проявлен ямчато-бугорчатый рельеф, образованный цирковидными впадинами, и пирамидально черепитчатый микрорельеф (рис. 6.6. г). Также весьма важным оказывается присутствие в гранатах включений других минералов (рис. 6.7).

Постмагматические изменения гранатов приводят к появлению на поверхности их зерен дислокационного и кубоидного типов коррозии (рис. 6.8) и развитию на выступающих поверхностях разнообразных форм истирания (рис. 6.9).



Рис. 6.6. Строение зерен гранатов из кимберлитов: развитие келифитовой каймы (а,б), первичная трещиноватость и зернистость (в), пирамидально-черепитчатый рельеф (г)



Рис. 6.7. Включения в гранатах: изометричные и игольчатые



Рис. 6.8. Постматматические изменения гранатов: коррозионные каналы (а,б) и почковидно-кубоидный рельеф (в,г)



Рис. 6.9. Формы истирания на гранатах: цирковидные впадины (а), стирание ребер (б), округление формы (в), шелушегте поверхности (г), механогенные царапины (д)

### Хромшпинелиды

В кимберлитах присутствует несколько групп хромшинелидов, различающихся по морфологии и химическому составу.

1 — минерал из ксенолитов глубинных пород. Это хорошо образованные кристаллы, ксеноморфные выделения в интерстициях, игольчатые и таблитчатые включения в гранатах и пироксенах.

2 - вторичные шпинелиды, которые входят в состав келифитовых кайм по гранатам, где образуют выделения размером менее 0,01мм октаэдрической и неправильной формы.

3 - микрокристаллические (менее 0,1мм) идиоморфные выделения в основной массе кимберлитов, отличающиеся повышенным содержнием TiO₂, Fe₂O₃ и MnO.

4 - дискретные желваки шпинелидов в киберлитовом цементе, размером 0,1-10мм. Именно они используются при шлихо-минералогических поисках кимберлитов и их типоморфизм имеет наибольшее значение. Они имеют форму октаэдров, сложноограненных многогранников (мириоэдрические кристаллы), изометричных зерен неправильной формы (рис. 6.10).



Рис. 6.10. Форма кристаллов хромшпинелидов из кимберлитов: октаэдры (a), мириоэдрические кристаллы (б), блоковые зернистые агрегаты (в,г)
*Глубинный морфогенез* желваков хромшпинелидов из кимберлитов изучен также подробно, как и морфогенез желваков гранатов (Афанасьев и др., 2001). Выявлено два главных морфогенетических процесса: магматическая коррозия и коррозионное растрескивание. В результате на поверхности зерен формируется специфический микрорельеф, сформированный торцами окраэдрических слоев роста (рис. 6.11).



Рис. 6.11. Строение хромшпинелидов из кимберлитов: частично-матированная (а,б), равномерно-матированная (в) и гладкая (г) поверхности зерен

В процессе разрушения кимберлитов и *формирования вторичных ореолов* и россыпей зерна хромшпинелидов подвергаются механическим изменениям и физикохимической коррозии. В результате изменяется состав и строение внешних зон кристаллов, они приобретают округлую окатанную форму и неоднородное внутреннее строение (рис. 6.12).



Рис. 6.12. Экзогенные изменения кристаллов хромшпинелидов: развитие коррозионной каймы (а), сглаживание и окатывание формы (б-г)

### Ильменит

Это сквозной минерал, присутствующий как в составе мантийных ксенолитов, так и в виде желваков в кимберлитовом цементе. Известно 3 морфологические разновидности ильменита из кимберлитов (Гаранин и др., 1984):

— крупные (более 1 см) желваки, представляющие собой поликристаллические и неравномернозернистые агрегаты зерен ильменита:

 отдельные высокодефектные монокристаллические зерна и зерна комбинированного строения (монокристальное ядро, поликристаллическая кайма) с характерным волнистым погасанием размером 0,2-10мм;

— микрокристаллические идиоморфные выделения в основной массе кимберлита размером 0,04-0,15мм.

Для желваков ильменита из кимберлитов В.П. Афанасьевым (2001 год) установлены следующие *главные морфогенетические процессы*: оплавление, распад твердого раствора, раскристаллизация, образование микропирамидального рельефа, коррозионное растрескивание, растворение, лейкоксенизация, замещение анатазом.

В результате формируются следующие типы зерен этого минерала:

- моно и поликристаллические выделения округло-овальной формы с ровной гладкой или наждачной шипастой поверхностью (рис. 6.13), а также зерна со структурами распада твердого раствора (рис. 6.14)



Рис. 6.13. Формы зерен ильменита из кимберлитов: с шипастым рельефом (а), в корочке (б), равномерно-матированный монокристаллический (в) и поликристаллический (г)

В условиях *экзогенеза* процессы механического износа и физико-химических изменений преобразуют и сглаживают первичную поверхность зерен. Зерна неоднородного и агрегатного строения распадаются на отдельные индивиды, на их поверхности формируется специфический механогенный микрорельеф, химическое выветривание выражается в появлении лейкоксеновых рубашек (рис. 6.15)



Рис. 6.14. Неоднородное внутреннее строение ильменита из кимберлитов – видны различной формы структуры распада



Рис. 6.15. Экзогенные изменения ильменита: развитие коррозионных каналов (а,б) и вторичных лейкоксеновых корок (в,г)

Экзогенные изменения проявляются не только в изменении морфологии зерен. В силу различной устойчивости минералов в процессах водной транспортировки наблюдается их *гидравлическая дифференциация* на фоне общего падения концентрации минералов (рис. 6.16).



Рис. 6.16. Распределение индикаторных минералов кимберлитов при удалении от коренного источника: 1 – алмаз, 2 – пироп, 3 – пикроильменит, 4 – хромшпинелид (по В.П. Афанасьеву, 2001)

Изменяется также соотношение целых и расколотых зерен и другие важные соотношения:

- Соотношение оранжевых и красно-фиолетовых гранатов
- Соотношение дислокационного и кубоидного типов коррозии гранатов
- Соотношения агрегатного и монокристального ильменита.

Кроме того, *с удалением от источника* быстро перестают встречаться редкие минералы, например, оливин, циркон, алмаз, а также крупные зерна минералов, доля которых в кимберлитах обычно невелика. Вблизи коренных источников должна резко возрастать концентрация минералов-спутников, появляться крупные гранулометрические классы минералов, "утяжеляться" шлих за счет более высокой доли пикроильменита. Естественно, что эти признаки должны работать согласованно, в одном направлении.

#### 6.2 История и условия формирования ореолов индикаторных минералов

Интерпретацию результатов шлихо-минералогического опробования и изучения минералов-спутников алмаза в пробах необходимо проводить в строгой увязке с геологической позицией изучаемых отложений, опираясь на изложенные выше общие закономерности минералогической дифференциации в водно-аллювиальных средах.

