

УДК 553.81:553.25

МИНЕРАЛОГИЯ, СОСТАВ ВКЛЮЧЕНИЙ И КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КАРБОНАДО ИЗ ШТАТА БАИЯ, БРАЗИЛИЯ

© 2002 г. А. Б. Макеев*, В. Иванух**, С. К. Обыден***, Г. В. Сапарин***, В. Н. Филиппов*

* *Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54*** *Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química,
Universidade de São Paulo. Av. Prof. Lineu Prestes, 748, Bloco-8T.
05508-900-São Paulo-SP-Brasil**** *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
117234, Москва, Воробьевы горы*

Поступила в редакцию 19.07.2001 г.

Изучена коллекция из пяти бразильских карбонадо штата Баия. Электронно-микроскопические исследования на приборе JSM-6400 с энергодисперсионной приставкой Link ISIS-300 позволили установить наличие фрагментов металлических пленок как на поверхности карбонадо – Au, Au-Ag, Sn, Bi, Pb-Cr, Fe, Ni, W, Fe₇Cr, Fe-Ni-Cr, Fe-Sn (одиннадцати видов), так и внутри в виде включений (Au, Ag, Fe, Ti, Ni, Fe-Ni, Fe-Cr, Fe-Ni-Cr, Ni(Fe,Co), Ni-Cr, Sn-Cu, W(Fe,Cr,V) (двенадцать видов). Часть составов металлических пленок повторяется, всего в сумме найдено восемнадцать видов металлов и сплавов. Описана катодолюминесценция карбонадо (CCL) двух типов. Первый тип свечения, который вскрывает красочную зональную картину CCL, встречен только на одном сколе крупного зерна карбонадо (цвет зон меняется: от голубой в центре – красный – зеленый – желто-зеленый на поверхности). Вторым типом свечения CCL с незональным пятнистым (черно-оранжевым) рисунком характеризуются все остальные образцы. Обнаружена уникальная находка – обрастание микрозернистым агрегатом алмаза (карбонадо) относительно крупного (3 мм) октаэдрического кристалла алмаза.

Это является еще одним доказательством близкого генезиса карбонадо и алмаза, скорее всего, карбонадо образуется в кимберлитовых трубках при транспортировке алмазов из мантии в земную кору. На одном сколе карбонадо обнажилась грань октаэдра алмаза, которая была покрыта тонкой 0.3 мкм почти сплошной пленкой оксида титана (рутила). Пленка была захоронена нарастающим на нее карбонадо и поэтому хорошо сохранилась (бывшая металлическая титановая, а затем окислившаяся рутиловая пленка) – доказательство роста алмазов через металлические мембраны. Эту же гипотезу подтверждают мелкие включения самородных металлов, сохранившиеся в микрокристаллическом алмазном агрегате.

ВВЕДЕНИЕ

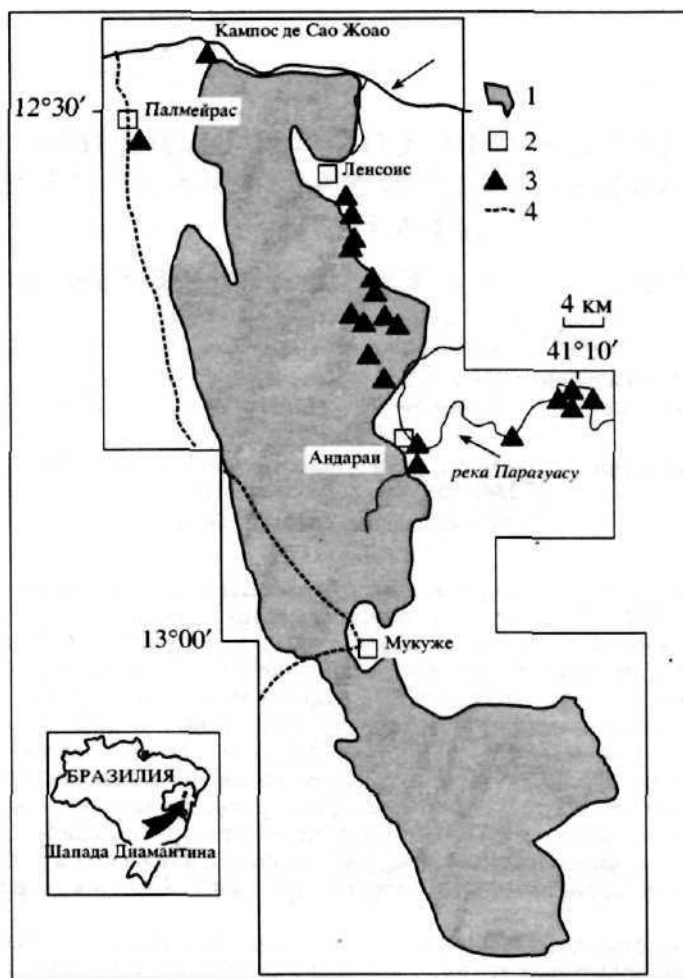
При исследовании коллекции кривогранных алмазов (более 200 образцов) месторождения Ичетью (Средний Тиман, Республика Коми) с помощью сканирующего электронного микроскопа в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН впервые было обнаружено, что примерно 60% кристаллов покрыты очень тонкими (0.1–1.0 мкм) разнообразными по составу металлическими пленками четырнадцати видов: Au, Ag, Au₇Ag, Au₂Pd₃, Fe, Fe₇Cr, Fe₇Cr₂Ni, Ti, Pb, Sn, Bi, Cu₃Sn, Cu₃Zn₂, Ta (Макеев, Филиппов, 1999; Макеев и др., 1999; Makeyev *et al.*, 2000). Сохранились они только в отрицательных формах гранного рельефа на кристаллах алмаза (в отпечатках, двойниковых швах, в ямках, между вихорьями роста).

Размеры фрагментов пленок варьируют от нескольких микрон до сотен микрон, а наиболее устойчивые из благородного сплава Au₂Pd₃ сохранились на площади 20–70% поверхности тринадцати кристаллов. Кроме самородных металлов, в виде пленок и примазок на алмазах обнаружены некоторые силикаты, алюмо-сульфато-фосфаты и оксиды.

