

КАРБОНАТНЫЕ И СИЛИКАТНЫЕ СРЕДЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВОЛОКНИСТЫХ АЛМАЗОВ ИЗ РОССЫПЕЙ СЕВЕРО-ВОСТОКА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

Д.А. Зедгенизов¹, А.Л. Рагозин¹, В.С. Шацкий^{1, 2}, Д. Араухо³, В.Л. Гриффин³

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

² Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

³ ARC National Key Centre for GEMOC, Macquarie University, NSW 2113, Australia

Впервые приводятся данные по составу микровключений в волокнистых алмазах из россыпей Эбеляхской площади, расположенной в северо-восточной части Сибирской платформы. Алмазы из россыпей образуют две группы по составу содержащихся в них включений флюидов или расплавов: карбонатные и силикатные. Спектр редких элементов в микровключениях в целом соответствует кимберлитам и карбонатитам. Состав же главных элементов заметно отличается, в частности, микровключения значительно обогащены К и Na. Два исследованных алмаза имеют существенные различия состава микровключений в центральной и периферийной частях. Один из них показывает изменение состава среды от хлоридно-карбонатного до преимущественно карбонатного (обр. HI-90), а другой — от карбонатного до силикатного (обр. HI-98). Сходство изотопных характеристик углерода алмазов с микровключениями двух контрастных сред, возможно, свидетельствует об их кристаллизации из изотопно-подобного резервуара углерода мантийного происхождения. Геохимические особенности микровключений в алмазах из россыпей позволили выявить их взаимосвязь с протокимберлитовыми карбонатно-силикатными жидкостями. Образование таких жидкостей может быть связано с метасоматическим взаимодействием летучих компонентов и/или частичным плавлением низкой степени перидотитовых и эклогитовых субстратов.

Алмаз, микровключения, флюид, расплав, изотопный состав углерода.

FIBROUS DIAMONDS FROM THE PLACERS OF THE NORTHEAST SIBERIAN CRATON: CARBONATE AND SILICATE CRYSTALLIZATION MEDIA

D.A. Zedgenizov, A.L. Ragozin, V.S. Shatsky, D. Araujo, and W.L. Griffin

The first data are presented on the composition of microinclusions in fibrous diamonds from the Ebelyakh placers, northeastern Siberian Platform. Their fluid/melt microinclusions are of silicate or carbonate composition. In general, the trace-element patterns for the microinclusions correspond to kimberlites and carbonatites. The major-element composition differs significantly; for example, the microinclusions are considerably enriched in K and Na. In two of the studied diamonds, the microinclusion composition differs considerably in the cores and rims. In one of them, the composition of the medium changes from chloride-carbonate to predominantly carbonate (sample HI-90); in the other one, from carbonate to silicate (sample HI-98). Similar carbon isotope characteristics of diamonds with microinclusions of two contrasting media suggest their crystallization from a mantle reservoir with the same carbon isotope characteristics. The geochemical features of the microinclusions in the placer diamonds revealed their relationship with protokimberlitic carbonate-silicate fluids. Such fluids might result from the metasomatic interaction of volatiles and/or the low-degree partial melting of peridotite and eclogite substrates.

Diamond, microinclusions, fluid, melt, carbon isotope composition

ВВЕДЕНИЕ

Многолетние исследования кристаллических включений в алмазах позволили определить, что в субконтинентальной литосферной мантии алмазы образуются в перидотитовых (*P*-тип) и эклогитовых (*E*-тип) субстратах [Соболев, 1974; Meyer, 1987; Harris, 1992]. Дополнительно выделяются промежуточные между этими двумя парагенезисами типы минеральных включений — пироксенитовый и вебстеритовый, встречающиеся гораздо реже. По данным изучения минеральных равновесий установлено, что образование алмазов во всех перечисленных ассоциациях происходит на глубинах 150—200 км при температурах 900—1300°C. В большинстве мантийных нодулей эклогитов, в том числе алмазоносных, чрезвычайно широко развиты процессы частичного плавления, в продуктах которых присутствуют закаленные стекла [Sobolev et al., 1999; Spetsius, Taylor, 2002; Misra et al., 2004; Шацкий и др., 2005]. Главной особенностью этих стекол является высокая щелочность (до 16 мас. % (K₂O + Na₂O)), а также их ассоциация с уникальными для эклогитов минеральными фазами: санидином, джерфшишеритом, флогопитом, содалитом [Spetsius, Taylor, 2002; Misra et al., 2004]. Это указывает на процессы взаимодействия этих нодулей с щелочными

жидкостями и частичного плавления. Дополнительным свидетельством таких процессов являются находки сингенетических включений флогопита в алмазах [Shatsky et al., 2008; Соболев и др., 2009], в том числе в ассоциации микро- и наноразмерных включений [Klein-BenDavid et al., 2006; Logvinova et al., 2008].

Как отмечалось ранее, алмазы в ксенолитах, как правило, приурочены к линейным зонам частичного плавления, подверженных интенсивным вторичным изменениям [Taylor et al., 2000; Anand et al., 2004; Taylor, Anand, 2004]. Существуют и другие петрологические и геохимические данные о том, что именно с этими процессами связана кристаллизация алмазов в эклогитовых и перидотитовых субстратах [Spetsius, Taylor, 2002; Шацкий и др., 2005]. Выводы о составе алмазообразующих сред главным образом основываются на геохимических исследованиях метасоматизированных мантийных пород и включений в алмазах. В настоящее время признается, что микровключения в природных алмазах с волокнистым (fibrous) внутренним строением представляют мантийные флюиды или насыщенные летучими расплавы, захваченные ими во время роста и в дальнейшем раскристаллизованные в виде ассоциаций дочерних минералов/фаз [Navon et al., 1988]. Они представляют уникальную возможность для характеристики состава алмазообразующих сред и для понимания их образования и эволюции в мантии Земли.

Существует целый ряд работ, в которых приводится состав флюидных/расплавных микровключений в алмазах из разных регионов мира: Канада [Klein-BenDavid et al., 2004, 2006, 2007; Tomlinson et al., 2006], Бразилия [Ширяев и др., 2005], Якутия [Zedgenizov et al., 2004, 2009; Klein-BenDavid et al., 2006, 2009; Зедгенизов и др., 2007; Logvinova et al., 2008], Ботсвана [Schrauder, Navon, 1994], Заир [Navon et al., 1988], ЮАР [Israeli et al., 2001] и Гвинея [Weiss et al., 2009]. Полученные результаты показывают, что в подавляющем большинстве составы микровключений в алмазах из различных месторождений образуют ряды либо между карбонатным и силикатным конечными членами, либо между карбонатным и водно-солевым (хлоридным) конечными членами. Существуют также отдельные находки микровключений сульфидных расплавов в волокнистых алмазах из тр. Юбилейная (Якутия) [Klein-BenDavid et al., 2009]. В настоящей работе нами приводятся первые данные по составу микровключений в волокнистых алмазах из россыпей Эбеляхской площади, расположенной в северо-восточной части Сибирской платформы.

Северо-восточная часть Сибирской платформы является уникальной областью по масштабам проявления кимберлитового вулканизма с установленным позднепалеозойским и мезозойским возрастом кимберлитов [Дэвис и др., 1980; Кинни и др., 1997]. Несмотря на крайне низкую алмазоносность выявленных кимберлитовых тел северо-востока Сибирской платформы, здесь широко распространены россыпи алмазов в современных аллювиальных отложениях и древних коллекторах, некоторые из них, например Эбеляхская (одна из крупнейших в Якутии), имеют промышленное значение. Первичный источник алмазов этих россыпей достоверно не установлен. Полученные результаты позволяют охарактеризовать состав среды образования алмазов из россыпей и выявить их взаимосвязь с алмазами из кимберлитов и их материнскими расплавами.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Спектры ИК-поглощения исследованных алмазов были получены на инфракрасном спектрометре с преобразованием Фурье, оборудованного микроскопом (FTIR-Perkin Elmer Spectra 2000). Измерения локальных спектров проводились в волновом диапазоне $370\text{--}5000\text{ см}^{-1}$ с накоплением сигнала в 100 сканов при разрешении 4 см^{-1} . Спектры были записаны при апертуре $60 \times 60\text{ мкм}$. Для расчета содержания азотных центров использовалась стандартная процедура. В качестве внутреннего стандарта было принято собственное поглощение алмаза — 12.3 см^{-1} на 2030 см^{-1} [Zaitsev, 2001]. Разложение экспериментальной линии в области $1100\text{--}1350\text{ см}^{-1}$ позволяет определить вклад разных азотных дефектов с характерными для них линиями заданной конфигурации. Содержание азотных дефектов определялось с использованием соотношений, предложенных в работах [Woods et al., 1990; Boyd et al., 1994]. По данным ИК-спектроскопии для микровключений также было рассчитано количество воды и карбонатов.

Применение энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) осуществлялось с целью количественной оценки состава микровключений размером $0.3\text{--}1\text{ мкм}$. Индивидуальные микровключения, расположенные вблизи полированной поверхности (на глубине $< 0.5\text{ мкм}$), распознавались с использованием детектора обратнорассеянных электронов (BSE). На полученных изображениях микровключения, состав которых определялся, полностью заключены в алмазной матрице и не соединяются с поверхностью трещинами. Безэталонные количественные анализы с ZAF-коррекцией (поправки на атомный номер (Z), поглощение рентгеновского излучения (A) и флюоресценцию (F)) проводились при следующих параметрах: ускоряющее напряжение 15 кэВ , ток пучка 10 нА . Время накопления спектров в зависимости от интенсивности сигнала составляло $60\text{--}100\text{ с}$. Содержание оксидов и хлора нормализовалось к 100 %. Приведение данных к 100 % предполагает допущение о равномерном распределении углерода и оксидов в анализируемом объеме.