Описанные закономерности миграции позволяют при этом выделить основные лито-динамические типы ореолов (континентальные и морские) и расшифровать историю развития ореолов индикаторных минералов (рис. 6.17).



Рис. 6.17. Основные типы и условия формирования вторичных ореолов минералов-спутников алмаза

При расшифровке истории развития вторичных ореолов и россыпей главное внимание должно уделяться следующим факторам:

1. *Механический износ минералов*. Проведенные исследования показывают, что степень износа зависит в первую очередь от условий формирования отложений, а не от удаленности коренного источника. В итоге максимальной степенью износа будут характеризоваться прибрежно-морские отложения.

2. Физико-химические изменения индикаторных минералов. Эти изменения происходят после фиксации минералов в осадке, например, при развитии площадных кор выветривания. По степени устойчивости к процессам химического выветривания минералы кимберлитов располагаются в ряд: оливин – ромбический пироксен– моноклинный пироксен – пироп – пикроильменит – хромшпинелид – циркон – алмаз. Степень гипергенных изменений будет определяться особенностями химического состава минералов и внешними факторами, главными из которых являются Еh и pH среды, которые во многом зависят от климатических условий накопления осадков. Исследования показывают, что устойчивость пиропов к растворению определяется химическим составом: более устойчивы хромистые разности фиолетовых оттенков (рис. 6.18).



Рис.6.18. Кривые потери веса при травлении гранатов в плавиковой кислоте (по В.П. Афанасьеву, 2001)

*3. Диагенетические изменения индикаторных минералов.* Коррозионное растрескивание, обусловленное этим процессом, поражает в первую очередь крупные зерна, приводя к изменению гранулометрического спектра минералов и относительному обогащению мелких классов.

Таким образом, индикаторные минералы в экзогенных условиях подвержены весьма сильным закономерным изменениям, выраженным в преимущественном исчезновении из ассоциации крупных, высокодефектных и физико-химически неустойчивых зерен. Используя эти закономерности, геологи проводят шлихоминералогическое опробование перспективных площадей, учитывая различные типы геологических обстановок.

тип I. Коренные источники выходят на дневную поверхность; промежуточные коллекторы кимберлитовых минералов отсутствуют;

тип II. Кимберлитовые тела выходят на дневную поверхность; существовавшие древние промежуточные коллекторы размыты;

тип III. Кимберлитовые тела погребены под терригенными отложениями, вмещающими ореолы индикаторных минералов кимберлитов;

тип IV. Разновозрастные шлиховые ореолы кимберлитовых минералов, формировавшиеся в прибрежно-морских условиях;

Наибольшие проблемы при этом возникают при проведении минералогических поисков на закрытых территориях.

## 6.4. Россыпи с неустановленными источниками

Несмотря на широкое развитие поисково-разведочных работ, коренные источники многих россыпных проявлений алмазов до сих пор не найдены. Среди этих россыпей встречены некоторые разновидности алмаза, не установленные в коренных источниках.

Такой разновидностью являются, например, *карбонадо*. Эта разновидность алмаза известна с 1840 г. Самый большой образец - «Сержио» - 3167 кар. найден в 1905г, шт. Байя в Бразилии. Последняя крупная находка - образец из реки Абаете – 827,5 кар. найден в 1937 г. в шт. Минас-Жерайс в Бразилии. Карбонадо найдены только в россыпях Южной Америки: в Бразилии, Венесуэлле, Гайане и на востоке Австралии. Они не установлены в кимберлитах. Коренные источники этих россыпных месторождений пока не установлены.

Карбонадо – это особая поликристаллическая форма алмаза, это микрокристаллические агрегаты с размером индивидов от 0,5 до 20 мкм (рис. 6.19) в виде пористых зерен неправильной формы серого, темно-серого до черного цвета (рис. 6.20). Они характеризуются повышенной твердостью, облегченным составом углерода

и присутствием необычных минеральных включений в виде редкоземельных силикатов и сложных фосфатов.



Рис. 6.19. Электронно-микроскопические изображения включений в карбонадо: 1 – рутил, 2 – графит, 3 - алмаз

Для образцов карбонадо характерна высокая пористость, их плотность колеблется от 3.33 до 3.43 г/см³. Высокая концентрация радиогенных изотопов благородных газов указывает на их ассоциацию с обстановками, характеризующимися высоким содержанием U и Th, что доказывает специфику их геологической истории.



Рис. 6. 20. Карбонадо и фрамезиты из россыпей Бразилии и Убанги

Главное отличие карбонадо от типичных кимберлитовых алмазов – это необычный изотопный состав (табл. 6.2). Как видно из представленной таблицы и рис. 6.21, этот параметр у карбонадо соответствует -19 – -25‰, тогда как у большинства алмазов из кимберлитов он составляет около -5‰.

На основании изучения изотопных соотношений выделено 2 популяции карбонадо (рис. 6.22).

# Таблица 6.2

образец	δ ¹⁵ N, ‰	$\delta^{13}$ C, ‰	N/C, Γ/T
	Карбонадо Уб	банги	
JJG4105.C	2,9	-25,2	18
JJG4105D.421	8,05	-28,1	65
JJG4105A.420	-0,5	-5,8	4,2
JJG4105E.488	2,6	-26,1	392
JJG4105B.488	2	-26,4	58
JJG4105.488	1,5	-25,8	80
	Карбонадо Бра	азилии	
Br-34	2,5	-27,3	140
Br-32	1,5	-30	33
Br-4	11	-28	74
BRCB	1,5	-26	258
BRCB1	5,9	-26,8	1040
BRCB2	-0,9	-28,8	63
BRCB5.572	2,8	-23,5	419
CB5	1,7	-26,1	50
CB11	12,8	-27,8	88
CB20	9,3	-23,8	1590
BRCB4.573	-2,9	-23,6	71
BRCB6.574	0,3	-23,9	161
BRCB7.575	-3,6	-23,9	103
BRCB3	-	-26,8	66
	Фрамезит	Ы	
ORF121.484	7,7	-22,5	102
PHN/25.484	11,5	-19,1	96
PHN/26.479	9,26	-18	142
JWF-6.476	7,5	-23,6	112
JWF-11.479	10,8	-20,1	91
JWF-10.479	0,75	-23,6	190
JJG-4104.488	1,41	-18,2	251
JJG-4103.484	3,44	-23,8	1294
FRM1.487	3,66	-21,8	330
GPF3	2,62	-18,3	100
GPF2	-2,9	-21	56
GPF1	10,8	-19,8	77

