

Таймырскую, Маймеча-Котуйскую, Анабаро-Оленёвскую, Далдыно-Алакитскую, Тунгусско-Вильойскую, Мирнинскую, Катангско-Ангарскую, Канскую, Чаро-Олёкминскую, Центральноалданскую, Алданскую, Тимптоно-Зейскую, Тындинскую и Учур-Маймаканскую минерагенические зоны. Провинция отличается уникальным набором цветных камней, среди которых хромдиопсид, спессартин, хризолит, пироп, берилл, чароит, дианит. Но ведущее место принадлежит алмазу.

Литература

1. Гадиятов В.Г. Камнесамоцветные формации северо-востока Азии. – Воронеж: Воронеж. гос. ун-т, 2005. – 271 с.
2. Атабаев К.К. Геологическое изучение и оценка минеральных ресурсов территории Российской Фе-

дерации и её континентального шельфа. – М.: ФГУП «ЦентрКварц», 2003.

3. Коваленко И.В., Костелова Т.Г. и др. Сводная ресурсная карта цветных камней России // Разведка и охрана недр. – 2004. – № 1. – С. 2 – 6.

4. Гадиятов В.Г. Минерагеническое районирование территории Российской Федерации на цветные камни // Новые идеи в науках о Земле: докл. 11-й Междунар. конф. – М., 2013. – Т. 1. – С. 234 – 235.

5. Гадиятов В.Г. Пространственное размещение месторождений цветных камней на территории Российской Федерации // Геммология: материалы VI научной конф. – Томск, 2013. – С. 28 – 36.

6. Эрлих Н.Э. Найги месторождение // Геология – жизнь моя. – М.: РОСГео, Госкомгеология РС(Я), 2006. – С. 215 – 264.

7. Гадиятов В.Г., Маршинцев В.К. Цветные камни Якутии и их месторождения. – Екатеринбург: Банк культурной информации, 2000. – 328 с.

Поступила в редакцию 23.01.2015

УДК 549.211

Удельная интенсивность рентгенолюминесценции алмазов как показатель состава среды их образования

В.С. Шкодзинский

Институт геологии алмазов и благородных металлов СО РАН, г. Якутск

С учетом современных данных о горячей аккреции Земли установлено, что величина удельной интенсивности рентгенолюминесценции алмазов определялась содержанием расплавофильных компонентов в остаточном расплаве магматического океана, в котором зарождались кимберлитовые магмы и кристаллизовались алмазы. Она уменьшается в последовательности гладкогранные, полицентрические, блоковые, округло-ступенчатые октаэдры, додекаэдрониды и кубы, что отражает смену морфологии кристаллизовавшихся алмазов под влиянием сильного уменьшения скорости диффузии углерода и увеличения степени пересыщения им остаточного расплава при фракционировании океана.

Ключевые слова: магматический океан, генезис алмаза, интенсивность рентгенолюминесценции.

According to the modern data about hot accretion of the Earth it is established that the value of specific intensity of diamond roentgenoluminescence was determined by the composition of residual melt of magma ocean, in which kimberlite magma was formed and diamonds were crystallized. This value decrease in the sequence octahedron – rhombic dodecahedron – cube; flatface – round diamonds; crystals with flatface and with sculptures. This reflects the change of the morphology of crystallized diamonds under the influence of strong reduction of carbon diffusion speed and increase of the extent of supersaturation of the residual melt during fractionation of the ocean.

Key words: magma ocean, diamond genesis, roentgenoluminescence intensity.

Для рационального прогноза и поиска место-

рождений алмаза важно знать происхождение этого минерала и его главных разновидностей. В настоящее время обычно предполагается, что он образовался на ранней стадии эволюции мантии, а кимберлитовые и лампроитовые магмы механически захватывали его при движении

ШКОДЗИНСКИЙ Владимир Степанович – д.г.-м.н.,
в.н.с., shkodzinskiy@diamond.yasn.ru.

