

ХИМИЧЕСКИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И ИЗОТОПНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВОЛОКНИСТЫХ АЛМАЗОВ ИЗ БРАЗИЛИИ

А.А. Ширяев^{1,2}, Е.С. Израэли³, Э.Г. Хаури⁴, О.Д. Захарченко⁵, О. Навон³

¹ Институт кристаллографии РАН, 119333, Москва, Ленинский просп., 59, Россия

² Баварский геоинститут, Универзитетштрассе, 30, Байрёйт 95440, Германия

³ Институт наук о Земле, Еврейский университет, Иерусалим 91904, Израиль

⁴ Отдел земного магнетизма, Вашингтонский институт Карнеги, Броуд Бренч Роуд 5241, СЗ, Вашингтон, округ Колумбия, 20015, США

⁵ ЦНИГРИ, 113545, Москва, Варшавское шоссе, 129 Б, Россия

В одном образце алмаза в оболочке и в двух волокнистых кубоидах из Бразилии выявлены микро-включения, содержащие флюиды, состав которых изменяется в широких пределах, аналогичен составу флюидов в алмазах Ботсваны и изменяется от карбонатитового конечного члена, обогащенного карбонатом, CaO, FeO, MgO, до составов с большим содержанием воды, SiO₂, Al₂O₃, K₂O. Основное отличие от ботсванских алмазов состоит в более широком диапазоне составов в отдельных кристаллах. Образец BR-5 уникален, поскольку, очевидно, рос из двух контрастных составов: внутренняя часть росла из силикатного флюида, а внешняя — из обогащенного карбонатом. Изотопный состав углерода меняется от одного образца к другому и радиально — в пределах одного образца. Для силикатных флюидов характерны более тяжелые изотопные составы (в большинстве анализов больше –0,5 ‰), для карбонатных — более легкие значения (в большинстве анализов меньше –0,5 ‰). Эволюция изотопного состава углерода алмазов в радиальном направлении в различных алмазах идет в противоположных направлениях, но в основном тяготеет к среднему значению –0,5 ‰. Изотопный состав азота имеет больший разброс значений, но положительно коррелирует с составом изотопов углерода. Предполагается, что на химический состав флюидов и изотопный состав алмазов оказывает воздействие главным образом фракционирование карбонатов и алмазов (и, возможно, силикатов). Отделение CO₂ и взаимодействие флюида с углеродом вмещающей породы могут также существенно влиять на изотопный состав.

Волокнистые алмазы, карбонатитовые и силикатные включения, химический и изотопный составы.

CHEMICAL, OPTICAL, AND ISOTOPIC INVESTIGATIONS OF FIBROUS DIAMONDS FROM BRAZIL

A.A. Shiryaev, E.S. Izraeli, E.H. Hauri, O.D. Zakharchenko, and O. Navon

One coated and two cubic fibrous diamonds from Brazil carry microinclusions that contain fluids with a wide range of composition. Fluid chemistry is similar to that found in diamonds from Botswana and varies between a carbonatitic end-member rich in carbonate, CaO, FeO, MgO, and K₂O and a silicic end-member rich in water, SiO₂, Al₂O₃, and K₂O. The main difference from the Botswanan set is the wider range of compositions sampled by individual diamonds. One diamond, BR-5, is unique and records growth from two contrasting compositions. The inner part grew from silicic fluid, and the outer part, from a carbonate-rich one. Carbon isotopic compositions vary between diamonds and radially within individual diamonds. Silicic fluids are associated with heavier isotopic compositions (most analyses >–5‰); carbonate-rich fluids, with lighter values (most analyses <–5‰). Radial evolution in different diamonds is contrasting but is mostly toward the median value of –5‰. Nitrogen isotopes show more scatter but correlate positively with carbon isotopic composition. It is suggested that fluid chemistry and diamond isotopic composition are affected mainly by fractionation of carbonates and diamonds (and, possibly, silicates). Separation of CO₂ and interaction of the fluid with host-rock carbon may also be important in controlling the isotopic composition.

Fibrous diamonds, carbonatite and silicate inclusions, chemical and isotopic compositions

ВВЕДЕНИЕ

Включения в алмазах дают важную информацию о среде, в которой алмазы кристаллизуются [1, 2]. Минеральные включения указывают, в какой вмещающей породе происходил рост: в перидотитах, вебстеритах или эклогитах. Флюиды, захваченные субмикронными включениями в волокнистых и дымчатых алмазах, представляют среду, из которой эти алмазы росли [3—5], т. е. указывают на возможный их рост из составов, заключенных между флюидами трех конечных членов: карбонатитовым, водно-силикатным и водным солевым.

Наличие воды и карбонатов в ИК-спектрах волокнистых алмазов отмечалось ранее [6, 7]. Масс-спектрометрия подтвердила присутствие летучих компонентов. При более подробном исследовании волокнистых алмазов, наряду с водой и карбонатами, в микровключениях были обнаружены слюда, кварц,

апатит, галогениды и силикатное стекло [5, 8—11]. Было высказано предположение, что эта вторичная ассоциация сформировалась после охлаждения первичного флюида, захваченного во время роста алмаза. Поскольку при давлениях и температурах стабильности алмаза вода, карбонатитовые и силикатные расплавы находятся выше второй критической точки, где наблюдается их полная смесимость, для описания захваченного материала мы используем термин „высокоплотный флюид“ (ВПФ).

Авторами работ [5, 11, 12] показано, что флюидные включения в волокнистых алмазах из Конго, Сибири и Ботсваны образуют ряд от карбонатитового конечного члена, обогащенного карбонатом, Ca, Fe, Mg и P до силикатного конечного члена, обогащенного водой, Si и Al. Все составы богаты калием и другими несовместимыми элементами [13]. Установлено, что в алмазах из Южной Африки и Канады флюиды образуют ряд между карбонатитовым и солевым конечными членами [14, 15], наряду с образцами попадающими на карбонатитовый—силикатный тренд. Солевой конечный член обогащен хлором, калием, натрием и водой. Высказано предположение [4], что карбонатитовый расплав является родительским флюидом, и что два композиционных тренда развивались через фракционирование и несмесимость.

В данной работе приводятся результаты исследования нескольких волокнистых алмазов из россыпей Бразилии. Нами изучались изотопный состав углерода и азота, концентрация и формы азота в алмазной матрице, а также состав включений и их эволюция во время роста алмазов.

ОБРАЗЦЫ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИХ ИЗУЧЕНИЯ

Исследовалось пять волокнистых алмазов из бразильских россыпей (BR). Образцы были непрозрачные, серые или зеленоватые, величиной 3—4 мм. При помощи лазера из середины кристаллов вырезались пластинки (толщиной около 0,4 мм, параллельно грани куба (001)), которые полировались для выявления внутренней структуры методами оптической микроскопии, катодоллюминесценции (КЛ) и синхротронной рентгеновской томографии (XRT). Образцы BR-1 и BR-3 — это алмазы в оболочке (разновидность IV, по Ю.Л. Орлову [16]), они имеют октаэдрические ядра (рис. 1). Образец BR-1 имеет как кубические, так и октаэдрические грани и концентрическую оболочку с большим количеством микровключений, но в обр. BR-3 с округлыми гранями куба включений практически нет. Образцы BR-2 и BR-5, представляющие собой волокнистые кубы, насыщены включениями (разновидность III), а обр. BR-4 состоит из двух взаимопроникающих кубов, с многочисленными красно-буроватыми трещинами и практически не имеет включений. Методом рентгеновской томографии была обнаружена волокнистая структура в обр. BR-2, BR-4 и BR-5 и в оболочках обр. BR-1 и BR-3. Также показано наличие высоких напряжений в обр. BR-2 и BR-5.

Перед химическим анализом пластинки чистили концентрированными кислотами HF (60 %) и HNO₃ (69 %), а затем промывали в воде и этиловом спирте, затем покрывали золотом для анализа SIMS и углеродом — для анализа EPMA. Изотопный состав углерода и азота определяли при помощи масс-спектрометра Cameca 6F (SIMS) с источником Cs⁺, с размером пучка 50 мкм и предельной фильтрацией энергии [17]. Значения δ¹³C вычислялись относительно рабочего алмазного стандарта (−6,51 ± 0,1 ‰) и соотнесены со стандартом Pee Dee Belemnite (PDB) с совокупной неопределенностью ±0,4 ‰. Для значений δ¹⁵N она составляет ±1,5 ‰ и они приводятся относительно воздуха. Для каждого образца мы выполнили поперечную съемку от одного края до другого через середину. Углерод и азот измерялись в двух точках (в одной и той же зоне роста, как видно из КЛ-снимков). Инфракрасные и EPMA измерения были выполнены около лунок SIMS.

Инфракрасные спектры поглощения были получены при помощи спектрометра Bruker IFS120 с ИК-микроскопом или металлических апертур (70 или 150 мкм). Спектры регистрировались в диапазоне

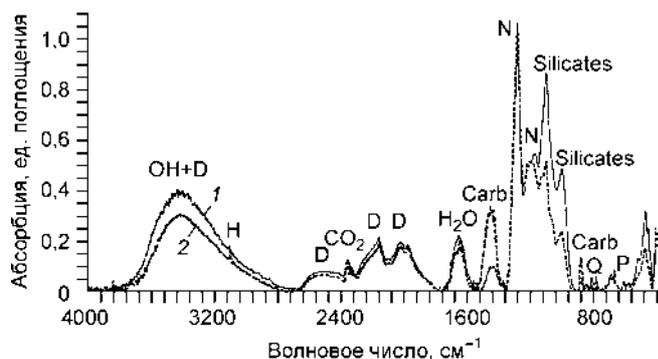


Рис. 1. Представительные спектры поглощения FTIR внутренней и внешней зон обр. BR-5.

D — полосы, обусловленные колебаниями алмаза, N — тип IaA полосы, обусловленный поглощением азота в решетке алмаза, H — водород в алмазной решетке, OH — валентные колебания воды и гидроксильных групп, CO₂ — комбинированное поглощение CO₂ во включениях и благодаря атмосферному CO₂ в камере, Carb — карбонаты, Silicates — поглощение различными силикатами; полосы: Q — кварц, P — апатит. Спектр внутренней зоны (1) показывает обогащение силикатами и водой, а спектр внешней зоны (2) указывает на высокое содержание карбоната.