На основании этого открытия авторы делают предположение о том, что механизм роста природных алмазов совпадает с механизмом синтеза большинства искусственных кристаллов алмаза. А именно, алмазы растут из раствора в расплаве металлов.

Необходимо было выявить: насколько широко распространено это явление, наблюдаются ли металлические пленки на алмазах в других россыпных и коренных месторождениях, какие из

Адрес для переписки: А.Б. Макеев. E-mail: Makeev@geo.komisc.ru



Фиг. 1. Расположение и границы Национального парка Шапада Диамантина.
1 – территория парка; 2 – города; 3 – алмазные прииски; 4 – дороги.

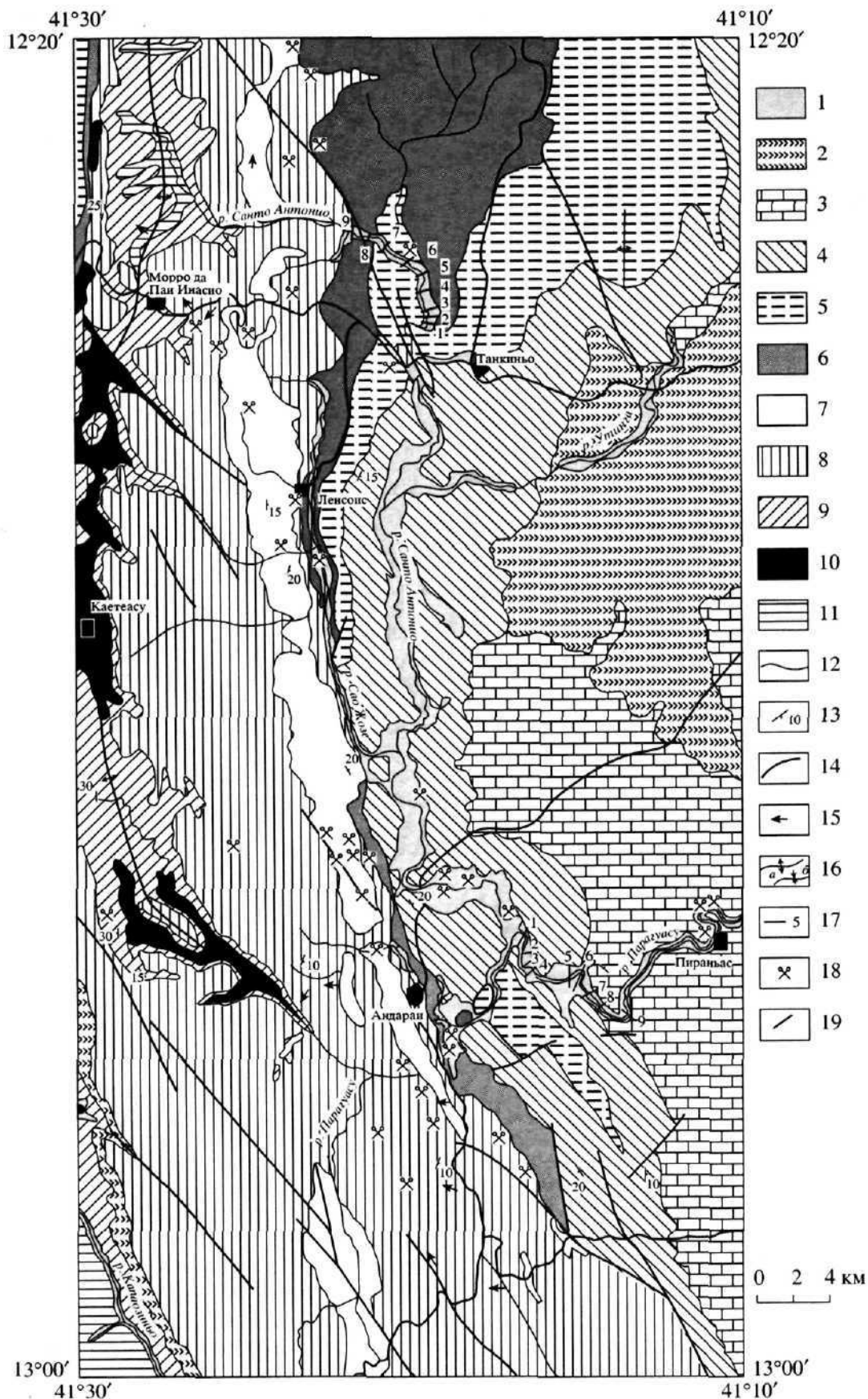
обнаруженных пленок являются сингенетичными, а какие эпигенетичными и на этом основании сделать соответствующие генетические выводы.

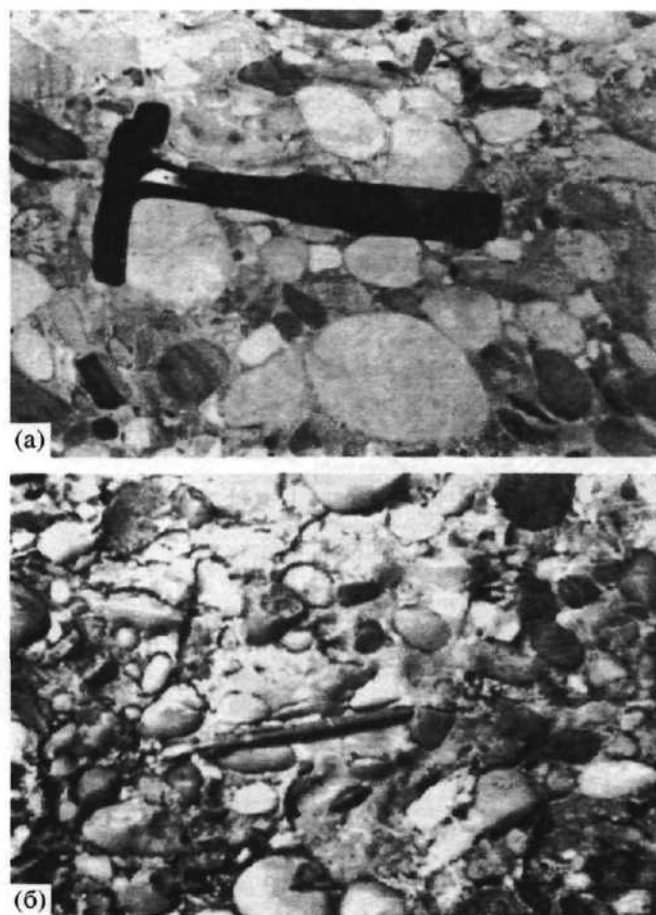
Авторы продолжили исследования природных алмазов, изучив коллекции кристаллов из россыпных месторождений Красновишерского района Пермской области, из кимберлитовой трубки им. Ломоносова в Архангельской области и кимберлитовой трубки им. XXIII партсъезда в Рес-