Валовое содержание главных и редких элементов микровключений было проанализировано с использованием метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП) с лазерным пробоотбором (ЛП). Этот метод является весьма подходящим для многоэлементного анализа алмазов, так как он не приводит к полному разрушению образца, а лишь образует кратер шириной 50—200 мкм и 15 мкм в глубину. В этом кратере анализируется весь материал, включая многочисленные микровключения. Методика измерений была разработана в Национальном австралийском центре «Геохимическая эволюция и металлогения океанов и континентов» (Университет Макуори, Сидней, Австралия) [Rege et al., 2005]. В настоящее время методика, применяемая для рутинного анализа, позволяет получить данные по содержанию 38 элементов с пределом обнаружения от 1—15 ppm для некоторых легких элементов до 2—10 ppb для многих тяжелых элементов. Во многих алмазах содержание большого набора элементов (от 25 до 38) в микровключениях выше предела обнаружения, включая легкие (La, Ce, Pr) и некоторые тяжелые (Yb, Lu) редкоземельные элементы.

Для серии алмазов с использованием метода вторичной ионной масс-спектрометрии нами также были определены локальные вариации изотопного состава углерода. Количественный анализ изотопов углерода в образцах проводился относительно стандартного синтетического алмаза с использованием ионного микрозонда CAMECA ims-4f с системой контроля переходного магнитного поля Charles Evans & Associates в Университете Эдинбурга (Великобритания). Процедура измерений и характеристика стандарта детально приводятся в работах [Harte et al., 1999; Fitzsimons et al., 1999, 2000]. Положение каждого измерения относительно зоны или сектора роста определялось на снимке, полученном для кристалла в режиме катодоллюминесценции на сканирующем электронном микроскопе.

ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ

Для исследования из коллекции алмазов (ситовый класс $-4...+3$) из аллювиальных россыпей Холмолох и Исток, расположенных в бассейне р. Эбелях, были отобраны 18 кристаллов, почти непрозрачных вследствие содержащихся в них многочисленных микровключений (рис. 1, *а*). Отобранные алмазы были представлены кристаллами кубического габитуса и полуокруглыми индивидами, описанные Ю.Л. Орловым [1984] в качестве III минералогической разновидности алмаза (см. рис. 1, *б*). Им свойственна либо желто-зеленая, либо грязно-серая окраска кристаллов (см. рис. 1, *а*). В основном алмазы кубического габитуса — это кристаллы изометричной формы, реже в различной степени искаженные. Большинство из них несут характерные признаки частичного растворения. На поверхностях {100} развит сплошной узор из мелких тетрагональных ямок, на месте ребер обычно находятся округлые поверхности, которые по положению соответствуют тетрагексаэдру или ромбододекаэдру (см. рис. 1, *б*). Во

Рис. 1. Микрофотографии алмаза с микровключениями (обр. Н1-95), иллюстрирующие его морфологию (*а, б*) и внутреннее строение (*в, г*).

а — растровое электронное изображение, *б* — изображение в косом освещении, *в* — рентгеновская топограмма, *г* — изображение в режиме катодоллюминесценции. Тонкие полированные срезы в проходящем свете. Символ *g* — вектор дифракции.

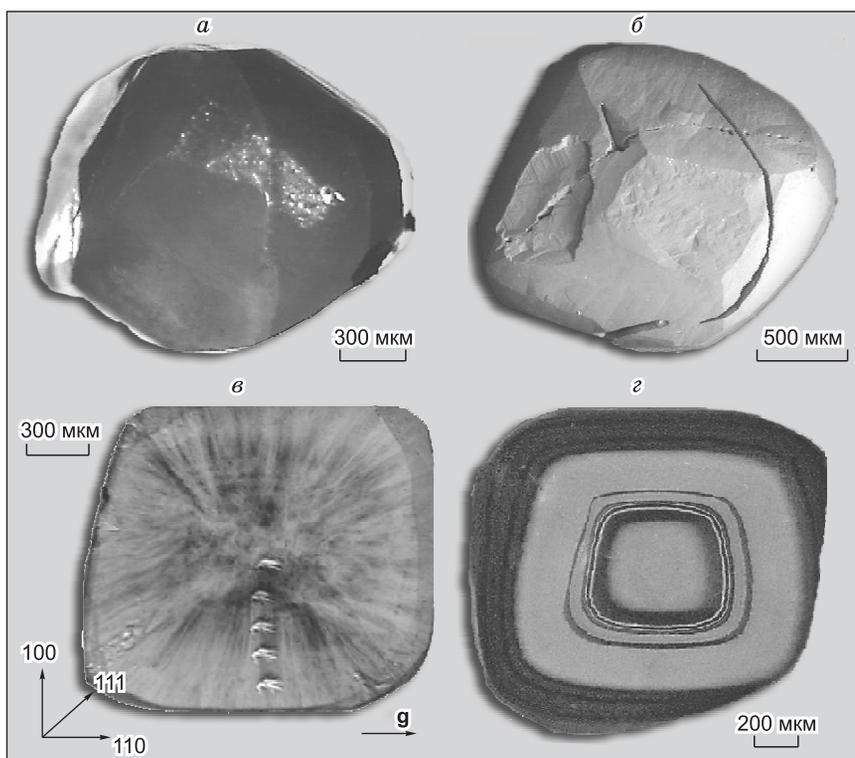


Таблица 1. Вариации изотопного состава углерода и дефектно-примесного состава в алмазах из россыпей Эбеляхской площади северо-востока Сибирской платформы

Образец	%B1	N, ppm	H, см ⁻¹	δ ¹³ C, ‰	Образец	%B1	N, ppm	H, см ⁻¹	δ ¹³ C, ‰	
НІ-88	—	75	—	-1.9	НІ-98	—	120	—	-4.8	
	—	44	—	-2.0		—	171	—	-5.2	
	Не опр.	Не опр.	Не опр.	-2.1		—	122	—	-4.9	
	10	329	—	-2.4		—	159	—	-5.1	
	10	569	—	-2.9		—	261	—	-5.1	
	17	600	—	-3.1		5	748	1.1	-5.4	
	12	444	—	-2.6		—	153	—	-5.2	
	—	58	—	-2.0		—	263	—	-5.2	
	—	51	—	-2.2		—	93	—	-5.2	
	—	53	—	-2.3		НІ-103	—	88	—	-4.4
—	567	—	-4.5	—	17		—	-4.3		
—	646	—	-4.7	—	26		—	-4.7		
—	239	0.5	-4.6	—	44		—	-4.8		
12	322	0.2	-4.3	—	38		—	-5.1		
17	571	0.3	-4.0	Не опр.	Не опр.		Не опр.	-5.3		
22	703	0.3	-4.9	—	30		—	-5.3		
24	629	0.1	-4.4	—	63		—	-5.2		
11	295	0.5	-4.8	НІ-105	—		447	0.1	-7.1	
—	513	—	-4.8		—		455	0.1	-7.1	
—	482	—	-4.4		Не опр.	Не опр.	Не опр.	-7.1		
—	52	—	-5.5		—	472	0.2	-7.0		
—	115	—	-5.6		—	469	0.3	-7.0		
Не опр.	Не опр.	—	-6.0		—	469	0.2	-7.1		
13	462	—	-5.9		—	448	0.2	-7.3		
22	547	0.7	-5.9		Не опр.	Не опр.	Не опр.	-6.8		
11	426	—	-5.8		—	442	0.1	-7.0		
—	342	—	-6.1		НІ-111	—	86	—	-4.3	
—	54	—	-5.5	—		84	—	-4.4		
Не опр.	Не опр.	—	-5.6	—		24	—	-4.8		
—	17	645	0.1	-5.3		—	27	—	-4.7	
Не опр.	Не опр.	Не опр.	-5.4	—		32	—	-4.2		
25	727	0.1	-5.4	—		78	—	-4.7		
Не опр.	Не опр.	Не опр.	-5.3	—	75	—	-4.6			
25	714	»	-5.2	НІ-99	15	177	2.5	-6.6		
25	720	0.2	-5.2		14	163	2.4	-6.7		
Не опр.	Не опр.	Не опр.	-5.4		Не опр.	Не опр.	Не опр.	-6.6		
23	742	0.1	-5.3		5	769	1	-8.9		
Не опр.	Не опр.	Не опр.	-5.3		5	715	1	-7.8		
21	623	0.1	-5.0		Не опр.	Не опр.	Не опр.	-6.9		
—	100	—	-5.6		15	155	2.5	-6.8		
НІ-97	—	65	—	-6.0	НІ-102	—	132	—	-6.2	
	—	92	—	-5.7		Не опр.	Не опр.	Не опр.	-6.6	
	—	60	—	-5.7		—	39	—	-6.6	
	—	43	—	-5.5		—	90	—	-6.5	
	Не опр.	Не опр.	Не опр.	-5.5		—	69	0.9	-6.7	
	—	45	—	-5.6		—	61	—	-6.8	
	—	73	—	-5.8		Не опр.	Не опр.	Не опр.	-6.7	
	—	94	—	-5.7		—	149	—	-6.4	
	—	104	—	-5.5						

Примечание. N — содержание азота; %B1 — степень агрегации азотных дефектов; H — интенсивность ИК-поглощения пика водорода (3107 см⁻¹). Не опр. — не определялся.

многих случаях такие поверхности определяют габитус кристаллов с образованием характерных кривогранно-округлых форм — додекаэдроидов с гранным швом (тетрагексаэдроидов).

Как было установлено ранее, в отличие от октаэдров и додекаэдроидов большинство алмазов кубического габитуса имеют волокнистое внутреннее строение [Mooge, Lang, 1972; Lang, 1974; Мартовичский, 1981]. Предыдущие исследования серии изучаемых образцов из нескольких месторождений также выявили для большинства из них внутреннюю макроструктуру, состоящую из субпараллельных волокон, распространяющихся радиально от центра к периферии.

По данным ИК-спектроскопии диапазон содержания азота в алмазах из россыпей Эбеляхской площади варьирует в интервале 17—769 ppm. В некоторых алмазах из россыпей присутствуют агрегированные азотные дефекты типа В1 и В2 (степень агрегации до 25 % В1). Данные по содержанию азота и изотопному составу углерода для серии изученных алмазов приведены в табл. 1.