500—5000 cm^{-1} при разрешении 1 cm^{-1} . Относительные пропорции воды и карбоната оценивались по максимальной интенсивности их основных полос 3420 и 1430 cm^{-1} соответственно, с использованием коэффициентов поглощения чистой воды и кальцита. Коэффициенты поглощения для глин и апатитов (107 ppm/AU при $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ для глин и 200 ppm/AU при 575 cm^{-1} для апатита [18]) мы использовали для грубой оценки соотношения силикатов и фосфатов в микровключениях. Абсолютное количество захваченного материала в большой степени зависит от количества микровключений в различных частях алмазов, которое сильно колеблется, но их преобразование в массовые доли дает грубое представление о составе захваченного материала.

Анализы отдельных включений при помощи электронного микронзонда проводились с использованием зонда JEOL JXA 8600 Superprobe. Мелкие приповерхностные включения идентифицировались в режиме съемки обратного рассеяния электронов. Анализы проводились вдоль поперечного сечения ионного зонда, количественные — при использовании сфокусированного электронного пучка (15 кэВ, 10 нА). Спектры регистрировались в течение 100 с при использовании энергодисперсионного спектрометра (EDS) с детектором Pioneer-Norvar EDS (133 эВ) и автоматической системой. Данные по каждому включению были скорректированы с помощью полной процедуры PROZA [17] по методу, описанному в [19, 20], и нормированы на 100 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Алмазы

Все изученные алмазы относятся к типу Ia и содержат азот главным образом в виде дефектов A (IaA, двойной азот). Однако в центральных частях кристаллов также наблюдается поглощение пластинками и слабый сигнал от дефектов B, что указывает на более длительное время отжига во внутренних ядрах. Концентрация азота составляет около 1100—1500 ppm (все ppm даются по массе), но эти величины представляют собой, по всей видимости, верхний предел, поскольку относящиеся к азоту полосы перекрываются поглощением за счет микровключений. Линии водорода 3107 и иногда 687, 1405 и 3235 cm^{-1} наблюдались в спектрах почти всех алмазов (см. рис. 1). Остальные особенности, например поглощение, вызванное водой, карбонатами или силикатами, обусловлены включениями и обсуждаются далее в разделе, посвященном микровключениям.

По фотолюминесцентным спектрам видно, что все алмазы содержат дефекты N3 и показывают зеленую полосу, которая была приписана ориентировочно аморфному углероду [21] или дислокационной рекомбинации. Люминесценция в полосе N3 была обнаружена только в ядре обр. BR-3. На внешних участках обр. BR-2 и BR-3 выявлена довольно интенсивная линия при 1,945 эВ (638 нм). Она связана с отрицательно заряженным дефектом азот—вакансия (NV⁻). Весьма вероятно, что присутствие этого дефекта в изученных алмазах указывает на пластическую деформацию или облучение после завершения роста. В обр. BR-1 и BR-4 люминесценция центра 2,818 эВ. Этот дефект обычен для природных коричневых алмазов и ориентировочно приписывается либо кислороду, либо кремнию в решетке алмаза [22].

Катодолюминесценция, изотопный состав и содержание азота в алмазах

BR-1. При катодолюминесцентном анализе обр. BR-1 обнаруживается ядро с тонким делением на зоны с неконцентрическими зонами роста, окруженными концентрической оболочкой (рис. 2,а). Зональность ядра также отражена в изотопном составе (см. рис. 2,а) и в содержании азота, которое возрастает от ~ 1100 ppm в центре до ~ 1600 ppm во внешнем ядре. Граница между ядром и оболочкой прозрачна и маркирует резкое изменение изотопного состава. Содержание изотопов углерода изменяется резко от $-5,9$ ‰ в ядре до $-3,1$ ‰ в оболочке, всего лишь на расстоянии 100 мкм. Затем становится более отрицательным и достигает $-5,2$ ‰ на каемке. $\delta^{15}\text{N}$ падает резко с 2 — 4 ‰ во внешнем ядре до $-5,1$ — $7,4$ ‰ во внутренней оболочке и еще ниже во внешней оболочке (до $-13,7$ ‰). Концентрация азота также уменьшается от ~ 1400 ppm на границе между ядром и оболочкой до ~ 1000 — 830 ppm на каемке алмаза. Инфракрасная спектроскопия показала, что азот присутствует главным образом в виде пар (дефекты A).

BR-2. Катодолюминесценция не выявила октаэдрического ядра. Внутренняя зона, содержащая включения, показывает яркую люминесценцию и некоторую зональность. Она окружена оболочкой с более темной люминесценцией, выявляющей округлые зоны кубического роста, несколько вытянутые в сторону одного угла (см. рис. 2,б). Каемка (50—70 мкм периферии) люминесцирует ярко; она прозрачна и содержит мало включений. Рентгеновская томография выявила очень большие напряжения в этом кристалле.

Изотопный состав углерода меняется от -8 ‰ во внутренней части до $-4,5$ ‰ во внешней оболочке и падает до -6 ‰ на каемке (см. рис. 2,б). Аналогичная, но слабее выраженная тенденция выявлена также

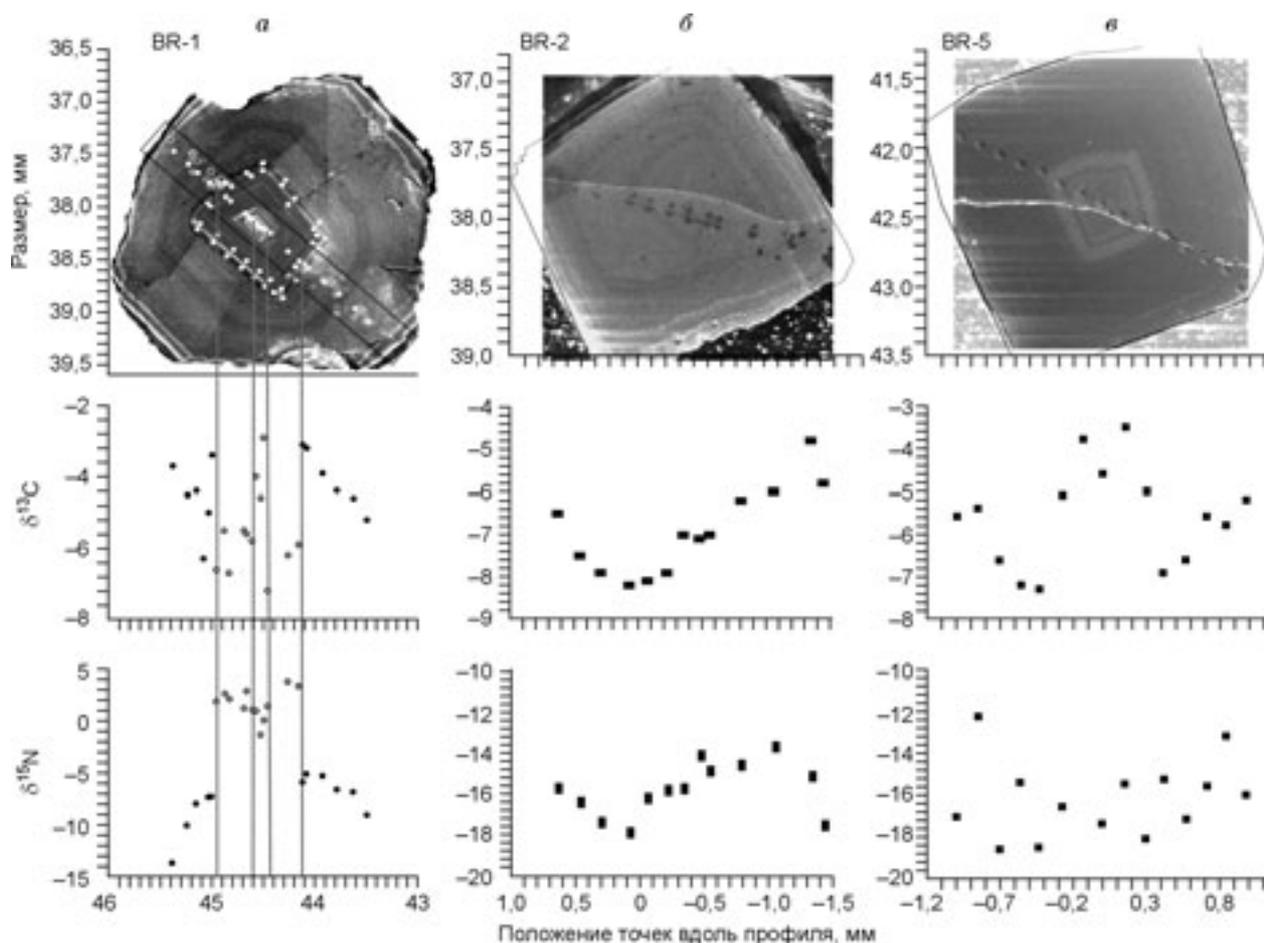


Рис. 2. Катодолуминесцентные снимки и профили изотопного состава С и N алмазов.

а — обр. BR-1, б — обр. BR-2, в — обр. BR-5. На КЛ-изображении обр. BR-1 мы отметили точки анализа SIMS черными кружками, а точки анализа EPMA — светлыми. Лунки SIMS можно наблюдать на обр. BR-2 и BR-5. Вертикальные линии соединяют границы ростовых зон с изотопными данными.

для изотопов азота, которые показывают явное уменьшение $\delta^{15}\text{N}$ вблизи каемки. Содержание азота составляет около 1200 ppm во внутренней части и в оболочке обр. BR-2, но снижается до 800 ppm на краю.

Инфракрасные спектры показывают, что большинство азота в этом кристалле находится в виде пар (дефект А), присутствует дефект В, но он выражен слабее и выявляется с трудом. Отмечается также некоторый вклад пластинок на 1372 см^{-1} по всему образцу. Наличие пластинок подтверждено предварительным анализом ТЭМ (А.А. Ширяев и Ф. Лагенхорст, не опубликовано). О пластинках в некоторых кубических алмазах также сообщалось ранее [23].

BR-3. Катодолуминесценция выявила алмаз с оболочкой и октаэдрическим ядром, окруженным волокнистой оболочкой, которая утолщается в зонах октаэдрического роста, придавая алмазу форму куба. Изотопный состав внутреннего ядра характеризуется $\delta^{13}\text{C}$ на уровне -5 ‰ ; во внешнем ядре он становится тяжелее (до $-2,2\text{ ‰}$). В ядре в большом количестве присутствуют легкие изотопы азота ($\delta^{15}\text{N} -14,2 \pm 2\text{ ‰}$, около 1200 ppm с понижением до 600 ppm во внешнем ядре). Азот сильно агрегирован (дефекты А, В и пластинки). Оболочка характеризуется однородным изотопным составом углерода ($\delta^{13}\text{C}$ около $-5,4 \pm 0,7\text{ ‰}$) и легкими изотопами азота ($\delta^{15}\text{N}$ от -18 до -21 ‰). Концентрация азота около 700 ppm главным образом в виде центров А.