публике Саха-Якутия. Во всех месторождениях на алмазах сохранились фрагменты металлических пленок. Список видов металлических пленок увеличился до 32: Au, Ag, Au₇Ag, Au₂Pd₃, Au₄Cu₃Ag, Au₉(Cu,Hg,Pd), Cu₅Au₃Ag, Pb, Zn, Sn, Bi, Cu, Pb-Sn, Pb-Sn-Cu(Au), Cu₂Zn, Cu-Zn-Pb, Cu₃Sn, Cd-Zn(S), Fe, Ni, Cr, Ti, Ta, W, Fe₇Cr, Fe₇Cr₂Ni, Ni-Fe, Ti-Fe, Sn-Fe(Cu), Cr-Zn, Cr-Zn-Mg, W-Ni(Mo), в составе сплавов участвуют 18 металлов (А.Б. Макеев, Б.А. Макеев, 2000).

Фиг. 2. Геологическая карта района Национального парка Шапада Диамантина. Составлена А.Ж. Педreira (1994) на основе материалов Ж.А.С. Морais, М.Л. Монте (1977), Л.Ф. Боцфим, Ж.Т. Морais (1990).

1, 2 – кайнозой: 1 – четвертичные отложения, 2 – третичные покровы; 3, 4 – неопротерозой: 3 – калькарениты, доларениты, водорослевые ламиты (группа Уна, формация Салитре), 4 – диамиктиты, песчаники и пелиты с потонутыми кластерами и продавленными обломками (формация Бебедоуро); 5–11 – мезопротерозой: 5–8 – группа Шапада Диамантина: 5 – бимодальные песчаники или плохо сортированные песчаники с линзами конгломератов (формация Морро до Шапеу), 6 – тонкозернистые песчаники и аргиллиты (формация Кабоккло), 7, 8 – формация Томбадор: 7 – полимиктовые конгломераты, поддерживаемые кластами, 8 – средне- до грубозернистых песчаников, местами галечные; 9–11 – группа Парагуасу: 9 – тонкозернистые песчаники и аргиллиты, 10 – очень тонкозернистые песчаники и пелиты, 11 – бимодальные песчаники и микроконгломераты; 12 – геологические границы; 13 – элементы залегания пластов; 14 – разломы; 15 – направление палеотечения; 16 – антиклинали (а) и синклинали (б); 17 – линии буровых скважин; 18 – алмазные прииски; 19 – дороги.





Фиг. 3. Типичные конгломераты Формации Томбадор.

а – деталь изображения типичных конгломератов;
б – конгломераты с межформационной галькой из зеленых кварцитов.

Не все поверили в это открытие, указывая на то, что пленки могут образовываться в процессе гипергенеза на поверхности готовых кристаллов. Потребовались новые доказательства. Этому посвящена настоящая работа.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ АЛМАЗОНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ШТАТА БАИЯ, БРАЗИЛИЯ

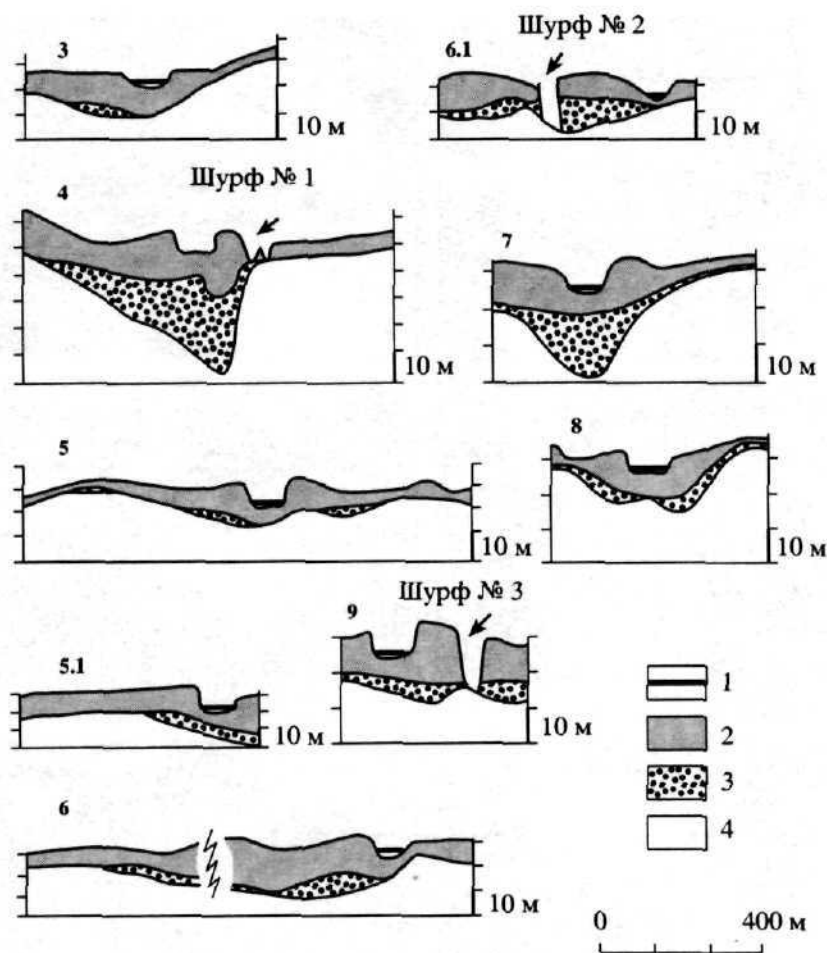
Предоставленные нам для исследования образцы бразильских карбонадо были добыты на алмазоносном прииске в окрестностях г. Андарай, который находится в Национальном парке Шапада Диамантина в центральной части штата Баия (фиг. 1). Этот город расположен приблизительно в 28 км южнее г. Ленсоис, откуда были получены для изучения в России первые образцы карбонадо, исследование которых блестяще проведено в ИГЕМ РАН А.И. Горшковым и др. (1997).