Для дальнейшего исследования все образцы были приполированы в пластины. Размер индивидуальных микровключений в образцах обычно составляет менее одного микрометра и редко достигает нескольких микрометров. Во многих изученных нами алмазах по расположенным в виде многочисленных цепочек микровключениям проявляется их волокнистое внутреннее строение. Наиболее отчетливо такое строение выявляется методом рентгеновской дифракционной топографии (см. рис. 1, в). Присутствие микровключений и разориентировка субиндивидов вызывают напряжения внутри кристалла, что отражается в аномальном двупреломлении таких алмазов. Некоторые алмазы имеют концентрические зоны с разной плотностью микровключений. Во многих случаях зональное строение алмазов также отчетливо проявляется в режиме катодоллюминесценции (см. рис. 1, г). Криволинейные зоны роста кубоида наблюдаются практически во всех исследованных нами кристаллах.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Данные ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах поглощения изученных алмазов помимо полос собственного поглощения алмаза и полос поглощения, относящихся к примесным центрам азота и водорода, наблюдаются полосы поглощения, связанные с присутствием различных фаз в микровключениях. При этом интенсивность поглощения этими фазами в полученных спектрах определяется количеством микровключений как в разных алмазах, так и в разных зонах одного алмаза. Таким образом, ИК-спектры отражают валовый состав всех содержащихся в анализируемом объеме фаз. Наиболее часто наблюдаются полосы поглощения, связанные с присутствием воды (3420 и 1650 см^{-1}), карбонатов (1430 и 880 см^{-1}), силикатов (1050 , 1015 и 970 см^{-1}) и других фаз (рис. 2). При этом соотношение фаз может значительно

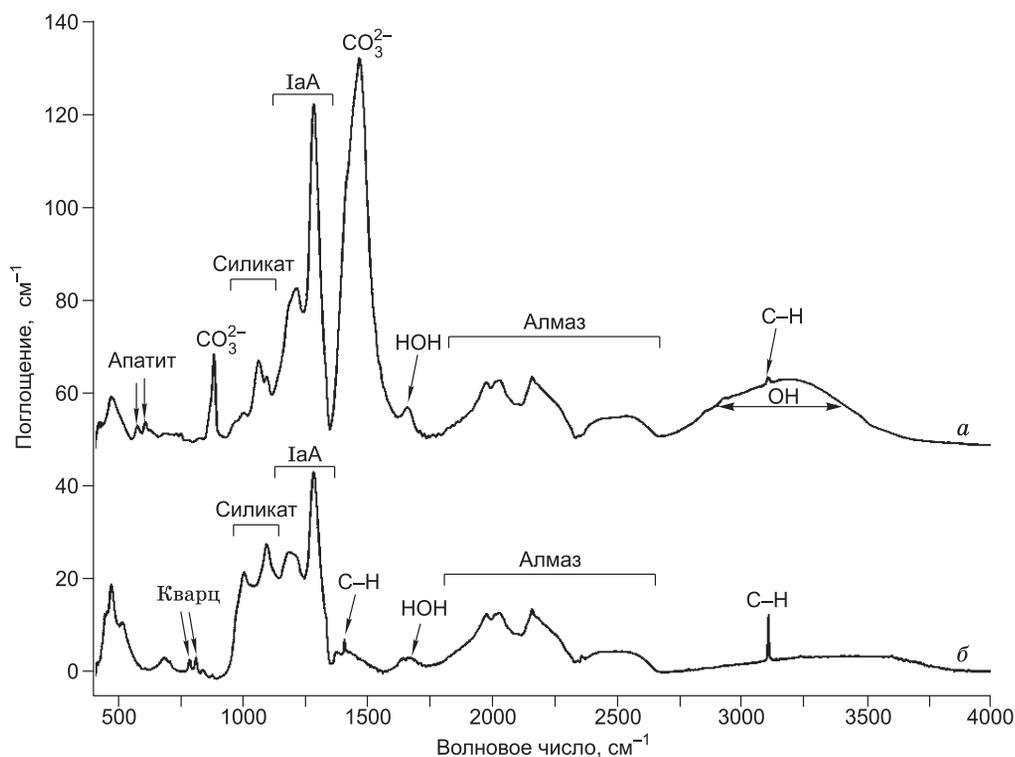


Рис. 2. ИК-спектры поглощения алмазов с микровключениями минералообразующей среды.

a — алмаз с преобладанием карбонатов; *б* — алмаз с преобладанием силикатов.

Таблица 2. Валовый состав микровключений в алмазах из россыпей Эбеляхской площади северо-востока Сибирской платформы (по данным ЭДС)

Компонент	НИ-90		НИ-102	НИ-96		НИ-95	НИ-88	НИ-99	НИ-119	НИ-117	НИ-111	НИ-98		НИ-91	НИ-103	НИ-97	НИ-100	НИ-104	НИ-105	НИ-107	НИ-108	НИ-116
	центр	край		центр	край																	
SiO ₂ , мас. %	7.43	12.1	50.4	13.1	59.2	50.2	50.2	49.7	60.5	6.23	6.23	18.4	41.8	64.7	13.4	12.6	39.7	23.1	27.5	14.2	45.5	13.9
TiO ₂	2.56	3.13	1.37	1.51	2.72	1.10	1.10	0.24	4.88	2.66	2.66	1.87	0.11	3.03	4.07	0.53	0.74	1.60	1.74	1.11	2.68	4.37
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.54	1.54	0.00	0.00	0.25	0.25	0.00	0.00	0.00	0.45	0.00	0.84	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	1.19	2.89	11.3	1.94	12.82	7.85	7.85	11.2	12.5	1.72	1.72	5.34	22.1	9.55	5.09	2.75	21.2	3.88	4.52	3.27	9.94	2.55
MgO	19.3	19.9	3.37	14.2	1.89	18.1	18.1	11.1	1.75	18.8	18.8	5.17	6.65	2.45	22.1	24.8	6.42	14.7	14.6	12.0	5.14	8.93
MnO	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	0.82	0.06	0.00	0.27	0.04	0.42	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	4.96	7.75	1.64	9.64	1.48	3.87	3.87	3.72	1.91	15.0	15.0	4.35	6.36	3.01	10.4	10.9	16.8	13.8	5.01	7.88	5.16	6.83
CaO	28.1	27.5	18.1	37.3	5.74	9.82	9.82	12.0	8.77	33.1	33.1	44.2	19.9	5.67	33.6	28.5	9.13	37.4	33.9	29.2	20.1	40.5
BaO	0.29	1.55	0.00	0.21	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.80	0.80	0.00	0.00	0.00	1.56	0.34	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na ₂ O	7.74	5.65	7.02	7.11	0.73	1.30	1.30	10.6	3.12	6.74	6.74	5.65	0.78	2.62	1.37	9.52	0.11	0.71	3.77	17.9	5.71	10.4
K ₂ O	14.6	8.28	5.34	8.79	8.57	6.16	6.16	0.85	5.33	5.94	5.94	7.40	1.92	7.56	1.82	5.96	2.87	2.79	2.70	10.1	3.37	9.55
P ₂ O ₅	8.69	9.44	1.17	3.25	6.43	0.00	0.00	0.53	0.78	7.06	7.06	4.97	0.43	1.34	4.31	2.88	0.56	2.07	5.17	3.14	1.26	1.19
SO ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cl	5.08	1.80	0.30	2.83	0.00	0.03	0.03	0.00	0.39	1.44	1.44	1.89	0.00	0.08	1.13	0.04	0.00	0.00	1.13	1.20	1.10	1.79
H ₂ O/(H ₂ O + CO ₂)*	0.08	0.06	0.28	0.07	0.28	0.17	0.17	0.06	—	0.06	0.06	0.08	0.11	0.44	0.06	0.08	—	0.08	0.11	—	0.36	—

* Молярное отношение H₂O/(H₂O + CO₂) рассчитано по данным ИК-спектроскопии. CO₂ представляет компонент CO₂ в карбонатной фазе.

варьировать в разных образцах и редко в пределах отдельно взятых кристаллов. На рис. 2 представлены спектры алмазов, имеющих преимущественно карбонатный и преимущественно силикатный состав микровключений.

Данные рентгеноспектрального анализа. Валовый химический состав микровключений для каждого алмаза был определен как среднее значение 20—40 анализов индивидуальных микровключений, полученных с помощью энергодисперсионного спектрометра и нормированных на 100 %. Колебания состава индивидуальных микровключений наблюдаются в каждом исследованном алмазе. Однако стандартное отклонение (σ) средних значений для каждого образца не превышало 20 %. Усредненные составы микровключений приведены в табл. 2.