через нее. Мантия никогда не находилась в состоянии расплава, поэтому алмаз кристаллизовался в результате привноса углерода и его соединений гипотетическими флюидными потоками или океанической корой, опускавшейся в зонах субдукции.

Однако таким предположениям противоречат исключительно низкое содержание летучих компонентов в мантийных породах из ксенолитов в кимберлитах (доли процента) и отсутствие в них, вследствие очень большого давления, открытых трещин и пор, необходимых для движения флюидов. Кроме того, в области алмазообразования температура мантии на несколько сотен градусов выше температуры ее солидуса в присутствии флюидной фазы. Поэтому в случае появления флюидов мантия полностью расплавилась бы, что не согласуется с ее преимущественно твердофазным состоянием по геофизическим данным. Отсутствие в кимберлитах ксенолитов метаморфизованных осадочных пород океанической коры (высокобарических гнейсов, кварцитов и мраморов) и чаще всего удаленность алмазоносных кимберлитов от реальных зон субдукции противоречат предположениям о связи процессов алмазообразования с этими зонами [1].

В последние десятилетия получены убедительные планетологические и геологические доказательства горячего образования планет земной группы и фракционирования на них глобальных океанов магмы глубиной в сотни километров [1 – 3]. Неучет до сих пор протекания глобальных процессов магматической дифференциации на ранней стадии эволюции Земли был непреодолимым препятствием в решении генетических проблем петрологии. При учете этих процессов кимберлитовые остаточные расплавы и алмазы должны были формироваться в процессе фракционирования нижнего перидотитового слоя расслоенного по составу постаккреционного магматического океана со средней глубиной около 240 км. Это подтверждается образованием кимберлитов в основном в фанерозое (средний их возраст 136 млн. лет) после кристаллизации большого объема вышележающих частей магматического океана [1].

Такой их генезис согласуется с уменьшением среднего изотопного возраста различных включений в алмазах в последовательности образования соответствующих мантийных пород при фракционировании. Формирование кимберлитовых расплавов в результате фракционирования объясняет казавшееся непонятным большое содержание в кимберлитах расплавофильных компонентов (до тысячи хондритовых норм легких редких земель). Оно является причиной

присутствия этих пород только в литосфере древних платформ (правило Клиффорда), возникшей в основном путем кристаллизации постаккреционного магматического океана; относительно небольшого объема кимберлитовых тел и множества других загадочных явлений [1].

Вследствие накопления в остаточном расплаве летучие, щелочи, кремниевая кислота, железо, марганец, алюминий и другие расплавофильные компоненты во все большем количестве должны были входить в кристаллизовавшиеся алмазы, что приводило к возрастанию в них содержания примесей. Это подтверждается увеличением во много раз содержания примесей (N, Cu, Mn, Na, Al, Si, Co) от ранних октаэдрических алмазов к поздним ромбододекаэдрическим и особенно к кубам и агрегатам [4 – 5].

Известно, что вхождение примесей в алмазы приводит к возникновению в них дефектов кристаллической решетки, что сопровождается уменьшением интенсивности их рентгенолюминесценции [4 – 7]. Из этого следует, что относительно легко замеряемая величина интенсивности рентгенолюминесценции в алмазах является показателем состава остаточного расплава фракционировавшего магматического океана при их формировании и последовательности возникновения различных кристаллов в этом процессе. Поэтому она позволяет оценить генезис главных разновидностей алмазов. Эта величина зависит от размера кристаллов (I), поэтому она должна быть нормирована на массу кристаллов (m в миллиграммах).