Изотопный состав азота и углерода в карбонадо и фрамезитах

Примечание. Стандартное отклонение для  $\delta^{15}N - 1\%$ , для  $\delta^{13}C - 0,5\%$  и для содержания N –

5‰



Рис. 6.21. Изотопный состав углерода и азота в карбонадо (залитые значки), фрамезитах (пустые квадраты) и якутитах (треугольники) (Милледж и др., 2008)



Рис. 6.22. Распределение содержаний примеси азота в карбонадо (А) и фрамезитах (Б) Бразилии (1) и Убанги (2) (Милледж и др., 2008)



#### Рис. 6.23.

Составы флюидных фаз: в карбонадо (1), в алмазах из кимберлитов (4), в минералах магматических и гидротермальных пород и руд: А – мантийные дериваты, В – продукты взаимодействия мантии и коры, С – продукты коровых процессов минералообразования Другие отличия связаны с составом летучих компонентов. Был исследован состав флюидных включений в бразильских карбонадо. Установлены – H₂O, CO, CO₂, N₂, H₂, CH₄, C₄, C₃, C₂. Выявлены температурные тренды состава выделяющейся газовой фазы (рис. 6.23). Показано, что присутствуют 2 генерации включений – декрепитирующих до температуры 500°C и при температуре выше 500°C, при этом флюид, выделяющийся из карбонадо при высокой температуре, аномально обогащен оксидом углерода. Это отличает карбонадо от продуктов внутрикорового минералообразования и выявляет результаты корово-мантийных взаимодействий.

Были изучены включения в карбонадо и среди них выделено 2 типа: сингенетические (циркон – Ti-Fe-Si-Zr-Al твердый раствор) и эпигенетические. Всего установлено 80 фаз: 27 – металлы, 9 – сульфиды, 3 – галогениды, 16 – окси-соли, 12 – силикаты и алюмосиликаты (рис. 6.24). Составы минеральных включений в карбонадо оказались весьма специфичны (рис. 6.25).



Рис. 6.24. Похожие на пузыри формы внутри зерен карбонадо и их КР-спектры

Анализ полученных данных позволили предположить, что карбонадо, фрамезиты и эклогитовые алмазы могут являться частью одной расширенной популяции.



Рис. 6.25. Химический состав цирконоподобных фаз из включений в карбонадо (1) и в алмазах из россыпей Урала (2,3)

Необычные алмазы, встречены также <u>в очень древних породах</u>. Они установлены в конгломератах Витватерсранда (Ю. Африка), имеющих возраст 2200 млн. лет и в россыпи Биррим (Гана) с возрастом более 2 млрд. лет. *Коренные источники этих алмазов до сих пор не установлены*.

«Древние алмазы» характеризуются целым рядом специфических черт: значительным механическим износом, признаками природного растворения (шрамы, коррозия, матировка), а также развитием зеленых или бурых пятен пигментации. Коренные источники этих алмазов также до сих пор не установлены.

Показательны в этом отношении месторождения *о. Калимантан* и Восточной Австралии (Новый Южный Уэльс). Слово Калимантан в переводе с малайского означает "алмазная река". Эта часть о. Борнео, который относится к Малайскому архипелагу (рис. 6.26). В 1676 г Тавернье писал, что Борнео платит дань Китаю алмазами.

Добыча осуществляется в 2-х районах: Sabah, Saravak – на западе и Martapura – на юго-востоке. Это аллювиальные отложения. Алмазы приурочены к гравелитам. Они ассоциируют с кварцем, магнетитом, рутилом, корундом, золотом, платиной. Это правильные кристаллы без кливажа, есть двойники «маклес» и баллас. Преобладают додекаэдры и тетрагексаэдры (58%), октаэдры – 22%. Алмазы разных окрасок: белые –

43%, желтые – 33%, коричневые («Коньяк», «Шампань») – 15%, есть зеленые (5%). Алмазы крупные, 15% - больше 1 карата, 48% >0.3сt. В алмазах черные включения и «облака» розовых точек. Самый большой – 166.8 карат. В качестве возможных первоисточников предполагаются лампроиты.



Рис. 6.26. Остров Калимантан

*Месторождения в Восточной Австралии* (Новый Южный Уэльс) известны с 1851 года (рис. 6.27). Алмазы приурочены к слою галечника мощностью от 10 до 1,5 м. Содержания высоки и составляют 5-10 карат на 1м³ породы. Алмазы — октаэдры, бесцветные и желтые. Они отличаются необычайно высокой твердостью, что связывают с высокими концентрациями азота в виде В-центров, а также утяжеленным изотопным составом и составом минеральных включений, среди которых установлен коэсит и гроссуляровый гранат.

В районе Коптон-Бингара установлено 2 *типа кристаллов* (Милледж и др., 2008):



Рис. 6.27. Россыпи Нового Южного Уэльса (Восточная Австралия)

- округлые, желтые, с высоким содержанием азота, без люминесценции, с травлением в виде микродисков
- бесцветные, комбинационные, с зональной катодолюминесценцией, с низким содержанием азота.

Микроалмазов нет. Есть кристаллы свилеватые (naats), с рябыми поверхностями, округленные формы, признаки истирания. Алмазы обогащены тяжелым изотопом ¹³С. До 41% алмазов - с включениями. Исследования минеральных включений показало, что среди них присутствует несколько типов:

- известково-силикатный эклогитовый парагенезис (коэсит, Саклинопироксен, Са-гранат) – преобладает;
- есть перидотитовая группа оливин;
- установлен авгит.

По поводу возможных первоисточников существует несколько точек зрения:

- Тэйлор и др реликтовые протерозойские трубки;
- Кеневилл и Адамсон лампроитовые трубки и интенсивный речной транспорт;
- Баррон базальтовые расплавы и палеозойская субдукция.

<u>Еще один район россыпей алмаза с неустановленными источниками - это</u> <u>Северная Якутия</u> (Анабаро-Оленекская провинция). Для алмазов из этих россыпей установлен целый ряд типоморфных признаков (рис. 6.28), отличающих их от известных в Якутии кимберлитовых первоисточников (Коптиль и др., 2008):

## Непрерывный переход Октаэдр - "Округлый додекаэдр"



Рис. 6.28. Алмазы из россыпей Сев. Якутии

- относительно высокие содержания азота в форме N2
- повышенное содержание минералов-включений эклогитового парагенезиса (до 20-50%).
- высока доля слаболюминесцирующих и нелюминесцирующих разновидностей (10-40%),
- много алмазов V и VII разновидности (с черными включениями) и желтых кубов II разновидности (по классификации Ю.Л. Орлова).

• характерно преобладание округлых додекаэдроидов (40-60%) облегченный состав углерода ( $\delta^{13}$ C от -17 до -20 °/₀₀).