BR-4. Этот образец представляет собой сросток взаимопроникающих кубов. Рентгеновская томография показывает волокнистую внутреннюю структуру этого алмаза, но никаких включений не обнаружено. Изотопные составы как углерода, так и азота относительно постоянны ($\delta^{15}\text{N} = -12,6 \pm 1,1\text{ ‰}$, $\delta^{13}\text{C} = -5,6 \pm 0,7\text{ ‰}$). Азот присутствует главным образом как дефект А, его концентрация высока и однородна (1100—1200 ppm), достигает максимума на границе двойникования, а затем падает до 1050 ppm на каемке.

Максимальные содержания ассоциируют с более тяжелым изотопным составом (от -6 до -7 ‰), что может быть обусловлено атмосферным загрязнением на трещинах вдоль напряженной границы двойникования [24]. Также отмечается поглощение дефектами, связанными с водородом (например, 3107 см^{-1}).

BR-5. Это волокнистый алмаз кубической формы. Католюминесценция выявляет яркую внутреннюю зону, окруженную более темной внешней, с большим количеством микровключений в обеих (см. рис. 2,е). Внешняя зона толщиной 70 мкм содержит немного включений. В центре изотопный состав углерода почти такой же, как и в оболочке (от $-3,5$ до $-5,1$ ‰). Он резко меняется на границе между внутренней и внешней зонами (до $-7,5$ ‰), а затем возрастает до $-5,5$ ‰ по всей внешней зоне. Концентрация азота низкая (около 850 ppm в центре, 900 ppm во внешней зоне, причем обычно азот объединен в пары (дефекты А). Регистрируется также слабый сигнал от пластинок и дефектов В. Изотопный состав азота колеблется вокруг среднего значения -16 ± 2 ‰. Однако, по крайней мере, в некоторых случаях эти колебания связаны с изменениями в КЛ, указывая на изменения условий роста, которые, не затрагивая $\delta^{13}\text{C}$ и содержания N, оказывают воздействие только на $\delta^{15}\text{N}$ и КЛ.

Микровключения

В обр. BR-3 и BR-4 включений немного, в трех других их большое количество. Состав определялся при помощи FTIR и EPMA. Все микровключения указывают на флюиды с составами от карбонатитовых до силикатных конечных членов. Сначала мы обсудим данные ИК-спектроскопии, а затем покажем, как изменяется химический состав каждого алмаза. Всего при помощи EPMA были проанализированы 220 микровключений вдоль поперечных сечений вблизи лунок, образовавшихся в результате применения SIMS (см. рис. 2).

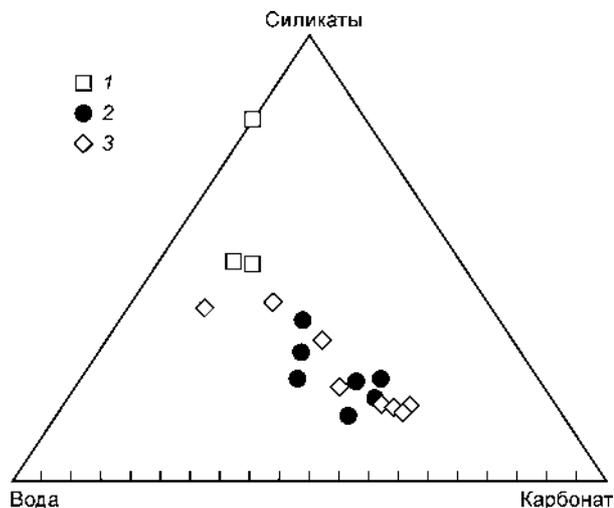
ИК-спектроскопия. Инфракрасные спектры обр. BR-1, BR-2 и BR-5 показывают кроме типичных полос алмаза дополнительные пики, которые ранее были приписаны поглощению материалом, захваченным в микровключениях. Непрерывное усиление оптического поглощения в направлении больших волновых чисел обусловлено разбросом включений. Мы зарегистрировали спектральные полосы апатита (570 и 600 см^{-1}), карбонатов (725 , 879 и 1442 см^{-1}), кварца (787 , 818 см^{-1}) и полосу 840 см^{-1} , которая, возможно, обусловлена поглощением филлосиликатами. Полосы 1000 — 1200 см^{-1} типичны для многих силикатов и фосфатов, так что дополнительной информации они не дают. Все спектры показывают поглощение водой: основная валентная полоса — 3420 см^{-1} , а деформационная — обычно $1650 \pm 5\text{ см}^{-1}$. Слабые узкие линии в области валентных колебаний OH могут указывать на присутствие OH-содержащих минералов во включениях. Также наблюдаются другие слабые полосы 465 , 754 , 1033 , 1240 , 1540 и 1580 см^{-1} . Ранее сообщалось, что эти линии наблюдаются в природных коричневых алмазах [22, 25]. Возможно, что эти особенности не связаны с самой решеткой алмаза, но, скорее, отражают поглощение включениями, однако ни одна из этих полос не может быть связана с фазами, ранее идентифицированными во включениях.

Обе полосы кварца (787 и 818 см^{-1}) сдвинуты от их позиций при давлении 1 атм (779 и 798 см^{-1}). Согласно О. Навону [26], сдвиги обеих полос соответствуют внутреннему давлению около $2,5\text{ ГПа}$ во включениях. Это давление выше, чем то, что сообщалось для алмазов Ботсваны ($1,5 \pm 0,1\text{ ГПа}$ [12]), и более однородно, чем интервал, установленный для алмазов из Конго ($1,5$ — $2,1\text{ ГПа}$ [26]).

ИК-спектроскопия и EPMA. Обр. BR-1. При помощи оптической микроскопии и ИК-спектроскопии показано, что количество неалмазного материала выше во внешней части кристалла. Оно достигает максимума в узкой (около 60 мкм в ширину) темной зоне возле кромки образца. С использованием коэффициентов пересчета, приведенных в разделе при описании методов, общая концентрация воды, карбонатов, силикатов и фосфатов в алмазе достигает 2000 ppm . Главный компонент — силикат ($45\text{ мас.}\%$, рис. 3), за ним идет вода ($34\text{ мас.}\%$), затем карбонат ($12\text{ мас.}\%$) и апатит ($7\text{ мас.}\%$). Молярное соотношение карбонат/(карбонат + вода) — около $0,07$ (рис. 4).

Рис. 3. Состав захваченного материала (по массе), определенный ИК-спектроскопией.

См. текст и табл. 1 по пересчету поглощения в концентрацию по весу. Образцы: 1 — BR-1, 2 — BR-2, 3 — BR-5.



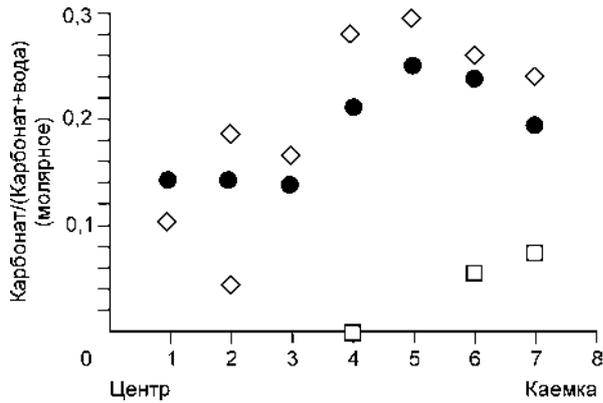


Рис. 4. Радиальные колебания молярного отношения карбонат/(вода + карбонат).

Усл. обозн. см. на рис. 3.

Восемьдесят три микровключения, проанализированные методами EPMA, показывают одинаковую картину (рис. 5). Микровключения богаты SiO_2 и K_2O и приближаются к составам, обогащенным кремнием, как, например, в волокнистых алмазах из Джваненга (Ботсвана) [12]. Диапазон составов, охваченных 83 включениями в совокупности, шире, чем диапазон отдельных алмазов из Ботсваны.

На рис. 6 показаны вариации состава материала захваченного микровключениями: CaO отрицательно коррелирует с SiO_2 , но положительно с P_2O_5 (не показано); корреляции MgO , FeO или Na_2O с SiO_2 широки, но отрицательны; Al_2O_3 коррелирует с SiO_2 положительно, но линия корреляции проходит выше линии ботсванских алмазов; концентрации K_2O и Cl уменьшаются с возрастанием SiO_2 и оба компонента коррелируют положительно, демонстрируя наилучшую корреляцию между элементами (не показано).

Концентрационные профили для различных элементов демонстрируют значительные флуктуации. Четкая тенденция прослеживается только в случае Cl и K , концентрация которых уменьшается при приближении к кайме (не показано на рис.). Эти флуктуации не нарушают межэлементную корреляцию, показанную на рис. 6. Скользящее среднее уменьшает их и позволяет увидеть более сложную эволюцию CaO и SiO_2 . Количество CaO сначала уменьшается, а затем увеличивается ближе к краю, тогда как SiO_2 демонстрирует зеркальную зависимость.