Средняя величина удельной интенсивности рентгенолюминесценции для различных алмазов, по данным К. П. Аргунова [4, 5], показана на рис. 1. С учетом протекания процессов магматического фракционирования этот рисунок позволяет убедительно объяснить происхождение главных морфологических разновидностей кристаллов алмазов. Как показал И. Сунагава [8], определяющее влияние на морфологию кристаллизовавшихся алмазов должна была оказывать степень пересыщения среды кристаллизации углеродом. Поэтому необходимо установить, как изменялась эта величина в остаточном расплаве по мере затвердевания магматического океана. При его кристаллизации происходили два противоположных процесса – возрастание концентрации углерода в расплаве за счет уменьшения количества последнего и снижение этой концентрации вследствие связывания данного элемента кристаллизовавшимися алмазами. Интенсивность процессов связывания углерода должна была уменьшаться по мере снижения коэффициента диффузии его в расплаве вследствие замедления скорости диффузионного под-

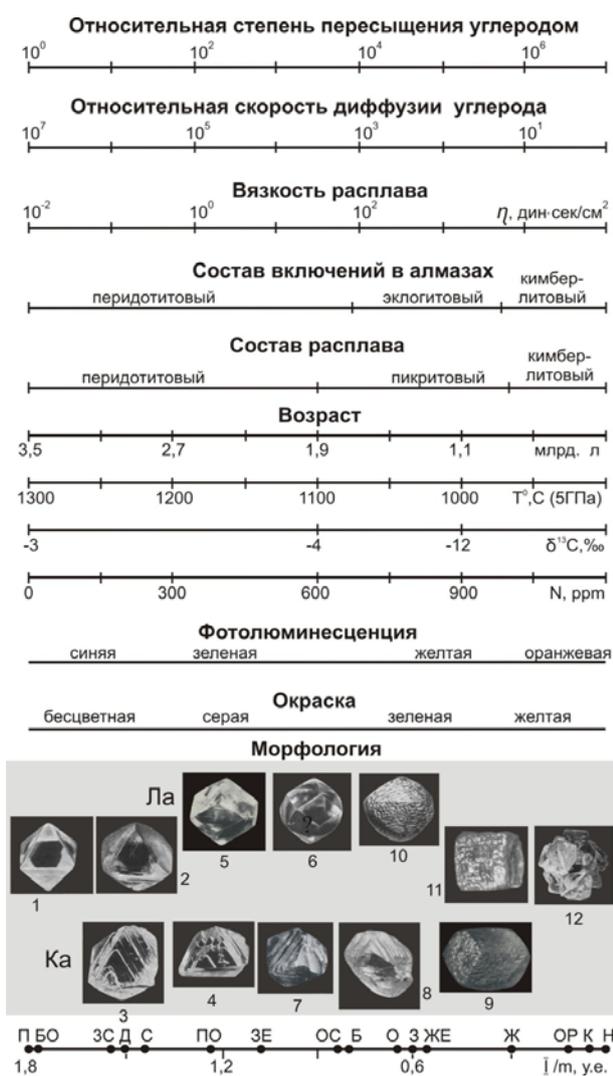


Рис. 1. Соотношение величины удельной интенсивности рентгенолюминесценции (I/m) с морфологией алмазов, с цветом их и фотолюминесценции, с содержанием азота, изотопным составом углерода, температурой образования, их возрастом, составом силикатных включений в них и расплава при кристаллизации, относительные величины коэффициента диффузии углерода и степени пересыщения им. Точками показаны средние величины I/m при образовании плоскогранных (П), занозистослоистых (ЗС), полицентрических (ПО), округло-ступенчатых (ОС) и блоковых (Б) октаэдров; ромбододекаэдров (Д) и округлых додекаэдров (О); бесцветных (БО), зеленых (З), желтых (Ж) и коричневых (К) алмазов; с синей (С), зеленой (ЗЕ), желтой (ЖЕ), оранжевой (ОР) фотолюминесценцией и нелюминесцирующих кристаллов (Н). Ряды Ка и Ла – кристаллы в кимберлитах с соответственно карбонатитовой и лампроитовой тенденцией дифференциации, промежуточный ряд – кристаллы, встречающиеся в различных кимберлитах: 1 – гладкогранные, 2 – тонкослоистые, 3 – грубослоистые, 4 – полицентрические, 7 и 8 – округло-ступенчатые октаэдры; 5 – ромбододекаэдр и 6 – округлый додекаэдр; 9 и 10 – то же с бугорчатой и черепитчатой скульптурой; 11 – куб; 12 – агрегат. Использованы данные [1, 5, 6]

