

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ УГЛЕРОДА В МАНТИЙНЫХ КСЕНОЛИТАХ

Д.С. Михайленко¹, А.О. Михно^{1,2}, О.В. Щепетова^{1,2}, А.В. Головин^{1,2},
П.С. Зеленовский³, А.В. Корсаков^{1,2}

¹*Институт Геологии и Минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия; pazilovdenis@mail.ru*

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

³*Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия*

THE SEQUENCE OF CRYSTALLIZATION OF CARBON POLYMORPHS IN MANTLE XENOLITHS

D.S. Mikhailenko¹, A. O. Mikhno^{1,2}, O.V. Shchepetova^{1,2}, A.V. Golovin^{1,2},
P.S. Zelenovskiy³, A.V. Korsakov^{1,2}

¹*Institute of Geology and Mineralogy, SB RAS, Novosibirsk, Russia; pazilovdenis@mail.ru*

²*Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia*

³*Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia*

Полиморфные модификации углерода, представленные графитом и алмазом в мантийных ксенолитах, встречаются очень редко (Соболев, 1974; Harris, Gurney, 1979; Похиленко и др., 1982; и др.), поэтому такие породы являются уникальным источником информации о процессах и эволюции состава мантийного вещества. Наличие мантийных ксенолитов, содержащих одновременно обе из этих модификаций углерода, как правило, интерпретируется в пользу формирования таких пород в верхней мантии вблизи линии равновесия графит–алмаз (Похиленко и др., 1982; Hatton, Gurney, 1979). Относительно недавно были обнаружены идиоморфные включения графита в алмазах из кимберлитов Канады (Nasdala et al., 2003), но их происхождение остаётся дискуссионным. В целом, считается, что алмазы, присутствующие в мантийных ксенолитах, кристаллизовались задолго до выноса этих пород кимберлитовыми расплавами и, таким образом, длительное пребывание графитсодержащих пород в мантии ниже линии графит-алмаз должно привести к полной перекристаллизации графита в алмаз. Вместе с тем в метаморфических породах сверхвысокий давлений было показано, что часть графита кристаллизовалась в поле стабильности алмаза, но высокобарический этап метаморфизма был скоротечен, что способствовало сохранению метастабильного графита (Korsakov et al. 2010)

В этой работе мы представляем результаты исследования взаимоотношений между различными полиморфными модификациями углерода в алмаз- и графитсодержащем ксенолите эклогита из кимберлитовой трубки Удачная-Восточная, Якутия.

КР-картирование включений в алмазе было выполнено с использованием системы для конфокальной КР-спектроскопии WITec alpha300AR (УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ, Екатеринбург) с лазером с длиной волны 488 нм, с размером картируемой области 70×70 мкм и разрешением 140×140 точек, интервал накопления спектра в каждой точке 0.2 секунд. ИК-спектры кристаллов алмаза получены посредством Bruker Vertex 70 FTIR спектрометра с HYPERION 2000 IR микроскопом в диапазоне 5000–600 см⁻¹ (апертура 50×50 мкм). КР-спектры для включений графита в алмазе были получены с использованием спектрометра LabRam Horiba Jobin Yvon с лазером с длиной волны 514.5 нм (~30 мВ и диаметром пучка ~1 мкм). Состав минералов матрицы ксенолита определён на рентгеновском микроанализаторе Jeol JXA-8100. ИК- и КР-спектроскопия отдельных минералов, а также микронзондовый анализ выполнены в ИГМ СО РАН (Новосибирск).

Эклогит Uv-567 (5×7×5.8 см) представляет собой среднезернистую породу, с гранобластовой структурой и зернистой текстурой, состоящую на 60 % из округлых зёрен граната, 30 % ксеноморфных реликтов клинопироксена (Срх I) и 10 % округлых зёрен коэсита/кварца. Гранаты в ксенолите имеют вариации состава (мол. %): Prp 37.2–43.3; Gross 28.4–35.4; Alm 21.9–25.8; Adr 0.16–2.5, которые характер-