BR-2. Включения обнаружены во всех зонах этого кубического волокнистого алмаза. Общее количество захваченного материала велико в центре (5500 ppm), затем уменьшается (4000 ppm), снова возрастает на внешних участках (8000 ppm) и падает на кайме. ИК-спектры показывают составы, обогащенные карбонатами (см. рис. 3), и зональность (по трем анализам (%), во внутренней части: 31 — карбонатов, 34 — воды, 26 — силикатов и 9 — фосфата; во внешней части: 48 — карбонатов, 29 — воды,

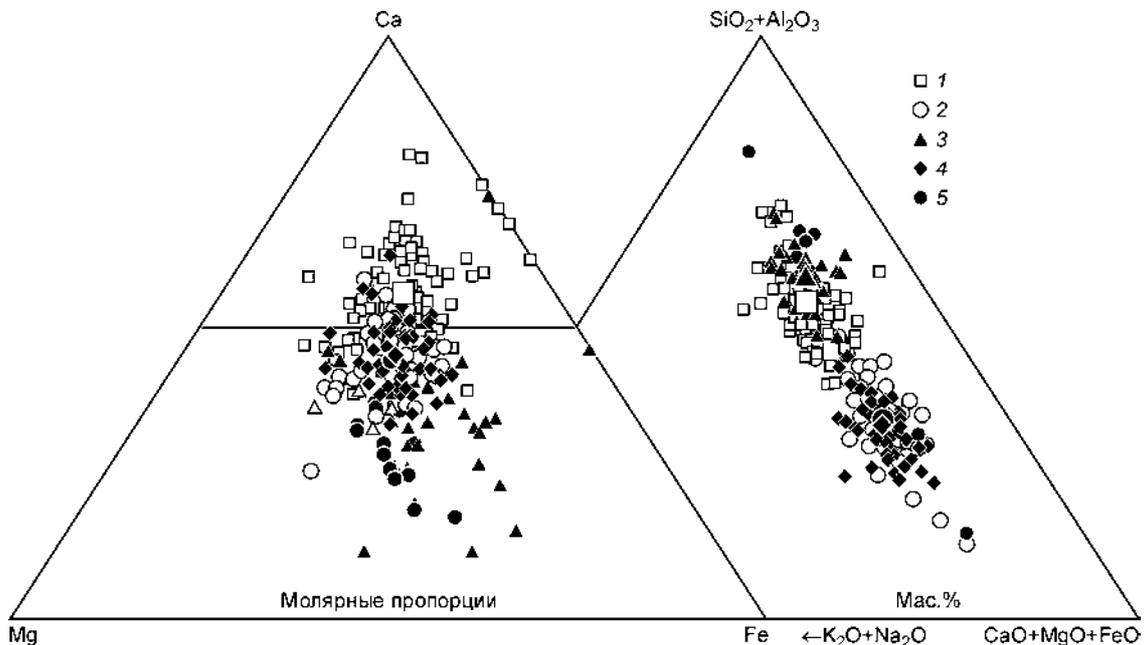


Рис. 5. Состав отдельных микровключений.

По основным компонентам $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$, $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO}$ в сравнении с данными из Джваненга (Ботсвана) [12] (отметим сходство между обр. BR-1 и внутренней частью обр. BR-5, а также между внутренней частью обр. BR-2 и внутренней частью обр. BR-5) и молярные пропорции Ca-Mg-Fe во включениях (здесь сходство между двумя карбонатитовыми составами обр. BR-2 и внешней частью обр. BR-5 сохраняется, тогда как обр. BR-1 отличается от внутренней части обр. BR-5 повышенной кальциевостью). Образцы: 1 — BR-1, 2 — BR-2, 3 — BR-5 (внешняя часть), 4 — BR-5 (внутренняя часть), 5 — Джваненга.

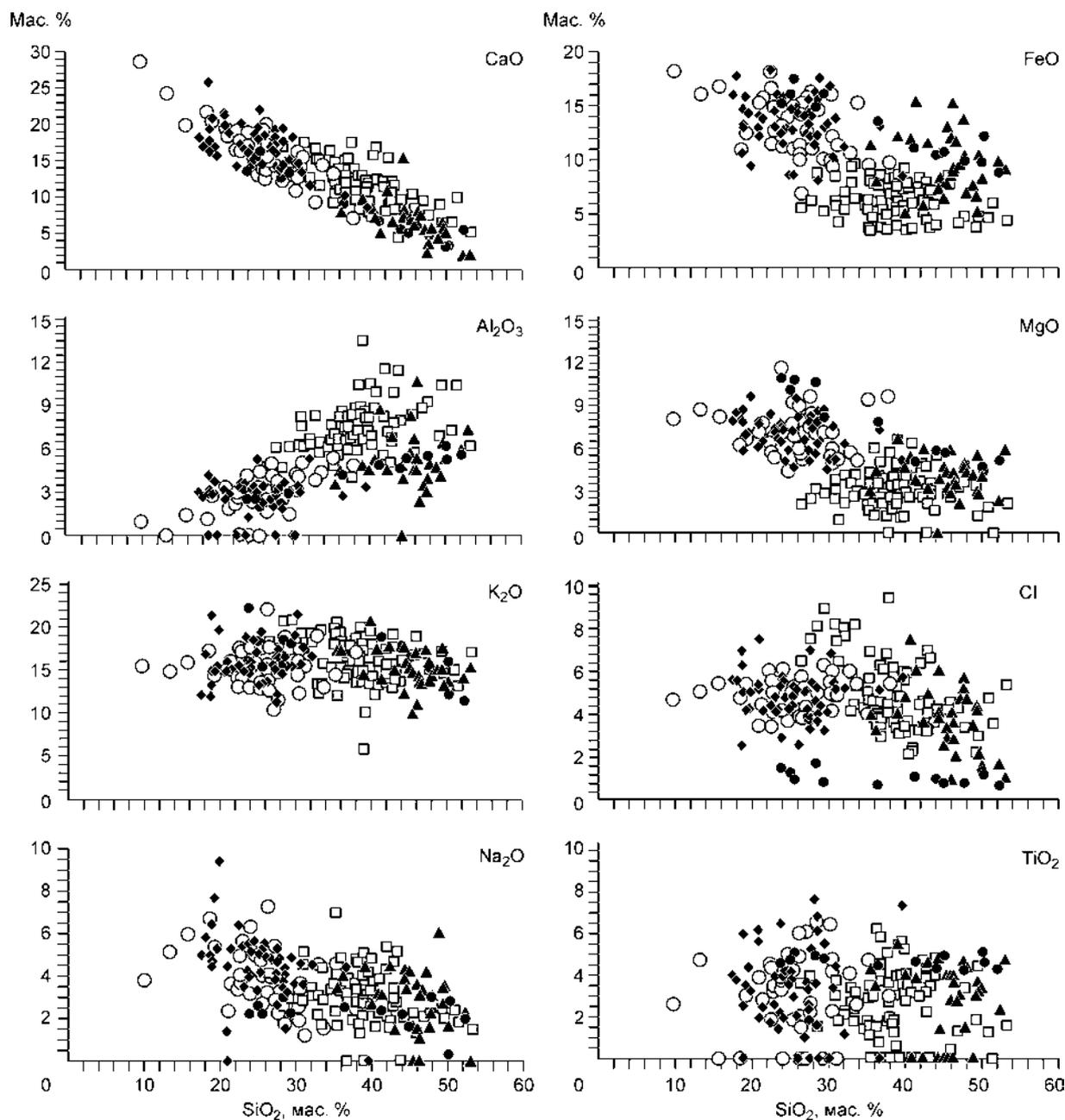


Рис. 6. Вариационные диаграммы для трех образцов алмазов и средние значения по данным для алмазов Джваненга.

Отметим небольшое перекрытие между обеими частями обр. BR-5 и отличный состав обр. BR-1 с повышенными содержаниями Al_2O_3 и CaO и пониженными — MgO , FeO и TiO_2 . Усл. обозн. см. на рис. 5.

17 — силикатов и 6 — фосфата, см. рис. 4). Абсорбция CO_2 также усиливается и, что удивительно, не падает на кайме, тогда как интенсивность всех остальных полос уменьшается. Важно также отметить, что связанные с водой соединения во внешней зоне роста отличаются от таковых во внутренних частях: отношение интенсивности деформационных и валентных пиков ($I(1650 \text{ см}^{-1})/I(3420 \text{ см}^{-1})$) равно примерно 2 во внешней зоне и 0,5 вблизи центра. Это указывает на присутствие растворов разного состава.

Анализ 44 микровключений выявил более карбонатитовый состав, чем в BR-1 (табл. 1, рис. 5, 6). Концентрации CaO , MgO , FeO , Na_2O и P_2O_5 уменьшаются при увеличении содержания кремнезема, но тем не менее превышают соответствующие концентрации в BR-1; Al_2O_3 коррелирует положительно с SiO_2 . В этом алмазе K_2O и Cl сохраняются на постоянном уровне, что отличает данный образец от BR-1. В этом

Таблица 1.

Данные EPMA по микровключениям
(мас.%, нормированные на содержание каждого включения)

Компонент	Обр. BR-1			Обр. BR-2			Обр. BR-5		Обр. BR-5	
	внутренняя оболочка	каемка	Среднее ±SD	кальциевый	кремниевый	Среднее ±SD	внутренняя зона	Среднее ±SD	внешняя зона	Среднее ±SD
	<i>N</i> = 45	<i>N</i> = 24	<i>n</i> = 84	<i>N</i> = 5	<i>N</i> = 26	<i>n</i> = 41	<i>N</i> = 3	<i>n</i> = 45	<i>N</i> = 45	<i>n</i> = 23
SiO ₂	39,2 ^c	30,9	38,6 ± 5,3	9,9	24,8	25,6 ± 5,5	46,3	45,4 ± 4,1	23,1	25,4 ± 4,7
TiO ₂	5,5	3,0	2,4 ± 1,7	2,6	5,0	3,0 ± 2,0	3,6	2,8 ± 1,8	4,0	3,1 ± 2,1
Al ₂ O ₃	6,7	6,3	7,4 ± 1,7	1,0	2,3	2,8 ± 1,4	5,3	5,2 ± 2,0	3,7	2,6 ± 1,3
FeO	7,9	8,5	6,4 ± 1,7	18,1	14,0	13,2 ± 2,7	8,9	9,7 ± 2,7	13,0	13,5 ± 2,4
MgO	4,0	3,0	3,0 ± 1,4	8,1	4,4	7,1 ± 1,5	4,2	4,0 ± 1,5	7,2	7,0 ± 1,3
CaO	11,5	13,1	11,7 ± 3,0	28,7	15,0	16,2 ± 3,9	6,3	6,7 ± 2,6	20,2	16,9 ± 3,1
BaO	3,5	2,0	3,1 ± 2,7	He обн.	4,3	4,1 ± 2,8	2,0	1,8 ± 1,8	1,4	2,2 ± 2,2
Na ₂ O	3,3	2,8	3,1 ± 1,2	3,8	5,0	3,9 ± 1,5	3,1	2,8 ± 1,4	3,5	4,5 ± 1,7
K ₂ O	10,1	19,2	16,1 ± 2,6	15,4	15,6	15,2 ± 2,3	13,6	14,9 ± 2,3	14,8	15,7 ± 2,2
P ₂ O ₅	5,9	4,8	4,3 ± 2,1	8,8	6,8	5,1 ± 1,9	3,8	3,9 ± 2,1	5,9	5,4 ± 2,2
Cl	3,1	8,1	4,9 ± 1,6	4,6	3,7	4,8 ± 0,8	3,6	3,7 ± 1,6	4,1	4,8 ± 1,0
Сумма	4,3	4,9	—	2,7	3,8	—	4,8	—	3,1	—

Примечание. Представительные анализы (*N* — количество включений) задаются наряду со средним составом, *n* — количество усредненных анализов. SD — стандартное отклонение от среднего.