тока к растущим кристаллам. Это должно было приводить к возрастанию степени пересыщения расплава углеродом. Из формулы Эйнштейна-Стокса [9] $D = RT\rho/(6\pi\eta r)$ следует, что величина коэффициента диффузии D в жидкостях прямо пропорциональна температуре T и обратно пропорциональна динамической вязкости среды η (постоянная Больцмана $R=8,31 \cdot 10^3$ Дж/кмоль·град, ρ – плотность среды, $\pi = 3,14$, r – радиус диффундирующих молекул). Формула показывает, что при фракционировании величина коэффициента диффузии углерода и других химических компонентов в расплавах уменьшалась при увеличении их вязкости и снижении температуры. Вязкость расплавов очень сильно возрастала с увеличением содержания в них кремнекислоты (рис. 2), а также фосфора, алюминия и других элементов-сеткообразователей [11], накапливавшихся в остаточных расплавах. Количество SiO_2 в кимберлитах обычно варьирует от примерно 25 до 50 %, а в наиболее поздних расплавных включениях в алмазах достигает 70 % [12]. Поэтому только за счет возрастания содержания кремнекислоты (без учета влияния других компонентов и падения температуры) вязкость остаточных расплавов могла увеличиваться от 10^{-2} до 10^5 $дин \cdot с / см^2$ (рис. 2), т. е. в 10 миллионов раз. Судя по формуле, при прочих равных условиях примерно во столько же раз должна была уменьшаться скорость диффузии углерода и увеличиваться степень пересыщения им расплава. Возрастание степени пересыщения углеродом могло приводить к увеличению числа зародышей и центров кристаллизации алмазов. За счет этого степень пересыщения расплава углеродом могла иногда увеличиваться несколько меньше, но и в этом случае она возрастала очень сильно, видимо, в первые миллионы или сотни тысяч раз.

Степень пересыщения углеродом и скорость его диффузии являются ключевыми факторами алмазообразования. Поэтому такие гигантские и намного меньшие их изменения не могли не от-

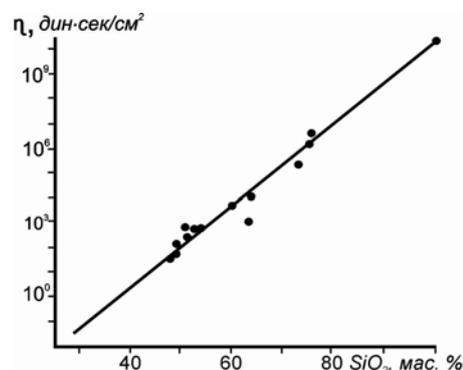


Рис. 2. Зависимость вязкости силикатных расплавов от содержания в них кремнекислоты [10]

разиться на морфологии и других свойствах формировавшихся алмазов. Уже на ранней стадии кристаллизации перидотитового слоя уменьшение количества остаточного расплава привело к пересыщению его углеродом даже при низком содержании этого компонента в исходной магме и к началу образования алмазов около 3,5 млрд. лет назад. Примерно такой возраст имеют самые древние включения в них [1]. В этот период скорость диффузии углерода в расплаве была максимальной, а степень пересыщения им минимальной. Вследствие этого углерод мог диффундировать на относительно большие расстояния и присоединялся только к торцам слоев роста на октаэдрах, поскольку здесь обнажаются три ковалентные свободные связи, а на гранях – только одна [13]. Поэтому происходил послойный тангенциальный рост идеальных плоскогранных октаэдрических кристаллов алмаза с зеркально гладкими гранями, не осложненными скульптурами (кристалл 1 на рис. 1). Наиболее ранняя кристаллизация плоскогранных октаэдров подтверждается самой высокой величиной удельной интенсивности рентгенолюминесценции в них, равной, по данным К.П. Аргунова [5], в среднем 1,8 у.е.