Алмазы и карбонадо встречаются вместе и добываются из четвертичных аллювиальных россыпей, из коллювия, элювия и кор выветривания (*in situ*) по конгломератам формации Томбадор мезо-неопротерозойского возраста. Геологическое строение района исследования представлено на фиг. 2 и подробно описано в работах бразильских геологов (Bomfim, Pedreira, 1990; Misi, Silva, 1996; Montes, 1977; Pedreira da Silva, 1994; Renger, Almeida-Abreu, 2000; Sampaio *et al.*, 1994).

Формация Томбадор сложена песчаниками и конгломератами. Конгломераты олигомиктовые, сгруженные с окатанной галькой, которая имеет эффективный диаметр 5 см, или полимиктовые, где угловатая галька часто достигает размера валунов. В обоих случаях конгломераты состоят из окатанных обломков кварцитов и гранитоидов, сцементированных глинистой матрицей. Песчаники имеют разнообразный гранулометрический состав бимодальный в основании серии, там, где они переслаиваются с конгломератами. Песчаники часто обладают кривой и мульдвой слоистостью. В подошве серии кривая слоистость песчаников имеет большую мощность слоев. В кровле формации Томбадор преобладают глинистые песчаники, где они переслаиваются с гравилитовыми слоями, сложенными разнообразной мелкой галькой с преобладанием кремней. Типичные изображения алмазоносных и карбонадоносных конгломератов представлены на фиг. 3. По составу различают интраформационные и экстраформационные обломки. Первые представлены в основном розовым и светло-фиолетовым песчаником с малой долей вулканических пород и конгломератов, а экстраформационные обломки – зеленым и белым кварцитом и молочно-белым жильным кварцем. Другие редкие породы, которые слагают конгломераты, представлены черными кварцинами и красными селектитами (кремнями). Осадочные текстуры конгломератов и ассоциирующих с ними песчаников имеют косую слоистость, знаки ряби и градационную слоистость.

Главная полоса алмазоносных и карбонадоносных конгломератов в районе Национального парка Шапада Диамантина находится в пределах трех городов Ленсоис–Андарай–Мукуже (Lençóis–Andaraí–Macugê), имеет северо-северо-западное направление, протягиваясь на расстояние свыше 90 км с максимальной шириной 4,5 км. Эта полоса имеет два перерыва: между рекой Санто Антонио и дорогой BR-242 на севере и между г. Андарай и рекой Патис левого притока реки Парагуасу на юге.

Главные алмазо-карбонадовые прииски приурочены к четвертичным россыпям и находятся вдоль рек Парагуасу, Санто Антонио, Сао Жоао, Утинга. К трем первым рекам приурочена основ-



Фиг. 4. Разрезы современных аллювиальных отложений по линиям 3–9 в верховьях реки Парaguayсу (Araújo Neto *et al.*, 1977).

1 – современный уровень реки; 2 – песок; 3 – гравий; 4 – плотик.

ная часть алмазо-карбонадовых проявлений области. Типичные геологические разрезы россыпей приведены на фиг. 4.

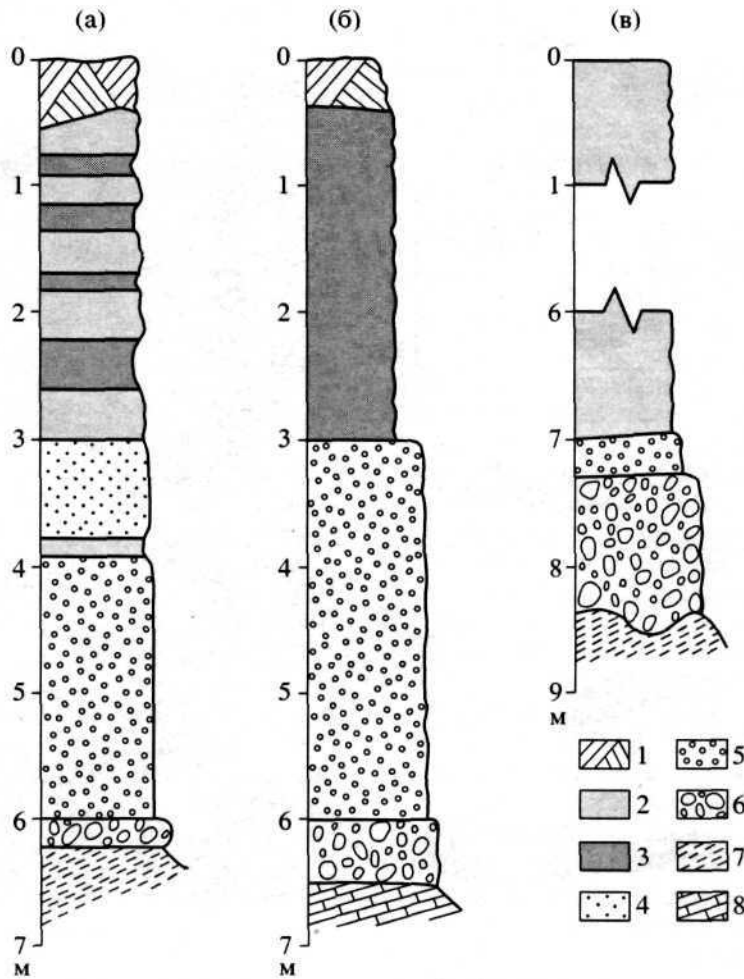
Литологический профиль четвертичных россыпей (фиг. 5) от подошвы до кровли состоит из грубого гравия, мелкого гравия, песков и (или) глины. Грубый гравий представлен обломками розового кварцита, молочного кварца, кремней и в некоторых случаях обломками аргиллита. Средний диаметр обломков составляет 20 см, встречаются обломки до 0.5 м и несколько больше. Мелкий гравий со средним размером частиц 1 см сложен обломками того же состава, что и грубый, изредка к последним прибавляются редкие обломки кианита, граната, турмалина и пирита.