* Общие содержания составляют всего лишь несколько процентов из-за малого объема включений и их нахождения вблизи поверхности алмаза. Мы полагаем, что оставшийся объем занят чистым углеродом.

профиле доминирует нарушение на расстоянии 0,6 мм от центра роста (рис. 7,а, б). Это нарушение также отражено в изотопном составе и в асимметричном росте этого алмаза. Колебания весьма существенны, но при использовании скользящего среднего выявляется слабое уменьшение содержания CaO, FeO (см. рис. 7,б) и MgO и увеличение SiO₂ (см. рис. 7,а) и K₂O во внешней части кристалла.

BR-5. Четкое деление на две отдельные зоны, выявленное при катодоллюминесцентной съемке, и изотопный состав BR-5 (см. рис. 2) отчетливо отражаются в составе включений, как показано анализами FTIR и EPMA. Обе части имеют контрастный состав элементов и минералов. Включения внутренней части обогащены водой и силикатами (см. рис. 3, 4). EPMA выявляет силикатный уклон состава с высоким содержанием K₂O и Al₂O₃ (см. рис. 5, 7). По составу этот образец близок алмазу BR-1, но содержит меньше глинозема при сравнимых уровнях кремнезема. Кроме того, Ca/(Mg + Fe) также ниже, чем в BR-1 и ближе к ботсванским алмазам (см. рис. 5). Включения во внешней части обогащены карбонатом и отличаются относительно высокими содержаниями CaO, FeO, MgO, Na₂O, BaO, P₂O₅ и Cl и несколько повышенными K₂O и TiO₂ (табл. 2). На вариационной диаграмме CaO—SiO₂ (см. рис. 6,а) включения из этих двух зон почти не перекрываются. Внешние зоны BR-5 и BR-2 очень похожи (см. рис. 5, б).

Обе зоны отличаются по внешнему виду. Внутренняя зона в КЛ демонстрирует сильную зональность и показывает большие колебания в насыщенности включениями, внешняя часть более однородна. Общее содержание включений изменяется от 3000 до 7500 ppm. Инфракрасная микроскопия внутренней зоны показывает переменчивый минералогический состав и низкое, но переменное отношение карбонат/(карбонат + вода) (см. рис. 4); во внешней части карбонат/(карбонат + вода) высокое и уменьшается к периферии (см. рис. 4). Анализ EPMA отдельных включений по профилю выявляет сильные флуктуации в химическом составе включений. Четких трендов не выявляется в необработанных данных и даже скользящее среднее не выявляет никаких закономерностей во внутренней зоне. Однако на периферии внешней зоны можно наблюдать увеличение концентрации Al₂O₃ и SiO₂ наряду с уменьшением K₂O и Cl. Для CaO, FeO и MgO никаких трендов не выявляется (см. рис. 7,б—з, MgO не показан).

Мы также наблюдали слабое поглощение молекулярным CO₂, пик которого сместился до 2360 см⁻¹, что говорит о высоком внутреннем давлении. Отношение кварц/вода (*I*(812 см⁻¹)/*I*(1640 см⁻¹)) практически не изменяется по всему образцу и не превышает 0,1, за исключением самого края образца, где концентрация кварца резко возрастает.

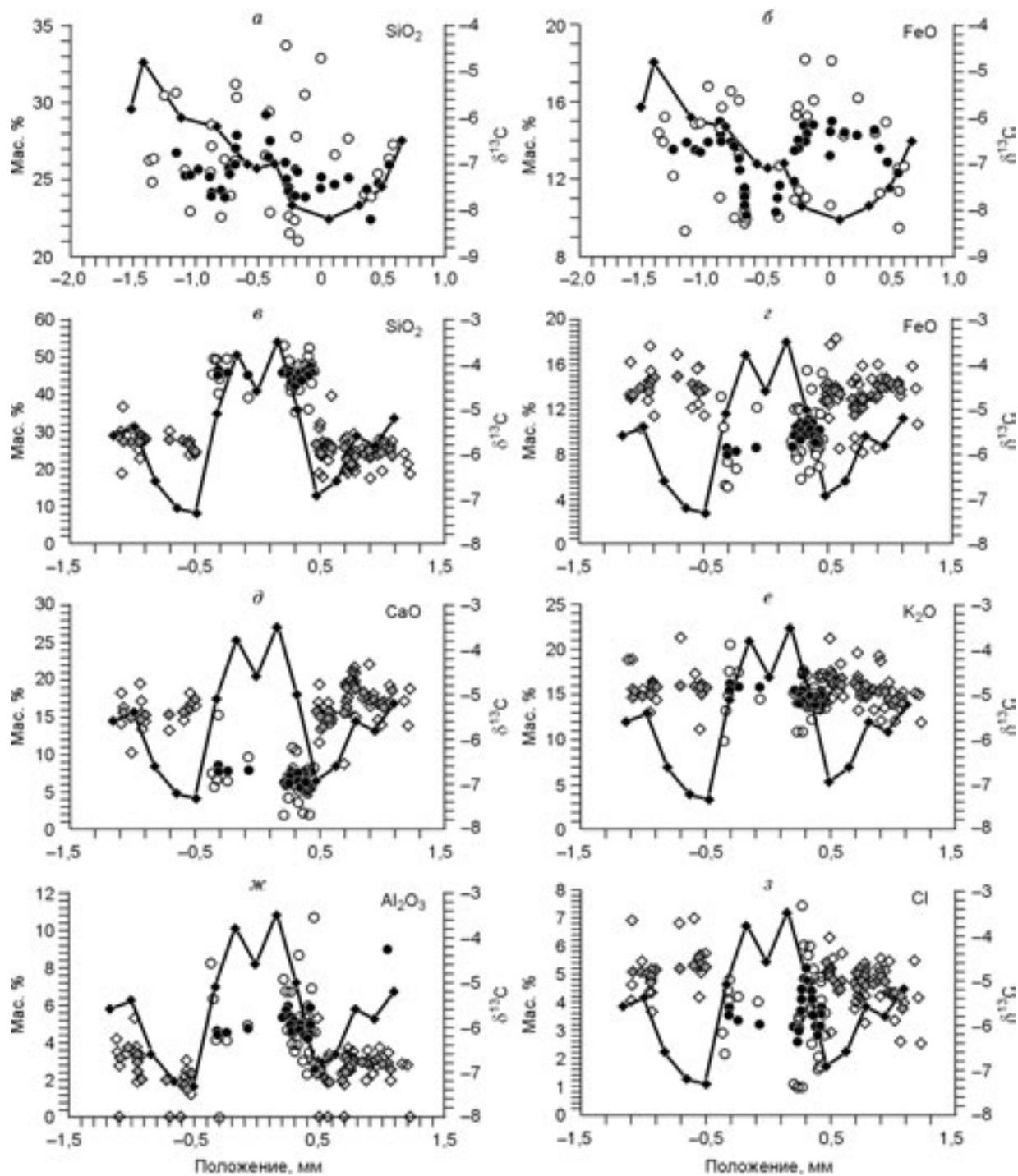


Рис. 7. Радиальное изменение состава микровключений в алмазах.

a, б — обр. BR-2, *в–з* — обр. BR-5. Светлые символы — отдельные анализы, темные символы — скользящее среднее 7 соседних включений. Вариации изотопного состава в обоих алмазах соединены линиями.

Таблица 2.

**Содержание примесей (ppm по массе) в алмазах,
определенных при помощи инфракрасной спектроскопии**

Образец и последовательность анализа	Азот 1282 см ⁻¹	Карбонат ~1430 см ⁻¹ (114)	Вода ~3420 см ⁻¹ (64)	Силикаты ~1000 см ⁻¹ (107)	Апатит ~605 см ⁻¹ (200)	Сумма
BR-1						
1 (центр)	1224	—	—	—	—	—
2	977	—	—	—	—	—
3	1120	—	—	—	—	—
4	1158	Не обн.	80	334	Не обн.	414
5	1285	—	—	—	—	—
6	1426	223	656	822	128	1829
7 (край)	1664	315	686	917	143	2061
8	961	—	—	—	—	—
BR-2						
1 (центр)	1227	1480	1581	1676	627	5363
2	1271	1480	1581	1185	443	4689
3	1235	1344	1473	790	295	3902
4	1319	1721	1132	790	295	3939
5	1344	2144	1132	933	291	4499
6	1129	3005	1706	1039	523	6272
7 (край)	1198	3639	2654	1039	299	7631
BR-5						
1 (центр)	780	951	1431	1553	Не обн.	3936
2	869	574	2105	1647	479	4805
2а	1036	2099	1606	954	495	5154
3	1067	1027	907	861	248	3042
4	1432	3790	1722	966	404	6882
5	1271	3911	1639	1080	306	6936
6	1364	3518	1739	981	506	6744
7 (край)	1220	3730	2038	1157	547	7472

Примечание. Точное положение максимума полосы может изменяться в зависимости от состава и внутреннего давления. Цифры в скобках — коэффициент преобразования (CF), ppm·см/AU (AU — единицы поглощения); CF для карбонатов используется для вычисления их общего веса. Опирается на величину, данную в работе [3] для компонента CO₂ (50), и на средний состав Ca_{0,46}Mg_{0,2}Fe_{0,34}CO₃. Состав силикатов оценивается приблизительно с помощью коэффициента поглощения глин [18].