Относительно незначительное еще содержание расплавофильных компонентов в расплаве обусловило небольшое количество примесей и дефектов кристаллической решетки в возникших алмазах. Это объясняет их чаще всего бесцветность и синий цвет фотолюминесценции (рис. 1). В этот период перекрывающая мантию на древних платформах кислая кристаллическая кора находилась еще в полурасплавленном состоянии, что сильно замедляло остывание нижних частей магматического океана. Вследствие этого охлаждение придонного перидотитового слоя, где формировались кимберлитовые остаточные расплавы и алмазы, происходило очень медленно. Поэтому первые кристаллы алмаза росли очень длительно и могли достигать большого размера. Это обусловило присутствие в кимберлитах единичных алмазов-гигантов и их чаще всего октаэдрическую огранку. Так, по данным К.П. Аргунова [4, 5], из 330 изученных им алмазов-гигантов из промышленных трубок и россыпей Якутии 309 представлены октаэдрами (93,1 %), 4 – додекаэдроидами, 2 – бортом, 2 – бесформенными зернами, 1 – сростком кубов.

Происходившее при дальнейшем фракционировании уменьшение скорости диффузии углерода сопровождалось замедлением скорости роста слоев на гранях алмазов, а увеличение степени пересыщения им приводило к все более быстрому появлению на них новых центров роста. Это имело основополагающее влияние на

морфологию кристаллизовавшихся алмазов, поскольку октаэдры покрывались уменьшавшимися по площади слоями роста (кристаллы 2 и 3 на рис. 1) и их грани становились выпуклыми. Выходы торцов слоев роста обусловили образование на гранях параллельной или сноповидной штриховки. В результате формировались округло-ступенчатые и округлые кристаллы (7, 8, 6). При образовании нескольких центров роста слоев возникали полицентрические (4) и блочные кристаллы.

Вырождавшиеся ребра октаэдров превращались в выпуклые, плоские или вогнутые обычно ступенчатые грани ромбододекаэдров, а вершины – в грани кубов. В этот период формировалось большинство наиболее распространенных в кимберлитах пластинчато-слоистых алмазов, имеющих переходную форму от октаэдров к додекаэдроидам или неопределенную огранку. В дальнейшем кристаллизовались в основном неровными гранями, покрытыми скульптурами. Это согласуется с представлениями В.Н. Квасницы [7] о формировании додекаэдроидов в результате антискелетного роста октаэдров и с чаще всего большим средним размером додекаэдроидов по сравнению с октаэдрами в кимберлитовых трубках и россыпях [1]. Кристаллизация алмазов в процессе глобального магматического фракционирования объясняет причину образования додекаэдроидов путем антискелетного роста.

Происходившее в дальнейшем все более сильное возрастание степени пересыщения расплава углеродом приводило к тому, что его атомы все чаще не успевали «найти» ступени роста слоев и присоединялись кратчайшим путем к граням кристаллов. Постепенно начинался их нормальный радиальный рост с формированием различных скульптур – бугорчатой (кристалл 9 на рис. 1), занозистой, черепитчатой (10). В микроучастках, «отравленных» адсорбированными примесями, должны были возникать разнообразное углубления. При полицентрическом росте между уменьшающимися по площади слоями формировались пирамидальные углубления. Возрастание количества примесей в алмазах и дефектов в их кристаллической решетке приводило к появлению все более густой окраски в них. Тушение коротковолновой составляющей свечения сопровождалось появлением зеленой, затем желтой и оранжевой фотолюминесценции, а в дальнейшем обусловило отсутствие свечения в самых поздних алмазах. Такой генезис рассмотренных разновидностей алмаза подтверждается уменьшением в них средней величины удельной интенсивности рентгенолюминесценции до 1,3 – 0,8 у.е. в полицентри-

ческих, округлых и округло-ступенчатых кристаллах и до 0,4 – 0 у.е. в кубах (рис. 1).