Микровключения в изученных алмазах имеют широкие вариации по содержанию главных элементов (рис. 3, а). По составу они образуют две группы: карбонатные (SiO₂ + Al₂O₃ = 8—32 мас. % и H₂O/(H₂O + CO₂) = 0.08—0.22), часть из которых незначительно обогащена щелочами и хлором, и силикатные (SiO₂ + Al₂O₃ = 55—75 мас. % и H₂O/(H₂O + CO₂) = 0.4—0.9). Промежуточные между ними составы нами обнаружены не были. Следует отметить, что в двух исследованных нами алмазах наблюдаются существенные различия состава микровключений в центральной и периферийной частях (соединены стрелками, см. рис. 3, а). Один из них показывает изменение состава среды от хлоридно-карбонатного до существенно карбонатного (обр. НИ-90). В другом алмазе различие состава имеет более широкий интервал от карбонатного до силикатного (обр. НИ-98). Таким образом, в этом алмазе одновременно присутствуют микровключения разных по составу алмазообразующих сред, выявленных для всей выборки алмазов из данного месторождения. Такое значительное изменение составов, вероятнее всего, свидетельствует о дискретности этапов и эволюции среды алмазообразования. Полученные данные показали, что микровключения в большинстве изученных алмазов укладываются в ряд от магнезиальных до существенно кальциевых (см. рис. 3, б). Установленный диапазон соотношений Ca/(Ca + Mg) в них варьирует в интервале от 0.4 до 0.91, но в большинстве случаев это значение выше 0.55. Магнезиальность Mg# = (Mg/(Mg + Fe)) микровключений в этих алмазах за исключением обр. НИ-100 лежит в интервале от 0.38 до

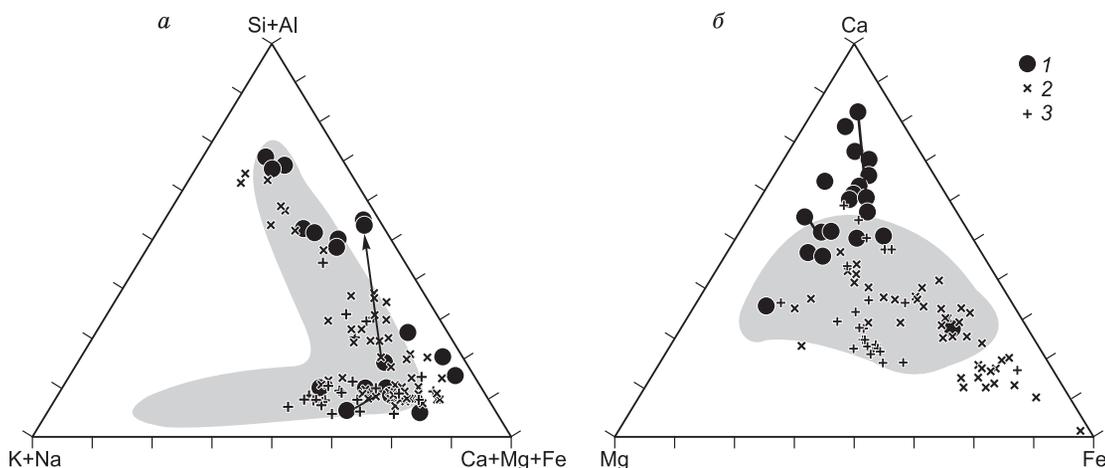


Рис. 3. Вариации состава микровключений в координатах (Si + Al)—(K + Na)—(Ca + Mg + Fe) (а) и Ca—Mg—Fe (б) (данные ЭДС, мол. %) в алмазах из россыпей северо-востока Сибирской платформы (1) в сравнении с составом микровключений из трубок Удачная (2) и Интернациональная (3).

Серое поле — область значений для алмазов из разных месторождений мира, по литературным данным (см. ссылки в тексте). Стрелками показаны вариации состава микровключений в одном алмазе.

0.78. Отметим, что в данном случае магнезиальность уменьшается с увеличением содержания кальция. Очевидно также, что присутствие большого количества кристаллов с микровключениями, значительно обогащенными кальцием, является важной особенностью алмазов из россыпей Эбеляхской площади (см. рис. 3, б). При этом такие кристаллы в данном месторождении встречаются как среди алмазов с микровключениями карбонатитового состава, так и среди алмазов с микровключениями существенно силикатного состава.

Данные масс-спектрометрии ИСП с ЛП. Валовые содержания главных и редких элементов в микровключениях для исследуемых алмазов также были определены методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с лазерным пробоотбором. Полученные абсолютные концентрации элементов в изученных нами алмазах показывают большой разброс значений (табл. 3), что в значительной мере напрямую зависит от количества микровключений в анализируемом объеме образца и коррелирует с содержанием воды и карбонатов, определенных по поглощению в ИК-спектрах. Такая зависимость показывает, что большинство анализируемых элементов в исследованных алмазах представляют материал микровключений, а не являются структурными примесями в самом алмазе. Только Ni и Co могут образовывать структурные дефекты в синтетических и редко в природных алмазах, сравнимые по концентрации с определяемыми значениями [Nayakawa et al., 2000; Lang et al., 2003].

Для представления результатов далее в основном использованы межэлементные отношения, а также нормированные по среднему содержанию Fe (определенного по данным рентгеноспектрального микроанализа) концентрации других элементов. Такая калибровка предпочтительна исходя из результатов, приведенных в работе, где была показана наилучшая сходимость соотношения железа и других элементов в тех же самых образцах, определенных с использованием методов рентгеноспектрального микроанализа и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой [Weiss et al., 2008].

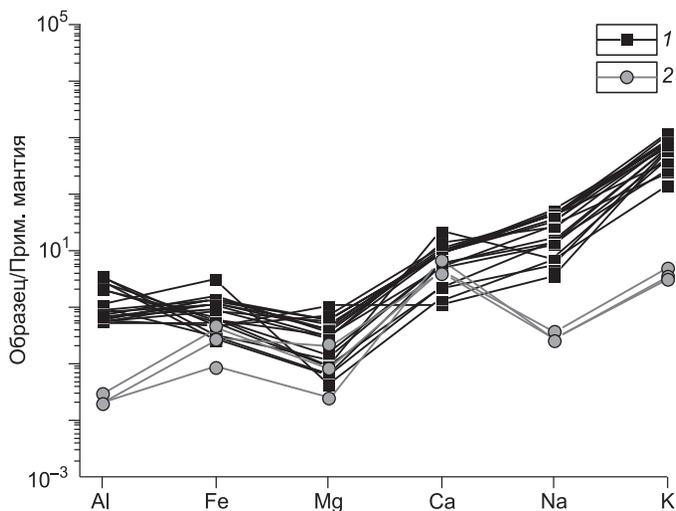


Рис. 4. Распределение главных элементов в алмазах из россыпей северо-востока Сибирской платформы (1) в сравнении с природными карбонатитами (2) [Wooley, Kempre, 1989].

Таблица 3. Анализы состава микровключений в алмазах из россыпей Эбеляхской площади северо-востока Сибирской платформы (по данным LA-ICPMS)

Образец	HI-88	HI-95	HI-96	HI-102	HI-90		HI-117	HI-111	HI-98		HI-91	HI-103	HI-97	HI-100	HI-104	HI-105	HI-107	HI-108	HI-116
					центр	край			центр	край									
Na, ppm	44.090	46.100	101.240	42.420	42.510	105.940	11.680	153.030	57.330	37.810	37.410	294.840	189.990	105.140	77.600	19.480	66.620	5.270	13.710
Mg	1 120.590	45.130	78.180	29.030	70.750	147.990	4.760	153.690	44.950	30.640	20.840	314.510	178.320	213.880	54.320	26.170	57.870	5.060	12.640
Al	391.070	198.380	11.980	21.710	37.180	15.820	200.440	27.570	10.290	7.230	47.950	33.400	26.230	345.900	11.960	2.233	11.050	6.900	3.250
P	52.660	24.430	20.590	13.490	7.880	34.000	20.460	38.900	16.160	11.810	7.190	54.990	26.350	32.710	14.200	7.850	13.790	5.690	7.350
K	629.120	448.530	193.900	148.490	45.880	305.640	197.530	35.010	125.040	82.930	67.900	474.340	260.100	453.860	111.760	15.900	119.900	22.250	37.230
Ca	136.110	168.130	206.480	139.400	131.970	257.170	428.760	361.580	152.970	139.690	56.320	542.680	289.640	164.680	172.930	46.860	155.970	21.470	67.370
Ti	2.820	57.790	15.070	15.020	6.860	22.110	27.130	29.770	11.280	7.470	15.560	43.010	27.670	32.730	14.010	3.430	12.410	5.300	5.020
V	0.215	0.204	0.101	0.095	0.260	0.160	0.840	0.046	0.080	0.070	0.094	0.323	0.186	0.237	0.127	0.066	0.098	0.027	0.059
Cr	24.190	2.190	1.940	2.080	2.060	1.840	2.480	1.690	2.000	1.900	1.580	1.880	2.120	1.860	2.090	1.970	2.190	1.630	1.740
Mn	4.550	0.999	3.760	1.770	1.110	4.110	5.120	0.457	2.070	1.330	1.030	10.180	6.480	34.790	2.790	0.352	1.420	0.182	0.504
Fe	133.280	50.150	74.060	18.860	14.900	59.500	115.460	210.540	45.610	30.060	38.630	196.680	106.110	288.590	64.070	5.060	41.990	5.380	11.510
Co	0.404	0.046	0.050	0.019	0.019	0.059	0.074	0.010	0.026	0.010	0.012	0.176	0.087	0.145	0.035	0.009	0.024	0.007	0.009
Ni	4.510	0.396	0.055	0.019	0.022	0.038	0.059	0.065	0.167	0.040	0.030	0.235	0.027	0.038	0.052	0.081	0.032	0.022	0.021
Cu	0.733	0.307	0.188	0.218	0.095	0.184	0.228	0.117	0.241	0.165	0.054	0.313	0.250	0.197	0.244	0.214	0.199	0.044	0.122
Zn	2.820	2.370	1.400	1.090	0.640	1.140	2.260	1.100	1.820	1.310	1.180	2.720	1.360	1.090	0.810	0.460	0.900	0.460	0.620
Ga	0.069	0.116	0.029	0.030	0.031	0.045	0.078	0.020	0.081	0.014	0.022	0.063	0.048	0.072	0.030	0.022	0.025	0.012	0.014
Rb	3.170	1.203	0.656	0.515	0.149	0.979	0.748	0.098	1.172	0.383	0.152	1.420	0.834	1.153	0.312	0.013	0.423	0.076	0.134
Sr	8.840	7.880	4.540	2.550	1.236	7.950	5.640	0.559	9.510	3.460	0.834	13.920	7.430	5.730	2.930	1.138	3.030	0.311	0.850
Y	0.011	0.062	0.044	0.024	0.010	0.057	0.051	0.010	0.237	0.042	0.020	0.115	0.071	0.110	0.037	0.005	0.033	0.005	0.012
Zr	0.030	1.460	0.288	0.500	0.098	0.533	0.359	0.478	0.662	0.188	0.288	0.940	0.549	0.767	0.238	0.075	0.234	0.105	0.067
Nb	4.740	1.550	1.275	1.088	0.196	1.420	1.375	0.216	2.750	0.618	0.919	4.060	1.990	3.100	0.908	0.398	0.702	0.178	0.241
Cs	0.034	0.016	0.012	0.012	0.003	0.026	0.018	0.004	0.032	0.011	0.004	0.026	0.017	0.032	0.006	0.004	0.009	0.005	0.003
Ba	123.110	24.310	30.580	18.040	8.560	59.480	29.700	73.970	19.380	12.670	5.870	66.310	33.430	61.300	13.710	3.260	12.070	2.750	5.710
La	10.290	1.176	1.544	0.813	0.446	3.060	1.690	5.060	1.090	0.730	0.264	4.370	1.753	2.880	0.679	0.361	0.714	0.105	0.298
Ce	7.300	1.550	1.736	0.937	0.510	3.430	2.030	6.350	1.240	0.820	0.284	5.220	2.280	2.990	0.839	0.378	0.915	0.132	0.347
Pr	0.476	0.168	0.168	0.087	0.048	0.323	0.194	0.013	0.643	0.121	0.020	0.517	0.234	0.249	0.091	0.035	0.093	0.015	0.027
Nd	1.023	0.553	0.489	0.246	0.155	0.988	0.619	0.045	2.220	0.355	0.060	1.820	0.772	0.691	0.284	0.128	0.301	0.038	0.110
Sm	0.019	0.055	0.047	0.037	0.022	0.101	0.046	0.025	0.241	0.057	0.021	0.151	0.081	0.037	0.021	0.025	0.021	0.017	0.019
Eu	0.010	0.019	0.010	0.006	0.005	0.018	0.014	0.008	0.038	0.010	0.006	0.041	0.032	0.014	0.008	0.007	0.011	0.005	0.006
Gd	0.022	0.039	0.014	0.018	0.015	0.043	0.048	0.025	0.184	0.017	0.018	0.095	0.061	0.049	0.022	0.017	0.015	0.017	0.019