ОБСУЖДЕНИЕ

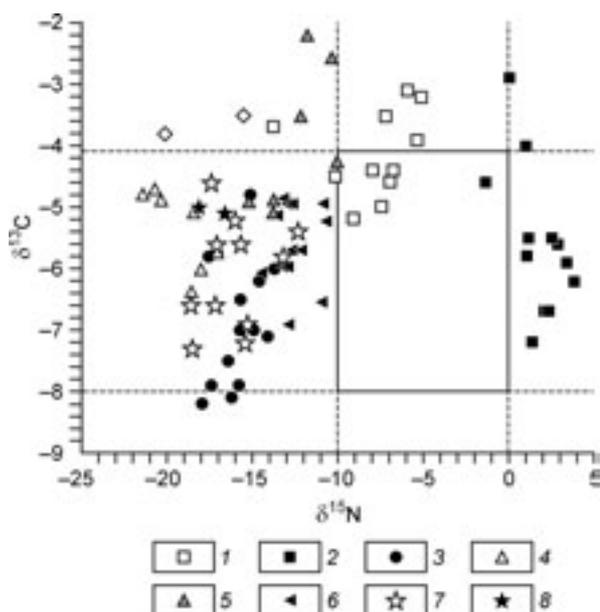
Сравнение с другими волокнистыми алмазами

Изученные нами бразильские образцы по многим свойствам похожи на другие волокнистые алмазы. Подобно всем волокнистым алмазам они содержат большое количество азота в виде центров А, т. е. пар атомов азота, замещающих атомы углерода в решетке алмаза. Хотя недавно было показано [27], что центры А могут возникать во время роста алмаза в карбонатных расплавах, постоянное присутствие центров В (4 азота и вакансия) показывает, что алмазы находились в течение некоторого времени при мантийных температурах. Малая доля центров В (наряду с высокой концентрацией азота) предполагает, что время пребывания в мантии было короче или температуры при этом были ниже по сравнению со многими монокристалльными алмазами, в которых процентное содержание центров В превышает количество центров А.

Волокнистые алмазы обычно характеризуются ограниченным диапазоном изотопов углерода: от -4,1 до -8 ‰ [28—30] и очень редко -12,8 ‰, как, например, в случае монокристалла канадского алмаза [15]. Изотопы азота таких алмазов попадают в диапазон от 0 до -10 ‰ [31—33]. Точечные анализы бразиль-

Рис. 8. Диаграмма изотопов С и N для всех пяти образцов алмазов.

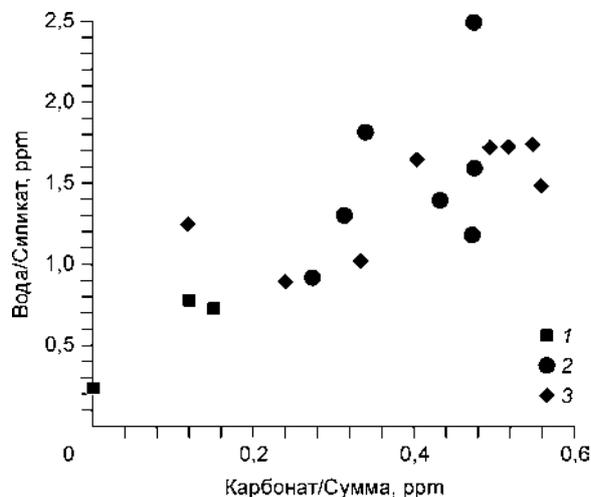
1 — оболочка обр. BR-1; 2 — ядро обр. BR-1; 3 — обр. BR-2; 4 — оболочка обр. BR-3; 5 — ядро обр. BR-3; 6 — обр. BR-4; 7 — оболочка обр. BR-5; 8 — ядро обр. BR-5. Ядра обр. BR-1 и BR-3 свободные от включений. Интервал изотопного состава для волокнистых алмазов также показан в [28—32]. Средний состав изотопов углерода всех бразильских алмазов попадает в известный интервал, изотопный состав азота всех алмазов, за исключением BR-1, легче.



ских волокнистых алмазов выходят за пределы этого диапазона (от $-3,1$ до $-8,2$ ‰, рис. 8), но средние значения для каждого из пяти бразильских алмазов попадают в известные пределы. Изотопы азота существенно отклоняются от предыдущих измерений, изменяясь от $-5,1$ до $-21,4$ ‰, причем большинство значений колеблется между -10 и -19 ‰, т. е. за пределами известного диапазона. Следует отметить, что мировой диапазон изотопов углерода в волокнистых алмазах основан на 120 измерениях, тогда как диапазон азота отражает всего 35 измерений главным образом из двух местностей. Таким образом, возможно, что мы пока не располагаем полным диапазоном изотопов азота волокнистых алмазов.

Изотопный состав октаэдрических монокристаллических ядер обр. BR-1 и BR-3 никак не связан с изотопным составом волокнистой оболочки (см. рис. 8). Такая ситуация отмечается для многих алмазов с оболочкой и считается отражением двух различных событий роста [30]. Внутренняя и внешняя зоны обр. BR-5 с различными изотопными составами также отвечают двум отдельным событиям. Имеется всего лишь одно сообщение о таких алмазах [15]. Наряду с резкими изменениями между различными зонами роста (ядро и оболочка или внутренняя и внешняя зоны образца BR-5), в обр. BR-1, BR-2 и BR-5 отмечается еще и радиальная эволюция изотопного состава. Радиальная эволюция от легкого углерода к тяжелому такого типа, как в обр. BR-2 и BR-5, уже была описана ранее [15, 30]. Образец BR-1 впервые показывает эволюцию от тяжелого состава к легкому. Примечательно, что периферийные участки всех изученных алмазов имеют ограниченный диапазон $\delta^{13}\text{C}$: от $-4,5$ до $-5,5$ ‰. Более подробно зональность будет рассмотрена в следующем разделе.

Флюиды, захваченные тремя бразильскими алмазами, по составу и по минералогии вторичных фаз похожи на флюидные включения, обнаруженные в волокнистых алмазах Ботсваны [12]. При более детальном сравнении двух серий данных обнаруживаются некоторые различия. Содержание CaO в бразильских алмазах выше, а MgO и FeO ниже при сравнимом уровне SiO₂ (см. рис. 6). Это также отражено на рис. 5, где соотношение Ca/(Ca+Mg+Fe) в бразильских алмазах равно $\sim 0,45$, а в ботсванских — $\sim 0,3$. Концентрации P₂O₅ и Cl выше, а TiO₂ ниже в бразильской выборке. Основное отличие состоит в том, что микровключения в каждом отдельном ботсванском алмазе образуют плотную группу составов [12], тогда



как в бразильских алмазах разброс составов гораздо шире, а в случае обр. BR-5 природа захваченного материала полностью изменилась в процессе роста: внутренняя зона силикатная, а внешняя — карбонатитовая. О таком резком изменении составов сообщалось только однажды: в случае канадского алмаза, описанного ранее [15]. В его внешней зоне включения карбонатитовые, как и в обр. BR-5, но во внутренней части они имеют водно-солевой состав.

Рис. 9. Колебания отношений вода/силикат в зависимости от нормированного содержания карбонатов (оба оцениваются по ИК данным).

Это отношение выше в более карбонатитовых составах. Это означает, что при эволюции к менее карбонатитовым составам вода должна была удаляться из остаточных ВПФ. Образцы: 1 — BR-1, 2 — BR-2, 3 — BR-5.

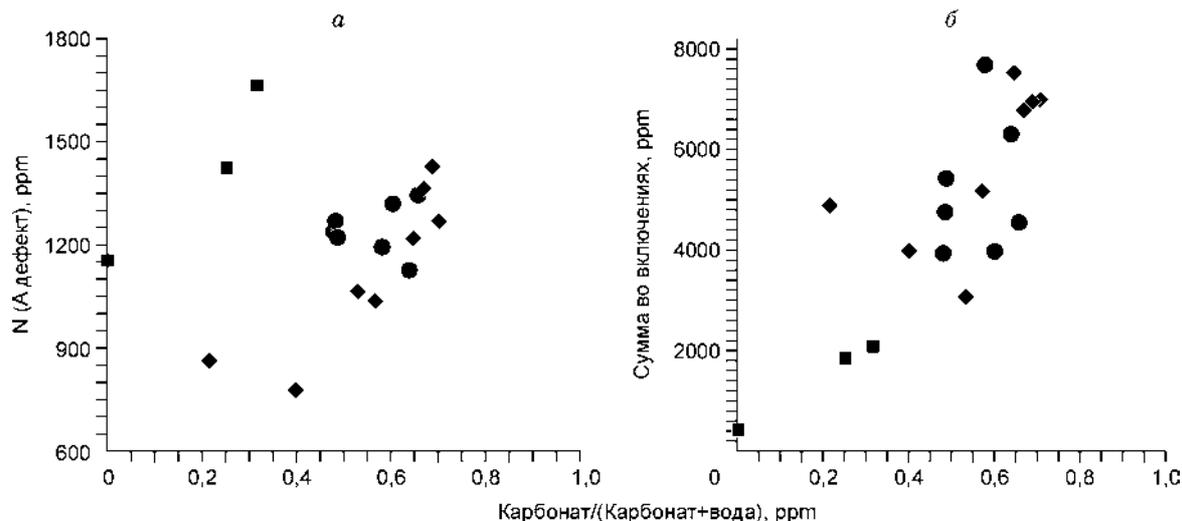


Рис. 10. Вариации в содержании азота (а) и общее количество (ppm) силикатов, карбонатов, апатита и воды во включениях (б) в различных зонах алмазов против отношения карбонат/(карбонат + вода) в этих зонах.

Как общее содержание захваченного материала, так и концентрация азота в алмазе выше в зонах, обогащенных карбонатом. Усл. обозн. см. на рис. 9.

В итоге, из наблюдений над бразильскими алмазами и их включениями можно сделать следующие выводы:

1. Они похожи на ботсванскую базу данных [12]; состав их флюидов изменяется от карбонатитового до силикатного конечного члена (см. рис. 5, 6).
2. Обогащенные силикатами составы характеризуются более высоким отношением силикат/вода (см. рис. 3, 9).
3. Обогащенные карбонатом включения ассоциируются с легким углеродом алмаза ($\delta^{13}\text{C} < -0,5\text{‰}$), а более силикатный состав — с тяжелым углеродом ($\delta^{13}\text{C} > -0,5\text{‰}$).
4. Алмазы зональны в отношении изотопного составом углерода и азота, а также по химическому составу захваченных флюидов и минералогии вторичной ассоциации (см. рис. 2, 4, 7, 10).

Зональность и эволюция флюидов

Уникальность бразильских алмазов с флюидными включениями заключается в том, что все три образца проявляют радиальные колебания в изотопном составе, а также в химическом и минералогическом составе включений. Однако в отличие от явных изотопных колебаний, спектральные данные не столь очевидны (см. рис. 4) и общие составы, выявленные при помощи метода EPMA, меняются лишь в слабой степени. Диапазон составов для всех включений в отдельном кристалле относительно широк, но флуктуации между соседними включениями также велики и маскируют систематические радиальные колебания. Эти флуктуации отражают реальные изменения состава, а не просто аналитические погрешности, поскольку корреляция между элементами (например, CaO/SiO_2) не нарушается.