Более низкая ее величина в округлых (6), округло-ступенчатых (7, 8) кристаллах и имеющих черепитчатую (10) и бугорчатую (9) скульптуру по сравнению с гладкогранными октаэдрами (1) свидетельствует о том, что алмазное вещество их различается по содержанию примесей и дефектов структуры, поэтому сформировалось на разных стадиях фракционирования. Следовательно, данные разновидности имеют ростовое происхождение. Это противоречит широко распространенным представлениям [6] о формировании округлых алмазов и скульптур на них в результате проявления мантийных процессов растворения. Вследствие интенсивного остывания мантии (на 400°C за последние два миллиарда лет [1]) поле стабильности алмазов в ней расширялось за счет графита и они с течением времени становились все более устойчивыми. Поэтому в мантии не возникали условия, благоприятные для их растворения. Каналы и полости резорбции в кристаллах алмаза должны были формироваться преимущественно на малоглубинной стадии подъема вне поля его стабильности под влиянием окислительного растворения их флюидными пузырьками, выделявшимися из расплава при декомпрессии.

Судя по экспериментальным данным, летучие компоненты особенно интенсивно накапливались в расплавах при фракционировании, что приводило к появлению небольшого количества флюидных пузырьков в самых последних остаточных расплавах. Зародыши алмазов в них возникали особенно в большом количестве, вследствие на много порядков более высокой скорости диффузии углерода во флюиде по сравнению с расплавом и большого содержания углерода в углекислоте и метане, составлявших значительную часть флюида. Это приводило к быстрому формированию борта и карбонадо. Чаще всего присутствие множества пустот в них подтверждает кристаллизацию их во флюиде. Очень низкая вязкость флюида является причиной часто октаэдрической огранки кристаллов алмаза в агрегатах, несмотря на их позднее формирование. Такая огранка также подтверждает образование агрегатов во флюидных пузырьках.

Таким образом, различные алмазы, содержащиеся в одной и той же кимберлитовой трубке, не захватывались случайно магмами из разных мантийных пород, как обычно предполагается. Они принадлежат к единой эволюционной серии, закономерно формировавшейся в процессе образования кимберлитового остаточного рас-

плава. Это является причиной разнообразия алмазов и присутствия почти одного и того же набора их разновидностей в каждой кимберлитовой трубке. Но количественные соотношения разновидностей в трубках различны, поскольку они зависят от состава кимберлитов. В характерных для Якутии богатых углекислотой кимберлитах с карбонатитовым трендом фракционирования (рис. 3) количественно преобладают октаэдроиды и грубослоистые разновидности кристаллов (ряд Ка на рис. 1). Это связано с бедностью их кремнекислотой, меньшей вязкостью расплава и с большей в среднем скоростью диффузии углерода в нем. В типичных для зарубежных и архангельских трубок бедных углекислотой кимберлитах с лампроитовым трендом более распространены тонкослоистые додекаэдроиды (ряд Ла). Это обусловлено повышенным содержанием в них кремнекислоты и поэтому большей вязкостью расплава и меньшей в среднем скоростью диффузии углерода в нем. Значительные вариации состава кимберлитов даже в одной и той же трубке являются причиной присутствия небольшого количества тонкослоистых алмазов и в богатых углекислотой трубках и наоборот. Средние содержания азота в алмазах на рис. 1 показаны для алмазов лампроитовой серии, поскольку для них имеется большее количество опубликованных данных. В алмазах карбонатитовой серии эти содержания видимо выше.

На этом рисунке на основании выполненных обобщений [1] приведены также примерное

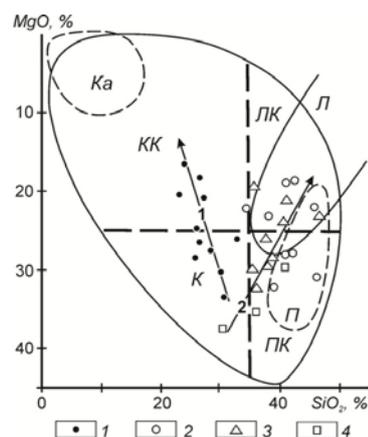


Рис. 3. Обобщенные поля состава кимберлитов, карбонатитов и лампроитов на диаграмме MgO – SiO₂: 1 – 4 – точки среднего состава трубок Якутии (1), Архангельской провинции (2), Африки (3) и Канады (4). Тренды фракционирования: 1 – карбонатитовый, 2 – лампроитовый. Поля состава: Ка – карбонатитов, К – кимберлитов, КК – карбокимберлитов, Л – лампроитов, ЛК – лампрокимберлитов, ПК – пикрокимберлитов, П – пикроритов [1]