В аллювиальных россыпях встречаются два вида гравийных отложений. Первый состоит из двух составляющих: мелкого гравия с редкими находками алмазов и среднего гравия с убогим содержанием алмазов, карбонадо и золота. Второй вид, который считается наиболее алмазоносным,

сложен грубым гравием с крупной галькой (размеры от 8 до 50 см, средний диаметр в 20 см). Полезными компонентами гравилитов являются алмазы, карбонадо и в подчиненном количестве – золото.

Старатели, добывающие алмазы, называют мелкий и средний гравий “уру” (“uru”) или “корридо” (“corrido”), а грубый – “афирмадо” (“afirmado”). У гравия “corrido” матрица рыхлая из песка и превалирует над галькой. В гравии “afirmado” матрица глинисто-песчаная, плотная, заполняет все промежутки между галькой и валунами, которые образуют плотную упаковку, касаясь соседей. Таким образом, тип матрицы, размеры и расположение обломков являются главными характерными чертами двух типов гравия, отличающихся еще и продуктивностью.

Добываемые в аллювиальных россыпях алмазы обычно мелкие, вес которых редко превышает один карат. Цвет ювелирных алмазов сильно варьирует, встречаются: водяно-прозрачные,



Фиг. 5. Стратиграфические колонки по шурфам.

а – шурф 1; б – шурф 2; в – шурф 3 (Araújo Neto *et al.*, 1977).

1 – почва; 2 – песок; 3 – глина; 4 – тонкий гравий (“*ugu*”); 5 – средний гравий (“*coarse ugu*”); 6 – крупный гравий; 7, 8 – плотик: аргиллит (7); известняк (8).

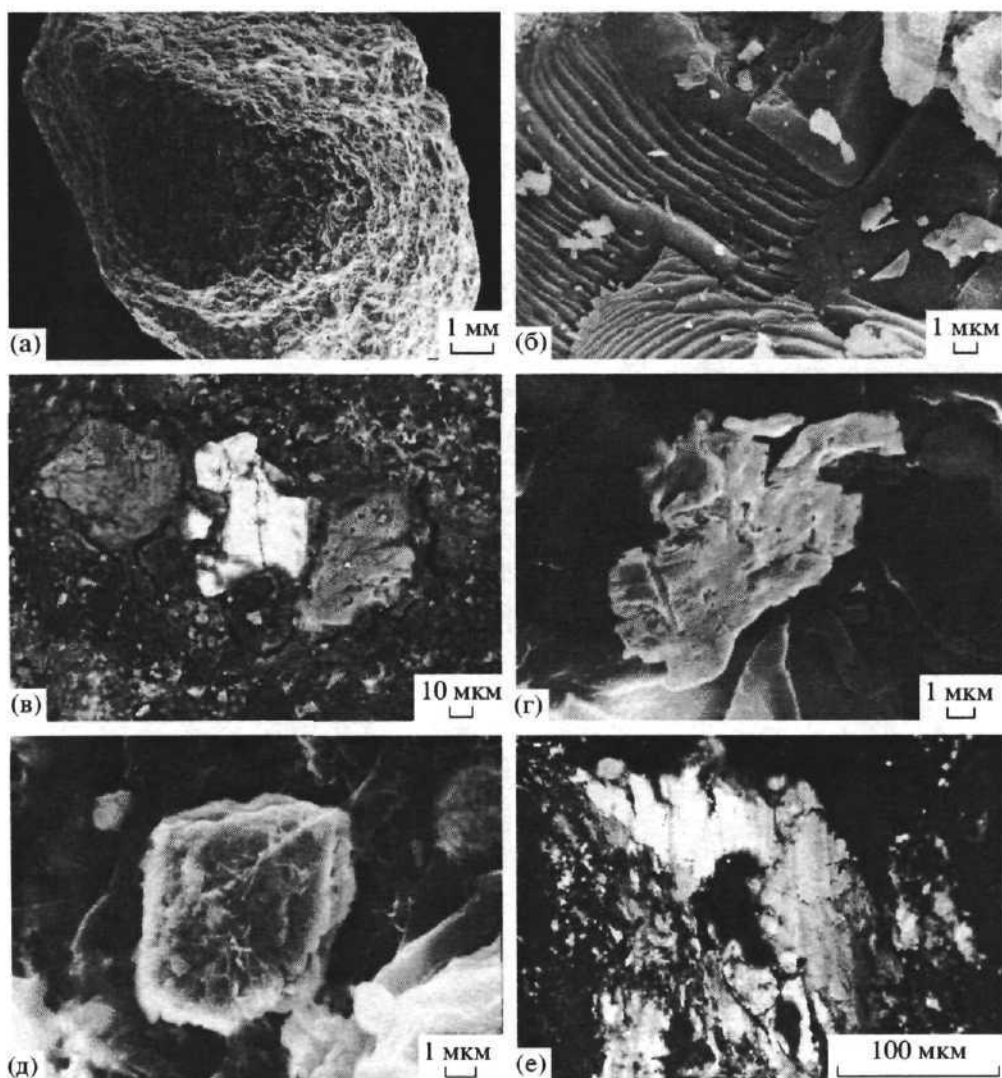
желтые, зеленые, синие и розовые. Известна техническая разновидность – баллас (мелкозернистые сростки алмаза). Зерна карбонадо обычно крупнее кристаллов алмаза, нередко находки камней в 30–50 карат. За последние годы здесь было найдено несколько коллекционных камней весом выше 100, 200 и 400 карат. В муниципалитете города Ленсойс на прииске Брежо да Лама (“*Garimpo Brejo da Lama*”) в россыпи старателем в 1905 г. был найден самый крупный на настоящее время кусок карбонадо, который весил 3167 карат, он получил собственное имя “Карбонадо до Сержио” “*Carbonado do Sérgio*” (Leonardos, 1937; Reis, 1959).