Некоторые тенденции наблюдаются непосредственно в необработанных данных: в обр. BR-1 содержание Cl и K снижается в направлении каймы (не показано), в обр. BR-5 — к внешней зоне, а Al_2O_3 также увеличивается в этом направлении (см. рис. 7, ж). При сглаживании колебаний посредством скользящего среднего по соседним точкам, эти тенденции можно выявить вдоль профилей. И без того не простая общая картина становится еще сложнее с учетом радиальных колебаний спектральных и изотопных данных. Вообще, во внешних частях обр. BR-2 и BR-5 уменьшение содержаний CaO, FeO, K_2O , Cl и отношения карбонат/(карбонат + вода) сочетаются с увеличением содержаний кремнезема, глинозема и отношения поглощения силикаты/вода (см. рис. 4 и 7). Изотопные составы углерода в этих двух алмазах похожи и становятся тяжелее ближе к кайме. Это поведение согласуется с вариациями между алмазами, где алмазы с большим содержанием кремния содержат тяжелый углерод. Кроме того, $\delta^{15}\text{N}$ становится менее отрицательным по мере роста алмазов.

Никакого химического тренда не было обнаружено во внутренней зоне обр. BR-5. В обр. BR-1 очевидные вариации были отмечены только в уменьшении концентраций K и Cl при движении к внешней части и изотопная эволюция углерода и азота от тяжелых изотопов к легким.

Колебания в химическом составе позволяют заметить: а — катодолюминесцентные снимки более однородны для зон, обогащенных карбонатами, и более разнообразны для зон с большим содержанием кремния и воды (см. рис. 2); б — существует широкая корреляция между составом флюида и концентрацией азота в алмазе (см. рис. 10,а); в — существует широкая положительная корреляция между количеством материала, захваченного алмазом в виде включения в процессе роста, и отношением карбонат/(карбонат + вода) (см. рис. 10,б). Судя главным образом по большому диапазону составов обр. BR-5, алмаз, растущий из карбонатитового флюида, растет равномерно, содержит больше азота и захватывает больше включений. Это согласуется с наблюдением, что обогащенные карбонатом расплавы являются лучшими катализаторами превращения графита в алмаз, чем силикатные расплавы [34], и что водные флюиды, являющиеся хорошими катализаторами, содержат мало азота [35]. Однако корреляцию между составом флюидных включений и общим содержанием захваченного материала следует проверить на большем массиве данных, поскольку наш опыт подсказывает, что большинство алмазов с однородным составом обладает четкой зональностью по количественной плотности включений. Из экспериментов по выращиванию алмазов известно, что зональность по содержанию азота и включений может быть вызвана малейшими изменениями в условиях роста (например [36]; Ю.В. Бабич, устное сообщение 2005).

Модели эволюции флюида и роста алмаза

Чтобы объяснить изотопную эволюцию от легкого углерода к тяжелому в процессе роста всего кристалла обр. BR-2 и внешней зоны обр. BR-5, можно предложить несколько механизмов:

- а — рост алмаза и вхождение азота, возможно, определялись кинетикой с предпочтительным внедрением легких изотопов в растущий кристалл в замкнутой системе;
- б — уменьшением количества флюида (легкий углерод уходит вместе с метаном);
- в — рост алмаза по реакции декарбонатизации в замкнутой системе;
- г — растворение углеродных фаз во флюиде.

Постепенное обогащение оболочки обр. BR-1 легкими изотопами углерода также могло происходить разными путями;

д — отделение флюида с высоким содержанием CO_2 ;

е — растворение имеющегося углерода во флюиде. Аналогично случаю (г).

Из приведенных выше механизмов (а) является гипотезой ad hoc, которую нельзя ни подтвердить, ни опровергнуть на основании имеющихся в настоящее время экспериментальных данных; (б) едва ли возможен в системе, содержащей карбонаты. Мы их обсуждать не будем.

Вряд ли возможно наблюдаемую эволюцию свести исключительно к фракционированию между карбонатитовым флюидом и алмазом (случай в). Авторы работы [37] сообщили всего лишь об одном измерении при 1750 °С, показавшем, что алмазы, выросшие в равновесии с карбонатами, легче примерно на десятую долю процента. Это наблюдение согласуется с теоретическими расчетами, показывающими, что при 1100 °С и при высоком давлении графит тяжелее алмаза на 0,7 ‰ [38], а карбонаты тяжелее, чем графит, примерно на 2 ‰, что приводит к равновесию карбонат—алмаз = 2,7 ‰. Для того, чтобы получить наблюдаемые вариации 2 ‰, необходимо превратить почти половину углерода, находящегося в системе, в алмаз (в предположении рэлеевского фракционирования). Очевидно, алмазы кристаллизуются из карбонатитовых расплавов, что должно вызывать изотопное фракционирование. Однако превращение большей части углерода системы в алмаз требует значительного охлаждения и, следовательно, химической эволюции. Отдельные бразильские алмазы имеют широкий диапазон составов (см. рис. 6), но не проявляют четкой радиальной эволюции и хорошей корреляции между изотопной и химической эволюцией.

Аналогичная проблема существует для дегазации CO_2 . Даже если фракционирование между выделенным CO_2 и карбонатитовым флюидом выше (около -4 ‰, [39]), почти 40 % углерода должно выделиться в виде CO_2 прежде, чем состав изменится на 2 ‰. Кроме того, дегазация CO_2 должна была бы привести к отрицательной корреляции между изотопами С и N [40], но оболочка обр. BR-1 показывает четкую положительную корреляцию (см. рис. 8).

В пунктах (г) и (е) мы предполагаем, что дополнительно к осаждению алмаза флюид может также растворять углерод, сохранившийся в виде карбонатов, аморфного углерода, метастабильного графита или даже алмазов, сохранившихся во вмещающей породе, или взаимодействовать с ним. В этой модели „ассимиляции и фракционной кристаллизации“ изотопный состав флюида (а, значит, и растущего из него алмаза) может развиваться во времени по направлению к значению в породе — типичный глубинный углерод $\delta^{13}\text{C} = -5$ ‰. Сходство $\delta^{13}\text{C}$ кайм всех алмазов говорит в пользу этого предположения. Исходный флюид, из которого начали расти алмазы обр. BR-2 и внешняя часть обр. BR-5, содержал легкий углерод, который становился тяжелее по мере достижения равновесия с местным углеродом в процессе роста алмаза, постепенно обогащая его изотопом $\delta^{13}\text{C}$. Флюид, из которого рос обр. BR-1, изначально имел тяжелый состав и его уравнивание с местным углеродом заставило эволюционировать флюид в сторону более легких значений и, соответственно, углерод в растущем кристалле также становился легче.

М. Шраудер и О. Навон [12] предположили, что высокоплотные флюиды с составом, меняющимся от карбонатитового до водно-силикатного, захваченные ботсванскими алмазами, развивались при фракционировании карбонатов и, естественно, алмазов. Эта модель была расширена [14, 15] за счет включения в нее образования водно-солевых составов. В этой модели, представленной О. Навоном и др. [4], материнский карбонатитовый расплав охлаждается и из него кристаллизуются карбонаты. В процессе фракционирования он обогащается водой, кремнеземом, алюминием, калием и хлором и попадает в область несмесимости. Затем разделяется на силикатные и солевые ВПФ.

Образцы BR-2 и BR-5 вписываются в эту модель. Они развиваются главным образом при кристаллизации Ca-Mg-Fe-Ba-Na и, в меньшей степени, калиевых карбонатов. Отделение водно-солевого флюида происходит в соответствии с эволюцией Cl с увеличением содержания кремния. Его концентрация остается постоянной, а затем уменьшается в составах, обогащенных кремнием (см. рис. 6). На самом деле, количества и Cl, и K уменьшаются во внешних частях обоих алмазов (см. рис. 7). Уменьшение соотношения вода/силикат в ходе эволюции (см. рис. 9) согласуется с предпочтительным удалением воды водно-солевым расплавом. В итоге мы видим, что особенности как карбонатного фракционирования, так и удаления водно-солевого расплава проявляются в химическом и минералогическом составе включений, судя по анализам FTIR и EPMA. В общем случае концентрация азота в растущих алмазах уменьшается, и их изотопный состав становится тяжелее в ходе этого процесса. Количественная плотность включений также снижается. Возможное объяснение для этих корреляций — это уменьшение скорости роста из-за уменьшения содержания карбоната в ВПФ [36]. Однако эти параметры могут оказаться чувствительными к другим факторам (например, температура, fO_2 , концентрация азота или насыщенность флюида углеродом).

Обр. BR-1 отличается от обр. BR-2 и внешней части обр. BR-5. По своему водно-силикатному составу он близок к внутренней части обр. BR-5, но содержит больше Al_2O_3 , Cl и CaO и меньше MgO и FeO при сопоставимых содержаниях кремния (см. рис. 6). Что еще важнее, его изотопный состав (как углерод, так и азот) развивается в противоположном направлении по сравнению с обр. BR-5 и BR-2. Изменение в химическом составе может быть обусловлено фракционированием Mg-Fe силиката (оливина?), которое ведет к повышению содержания Al_2O_3 и CaO и понижению MgO и FeO в ВПФ в то время, когда в обр. BR-1 начинает развиваться оболочка. Этим обстоятельством также обусловлены более высокие концентрации K_2O и хлора (например, высокая концентрация хлора при ~30 % SiO_2 в обр. BR-1). Затем отделение рассолов, как следствие несмесимости, ведет к быстрому уменьшению концентраций хлора и K_2O вблизи каемки.

Фракционирование силикатов может вызвать выделение CO_2 (например, $2MgCO_3$ [карбонатит] + SiO_2 [карбонатит] = $2CO_2$ [низкоплотный флюид] + Mg_2SiO_4 [оливин]). При этом CO_2 может образовывать отдельные пузырьки или, если образуется одновременно с отделением солевого флюида, может растворяться в нем. При таком сценарии выделение CO_2 должно смещать изотопный состав остаточного карбонатита и обр. BR-1 в противоположном направлении от обр. BR-2 и BR-5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данная работа дополняет базу данных по включениям в волокнистых алмазах за счет данных по главным элементам, изотопам и спектрам по радиальным профилям. В отличие от большинства волокнистых алмазов, которые показывают узкий диапазон химических и изотопных составов, три образца демонстрируют широкий диапазон составов и эволюцию в процессе роста. Один образец (BR-5) уникален, поскольку в нем отмечен рост из двух контрастных составов: внутренняя часть захватила силикатный флюид, а внешняя — карбонатитовый.