По всем этим признакам алмазы из россыпей Северной Якутии близки к алмазам Урала, источники которых тоже неизвестны.

Именно на Урале были найдены первые алмазы в нашей стране в 1829 году. Промышленные разработки идут с 1946 года. В настоящее время разрабатываются 3 месторождения в Красновишерском районе: Рассольная, Ишковский, Большой Колчим (рис. 6.29).



*Рис. 6.29.* Современные разработки алмазных россыпей на Урале

Несколько миллионов карат алмазов ювелирного качества были извлечены из россыпей на этой территории. Речные и террасовые россыпи практически полностью отработаны. В настоящее время алмазы добываются из карстовых депрессий и древних конгломератов. Несмотря на интенсивные геологические работы и многолетнюю

эксплуатацию россыпей происхождение алмазов и местоположение коренных источников остается неизвестным.

Алмазные месторождения на Урале приурочены к областям развития переработанного кристаллического фундамента Восточно-Европейской платформы в районе Полюдово-Колчимского антиклинория (рис. 6.30), где граница верхней мантии приподнята до глубины 40 км. Источником алмазов являются *терригенные отложения такатинской свиты девонского возраста*. Месторождения приурочены к карстовым воронкам.



Рис. 6.30. Геологическая карта Полюдово-Колмчинского поднятия в районе развития алмазоносных россыпей Урала

По поводу коренных источников алмаза имеется 3 геологические теории:

• <u>1:</u> Алмазы из докембрийских кимберлитовых трубок, которые были полностью эродированы или погребены под мощным осадочным чехлом. Следовательно, кимберлитовые трубки с экономически-значимым содержанием алмазов никогда не будут найдены на Урале или рядом с ним, в то же время древние осадочные конгломераты все еще имеют значительный алмазоносный потенциал.

- <u>2</u>: Большинство алмазов было высвобождено из древних кимберлитовых трубок, но в то же время дополнительные тела кимберлитового или лампроитового состава были сформированы в более позднее время. Палеозойские кимберлиты или лампроиты все еще могут быть найдены здесь.
- <u>3:</u> Источниками алмазов являются мезозойские или кайнозойские "туффизитовые" или "флюидизитовые" магматические породы ультраосновного или основного состава, которые так же могли перерабатывать алмазоносные конгломераты более древнего возраста. Богатые коренные источники нетрадиционного типа могут быть найдены на Урале (Чайковский, 2001).

Алмазы Урала обладают целым рядом специфических черт (Шмаков, 2009):

- Высококачественные ювелирные камни без дефектов, трещин, сростков, поликристаллов и осколков (рис. 6.31)
- Хорошо сортированная популяция без микро алмазов и крупных камней
- Высокий средний вес алмазов (до 1.3 карата на камень)
- Полированная или истертая поверхность алмазов, образованная в результате обработки в прибрежно-морских условиях
- Большинство алмазов покрыты коричневыми или зелеными пятнами как результат природного радиационного облучения



Рис. 6.31. Морфологические особенности кристаллов алмаза из россыпей Урала: прибрежно-морская обработка и зеленые и коричневые пятна пигментации

Таким образом, можно утверждать, что эти алмазы были высвобождены из древних кимберлитовых трубок и перемещены на значительное расстояние. Несколько циклов захоронения и эрозии вывели эти алмазы в современные речные россыпи

Были изучены особенности морфологии и состава минералов-спутников алмаза в этих россыпях. Было установлено, что минералы - индикаторы кимберлитов претерпели изменения в условиях диагенеза и в корах выветривания (рис. 6.32).

Был изучен химический состав *гранатов-пиропов* из разновозрастных осадочных пород. Установлено, что <u>девонские</u> конгломераты содержат до 13% пиропов алмазной ассоциации, тогда как с<u>илурийские</u> базальные конгломераты содержат до 40% пиропов алмазной ассоциации (рис. 6.33)



Пирамидальночерепитчатый рельеф растворения на поверхности пиропов

Измененные каймы на октаэдрических кристаллах хромшпинелидов.



Рис. 6.32. Микроморфологические особенности минералов-спутников алмаза в уральских россыпях

Был изучен химический состав хромшпинелидов. Хромиты из <u>вендкембрийских</u> тиллитов показывает только низко-Сг и высоко-Аl состав и происхождение из некимберлитовых источников основного состава (рис. 6.33). Хромиты из <u>силурийских</u> базальных конгломератов показывают высоко-Сr состав из кимберлитов и низко-Cr состав из некимберлитовых источников. Хромиты из <u>девонских</u> базальных конгломератов показывают высоко-Cr состав из низко-Cr состав из некимберлитовых источников. Хромиты из химический состав пиропов из Тиманских кимберлитов. Было установлено, что все пиропы имеют верлитовый и лерцолитовый парагенезисы, по химическому составу они находятся вне поля стабильности алмазов.



*Рис. 6.33.* Особенности химического состава минералов-спутников алмаза в уральских россыпях



Было также изучено распределение среднего веса алмазов вдоль хребта Уральских гор с севера на юг. Эти исследования показали, что средний вес алмазов и их содержание уменьшаются на юг с удалением от палеорусла древней реки (рис. 6.34)

Рис. 6.34. Распределение алмазов вдоль Уральских гор. (Шмаков, 2009)

Алмазные россыпи;
Предполагаемое
положение берега древнего
Уральского моря;
– русло реки палео-Кама;
4 – направление
транспортировки алмазов;
5 – изолинии среднего веса
алмазов
(карат на камень);
6 – более 1.0 карата на камень;
7 - от 0.5 до 1.0 карата на

Выявленные закономерности позволили предположить древний возраст первоисточников и сложный и длительный путь транспортировки алмазов при формировании этих россыпей (рис. 6.35).



Рис. 6.35. Предположительные пути транспортировки алмазов от коренных первоисточников до Уральских алмазных россыпных месторождений (Шмаков, 2009)

Кроме описанных, имеются и другие находки алмазов, которые также связаны с неустановленными источниками. В первую очередь, это находки алмазов вне кратонов в пределах развития орогенных поясов: Аляска, Аппалачи, Бирма, Кавказ, Калимантан, Камчатка, Тасмания, Таиланд, Тибет, Западное побережье Сев. Америки. Для всех этих находок установлена сопряженность с орогенными зеленокаменными поясами.

Другой тип первоисточников, по-видимому, можно предположить для находок микроалмазов в различных типах ультраосновных пород: в дунит-гарцбургитовых слоях, в гранатовых пироксенитах, в офиолитовых комплексах, в ксенолитах эклогитов из некимберлитовых диатрем, в перидотитовых ксенолитах в базальтах, в дунитовых трубках. Рассмотрение этих экзотических находок выходит за рамки данного учебника, так как промышленные типы месторождений таких алмазов пока не известны.