Dy	0.007	0.025	0.008	0.012	0.011	0.016	0.017	0.016	0.064	0.010	0.010	0.011	0.012	0.011	0.011	0.011	0.010	0.015	0.022	0.034	0.022	0.015	0.011	0.012	0.011	0.011	0.011	0.010	0.010	
Ho	0.002	0.002	0.002	0.004	0.003	0.004	0.003	0.003	0.011	0.003	0.003	0.005	0.006	0.008	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.006	0.006	0.008	0.004	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
Er	0.008	0.008	0.009	0.013	0.009	0.009	0.013	0.013	0.024	0.012	0.013	0.013	0.014	0.018	0.021	0.015	0.015	0.015	0.014	0.014	0.014	0.018	0.015	0.011	0.012	0.011	0.011	0.011	0.010	
Yb	0.009	0.009	0.012	0.017	0.014	0.012	0.017	0.019	0.027	0.016	0.015	0.017	0.017	0.022	0.019	0.018	0.018	0.018	0.017	0.017	0.017	0.022	0.018	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	
Lu	0.002	0.002	0.002	0.004	0.003	0.002	0.003	0.004	0.002	0.003	0.003	0.004	0.003	0.010	0.008	0.003	0.004	0.010	0.002	0.003	0.003	0.010	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003	
Hf	0.008	0.047	0.008	0.015	0.009	0.017	0.013	0.021	0.016	0.011	0.008	0.010	0.023	0.021	0.013	0.010	0.014	0.009	0.009	0.009	0.009	0.013	0.010	0.009	0.009	0.009	0.010	0.011	0.011	
Ta	0.132	0.077	0.042	0.028	0.003	0.018	0.045	0.016	0.042	0.007	0.006	0.045	0.110	0.088	0.147	0.038	0.015	0.016	0.016	0.016	0.016	0.147	0.038	0.016	0.016	0.016	0.008	0.010	0.010	
W	0.959	0.048	0.065	0.038	0.020	0.157	0.046	0.028	0.223	0.041	0.046	0.021	0.220	0.106	0.104	0.050	0.050	0.036	0.036	0.036	0.106	0.104	0.050	0.036	0.036	0.036	0.020	0.030	0.030	
Pb	0.445	0.117	0.106	0.082	0.038	0.207	0.150	0.033	0.575	0.089	0.056	0.046	0.390	0.219	0.221	0.060	0.033	0.060	0.060	0.060	0.219	0.221	0.060	0.060	0.060	0.016	0.033	0.033	0.033	
Th	9.090	0.164	0.305	0.172	0.090	0.622	0.316	0.013	1.050	0.235	0.158	0.073	0.850	0.342	0.843	0.125	0.070	0.110	0.110	0.110	0.342	0.843	0.125	0.110	0.110	0.029	0.041	0.041	0.041	
U	0.639	0.034	0.047	0.027	0.013	0.100	0.049	0.006	0.113	0.041	0.023	0.012	0.118	0.048	0.137	0.017	0.008	0.024	0.024	0.024	0.048	0.137	0.017	0.024	0.024	0.005	0.010	0.010	0.010	

В исследованных алмазах для микровключений в целом характерно распределение главных и редких элементов, сходное с установленным ранее для алмазов из кимберлитовых трубок (рис. 4). Для петрогенных элементов отмечаются существенные различия по содержанию Al в алмазах с преимущественно силикатным и карбонатным составами микровключений. Для алмазов из россыпей следует отметить, что по сравнению с алмазами из кимберлитов они имеют относительно низкое содержание калия, что выражается в более низком его отношении ко многим другим элементам. При этом, так же как и в тр. Интернациональная, соотношение K/Na в целом увеличивается при переходе от существенно карбонатных до существенно силикатных составов.

Микровключения в изученных алмазах существенно обеднены Sr (рис. 5, а). При этом образцы с преимущественно силикатным составом микровключений обеднены по Sr в большей степени ($Rb/Sr > 0.2$). Rb/Sr отношение для микровключений в алмазах из россыпей обычно выше, чем в карбонатитах (~ 0.015). Отметим также корреляцию в содержании Ba и Sr. Некоторые образцы с преимущественно карбонатным составом микровключений проявляют некоторое обогащение по Cs, которое, как отмечалось, типично для кальциевых карбонатитов [Woolley, Kemp, 1989], и наблюдается для многих алмазов из кимберлитов.

Включения в изученных алмазах обогащены Ta и Nb относительно Ti, Zr и Hf (см. рис. 5, б). Аналогичный характер распределения высокозарядных элементов отмечается и для алмазов из кимберлитов. Однако микровключения в алмазах из россыпей практически не имеют значительного обеднения по Ti, свойственного кимберлитам и карбонатитам. Отношение Nb/Ta для микровключений варьирует в диапазоне от 13 до 84, что близко совпадает со значениями, известными для магнезиальных карбонатитов (27), но существенно ниже, чем в кальциевых карбонатитах (240). Однако Zr/Hf отношение (3—51) для микровключений в алмазах ниже, чем в карбонатитах (52).

Установленное для микровключений в алмазах из россыпей Эбеляхской площади распределение редкоземельных элементов, так же как и в алмазах из кимберлитов, характеризуется общим обогащением легкими РЗЭ (см. рис. 5, в). Отношение La/Dy в исследованных образцах варьирует в очень широких пределах от 5 до 200: наименьшие значения свойственны микровключениям преимущественно силикатных сред (5—45), а наибольшие — существенно карбонатным (до 200). Распределение тяжелых РЗЭ (Ho, Er, Yb, Lu) для разных по составу петрогенных элементов микровключений имеет пологий характер. Следует отметить, что многие образцы из россыпей показывают обеднение по Y ($Y/Ho < 20$) относительно состава примитивной мантии [McDonough, Sun, 1995].

Относительно других редких элементов микровключения имеют общее низкое, нормализованное на состав примитивной мантии, содержание переходных металлов (см. рис. 5, г). Характер распределения переходных металлов показывает, что микровключения в алмазах из россыпей незначительно обеднены по Co и сильно обеднены по Ni. В целом такое распределение подобно тому, что выявлено в природных карбонатитах [Woolley, Kemp, 1989]. Низкое отношение Ni/Fe в большинстве исследованных образцов (> 0.1) также свидетельствует о незначительной роли сульфидных компонентов в среде образования