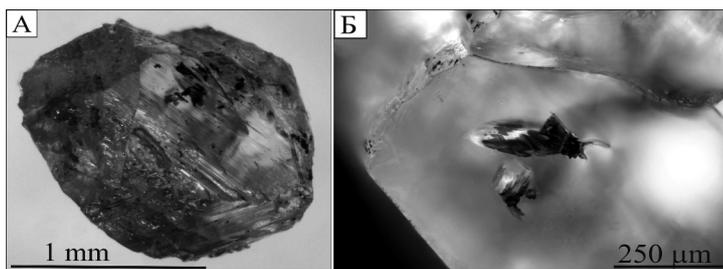


Рис. 1. Кристалл алмаза (А) из образца Uv-567 и двусторонне-полированная пластинка алмаза с крупными включениями графита (Б).

ны для эклогитов группы В (Coleman et al., 1965). Клинопироксен представлен омфацитом (Jd 52.9–54.3; Di 37.8–40.2; Hd: 5.11–5.6; CaTs: 0.2–1.6 %) и соответствует пироксенам группы С по классификации (Taylor, Neal, 1989). Первичными акцессорными минералами (< 1 об. %) в исследованном образце являются алмаз, графит, кианит, рутил, пентландит, пирротин и халькопирит. Вторичные минералы представлены клинопироксеном (Срх II), калиевым полевым шпатом, шпинелью, плагиоклазом, амфиболом, хлоритом, серпентином и корундом. Они, вероятно, формируются в результате взаимодействия кимберлитового расплава с первичными минералами.

Графит в образце встречается в виде идиоморфных кристаллов размером 0.4–1 мм как реликтовый минерал в симплектите, замещающем первичный пироксен, так и в гранате, выходя за границы зёрен. Ни в одном случае кристаллов алмаза на поверхности графита диагностировано не было.

Из центральной части ксенолита механическим способом были извлечены три микрокристалла алмаза октаэдрического габитуса (рис. 1 А), которые по классификации Ю.Л. Орлова (1984) могут быть отнесены к I разновидности. Во всех кристаллах алмаза диагностированы включения графита (рис. 1 Б), причём один из кристаллов алмаза характеризуется повышенным содержанием таких включений. В кристаллах алмаза графит расположен неравномерно и в центральной части кристаллов отсутствует. Вокруг включений графита диагностируются «прозрачные» дисковидные трещины, не выходящие за пределы кристалла алмаза. В этих дисковидных трещинах минеральные фазы, кроме минерала-хозяина (алмаза), не обнаружены, что подтверждается данными ИК- и КР-спектроскопии. Субидиоморфные чешуйки графита находятся преимущественно на гранях {111}, совместно с отрицательно ориентированными тригонами.

По данным КР-спектроскопических исследований, графит из включений в алмазе имеет высокоупорядоченную структуру (рис. 2 А), в то время как графит на поверхности кристаллов алмаза характеризуется присутствием пиков на $1351\text{--}1357\text{ см}^{-1}$ и $1612\text{--}1622\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о его разупорядоченности (рис. 2 Б). При КР-картировании области кристалла алмаза было обнаружено включение кальцита, сопряжённое в пространстве с включением графита, при этом по периметру включения кальцита характерные КР пики графита не наблюдаются.

Согласно физической классификации, исследованные кристаллы относятся к широко распространённой среди природных алмазов разновидности IaA/B. Общая тенденция для этих алмазов заключается в уменьшении концентрации содержания азота от центра кристаллов к краю. Исследованные кристаллы алмаза имеют высокую степень агрегации азота, что обычно объясняют либо высокой температурой, либо их длительным пребыванием в условиях литосферной мантии (Taylor et al., 1990).

Наличие Grt-Cpx-Ky-Coe ассоциации (Ravna, Raquin, 2003) позволяет произвести независимые оценки температуры ($1020\pm 40\text{ }^\circ\text{C}$) и давления ($4.7\pm 0.2\text{ ГПа}$) этой породы, что невозможно сделать для биминеральных эклогитов. Полученные расчётные значения для исследованного эклогита соответствуют области стабильности алмаза. Выявленные крупные включения кристаллов графита в гранате также свидетельствуют о том, что, по крайней мере, часть кристаллов графита кристаллизовалась до или совместно с гранатом и другими порообразующими минералами при 4.7 ГПа и $1020\text{ }^\circ\text{C}$. Вместе с тем, P-T параметры кристаллизации алмаза в исследованном образце остаются неизвестными. Помимо минерала-хозяина (алмаза), в дисковидных трещинах, радиально расходящихся от включений графита, другого вещества диагностировано не было. Графит вокруг включения кальцита в алмазе также не установлен. Таким образом, совокупность полученных результатов свидетельствует о сингенетичном формировании графита и алмаза.