## Заключение

Данный учебник не претендует на охват всех проблем алмазной геологии. Здесь были рассмотрены основные сведения о геологии алмазных месторождений, их минералогии, о самом алмазе. Показано, что кроме кимберлитов и лампроитов, есть и другие генетические типы алмаза, с некоторыми из которых связаны месторождения этого минерала. Нам кажется, что тема алмазной геологии неисчерпаема и с применением новых технологий изучения минерального вещества нам будут открыты и новые явления и свойства алмаза, новые типы алмазных месторождений, новые данные о строении и вещественном составе глубинных зон Земли. Это, несомненно, приведет к новым открытиям, к новым обобщениям, к новым монографиям и к новым учебникам. Появятся новые знания, которые обогащают человечество и двигают его к новым открытиям. Пожелаем нынешним студентам и молодым ученым стать участниками этого захватывающего процесса – процесса познания законов Природы!

# Литература

1. А.с. 339134 СССР. Способ наращивания граней алмаза, Спицын Б.В., Дерягин Б.В. Приоритет от 10.07.1956. Опубл. Бюл. №17, 1980, с. 233

2. Алмаз в электронной технике. Сб. статей под ред. В.Б. Кваскова, М.: Энергоатомиздат, 1990.

3. Афанасьев В.П. Закономерности эволюции кимберлитовых минералов и их ассоциаций при формировании шлиховых ореолов // Геол. и геофиз.- 1991.- N2.- с.78-85

4. Афанасьев В.П., Варламов Д.А., Гаранин В.К. Зависимость износа кимберлитовых минералов от условий и дальности транспортировки // Геология и геофизика, N10, 1984, c.119-125

5. Афанасьев В.П., Зинчук Н.Н., Похиленко Н.П. Морфология и морфогенез индикаторных минералов кимберлитов. – Новосибирск: Филиал «Кео» Издательства СО РАН, Издательский дом «Манускрипт», 2001. 276с

6. Бартошинский З.В. Минералогическая классификация природных алмазов // Минер.ж., 1983, 5, N5, с. 84-93

7. Бартошинский З.В.1966 г. - Квасница В.Н., Зинчук Н.Н., Коптиль В.И. Типоморфизм микрокристаллов алмаза.- М.: Недра, 1999, 224с

8. Бескрованов В.В. Онтогения алмаза. М.: Наука. 1992. 165с.

9. Бескрованов В.В. Эволюция условий природного алмазообразования. – в сб. Геологические аспекты минерально-сырьевой базы АК»АЛРОСА»: современное состояние, перспективы, решения. – Мирный, 2003, с. 242-250

10. Буланова Г.Р., Барашков Ю.П., Тальникова С.Б., Смелова Г.Б. Природный алмаз - генетические аспекты.- Новосиб.: Наука, 1993, 176с.

11. Бутвина В.Г., Бобров А.В., Литвин Ю.А. Экспериментальное изучение системы пироп-гроссуляр-альмандин при 6.5 ГПа и 1500-1900°С // Докл. РАН. 2001. Т. 379. N 5. C. 655-658.

12. Бушуева Е.Б., Гаранин В.К., Касимова Р.И., Кудрявцева Г.П. Состав и инфракрасные спектры хромшпинелидов из брекчий одного из районов СССР // В сб. «Минеарлогия кимберлитов и родственных им пород», М.: ВИНИТИ, 1987, деп N 6967

13. Бушуева Е.Б., Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П. Банки данных, особенности химического состава и классификация шпинелидов из кимберлитов. - М.: ВИНИТИ, 1992, Деп.N 2879-В92, 274 с.

14. Бушуева Е.Б., Вержак В.В., Гаранин В.К., Серегина И.А. Минералогия хромшпинелидов одной из диатрем. - М.: ВИНИТИ, 1988, Деп. N 1541-B88, с.132-165.

15. Вавилов М.А. Реликтовые алмазсодержащие ассоциации метаморфических пород Кокчетавского массива. Автореф. диссер. на соискание уч. степени канд. геол.-мин. наук, Новосибирск, 1995, 40 с.

16. Ваганов В.И. Алмазные месторождения России и Мира. М.: Геоинформмарк. 2002. 370 с.

17. Вальтер А.А., Еременко Г.К., Квасница В.Н., Полканов Ю.Ф. Ударнометаморфизованные минералы углерода.- Киев.: Наукова думка, 1992.-171с.

18. Вальтер А.А., Квасница В.Н., Еременко Г.К. Строение, состав и оптические свойства параморфоз алмаза по графиту // Минерал. Журн. Т.12, N3, 1990, с.3-16

19. Вальтер А.А., Фисенко А.В. Алмазы метеоритов. Метеоритика, **1991**, № 50, с. 113 – 123

20. Вальтер А.А., Квасница В.Н., Еременко Г.К. Строение, состав и оптические свойства параморфоз алмаза по графиту // Минерал. Журн. Т.12, N3, 1990, с.3-16

21. Варламов Д.Ю., Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П. и др. Первая находка кристаллов алмаза в гранатах из слаборазгнейсованных гранитов. Материалы XIII конф. мол. ученых. Сер. Минералогия и петрология кимберлитов. Деп. в ВИНИТИ, № 7087-В87, 1987, с. 171-179

22. Ветчанинов В.А. Оценка основных факторов россыпеобразования при формировании россыпей алмазов западного склона Северного Урала // Сов. геол., 1977, N1, с.139-142

23. Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П., Марфунин А.С., Михайличенко О.А. Включения в алмазе и алмазоносные породы.- М.: Изд-во МГУ, 1991, 256с.

24. Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П., Сошкина Л.Т. Ильменит из кимберлитов. - М., 1984, 239с.

25. Гневушев М.А., Зильберштейн А.Х., Крашенинникова Г.Е. Двупреломление алмазов из ударно-метаморфизованных пород // Записки Всесоюзн. Мин. О-ва, 1986, вып.4, Ч. СХV, стр.442-445

26. Горогоцкая Л.И., Квасница В.Н., Надеждина Е.Д. Ориентационные соотношения графит-лонсдейлит-алмаз при природных превращениях в ударных волнах // Минерал.журн.-1989.-N1.- с. 25-33

27. Дергачев Д.В. Алмазы метаморфических пород // Докл. АН СССР, 1986, т. 291, N1, с. 189-191

28. Дигонский С.В. Модель образования природного алмаза: генетический, экспериментальный и поисковый аспекты. Автореф. диссер. на соискание уч. степени канд. геол.-мин. наук, М.: МГУ, 2005, 21 с.