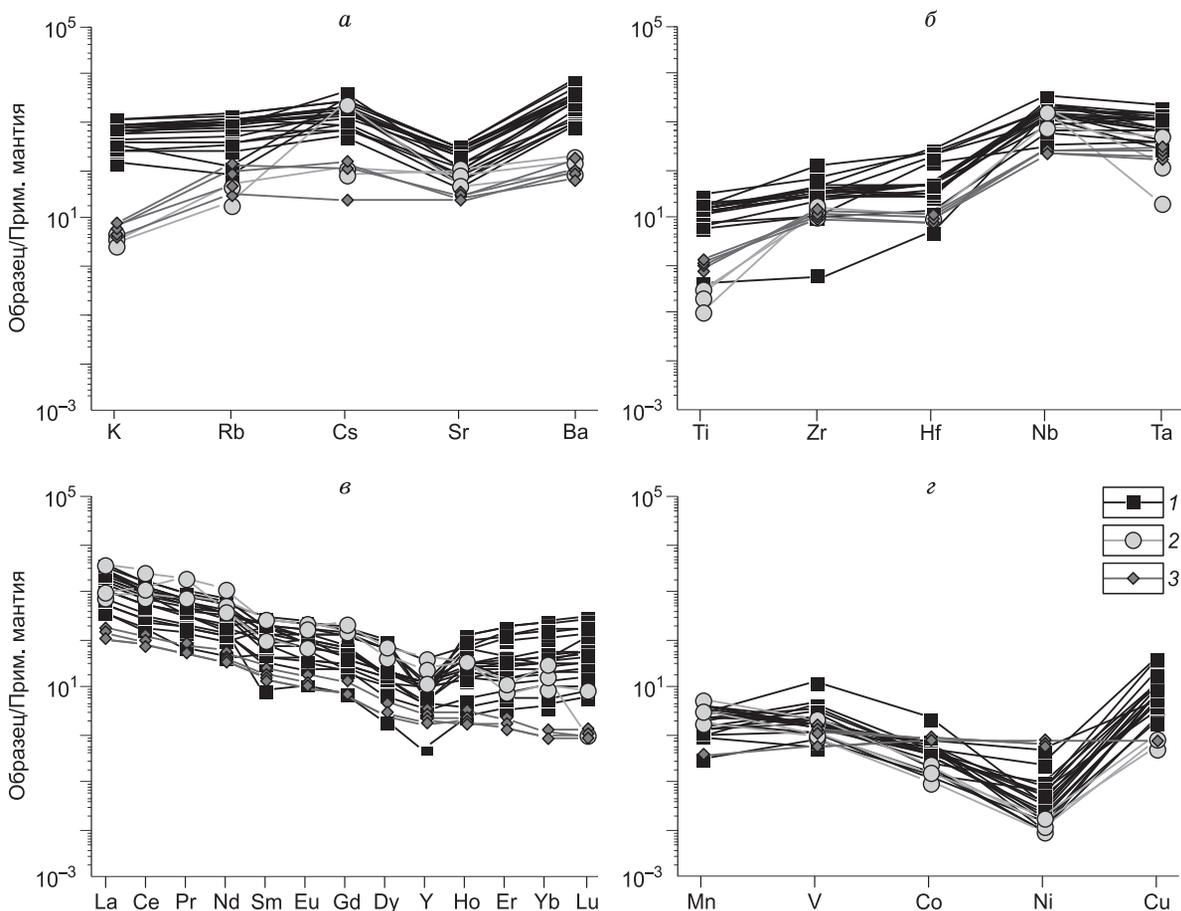


Рис. 5. Распределение редких и рассеянных элементов в алмазах из россыпей северо-востока Сибирской платформы (1) в сравнении с карбонатитами (2) [Wooley, Kempre, 1989] и кимберлитами Якутии (3) [Костровицкий и др., 2007].

a–г — пояснение см. в тексте.

алмазов из россыпей [Tomlinson et al., 2005]. Обращает также внимание, что для микровключений в алмазах из россыпей Эбеляхской площади отмечается уменьшение содержания Mn с увеличением содержания в них силикатной составляющей. По сравнению с кимберлитами повышенное содержание Mn типично для всех типов карбонатитов.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА АЛМАЗОВ

Для 12 кристаллов был изучен изотопный состав углерода. Методом масс-спектрометрии вторичных ионов для всех образцов были определены локальные вариации изотопного состава углерода (см. табл. 1).

Диапазон колебаний $\delta^{13}\text{C}$ для данных алмазов составил от -1.9 до -7.3 ‰. За исключением обр. НІ-88 все кристаллы укладываются в диапазон от -4 до -7.3 ‰. Отметим, что в обр. НІ-88 отмечены наиболее значительные локальные вариации изотопного состава: -2.4 ... -3 ‰ в центральной зоне и -1.9 ... -2.3 ‰ в периферийной области. В других образцах значительных вариаций значений $\delta^{13}\text{C}$ (> 1 ‰) не отмечено. Содержание азота в исследованных кристаллах варьирует в широких пределах и не коррелирует с изотопным составом углерода.

Как было сказано выше, для изученных алмазов характерен существенно карбонатный или существенно силикатный состав микровключений. Однако для них, в отличие от алмазов из тр. Интернациональная [Zedgenizov et al., 2009], не установлена корреляция изотопного состава углерода алмаза и состава микровключений. Не удалось выявить значительных вариаций изотопного состава углерода в двух алмазах, для которых было зафиксировано изменение состава среды кристаллизации в процессе роста. В обр. НІ-90, где было отмечено изменение состава среды от хлоридно-карбонатного до существенно

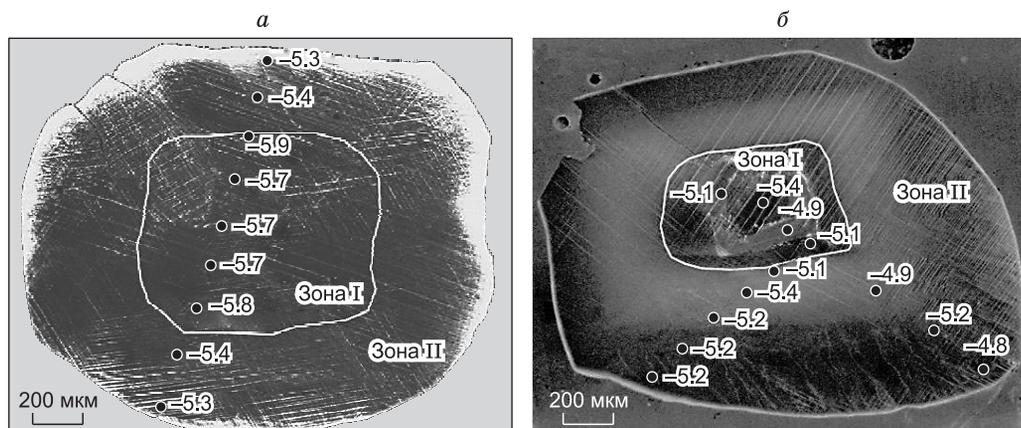


Рис. 6. Вариации изотопного состава углерода (‰) в алмазах с контрастным составом микровключений в разных зонах.

a — обр. НI-90; *б* — обр. НI-98.

карбонатного, изменение изотопного состава углерода алмаза между зонами с контрастным составом микровключений не превышает 0.5 ‰ (рис. 6, *a*). В другом кристалле (обр. НI-98) различие состава имеет более широкий интервал от карбонатного до силикатного. Однако локальные вариации изотопного состава углерода в нем также составляют не более 0.5 ‰ (см. рис. 6, *б*).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таким образом, в алмазах из россыпей северо-востока Сибирской платформы установлено два типа микровключений контрастных составов: существенно карбонатные и существенно силикатные. Микровключения в алмазах, варьирующие по составу от карбонатных до силикатных, были описаны ранее в алмазах из тр. Интернациональная [Zedgenizov et al., 2009], а также из месторождений Заира [Navon et al., 1988], Ботсваны [Schrauder, Navon, 1994], Гвинеи [Weiss et al., 2008] и Бразилии [Ширяев и др., 2005]. Отметим, что микровключения, содержащие реликты алмазообразующих жидкостей, также были описаны в додекаэдроидах и алмазах V разновидности из россыпей Эбеляхской площади [Рагозин и др., 2009; Логвинова и др., 2011]. Микровключения в изученных в настоящей работе россыпных алмазах имеют схожие геохимические характеристики с алмазами из других месторождений мира. Так же как и в алмазах из коренных источников, для них отмечено сходство геохимических характеристик микровключений с кимберлитами и карбонатитами. Однако по составу главных элементов наблюдаются существенные различия, выраженные, в первую очередь, в содержании щелочей (в особенности К). Кроме того, для микровключений выявлены значительные вариации по содержанию Si и Al и некоторых других петрогенных элементов.

Низкая степень агрегации азотных дефектов в алмазах с микровключениями (кубоиды или алмазы в «оболочке») указывает на относительно короткое время пребывания в мантийных условиях. Это используется как показатель того, что они образовались незадолго до выноса их на поверхность в процессе извержения кимберлитов [Boyd et al., 1987, 1994; Schrauder et al., 1996; Tomlinson et al., 2005; Zedgenizov et al., 2007]. Присутствие среди исследованных нами алмазов образцов с более высокой степенью агрегации азота (%B1 = 15—20 и более) свидетельствует об их более длительном пребывании в мантии. В этом случае, данный факт противоречит представлениям об образовании, по крайней мере, части алмазов с микровключениями непосредственно перед событием извержения и их непосредственной связи с кимберлитовым магматизмом. Однако можно предположить, что они образовались и находились в мантии короткий период времени, но при более высоких температурах.

Сходство изотопных характеристик углерода алмазов с микровключениями двух контрастных составов свидетельствует о едином источнике углерода, имеющем состав, близкий к среднемантийному. А.А. Ширяев с соавторами [2005] для нескольких бразильских алмазов показали, что более тяжелый изотопный состав углерода характерен для образцов с микровключениями, обедненными карбонатной составляющей. Исходя из этого, авторы предположили, что изотопный состав углерода и состав среды определяются фракционированием при кристаллизации алмазов, карбонатов и, возможно, силикатов. В работе [Klein-BenDavid et al., 2009] также были приведены результаты измерения изотопного состава

углерода для четырех алмазов, содержащих многочисленные микровключения, из нескольких месторождений Якутии. Хотя полученные значения изотопного состава углерода попадают в интервал, характерный для большинства алмазов с волокнистым внутренним строением, в каждом кристалле отмечено увеличение $\delta^{13}\text{C}$ в процессе роста. Предполагается, что в случае роста таких кристаллов из одного источника, наблюдаемая зональность (изменение величины $\delta^{13}\text{C}$ от -7.3 до -5.2 ‰, как это встречается в одном из алмазов из тр. Удачная) требует значительного изотопного фракционирования. Последнее должно сопровождаться изменением химического состава захваченных в процессе роста материнских флюидов или расплавов. Очевидно, что дегазация CO_2 в открытой системе или рост алмазов из восстановленного (насыщенного метаном) флюида не могут объяснить наблюдаемых вариаций, так как это должно приводить к облегчению изотопного состава углерода алмазов. Исходя из этого, О. Навон с соавторами [2008] предположили, что в процессе роста алмазов основным фактором эволюции минералообразующих сред может быть смешение флюидов или расплавов разного состава. По их мнению, дополнительными свидетельствами этого процесса являются зональное изменение химического состава алмазообразующей среды [Weiss et al., 2008] и состава радиогенных изотопов [Klein-BenDavid et al., 2009], описанные в алмазах из Гвинеи (Африка).