среднее содержание в различных алмазах легкого изотопа углерода, температура их кристаллизации (на глубине, соответствующей давлению 5 ГПа), состав силикатных включений в них, их возраст и состав расплава при образовании, а также вязкость расплава, скорость диффузии углерода и степень пересыщения им. Величины двух последних параметров являются относительными, частными от деления их максимальных величин на минимальные и оценены по величине вязкости расплава и приведенной выше формуле.

Рисунок иллюстрирует, что величина удельной интенсивности рентгенолюминесценции коррелируется со всеми свойствами алмазов и с параметрами их образования. Если свойства химических элементов определяются их атомным номером, то для алмазов главным классификационным признаком является величина удельной интенсивности рентгенолюминесценции. Она отражает степень накопления расплавофильных компонентов в остаточном расплаве, в котором кристаллизовались алмазы. В кимберлитах карбонатитовой и лампроитовой серий темпы накопления этих компонентов различаются. Для рассмотрения зависимостей свойств алмазов от величины I/m в каждой серии пока недостаточно данных. Поэтому показанные на рис. 1 зависимости хорошо отражают последовательность изменения процессов во времени и приближенно – соотношения различных параметров на каждой стадии фракционирования, так как для каждой серии эти соотношения различны.

Таким образом, величина удельной интенсивности рентгенолюминесценции является ключевой характеристикой алмазов, отражающей эволюционирующий состав среды их обра-

зования и природу разнообразия кристаллов этого минерала.

Литература

1. Шкодзинский В.С. Петрология литосферы и кимберлитов (модель горячей гетерогенной аккреции Земли). – Якутск: Издательский дом СВФУ, 2014. – 452 с.
2. Wood J.A., Diskey J.S., Marnin V.B., Powel B.H. Lunar anorthosites and geophysical model of Moon // Proc. Appolo XI Lunar Sci. Conf. Houston. – 1970. – V. 1. – P. 965–989.
3. Snyder G.A., Borg L.E., Nyquist L.E., Taylor L.A. Chronology and isotopic constrains on Lunar evolution // The origin of the Earth and Moon. – Univ. of Ariz. Press. – 2000. – P. 361–395.
4. Аргунов К.П. Дефектные алмазы и их диагностика. – Якутск: ЯФ ГУ «Изд-во СО РАН», 2004. – 216 с.
5. Аргунов К.П. Алмазы Якутии. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – 402 с.
6. Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. – М.: Наука, 1973. – 223 с.
7. Квасница В.Н. Мелкие алмазы. – Киев: Наукова думка, 1985. – 216 с.
8. Sunagava I. Materials science of the Earth's interior. – Токио, 1984. – 653 p.
9. Таблицы физических свойств: Справочник / В.Г. Аверин, Б.А. Аронзон, Н.С. Бабаев и др. – М.: Атомиздат, 1976. – 1006 с.
10. Воларович М.П., Корчемкин П.И. Связь между вязкостью расплавленных горных пород и кислотностью по Ф.Ю. Левинсон-Лессингу // Докл. АН СССР. – 1937. – Т. 17, № 8. – С. 413–418.
11. Персигов Э.С. Вязкость магматических расплавов. – М.: Наука, 1984. – 160 с.
12. Navon O., Klein-BenDavid O., Weiss Y. Diamond-forming fluids: their origin and evolution // 9th International Kimberlite Conference. Extended Abstract. – 2009. No 91KCA00121.
13. Бартошинский З.В., Квасница В.Н. Кристалломорфология алмазов из кимберлитов. – Киев: Наукова думка, 1991. – 172 с.

Поступила в редакцию 20.05.2014