Карбонадо могут представлять собой неправильные обломки или куски с округлыми кромками и углами и даже округлые “индивиды” (хорошо окатанные зерна очень редки из-за высокой твердости этой разновидности алмаза). Зерна

карбонадо имеют разнообразную окраску: светло-серую, серую, темно-серую, светло-коричневую, коричневую, темно-коричневую, бурую, шоколадную, черную и очень редко молочно-белую. Поверхность его матовая, блестящая или “эмалевая”. Зерна бывают плотные с гладкой поверхностью и пористые – шлакоподобные. Изображения нескольких зерен карбонадо, полученные на сканирующем электронном микроскопе, представлены на фиг. 6а, 7а, 8а, 8г.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

С целью подтверждения широкого распространения металлических пленок на алмазах разных генетических типов (Макеев и др., 1999; А.Б. Макеев, Б.А. Макеев, 2000; Макеев, Филиппов, 1999) нами предприняты разносторонние исследования коллекции карбонадо из Бразилии по методике, разработанной в Институте геологии Коми НЦ



Фиг. 6. Карбонадо с фрагментами металлических пленок и включениями на поверхности (образец 5 – 1442 мг, 14 × 11 мм), режим Conto.

а – общий вид, ячеистый образец карбонадо; б – пластинчатое строение поверхности образца; в – приповерхностные включения $\text{SiO}_2\text{-ZrSiO}_4\text{-SiO}_2$, (циркон – белое и, возможно, коэсит – светло-серое); г – фрагмент металлической пленки Au-Ag (серое), размер 8 × 15 мкм; д – фрагмент металлической пленки V (серое), размер 9 × 7 мкм; е – фрагмент железной (Fe) металлической пленки (светлое), размер 250 × 120 мкм.

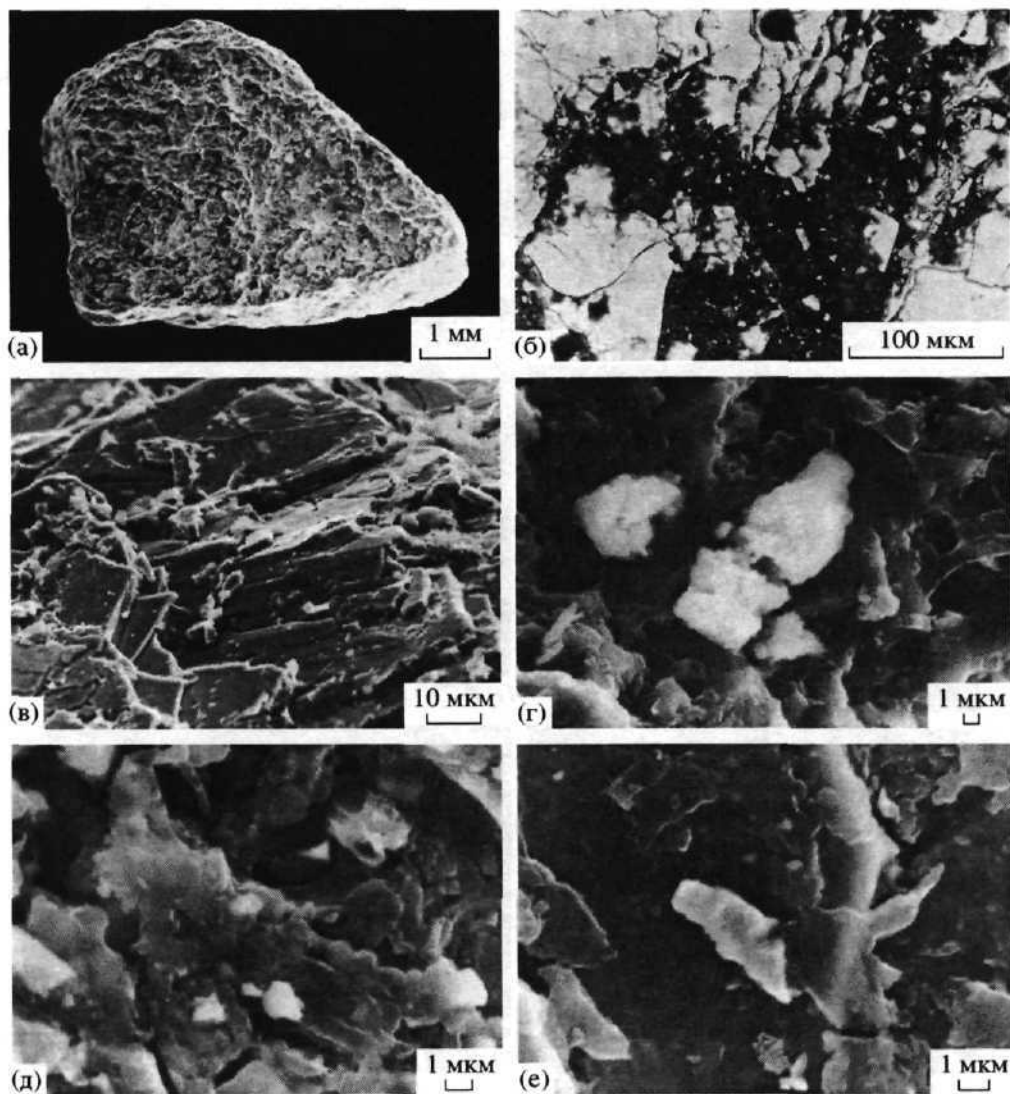
УрО РАН и на физическом факультете МГУ (Макеев и др., 2000; Makeyev *et al.*, 2000). Изучались морфология, состав пленок и минеральных включений, рентгенолюминесценция и катодолюминесценция карбонадо.

Исследование состава включений и пленок на алмазах проводилось на сканирующем электронном микроскопе JSM-6400 с энергодисперсионной приставкой Link, ISIS-300 ($U = 20$ кВ, $I = 1$ нА, $t = 50$ с, использованы аттестованные эталоны чистых металлов или оксидов, аналитик – В.Н. Филиппов). Препараты очищались в ацетоне на ультразвуковом диспергаторе и напылялись углеродом. Для анализа выбирались плоские площадки, точность анализа контролировалась суммой ком-

понентов, повторяемостью анализа в разных точках образца. Проведено более шестидесяти анализов включений и пленок.