Экспериментальные исследования в ряде модельных систем свидетельствуют о том, что карбонатно-силикатные расплавы являются эффективной средой алмазообразования [Arima et al., 1993; Pal'yanov et al., 1999; Литвин, Жариков, 2000; Palyanov et al., 2007; Palyanov, Sokol, 2009; Бобров, Литвин, 2009]. Алмазообразующие среды, реликты которых выявлены в алмазах, вероятно, формировались при частичном плавлении перидотитов и эклогитов, вызванном притоком внешних флюидов. Отмеченные вариации состава микровключений в алмазах в пределах карбонатно-силикатного тренда также могут быть обусловлены фракционированием флюидов или расплавов в процессе кристаллизации или смешением материнских жидкостей разного состава [Navon et al., 2008].

В работе [Dalton, Presnall, 1998] авторы продемонстрировали, что при плавлении карбонатизированных перидотитов существуют систематические вариации состава мантийных расплавов от карбонатитовых (5 мас. % SiO_2) вблизи солидуса (1380°C) к кимберлитовым (силикатным > 25 мас. % SiO_2) с увеличением температуры на 70 — 100°C выше солидуса. Возможность образования ультракалийевых расплавов была показана в экспериментальных условиях при небольших степенях частичного плавления в системе флогопит—карбонат—перидотит [Thibault et al., 1992]. Экспериментальные исследования позволили установить, что плавление карбонатизированных перидотитов преимущественно приводит к формированию карбонатитовых расплавов, в то время как существенно силикатные расплавы могут образоваться только при плавлении пересыщенных кремнеземом (коэситовых) эклогитов [Dalton, Presnall, 1998; Hammouda, 2003; Yaxley, Brey, 2004]. Следовательно, существенно карбонатный и существенно силикатный составы включений в волокнистых алмазах из россыпей северо-востока Сибирской платформы могут отражать формирование соответствующих расплавов/флюидов при плавлении химически различных субстратов — перидотитового и эклогитового. Карбонатитовые расплавы могут сосуществовать с эклогитом при низких температурах. Лишь при повышении температуры они способны переходить в существенно силикатные расплавы [Litasov et al., 2009]. Предполагается, что критерием «субстрата» будет состав этих жидкостей, в частности, соотношение Ca/Mg . С другой стороны, низкотемпературные карбонатитовые расплавы при плавлении карбонатизированного перидотита также характеризуются высоким соотношением Ca/Mg и лишь с переходом в кимберлитовые расплавы оно уменьшается. Одно можно с очевидностью сказать, что расплавы с $\text{SiO}_2 > 40$ мас. % не могут образоваться в перидотите и их можно сразу выделить в эклогитовую группу [Litasov et al., 2009].

В работе [Blundy, Dalton, 2000] было показано, что при частичном плавлении коэффициенты распределения для Zr , Ti , Y , Al и HREE выше в силикатной матрице, чем в карбонатном расплаве. Таким образом, эти элементы должны предпочтительно накапливаться в реститовых силикатных минералах, в то время как несовместимые элементы (например, K , Sr , Ba , Nb , LREE) будут концентрироваться в образующей жидкости. Микровключения минералообразующих сред в алмазах из россыпей северо-востока Сибирской платформы также характеризуются общим обогащением многими несовместимыми элементами, что, вероятно, подтверждает их формирование в результате частичного плавления мантийных перидотитов и эклогитов. Отметим, что для обеднения по Ti и Zr , наблюдаемого в ряде алмазов, необходимо присутствие остаточных фаз, таких как рутил и циркон, которые типичны для эклогитов, а не для перидотитов.

Взаимодействие карбонатитовых расплавов с перидотитовым субстратом мантии может привести к образованию переходного к силикатным тренда [Navon et al., 2008]. В работе [Schrauder, Navon, 1994] для объяснения данных вариаций состава карбонатно-силикатных микровключений в алмазах из тр. Джваненг (Ботсвана) была предложена фракционная кристаллизация. Кристаллизация Ca - Mg карбонатов, апатита, титанатов и K -содержащих фаз приводит к изменению состава материнского флюида или расплава в направлении водно-силикатного крайнего члена. В качестве альтернативы также рассматри-

вается модель фракционной кристаллизации Mg-силикатов из насыщенного летучими силикатного расплава и эволюции остаточного расплава или флюида в направлении карбонатитовых составов. Так, О. Г. Сафоновым с соавторами [Safonov et al., 2007] впервые экспериментально была обоснована модель жидкостной несмесимости между хлорсодержащими карбонатно-силикатными и карбонатно-хлоридными расплавами как фактора эволюции глубинных щелочных жидкостей. Одним из подтверждений этого послужила находка хлоридно-карбонатных включений в оливинах из кимберлитовой тр. Удачная [Kamenetsky et al., 2004]. Согласно данной модели, взаимодействие карбонатно-хлоридных расплавов с силикатными породами мантии вызывает образование второй фазы карбонатно-силикатных расплавов. Таким образом, предполагается, что в процессе кристаллизации алмаза оба расплава будут эволюционировать в направлении карбонатитовых составов [Safonov et al., 2009]. Однако изменение состава микровключений от карбонатного к силикатному, наблюдаемое в одном из исследованных нами алмазов (обр. НІ-98), не подтверждает данных предположений.

Авторы выражают благодарность академику Н.В. Соболеву и профессору О.Г. Сафонову за ценные замечания, позволившие в значительной мере улучшить представление материала, изложенного в настоящей работе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 09-05-00985), Минобрнауки (02.740.11.0328) и СО РАН (ИП № 57, ПМУ № 3).

ЛИТЕРАТУРА

Бобров А.В., Литвин Ю.А. Перидотит-эклогит-карбонатитовые системы при 7.0—8.5 ГПа: концентрационный барьер нуклеации алмаза и сингенезис его силикатных и карбонатных включений // Геология и геофизика, 2009, т. 50 (12), с. 1571—1587.

Дэвис Г.Л., Соболев Н.В., Харькив А.Д. Новые данные о возрасте кимберлитов Якутии, полученные уран-свинцовым методом по цирконам // Докл. АН СССР, 1980, т. 254, № 1, с. 175—179.

Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Шацкий В.С. Хлоридно-карбонатный флюид в алмазах из ксенолита эклогита // Докл. РАН, 2007, т. 415, № 6, с. 800—803.

Кинни П.Д., Гриффин Б.Дж., Хеамэн Л.М., Брахофогель Ф.Ф., Специус З.В. Определение U-Pb возрастов перовскитов из якутских кимберлитов ионно-ионным масс-спектрохимическим (SHRIMP) методом // Геология и геофизика, 1997, т. 38 (1), с. 91—99.

Костровицкий С.И., Морикио Т., Серов И.В., Яковлев Д.А., Амиржанов А.А. Изотопно-геохимическая систематика кимберлитов Сибирской платформы // Геология и геофизика, 2007, т. 48 (3), с. 350—371.

Литвин Ю.А., Жариков В.А. Экспериментальное моделирование генезиса алмаза: кристаллизация алмаза в многокомпонентных карбонат-силикатных расплавах при 5—7 ГПа, 1200—1570°C // Докл. РАН, 1999, т. 367, № 3, с. 397—401.

Логвинова А.М., Вирт Р., Томиленко А.А., Афанасьев В.П., Соболев Н.В. Особенности фазового состава наноразмерных кристаллофлюидных включений в аллювиальных алмазах северо-востока Сибирской платформы // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (11), с. 1634—1648.

Мартовицкий В.П. Исследование внутреннего строения природных кристаллов алмаза нетангенциальных форм роста: Автореф. дис. ... к.г.-м.н. М., МГУ, 1981, 25 с.

Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. М., Наука, 1984, 264 с.

Рагозин А.Л., Шацкий В.С., Зедгенизов Д.А. Новые данные о составе среды кристаллизации алмазов V разновидности из россыпей северо-востока Сибирской платформы // Докл. РАН, 2009, т. 425, № 4, с. 527—531.

Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск, Наука, 1974, 246 с.

Соболев Н.В., Логвинова А.М., Ефимова Э.С. Сингенетические включения флогопита в алмазах кимберлитов: свидетельство роли летучих в образовании алмазов // Геология и геофизика, 2009, т. 50 (12), с. 1588—1606.

Шацкий В.С., Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Митюхин С.И., Соболев Н.В. Свидетельства метасоматического образования алмазов в ксенолите эклогита из кимберлитовой трубки Удачная (Якутия) // Докл. РАН, 2005, т. 402, № 2, с. 239—242.

Ширяев А.А., Израэли Е.С., Хаури Э.Г., Захарченко О.Д., Навон О. Химические, оптические и изотопные особенности волокнистых алмазов из Бразилии // Геология и геофизика, 2005, т. 46 (12), с. 1207—1222.

Anand M., Taylor L.A., Misra K.C., Carlson W.D., Sobolev N.V. Nature of diamonds in Yakutian eclogites: views from eclogite tomography and mineral inclusions in diamonds // *Lithos*, 2004, v. 77, p. 333—348.

Arima M., Nakayama K., Akaishi M. Crystallization of diamond from a silicate melt of kimberlite composition in high-pressure and high-temperature experiments // *Geology*, 1993, v. 21, p. 968—970.

Blundy J., Dalton J. Experimental comparison of trace element partitioning between clinopyroxene and melt in silicate and carbonate systems, and implications for mantle metasomatism // *Contr. Miner. Petrol.*, 2000, v. 139, p. 356—371.

Boyd S.R., Matthey D.P., Pillinger C.T., Milledge H.J., Mendelsohn M., Seal M. 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.

Boyd S.R., Pineau F., Javoy M. Modeling the growth of natural diamonds // *Chem. Geol.*, 1994, v. 116, p. 29—42.

Dalton J.A., Presnall D.C. The continuum of primary carbonatitic-kimberlitic melt compositions in equilibrium with lherzolite: data from the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂ at 6 GPa // *J. Petrol.*, 1998, v. 39, p. 1953—1964.

Fitzsimons I.C.W., Harte B., Chinn I.J., Gurney J.J., Taylor W.R. Extreme chemical variation in complex diamonds from George Creek, Colorado: a SIMS study of carbon isotope composition and nitrogen abundance // *Miner. Mag.*, 1999, v. 63, p. 857—878.

Fitzsimons I.C.W., Harte B., Clark R.M. SIMS stable isotope measurement: counting statistics and analytical precision // *Miner. Mag.*, 2000, v. 64, p. 59—83.