29. Соболев В.С., Добрецов А.А., Соболев Н.В. Экспериментальные данные и классификация глубинных ксенолитов. – в кн. Глубинные ксенолиты верхней манти, Новосибирск: Наука, 1975, с.5-17

30. Доусон Дж. Кимберлиты и ксенолиты в них. - Москва: Мир, 1983, 306с.

31. Иванов С. А. Оборудование и технология изготовления алмазных и алмазоподобных пленок методом плазмохимического газофазного осаждения «Интерактив Корпорэйшн», фирмы Seki-Technotron

32. Каминский Ф.В., Саблуков С.М. Нетрадиционные месторождения алмазов. Наука России, 2002, № 1, с. 4-12

33. Коптиль В.И., Биленко Ю.Н. и др. Типоморфизм алмазов из кимберлитовых тел и россыпей Сибирской платформы. Якутск: Б.и. 1983. 183с.

34. Крот А.Н., Гусева Е.В., Галимов Э.М., Боткунов А.И., <u>Посухова Т.В.</u>, Раменская М.Е., Оглобина А.И. Генезис гранатов с углеводородными включениями из кимберлитовой трубки Мир // Геохимия, N6, 1993

35. Кухаренко А.А. Алмазы Урала.- М.: Госгеолиздат, 1955, 427 с.

36. Лаврова Л.Д., Печников В.А., Плешаков А.М. и др. Новый генетический тип алмазных месторождений. М.: Научный Мир, 1999, 228 с.

37. Лаврова Л.Д. Новый тип месторождений алмазов // Природа. 1991. N12, с. 62-68

38. Лаврова Л.Д., Печников В.А., Плешаков А.М. и др. Новый генетический тип алмазных месторождений. М.: Научный Мир, 1999, 228 с

39. Лазько Е.Е. Минералы-спутники алмаза и генезис кимберлитовых пород.- М.: Недра, 1979, 192с

40. Литвин Ю.А. Экспериментальные исследования физико-химичес ких условий образования алмаза в мантийном веществе. Геология и геофизика, 2009, 50, № 12, с. 1526-1542

41. Литвин Ю.А., Бобров А.В. Экспериментальные исследования кристаллизации алмаза в карбонатно-перидотитовых расплавах при 8.5 ГПа // Докл. РАН. 2008. Т. 422. N 4. С. 528-532.

42. Мальков Б.А. Геология и петрология кимберлитов. – С-Пб.:Наука, 1997, 282с.

43. Маракушев А.А. Космическая петрология накануне XXI века. Вестн. МГУ, сер. 4, № 5, 1998, с. 9 – 21

44. Маракушев А.А. Минеральные ассоциации алмаза и проблема образования алмазоносных магм // Очерки физ.-хим. Петрологии. М., 1985, с.5-53.

45. Маракушев А.А., Митрейкина О.Б., Зиновьева Н.Г., Грановский Л.Б. Алмазоносные метеориты и их генезис. Петрология, 1995, т. 3, № 5, с. 451 – 468

46. Мартовицкий В.Н., Надеждина Е.Д., Екимова Т.Е. Внутреннее строение и морфология мелких некимберлитовых алмазов // Минерал. журн., Т.9, N2, 1987, с. 26-27

47. Маршинцев В.К. Вертикальная неоднородность кимберлитовых тел Якутии. Новосибирск : Наука. 1986. 238с.

48. Масайтис В.Л., Футергендлер С.И., Гневушев М.А. Алмазы в импактитах Попигайского метеоритного кратера // Записки Всесоюз. Минерал. О-ва, 1972, Ч.101, вып. 1., с. 108-113

49. Матюшенко и др., Сверхтвердые материалы, N1, 1991

50. Мацюк С.С., Платонов А.Н., Польшин Э.В. и др. Шпинелиды мантийных пород. – Киев: Наукова думка, 1989

51. Мацюк С.С., Платонов А.Н., Харькив А.Д. Типоморфизм окраски гранатов глубинных минеральных ассоциаций. Минералогич. Журн., 1980, т.2. N4

52. Мацюк С.С., Платонов А.Н., Хоменко В.М. Оптические спектры и окраска мантийных минералов в кимберлитах. - Киев: Наукова думка, 1985, 246с.

53. Мельниченко и др., Природа, N7,1984

54. Милашев В.А., Третьякова Ю.В. Режим и факторы образования кимберлитов. – С.-Пб., 2003, 112с.

55. Минералы: Справочник./ Под ред. Ф.М.Чухрова.- М. : Наука, Т.І-ІҮ, 1963-1991

56. Моряков О.С. Алмазные теплоотводы в конструкции полупроводниковых приборов. Обзоры по электронной технике. Сер. Полупроводниковые приборы – М., 1982, вып.1 (857)

57. Надеждина Е.Д., Шалашилина Т.Ю., Баевская Г.М. Типоморфизм некимберлитовых алмазов // Минерал. журн.- 1993.- 15, N1.-С.9-19

58. Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. М.: Наука. 1984. 263 с.

59. Орлов Ю.Л. Морфология алмаза.- М.: Изд-во АН СССР, 1963.-235с.

60. Портнов А.М. Самоокисление мантийного флюида и генезис алмаза кимберлитов. – Докл.АН СССР, 1982, т.267, N4, с. 942-044

61. Портнов А.М. Кимберлиты – мантийные флюидизиты. – Изв. ВУЗов, Геология и разведка, 1996, N5, с.111-116

62. Надеждина Е.Д., Посухова Т.В. Морфология кристаллов алмаза из метаморфических пород // Минералогич. ж. т.12, N2, 1990, с. 3-15

63. Похиленко Л.Н., Томиленко А.А. Состав летучих из ксенолитов кимберлитовых трубок Якутии и Ю. Африки. – В сб. Геология алмазов – настоящее и будущее, Воронеж:ВГУ, 2005, с. 965-981

64. Ральченко В., В.Конов. CVD-алмазы. Применение в электронике.-Электроника: Наука, Технология, бизнес, Выпуск № 4/2007 :: Новые технологии

65. Ральченко В.Г., Савельев А.В. и др. Двухслойные теплоотводящие диэлектрические подложки алмаз-нитрид алюминия. – Микроэлектроника, 2006, т.35, №4, с.243

66. Ровша В.С., Илупин И.П. Хромшпинелиды в кимберлитах Якутии // Геология и геофизика, N2, 1970, с.47-56

67. Рожков И.С., Михалев Г.П., Зарецкий Л.М. Алмазоносные рассыпи Мало-Ботуобинского района Западной Якутии.- М.: Госгеолтехиздат, 1963