Катодолюминесценция (КЛ) – это свечение люминофоров под воздействием электронов в вакууме. КЛ используется для выявления приповерхностных структур и дефектов кристаллов минералов и материалов.

Одним из первых приборов, применяемых для этих целей, был растровый электронный микроскоп JEOL, эксплуатируемый с конца 60-х годов на физическом факультете МГУ. В настоящее время приборная база регистрации КЛ существенно модернизировалась, благодаря применению компью-



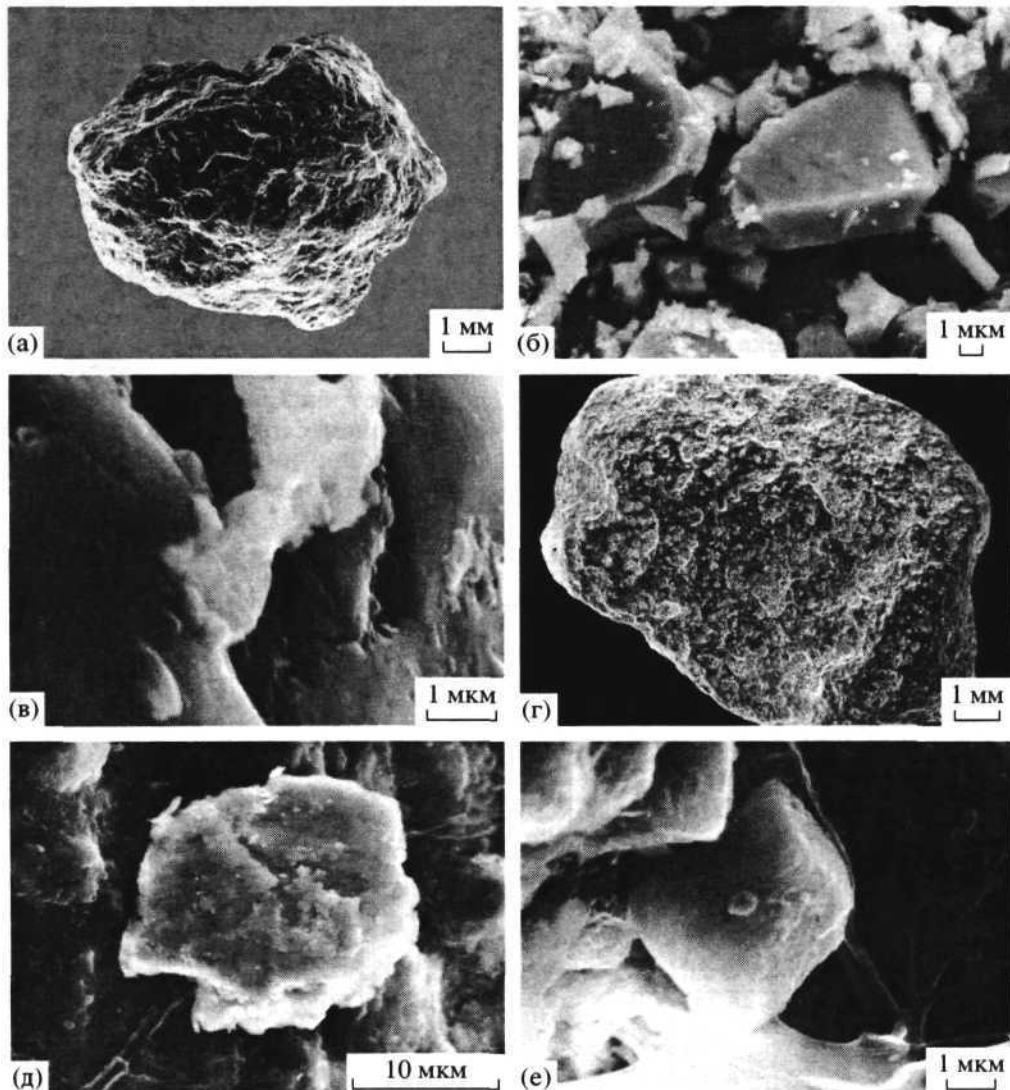
Фиг. 7. Карбонадо с фрагментами металлических пленок на поверхности (образцы: 1 – 219 мг, 5×4 мм, 2 – 291 мг, 7×5.3 мм).

а – общий вид поликристалла карбонадо 2; б – окно в сплошной пленке гематита (серый), режим Compro; в – пластинчатое строение поверхности зерна карбонадо 1; г – выбросы медного купороса ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) из близповерхностных включений или каналцев (образец карбонадо 2); д – фрагменты металлических пленок Sn (светлое), размер 1–2 мкм под пленками алюмосиликатов (возможно, кианит); е – фрагмент металлических пленок Au (серое), размер 2–5 мкм под пленками алюмосиликатов (образец карбонадо 1).

теров. Осуществляются попытки определения спектральной характеристики излучения.

У истоков использования катодолюминесценции для изучения структур минералов в нашей стране были Г.В. Спивак, Г.В. Сапарин, Г.П. Барсанов и др. Еще в начале 70-х годов Н.П. Юшкин использовал возможность КЛ (на аппаратуре физического факультета МГУ) для изучения двойникования и визуализации структурных дефектов разных химических типов сфалеритов, в том числе марганцовистых. Различные цвета КЛ сфалеритов (голубой, оранжевый), проявляющиеся под воздействием пучка электронов при микрозондовом анализе, позволяют судить о типохимических

особенностях природных сфалеритов. А цвет КЛ мелких включений оксида кремния дает возможность относить его к тому или иному структурному типу (α -кварцу, коэситу и др.), быстро получать информацию о генезисе зерен кварца. Магматические зерна кварца обладают розовой катодолюминесценцией, а зерна кварца осадочного-хемогенного происхождения не светятся. Катодолюминесценция алмазов – традиционный метод изучения особенностей поверхности кристаллов и внутренней структуры алмазов на искусственных препаратах – разноориентированных полированных пластинках.



Фиг. 8. Карбонадо с фрагментами металлических пленок на поверхности (образцы: 3 – 735 мг, 10 × 7.5 мм, 4 – 765 мг, 12 × 9 мм).