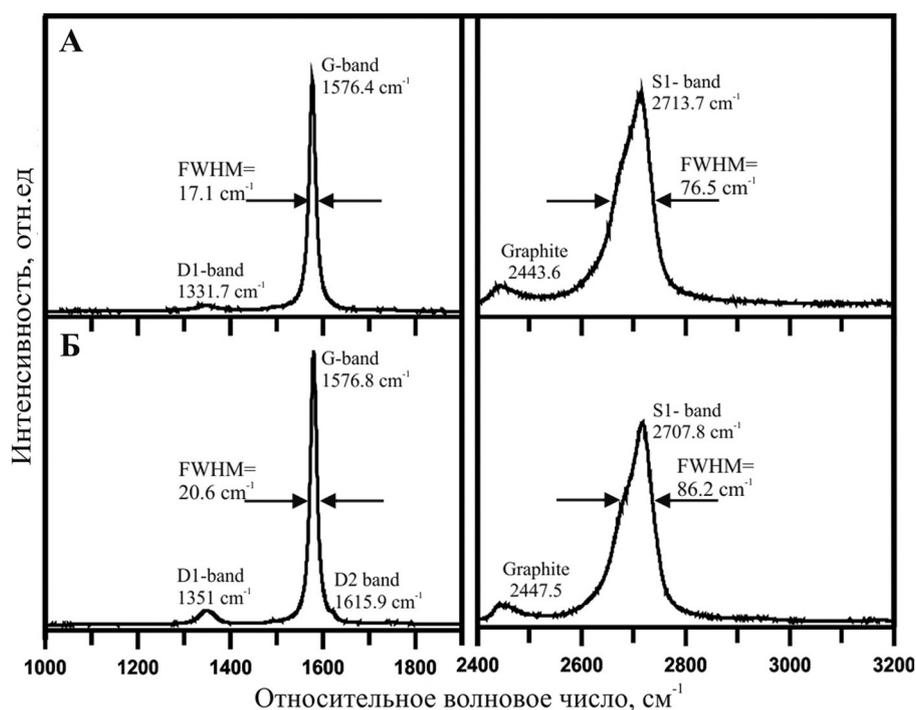


Рис. 2. Представительные КР-спектры графита (А – включение в алмазе, Б – на поверхности кристалла алмаза).

Согласно экспериментальным данным (Нечаев, Хохряков, 2013), графитизация алмаза начинается при температуре кимберлитового расплава свыше 1200 °С. Следовательно, влияние кимберлитового расплава на мантийные ксенолиты ограничивается формированием мелкозернистого агрегата вторичных минералов, замещающих первичные ассоциации при 2.3 ГПа и 990 °С, полученных по содержанию жадеитового компонента в пироксене (СрхII) (Аранович, Перчук, 1989) из пироксен-плагноклазового симплектита. Графитизация алмаза при этих Р-Т параметрах маловероятна (Нечаев, Хохряков, 2013). Таким образом, графит как на поверхности, так и внутри алмазов однозначно не является продуктом частичной графитизации алмазов и кристаллизовался в поле стабильности алмаза.

Вопрос о причинах кристаллизации различных полиморфных модификаций углерода как в экспериментальных системах, так и в природных образцах, остаётся дискуссионным. Возможно, на закономерность кристаллизации графита и алмаза влияет fO_2 (Sokol, Pal'yanov, 2008). Тем не менее, согласно экспериментальным исследованиям по синтезу алмаза в неметаллических системах (Sokol, Pal'yanov, 2008), графит всегда является первой фазой среди полиморфных модификаций углерода, которая начинает кристаллизоваться в поле стабильности алмаза. В отличие от метаморфических пород сверхвысоких давлений, в которых сохранность метастабильного графита обусловлена скоротечностью высокобарического этапа, в ксенолитах эклогитов формирование алмазов с высокой степенью агрегации азота происходило задолго (~1 млрд лет назад) до захвата ксенолитов кимберлитовым расплавом (Степанов и др., 2007).