68. Рожков И.С., Михалев Г.П., Прокопчук Б.И., Шамшина Э.А. Алмазоносные россыпи Западной Якутии .- М.: Наука, 1967

69. Рост кристаллов.- М.: Наука, 1967, М.: Мир, 1977 (т.1)-1986 (т.15)

70. Corte K. De., Cartigny P., Shatsky V.S. et al. Evidence of fluid inclusions in metamorphic microdiamonds from the Kokchetav massif, nortern Kazakhstan. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, v. 62, N 23/24, p. 3765-3773

71. Ситникова Е.С., Шацкий В.С. Новые данные о составе среды кристаллизации алмазов в метаморфических породах Кокчетавского массива по результатам ИК-Фурье спектроскопии. Геология и Геофизика, 2009, т. 50, № 10, с. 1095-1103

72. Соболев В.С., Добрецов А.А., Соболев Н.В. Экспериментальные данные и классификация глубинных ксенолитов. – в кн. Глубинные ксенолиты верхней манти, Новосибирск: Наука, 1975, с.5-17

73. Соболев Н.В., Гневушев М.А., Михайловская Л.Н. и др. Состав включений гранатов и пироксенов в уральских алмазах // ДАН СССР. 1971. Т.198. N1. С.190-193.

74. Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии.- Новосибирск: Наука, 1974.- 263с.

75. Соболев Н.В. О минералогических критериях алмазоносности кимберлитов // Геол. и геофиз., 1971, N3, с.70-80

76. Соболев Н.В. Шацкий В.С., Вавилов М.А., Горяйнов С.В. Циркон высокобарических метаморфических пород складчатых областей как уникальный контейнер включений алмаза, коэсита и сосуществующих минералов. Докл. АН СССР, 1994, т. 334, № 4, с. 488-492

77. Соболев Н.В., Ефимова Э.С. Вариации состава включений хромита как индикатор зональности кристаллов алмаза. – Докл. РАН, 1998, т.358, с. 649

78. Соболев Н.В., Ефимова Э.С., Реймерс Л.Ф., Захарченко О.Д., Махин А.И., Усова Л.В. Минеральные включения в алмазах Архангельской кимберлитовой провинции // Геология и геофизика, 1997, т. 38, N2, с. 358-370.

79. Соболев Н.В., Ефимова Э.С. Вариации состава включений хромита как индикатор зональности кристаллов алмаза. – Докл. РАН, 1998, т.358, с. 649

80. Соловьева Л.В., Костровицкий С.И., Егоров К.Н., Зинчук Н.Н. Проблема формирования астеносферных жидкостей в кимберлитовом цикле: геохимия гранатов и клинопироксенов из деформированных перидотитов и мегакрист. - В сб. Геология алмазов – настоящее и будущее, Воронеж:ВГУ, 2005, с. 705-716

81. Сорохтин О.Г., Митрофанов Ф.П., Сорохтин Н.О. Происхождение алмазов и перспективы алмазоносности восточной части Балтийского щита. – Апатиты : Изд-во ВНЦ РАН, 1995, 144с

82. Специус З.В., Серенко В.П. Состав континентальной верхней мантии и низов коры под Сибирской платформой. – М.: Наука, 1990. 272с

83. Специус, 1998

84. Старунов и др., 1984

85. Стефенс В. и Дж. Доусона (1983) -

86. Сычкин Г.Н. О поисковом значении соотношения мелких алмазов и минераловспутников в аллювии Уральской алмазоносной провинции и Восточно-Европейской платформы // Мелк. цен. минералы и их народохоз. значение: Тез. докл./Перм. гос. ун-т.-Минск,1990.- с.12

87. Типоморфизм минералов (под ред. А.И.Гинзбурга).- Справ. М., Недра, 1989, 560с.

88. Ударные..., 1983;

89. Уханов А.В., Девирц А.Л. Вода в образовании кимберлитов// XII семинар «Геохимия магматических пород». Тез. Докл. М., 1986, с.103-104.

90. Фельдман В.И. Астроблемы – звездные раны Земли. Соросовский образовательный журнал, 1999, № 9, с. 67-74.

91. Ферсман А.Е. Кристаллография алмаза.- М.: Изд-во АН СССР, 1955

92. Францессон Е.В. Природа скульптированных поверхностей на минералах кимберлитов//Вестник МГУ, 1964, сер. геол., N 5, с.55-61.

93. Францессон Е.В., Лутц Б.Г. Кимберлитовый магматизм древних платформ. – М.: Нац. Геофизич. Комитет РАН, 1995, 342с.

94. Францессон Е.В. Природа скульптированных поверхностей на минералах кимберлитов//Вестник МГУ, 1964, сер. геол., N 5, с.55-61.

95. Фролов и др., Карбонатиты и Кимберлиты, 2005

96. Харлашина Н.Н. и др. 1990, Геохимия, N8, с.1179

97. Харькив А.Д., Зинчук Н.Н., Крючков А.И. Геолого-генетические основы шлихоминералогического метода поисков алмазных месторождений.- М.: Недра, 1995, 348с.

98. Харькив А.Д., Квасница В.Н., Сафронов А.Ф., Зинчук Н.Н. Типоморфизм алмаза и его минералов-спутников из кимберлитов. Киев : Наук.думка. 1989. 183с.

99. Чайковский И.И. Минералогия алмазоносных флюидизитов Полбдовско-Колмчинского поднятия Северного Урала. – В сб. Минералогия Урала, Материалы III регионального совещания, Миасс, 1998

100. Чайковский И.И. Петрология и минералогия интрузивных алмазоносных пирокластитов Вишерского Урала. – Пермь: Изд-во Пермиск. Ун-та, 2001, 324с

101. Чепуров А.И., Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф. Морфологический ряд октаэдрромбододекаэдр кристаллов синтетического алмаза. – Сверхтвердые материалы, 1982, N4, с.6-8

102. Чепуров А.И., Федоров И.И.. Сонин В.М. Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования. – Новосибирск: Изд-во ОИГГМ НИЦ СО РАН, 1997

103. Шацкий В.С., Соболев Н.В., Заячковский А.А. и др. Новое проявление микроалмазов в метаморфических породах как доказательство регионального характера метаморфизма сверхвысоких давлений в Кокчетавском массиве. Докл. Ан СССР, 1991, т. 321, № 1, с. 189-193

104. Шило Н.А. Учение о россыпях, М.:Наука, 1995

105. Шимизу Н., Соболев Н.В., Ефимова Э.С. Химическая гетерогенность гранатовых включений и ювенильность перидотитовых алмазов Сибири. – Геология и игеофизика, 1997, т. 38, N2, с. 337-352

106. Badriag P. et al., Nature, vol.343, 1990, p.244-245

107. Bandy & Kasper, J. Chem. Phys, 1967, 46 N10, p.3437-3446

108. Becker et al., Nature, 372, 507

109. Boyd F.R., England J.L. Carnegie Inst. Washington, 1958-1959, 58, 86 // J. geophys. Res., 1960, 65, 749

110. Clement C.R. A comparative geological study of some mojor kimberlite pipes in the nothern Cape and Orange Free State. – PhD tesis, Univ. Cape Town, 1982, 25p.