Изотопный состав углерода меняется радиально, но если в обр. BR-2 и BR-5 он утяжеляется (от центра наружу), то в оболочке обр. BR-1 он становится легче. Во всех алмазах $\delta^{13}C$ в каймах приближается к -5 ‰. Изотопы азота показывают большой разброс, но в основном они положительно коррелируют с изотопным составом углерода. Алмазы с силикатными включениями тяжелее по своим изотопным составам (>-0,5 ‰), алмазы же с карбонатитовыми флюидами ассоциируются с более легким составом. Там, где удалось идентифицировать радиальные изменения состава включений, они указывают на эволюцию от карбонатитовых до силикатных составов, а также на уменьшение содержания хлора и калия и отношения вода/силикат.

Предполагается, что материнские флюиды были карбонатитовыми и что их химическая и изотопная эволюция определяется главным образом фракционированием карбонатов и алмазов. Совместная кристаллизация силикатной фазы, выделение CO_2 , расслоение солевого высокоплотного флюида и изотопное взаимодействие с местным углеродом могут также влиять на эволюцию флюидов. Широкие корреляции между отношением карбонат/(карбонат + вода) и концентрацией азота, или общее количество материала, захваченного алмазом, позволяют сделать предположение, что химический состав флюида оказывает влияние на рост, что согласуется с экспериментальными наблюдениями [36].

Мы благодарим О. Клейн БенДавид за рецензию, В.Б. Полякова и В. Реуцкого за обсуждение, д-ра К. Якубовского за предоставленные нам данные по люминесцентному анализу. Исследования по рентгеновской томографии были выполнены на синхротроне АНКА, в Карлсруэ (проект Fluo 03-021).

Финансовая поддержка данного исследования была обеспечена грантом 90/01-2 Израильского научного фонда, предоставленным Одеду Навону. А.А. Ширяев благодарит Фонд Александра фон Гумбольдта за частичную финансовую поддержку.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Harris J.W.** Diamond geology // The properties of natural and synthetic diamond / Ed. J. Field. London, Academic Press, 1992, p. 345—393.
2. **Meyer H.O.A.** Inclusions in diamond // Mantle xenoliths / Ed. P.H. Nixon. Wiley, Chichester, 1987, p. 501—522.
3. **Navon O., Hutcheon I.D., Rossman G.R. and Wasserburg G.J.** Mantle derived fluids from diamond microinclusions // Nature, 1988, v. 335, p. 784—789.
4. **Navon O., Izraeli E.S. and Klein-BenDavid O.** Fluid inclusions in diamonds — the carbonatitic connection // Extended Abstracts of the 8th International Kimberlite Conference. Victoria, Canada, 2003, p. 1—5.
5. **Navon O.** Diamond formation in the earth's mantle // Proceedings of the 7th International Kimberlite Conference / Eds. J.J. Gurney, J.L. Gurney, M.D. Pascoe and S.H. Richardson. Cape Town, Red Roof Design, 1999, v. 2, p. 584—604.
6. **Chrenko R.M., McDonald R.S. and Darrow K.A.** Infra-red spectrum of diamond coat // Nature, 1967, v. 214, p. 474—476.
7. **Galimov E.M., Klyuev Yu.A. and Ivanovskaya I.N.** Correlation of carbon isotopic composition, morphology and structural peculiarities of monocrystalline diamonds from Yakutian placers // Dokl. Acad. Sci., 1979, v. 249, p. 958—962.
8. **Lang A.R., Walmsley J.C.** Apatite inclusion in natural diamond coat // Phys. Chem. Miner., 1983, v. 9, p. 6—8.
9. **Walmsley J.C. and Lang A.R.** Orientated biotite inclusions in diamond coat // Miner. Mag., 1992, v. 56, p. 108—111.
10. **Guthrie G.D. Jr., Veblen D.R., Navon O. and Rossman G.R.** Submicrometer fluid inclusions in turbid diamond coats // Earth Planet. Sci. Lett., 1991, v. 105, p. 1—12.
11. **Zedgenizov D.A., Kagi H., Shatsky V.S. and Sobolev N.V.** Carbonatitic melts in cuboid diamonds from Udachnaya kimberlite pipe (Yakutia): evidence from vibrational spectroscopy // Miner. Mag., 2004, v. 68, № 1, p. 61—73.
12. **Schrauder M. and Navon O.** Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana // Geochim. Cosmochim. Acta, 1994, v. 58, p. 761—771.
13. **Schrauder M., Koeberl C. and Navon O.** Trace element analysis of fluid-bearing diamonds from Jwaneng, Botswana // Geochim. Cosmochim. Acta, 1996, v. 60, p. 4711—4724.
14. **Izraeli E.S., Harris J.W. and Navon O.** Brine inclusions in diamonds: a new upper mantle fluid // Earth Planet. Sci. Lett., 2001, v. 187, p. 323—332.
15. **Klein-BenDavid O., Izraeli E.S., Hauri E.H. and Navon O.** Mantle fluid evolution — a tale of one diamond // Lithos, 2004, v. 77, p. 243—253.
16. **Orlov Yu.L.** The Mineralogy of diamond. New York, Wiley, 1977, 235 p.
17. **Hauri E.H., Wang J., Pearson D.G. and Bulanova G.P.** Microanalysis of $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, and N abundances in diamonds by secondary ion mass spectrometry // Chem. Geol., 2002, v. 185, p. 149—162.
18. **Navon O.** Chemical and mineralogical characterization of micro-inclusions in diamonds / Ph.D. thesis (ed.). Pasadena, California Institute of Technology, 1989.
19. **Bastin G. and Heijligers J.** Electron probe quantitation, Workshop at NBS, Gaithersburg, Maryland / Eds. K. Heinrich, D. Newbury. New York, Plenum, 1991, p. 145—161.
20. **Izraeli E.S., Harris J.W. and Navon O.** Fluid and mineral inclusions in cloudy diamonds from Koffiefontein, South Africa // Geochim. Cosmochim. Acta, 2004, v. 68, p. 2561—2575.
21. **Iakubovskii K. and Abriaenssens G.L.** Luminescence excitation spectra in diamonds // Phys. Rev., 2000, v. B61, p. 10174—10182.
22. **Zaitsev A.M.** The Optical Properties of Diamond. Berlin, Springer, 2001, 502 p.
23. **Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Клюев Ю.А. и др.** Природные и синтетические алмазы. М., Наука, 1986, 221 с.
24. **Hutchison M.T., Cartigny P. and Harris J.W.** Carbon and nitrogen compositions and physical characteristics of transition zone and lower mantle diamonds from Sao Luiz, Brazil // Proceedings of the 7th

- International Kimberlite Conference / Eds. J.J. Gurney, J.L. Gurney, M.D. Pascoe and S.H. Richardson. Cape Town, Red Roof Design, 1999, v. 2, p. 372—382.
25. **Woods G.S. and Collins A.T.** Infrared absorption spectra of hydrogen complexes in type I diamonds // *Phys. Chem. Solids*, 1983, v. 44, p. 471—475.
 26. **Navon O.** Infrared determination of high internal pressure in diamond fluid inclusions // *Nature*, 1991, v. 353, p. 746—748.
 27. **Ширяев А.А., Спивак А.В., Литвин Ю.А., Урусов В.С.** Формирование азотных А-дефектов в алмазе при росте в карбонат-углеродных растворах-расплавах (эксперимент при 5,5—8,5 ГПа) // *Докл. РАН*, 2005, т. 403, № 4, с. 526—529.
 28. **Javoy M., Pineau F. and Demaiffe D.** Nitrogen and carbon isotopic composition of diamonds in the diamonds of Mbuji Mayi, Zaire // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1984, v. 68, p. 399—412.
 29. **Galimov E.M.** Variations of diamond isotopic composition and its relation to conditions of diamond formation // *Geokhimiya*, 1984, № 8, p. 1091—1117.
 30. **Boyd S.R., Mathey D.P., Pillinger C.T. et al.** Multiple growth events during diamond genesis: an integrated study of carbon and nitrogen isotopes and nitrogen aggregation state in coated stones // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1987, v. 86, p. 341—353.
 31. **Boyd S.R., Pillinger C.T., Milledge H.J. et al.** C and N isotopic composition and the infra-red absorption spectra of coated diamonds: evidence for the regional uniformity of CO₂-H₂O-rich fluids in the lithospheric mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1992, v. 109, p. 633—644.
 32. **Cartigny P., Harris J.W., Phillips D. et al.** Subduction-related diamonds? — The evidence for a mantle derived origin from coupled $\delta^{13}\text{C}$ — $\delta^{15}\text{N}$ determinations // *Chem. Geol.*, 1998, v. 147, p. 147—159.
 33. **Галимов Э.М., Кузнецова В.П., Мальцев К.А. и др.** Изотопный состав алмазов, содержащих включения алмаза // *Геохимия*, 1990, № 7, с. 1033—1040.
 34. **Andersen T. and Neumann E.-R.** Fluid inclusions in mantle xenoliths // *Lithos*, 2001, v. 55, p. 301—320.
 35. **Babich Yu.V., Feigelson B.N. and Yeliseyev A.P.** Nitrogen aggregation and linear growth rate in HPHT synthetic diamonds // *Diamond Rel. Mater.*, 2004, v. 13, p. 1802—1806.
 36. **Шацкий А.Ф., Борздов Ю.М., Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н.** Особенности фазообразования и кристаллизации алмаза в ультракалийевых карбонат-силикатных системах с углеродом // *Геология и геофизика*, 2002, т. 43, с. 940—950.
 37. **Pal'yanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M. et al.** Diamond formation through carbonate-silicate interaction // *Amer. Miner.*, 2002, v. 87, p. 1009—1013.
 38. **Поляков В.Б., Харлашина Н.Н.** Влияние давления на равновесное фракционирование изотопов в твердых телах // *Геохимия*, 1991, № 11, с. 1605—1612.
 39. **Polyakov V.B. and Kharlashina N.N.** The use of heat capacity data to calculate carbon isotope fractionation between graphite, diamond, and carbon dioxide: a new approach // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, v. 59, p. 2561—2572.
 40. **Cartigny P., Harris J.W. and Javoy M.** Diamond genesis, mantle fractionations, and mantle nitrogen content: a study of $\delta^{13}\text{C}$ —N concentrations in diamonds // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2001, v. 185, p. 85—98.

*Поступила в редакцию
30 августа 2005 г.*