Таким образом, представленные в этой работе находки включений графита в алмазе являются первым свидетельством кристаллизации метастабильного графита в поле стабильности алмаза в породах верхней мантии существенно ниже (≥ 20 км) линии равновесия графит–алмаз. Исходя из установленной степени агрегации азота в алмазах, предполагаемый древний возраст кристаллов алмаза с графитом указывает на то, что графит может сохраняться в условиях верхней мантии в области устойчивости алмаза длительное время.

Исследование выполнено по гранту РНФ (проект №15-17-30012) с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (уникальный идентификатор RFMEFI59414X0011). Авторы выражают свою признательность сотрудникам ИГМ СО РАН Е.Н. Нигматулиной за помощь в микрондовом анализе и И.Н. Куприянову в проведение ИК-спектроскопии алмазов.

Литература

- Аранович Л.Я., Перчук А.Л.* Экспериментальное изучение равновесия клинопироксен+кварц+альбит в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при 900-1100°C и 14-25 кбар // ДАН СССР. 1989. Т. 307. С. 1453–1457.
- Нечаев Д.В., Хохряков А.Ф.* Образование эпигенетических включений графита в кристаллах алмаза: экспериментальные данные // Геология и геофизика. 2013. Т. 54. № 4. С. 523–532.
- Орлов Ю.Л.* Минералогия алмаза. М: Наука. 1984. 264 с.
- Похиленко Н.П., Соболев Н.В., Ефимова Э.С.* Ксенолит катаклазированного алмазоносного дистенового эклогита из трубки “Удачная” (Якутия) // ДАН СССР. 1982. V. 266. № 1. С. 212–216.
- Соболев Н.В.* Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1974. 264 с.
- Степанов А.С., Шацкий В.С., Зедгенизов Д.А., Соболев Н.В.* Причины разнообразия морфологии и примесного состава алмазов из эклогита трубки Удачная // Геология и геофизика. 2007. Т. 48. № 9. С. 974–988.
- Coleman R. G., Lee D. E., Beatty L. B., Brannock, W. W.* Eclogites and eclogites: their differences and similarities // Geological Society of America Bulletin. 1965. V. 76. № 5. P. 483–508.
- Harris J. W., Gurney J. J.* Inclusions in diamonds // The properties of diamond. 1979. P. 555–591.
- Korsakov A. V., Perraki M., Zedgenizov D. A., Bindi L., Vandenabeele P., Suzuki A., Kagi H.* Diamond–graphite relationships in ultrahigh-pressure metamorphic rocks from the Kokchetav Massif, Northern Kazakhstan // J. Petrology. 2010. V 51. P. 763–783.
- Nasdala L., Brenker F. E., Glinemann J., Hofmeister W., Gasparik T., Harris J. W., Reese I.* Spectroscopic 2D-tomography Residual pressure and strain around mineral inclusions in diamonds // Europ. J. Mineralogy. 2003. Т. 15. № 6. С. 931–935.
- Ravna E. J. K., Paquin J.* Thermobarometric methodologies applicable to eclogites and garnet ultrabasites // EMU notes in mineralogy. 2003. V. 5. № 8. P. 229–259.
- Sokol A. G., Pal'yanov Y. N.* Diamond formation in the system $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{C}$ at 7.5 GPa and 1.600 °C // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2008. Т. 155. № 1. С. 33–43.
- Taylor L. A., Neal C. R.* Eclogites with oceanic crustal and mantle signatures from the Bellsbank kimberlite, South Africa, Part I: mineralogy, petrography, and whole rock chemistry // J. Geology. 1989. P. 551–567.
- Taylor W.R., Jaques A.L., Ridd M.* Nitrogen-defect aggregation characteristics of some Australasian diamonds: time-temperature constraints on the source regions of pipe and alluvial diamonds // Am. Min. 1990. V. 75. P. 1290–1310.