111. Bundy F.P., Kasper J.S. - J. Chem. Phys., 1969, v.46, N9, p.3437

112. Carlisle D.V. & Braman D.K., Nature, 352,709,1991

113. Clement C.R. A comparative geological study of some mojor kimberlite pipes in the nothern Cape and Orange Free State. – PhD tesis, Univ. Cape Town, 1982, 25p.

114. Davies, 1979 - Davis R.M et al. Diamonds from the Deep: Pipe Do-27, Slave Craton, Canada. – In: Extended Abstract of the 7-th Int. Kimb. Conf., Cape-Town, 1998, p. 170-171

115. Dawson J.B., Stephens W.E. Statistical analysis of garnet from kimberlites and associated xenoliths // J. Geol. Vol. 83, 1975, p. 589-607

116. Dischler B., Wild C. (Eds). Low-Pressure Synthetic Diamond: Manufacturing and Applications. – Springer, Berlin, 1998.

117. Eden R.C. Applications of diamond substrates for advanced high density packaging. — Diamond Relat. Mater. 1993, v.2, p.1051

118. Evans T. - Academic press, 1992

119. Gilmour et al., Science, 258, 1624-1626) 1992 г

120. Haggerty S.E. The chemistry and genesis of opaque minerals in kimberlite. – Phys. Chem. Eath, 1975, 9, p. 295-307

121. Heymann P., Lipshutz M.E., Nelson B. et al. Canyon Diablo meteorite: metallographic and mass spectrometric study of 56 fragments. J. Geophys. Res., **1966**, v. 71, N 2, p. 619 – 641

122. Hirai H. 17-th IMA, 1998

123. Hochedez J-F. et al. Diamond UV detectors for future solar physics missions.– Diamond and Related Materials, 2001, v.10, p.673

124. Jaques A.L., Lewis J.D., Smith C.B. The kimberlites and lamproites of Western Australia. Perth, 1986, 268 p.

125. Litvin YU.A., Chudinovskikh L.T, Saparin O.v., Obyden S.K, Chukichev M.V., Vavilov V.S. (1999) Diamonds of new alkaline carbonate-graphite *AP* syntheses: SEM morphology, CCL-SEM and CL spectroscopy studies. *Diamond and related materials* 8 (1999) 267-272

126. Lonsdale K, American Miner.1971, 56, N1-2, p.333-336).

127. Manfredotti C. CVD diamond detectors for nuclear and dosimetric applications. – Diamond and Related Materials, 2005, v.14, p.531

128. Menneken M., Nemchin A.A., Geisler T. et al. Hadean diamonds in zircon from Jack Hills, Western Australia. Nature, 2007, v. 448, p. 917-920

129. Meyer H.O.A. Inclusions in diamonds // Mantle xenoliths:Gogn Wiley & Sons / P.H. Nixon (ed.), Chichester (England), 1987, p.501-521

130. Meyer H.O.A., Tsai H.N. Inclusion in diamond and the mineral chemistry of the upper Mantle. – Phys and Chem. Earth, 1979, N11, p.631-644

131. Mitchell R.H., Crocket J.H. Diamond genesis – a synthesis of opposing views. – Mineral. Deposita, 1971, vol. 6, N4

132. Mitchell R.H. Kimberlite, orangite and related Rocks. USA:Plenum Press, N.Y., 1995, 410p

133. Moore et al, 1991 - Moore R.O., Gurney J.J. Pyroxene solid solution in garnets included in diamonds // Nature, v. 318, 1985, p.553-55528.

134. Ogasawara Y., Liou J.G., Zhang R.Y. Petrogenetic grid for ultrahigh-pressure metamorphism in the model system CaO-MgO-SiO2-CO2-H2O // The Island Arc, 1995, 4, p. 240-253

135. Pechnikov V.A., Kaminsky F.V. Diamond potential of metamorphic rocks in the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan. Eur. J. Mineral, 2008, 20, -p. 395-413

136. Richardson S.H. et al. Origin of diamonds in old enriched mantle. – Nature, 1984, v.310, N5974, p. 198-202

137. Rooney M.-L. т., Welboum c.M., Shigley 1. У., Fritsch E., Reinitz 1. (1993) De Beers Near Colorless-to-Blue Experimental Gem-Quality Synthetic Diamonds. *Gems&Gemology*, Vol. 29, No. 1, pp. 38-45.

138. Schmidt G.J. et al. A neutron sensor based on single crystal CVD diamond. — Nucl. Instrum. And Methods A, 2004, v.527, p.554;

139. Shigley 1.E., Fritsch E., Koivula J.I. (1993) The Gemological Properties of Russian Gem-Quality Synthetic Yellow Diamonds. *Gems&Gemology*, Vol. 29, No. 4, pp. 228-248.

140. Shigley 1.E., Fritsch E., Stockton с.м., Koivula 1.T., Fryer C.W., Капе R.Б. (1987) The Gemological Properties of the De Beers Gem-Quality Synthetic Diamonds. *Gems&Gemology*, Vol. 23, No. 4, pp. 187-206.

141. Sobolev N.V., Shatsky V.S. Diamond inclusions in garnet from metamorphic rocks: A new environment for diamond formation. Nature, 1990, 343, p. 742-746

142. Stephens W.E., Dawson J.B. Statistical comparison between pyroxenes from kimberlites and their associated xenoliths// J.Geol., 1977, v.85, p.433-449.

143. Sunagawa I. Morphology of crystals in relation to growth conditions // Estud. geol., 1982, 38, N3-4, p.127-134

144. Sunagawa J. Morphology of diamonds. - In: Morphology and Phase Equilibria of minerals.- Sofia. 1986, p.195-207

145. Taylor W.R., Bulanova G.P., Milledge H.J. Quantitative nitrogen aggregation study of some Yakutian diamond crystals: constraints on the growth, thermal, and deformation history of peridotitic and eclogitic diamond crystals. In Sixth Int. Kimberlite Conf. (Novosibirsk). Extended Abstr. 1995. P. 608-610

146. Trew R.J. et al. The potential of diamond and silicon carbide electronic devices for microwave and millimeter-wave applications.– Proc. of the IEEE, 1991, v.79, N.5, p.598

147. Walker, et al., J. Mater. Sci, 1980, v.5, N4, p.1059