Hammouda T. High-pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2003, v. 214, p. 357—368.

Harris J.W. *Diamond geology // The properties of natural and synthetic diamond.* Ed. J.E. Field. London, Academic Press, 1992, p. 345—349.

Harte B., Fitzsimons I.C.W., Harris J.W., Otter M.L. Carbon isotope ratios and nitrogen abundances in relation to cathodoluminescence characteristics for some diamonds from Kaapvaal Province, S.Africa // *Miner. Mag.*, 1999, v. 63, p. 829—856.

Hayakawa S., Jia X. P., Wakatsuki M., Gohshi Y., Hirokawa T. Analysis of trace Co in synthetic diamonds using synchrotron radiation excited X-ray fluorescence analysis // *J. Cryst. Growth*, 2000, v. 210, p. 388—394.

Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O. Brine inclusions in diamonds: a new upper mantle fluid // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2001, v. 187, p. 323—332.

Kamenetsky M.B., Sobolev A.V., Kamenetsky V.S., Maas R., Danyushevsky L.V., Thomas R., Pokhilenko N.P., Sobolev N.V. Kimberlite melts rich in alkali chlorides and carbonates: a potent metasomatic agent in the mantle // *Geology*, 2004, v. 32, p. 845—848.

Klein-BenDavid O., Izraeli E.S., Hauri E., Navon O. Mantle fluid evolution — a tale of one diamond // *Lithos*, 2004, v. 77, p. 243—253.

Klein-BenDavid O., Wirth R., Navon O. TEM imaging and analysis of microinclusions in diamonds: a close look at diamond-growing fluids // *Amer. Miner.*, 2006, v. 91, p. 353—365.

Klein-BenDavid O., Izraeli E.S., Hauri E., Navon O. Fluid inclusions in diamonds from the Diavik mine, Canada and the evolution of diamond-forming fluids // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, v. 71, p. 723—724.

Klein-BenDavid O., Logvinova A.M., Schrauder M., Spetius Z.V., Weiss Y., Hauri E.H., Kaminsky F.V., Sobolev N.V., Navon O. High-Mg carbonatitic microinclusions in some Yakutian diamonds — a new type of diamond-forming fluid // *Lithos*, 2009, v. 112S, p. 648—659.

Lang A.R. On the growth-sectorial dependence of defects in natural diamonds // *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 1974, v. A340, p. 233—248.

Lang A.R., Yelissev A.P., Pokhilenko N.P., Steeds J.W., Wotherspoon A. Is dispersed nickel in natural diamonds associated with cuboid growth sectors in diamonds that exhibit a history of mixed-habit growth? // *J. Cryst. Growth*, 2003, v. 263, p. 575—589.

Litasov K.D., Safonov O.G., Ohtani E. Origin of Cl-bearing silica-rich melt inclusions in diamond: experimental evidences for eclogite connection // *Geology*, 2009, v. 38, p. 1131—1134.

Logvinova A., Wirth R., Fedorova E., Sobolev N. Nanometre-sized mineral and fluid inclusions in cloudy Siberian diamonds: new insights on diamond formation // *Eur. J. Miner.*, 2008, v. 20, p. 317—331.

McDonough W.F., Sun S.-S. The composition of the Earth // *Chem. Geol.*, 1995, v. 120, p. 223—253.

- Meyer H.O.A.** Inclusions in diamond // *Mantle xenoliths*, New York, John Wiley & Sons, 1987, p. 501—522.
- Misra K.C., Anand M., Taylor L.A., Sobolev N.V.** Multi-stage metasomatism of diamondiferous eclogite xenoliths from the Udachanay kimberlite pipe, Yakutia, Siberia // *Lithos*, 2004, v. 146, № 6, p. 696—714.
- Moore M., Lang A.R.** On the internal structure of natural diamonds of cubic habit // *Philos. Mag.*, 1972, v. 26, p. 1313—1325.
- Navon O., Hutcheon I.D., Rossman G.R., Wasserburg G.J.** Mantle-derived fluids in diamond micro-inclusions // *Nature*, 1988, v. 335, p. 784—789.
- Navon O., Klein-BenDavid O., Weiss Y.** Diamond-forming fluids: their origin and evolution // The abstracts of 9th International kimberlite conference, 2008, A-00121.
- Palyanov Yu.N., Sokol A.G.** The effect of composition of mantle fluids/melts on diamond formation processes // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 690—700.
- Pal'yanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., Sobolev N.V.** Diamond formation from mantle carbonate fluids // *Nature*, 1999, v. 400, p. 417—418.
- Palyanov Yu.N., Shatsky V.S., Sobolev N.V., Sokol A.G.** The role of mantle ultrapotassic fluids in diamond formation // *PNAS*, 2007, v. 104, № 22, p. 9122—9127.
- Rege S., Jackson S., Griffin W.L., Davies R.M., Pearson N.J., O'Reilly S.Y.** Quantitative trace-element analysis of diamond by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. Analytical Atomic Spectrometry*, 2005, v. 20, p. 601—611.
- Safonov O.G., Perchuk L.L., Litvin Yu.A.** Melting relations in the chloride-carbonate-silicate systems at high pressure and the model for formation of alkalic diamond-forming liquids in the upper mantle // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, v. 253, p. 112—128.
- Safonov O.G., Chertkova N.V., Perchuk L.L., Litvin Yu.A.** Experimental model for alkalic chloride-rich liquids in the upper mantle // *Lithos*, 2009, v. 112S, p. 260—273.
- Schrauder M., Navon O.** Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, v. 52, p. 761—771.
- Schrauder M., Koeberl C., Navon O.** Trace element analyses of fluid-bearing diamonds from Jwaneng, Botswana // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, v. 52, p. 761—771.
- Shatsky V.S., Ragozin A.L., Zedgenizov D.A., Mityukhin S.I.** Evidence for multistage evolution in a xenolith of diamond-bearing eclogite from the Udachnaya kimberlite pipe // *Lithos*, 2008, v. 105, p. 289—300.
- Sobolev N.V., Sobolev V.N., Snyder G.A., Yefimova E.S., Taylor L.A.** Significance of eclogitic and related parageneses of natural diamonds // *Int. Geol. Rev.*, 1999, v. 41, p. 129—140.
- Spetsius Z.V., Taylor L.A.** Partial melting in mantle eclogite xenoliths: clues to microdiamond genesis // *Int. Geol. Rev.*, 2002, v. 44, p. 973—987.
- Taylor L.A., Anand M.** Diamonds: time capsules from Siberian mantle // *Chemie der Erde*, 2004, v. 64, p. 1—74.
- Taylor L.A., Keller R.A., Snyder A., Wang W., Carlson W.D., Hauri E.H., McCandless T., Kim K., Sobolev N.V., Bezborodov S.M.** Diamonds and their mineral inclusions, and what they tell us: a detailed «Pull-Apart» of a diamondiferous eclogite // *Int. Geol. Rev.*, 2000, v. 42, p. 959—983.
- Thibault Y., Edgar A.D., Lloyd F.E.** Experimental investigation of melts from a carbonated phlogopite lherzolite: implications for metasomatism in the continental lithospheric mantle // *Amer. Miner.*, 1992, v. 77, p. 784—794.
- Tomlinson E., De Schrijver I., De Corte K., Jones A.P., Moens L., Vanhaecke F.** Trace element composition of submicroscopic inclusions in coated diamond: a tool for understanding diamond petrogenesis // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2005, v. 69, p. 4719—4732.
- Tomlinson E.L., Jones A.P., Harris J.W.** Co-existing fluid and silicate inclusions in mantle diamond // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006, v. 250, p. 581—595.
- Weiss Y., Griffin W.L., Elhlou S., Navon O.** Comparison between LA-ICP-MS and EPMA analysis of trace elements in diamonds // *Chem. Geol.*, 2008, v. 252, № 3—4, p. 158—168.
- Weiss Y., Kessel R., Griffin W.L., Kiflawi I., Klein-BenDavid O., Bell D.R., Harris J.W., Navon O.** A new model for the evolution of diamond-forming fluids: evidence from microinclusion-bearing diamonds from Kankan, Guinea // *Lithos*, 2009, v. 112S, p. 660—674.
- Woods G.S., Purser G.C., Mtinkulu A.S.S., Collins A.T.** The nitrogen content of type Ia natural diamonds // *J. Phys. Chem. Solids*, 1990, v. 51, p. 1191—1197.
- Woolley A.R., Kempe D.R.C.** Carbonatites: nomenclature, average chemical compositions and element distribution // *Carbonatites — genesis and evolution* / Ed. K. Bell. London, Unwin Hyman, 1989, p. 1—14.

Yaxley G.M., Brey G.P. Phase relations of carbonate-bearing eclogite assemblages from 2.5 to 5.5 GPa: implications for petrogenesis of carbonatites // *Contr. Miner. Petrol.*, 2004, v. 146, p. 606—619.

Zaitsev A.M. Optical properties of diamond: a data handbook. Berlin, Heidelberg, Springer, 2001, 502 p.

Zedgenizov D.A., Kagi H.K., Shatsky V.S., Sobolev N.V. Carbonatitic melts in cuboid diamonds from Udachnaya kimberlite pipe (Yakutia): evidence from vibrational spectroscopy // *Miner. Mag.*, 2004, v. 68, p. 61—73.

Zedgenizov D.A., Rege S., Griffin W.L., Kagi H., Shatsky V.S. Composition of trapped fluids in cuboid fibrous diamonds from the Udachnaya kimberlite: LAM-ICP MS analysis // *Chem. Geol.*, 2007, v. 240, p. 151—162.

Zedgenizov D.A., Ragozin A.L., Shatsky V.S., Araujo D., Griffin W.L., Kagi H. Mg and Fe-rich carbonate—silicate high-density fluids in cuboid diamonds from the Internationalnaya kimberlite pipe (Yakutia) // *Lithos*, 2009, v. 112S, p. 638—647.

Поступила в редакцию

17 февраля 2011 г.