а – общий вид карбонадо 3; б – фрагменты разрушенной пленки гематита (серое) на образце карбонадо 3; в – фрагмент металлической пленки Au (светло-серое), размер 2 × 5 мкм; г – общий вид образца карбонадо 4; д – фрагмент металлической пленки Fe₂Ni (карбонадо 4), размер 17 × 18 мкм; е – мелкий кристалл гоэцита SrAl₃[(P,S)O₄]₂(OH)₆ (карбонадо 4), размер 3 × 4 мкм.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БРАЗИЛЬСКИХ КАРБОНАДО ИЗ ШТАТА БАИЯ

Ранее исследования нескольких образцов карбонадо из Якутии, Центральной Африки (область Убанга) и Бразилии (штаты Баия и Мату-Гроссу) проводились сотрудниками ИГЕМ РАН А.И. Горшковым с соавторами (1995, 1997) на электронном микроскопе Kavix с энергодисперсионной приставкой и электронной дифракцией. Они диагностировали включения мелких частичек (1–2 мкм) самородных металлов и целый ряд вторичных и сингенетических минеральных включений внутри раздробленных для исследования

зерен карбонадо. Авторы высказывают предположение о кристаллизации карбонадо (скрытокристаллической разновидности алмаза) в кимберлитовом процессе. Микроструктурные особенности, состав включений, данные по изотопии углерода и некоторые другие особенности бразильских образцов карбонадо были недавно получены коллективом исследователей из США (De *et al.*, 1998, 2000).

Полученные на исследование пять образцов бразильских карбонадо представляют собой округлые микрозернистые агрегаты с пятнистой розовой, светло- и темно-коричневой окраской, весом от 30 мг до 1.4 г, размером от 3 до 12 мм.

*Электронно-микроскопическое
исследование карбонадо*

Изучение под электронным микроскопом образцов карбонадо из алмазоносных россыпей штата Баия показало наличие на их поверхности остатков металлических пленок одиннадцати видов (Au, Au-Ag, Sn, Bi, Pb-Cr, Fe, Ni, W, Fe₇Cr, Fe-Ni-Cr, Fe-Sn), размер которых составляет от нескольких до сотен микрон, при толщине от 0.1 до 2 мкм (фиг. 6–8). На одном зерне карбонадо обнаружена почти сплошная пленка гематита толщиной в несколько микрон, а на другом – остатки такой же пленки. Возможно, это свидетельство окисления сплошной железной металлической пленки. Кроме этих находок, на поверхности образцов карбонадо обнаружен целый ряд мине-

ральных примазок и вростков близ поверхностных включений четырнадцати видов: циркон, бадделейт, анатаз, коэзит (?), кианит, амфибол, апатит, гоацит, каолинит, гематит, пирит, гипс, барит, CuSO₄ · nH₂O – водный сульфат меди. Набор первых шести минералов может свидетельствовать о кристаллизации бразильских карбонадо в породах эцлогитового парагенезиса.

Зерна карбонадо были нами расколоты и на свежем сколе продолжены исследования включений металлических пленок и минералов под электронным микроскопом с энергодисперсионным спектрометром Link ISIS-300. Результаты анализов металлических и минеральных пленок включений, пронормированные в большинстве случаев до 100%, помещены в табл. 1–8. Обнаружены

Таблица 1. Химический состав металлических пленок и включений в карбонадо, мас. %

№ образца	Fe	Cr	Mn	Ni	Ti	Co	Cu	Sn	Zn	V	W	Сумма
2/2	98.75	0.27	0.79	0.16	0.03	0	0	0	0	0	0	100.0
2/3	98.55	0.22	0.80	0.43	0	0	0	0	0	0	0	100.0
3/9	98.47	0.49	0.41	0.45	0	0.18	0	0	0	0	0	100.0
3/14	99.16	0.08	0.19	0.49	0.08	0	0	0	0	0	0	100.0
4/36	96.98	0	0.42	0.87	0	0	1.73	0	0	0	0	100.0
5/27	92.21	0	0.15	7.63	0	0	0	0	0	0	0	99.99
5/21	91.80	6.08	0.13	0.66	0	0	1.33	0	0	0	0	100.0
2/5	98.33	0.23	0.71	0.21	0	0	0.51	0	0	0	0	99.99
3/8	75.18	0.16	0.28	23.55	0	0.44	0	0	0	0	0	99.61
3/10	71.58	17.69	1.45	9.04	0	0.23	0	0	0	0	0	99.99
2/6	74.31	12.09	0.71	11.85	0	0.44	0.53	0	0	0	0	99.93
5/36	73.61	13.54	0.67	10.86	0.11	0.52	0.70	0	0	0	0	100.0
4/35	50.36	0	0	49.13	0	0	0.51	0	0	0	0	100.0
4/30	4.29	0.07	0.04	94.94	0	0.65	0	0	0	0	0	99.99
4/32	0.76	44.85	0	52.76	0.35	0.01	1.27	0	0	0	0	100.0
4/32	0.27	59.92	0	38.37	0.38	0.24	0.61	0	0	0	0	99.79
4/38	23.89	3.88	0	0	0.30	0	0	0	0	2.32	69.61	100.0
4/33	0.03	0	0	0	0	0	36.78	60.62	2.57	0	0	100.0

Таблица 2. Химический состав оксидных пленок рутила и гематита – включений в бразильских карбонадо, мас. %

№ образца	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	V ₂ O ₅	MnO	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	Cr ₂ O ₃	NiO	CuO	Сумма
3/7	0.11	0.34	98.07	1.03	0.12	0.34	0	0	0	0	100.0
3/15	0	0.93	95.04	1.22	0.09	0.78	1.91	0	0	0	99.97
4/28	0.26	0.21	96.70	1.08	0.05	0.32	0	1.36	0	0	99.98
3/10	0	0.57	97.10	1.20	0	1.13	0	0	0	0	100.0
3/17	0	0	96.59	0	0	3.41	0	0	0	0	100.0
2/2	0	0	0	0	0.09	98.24	0	0.94	0.26	0.46	99.99
2/11	0	0	0	0	0.27	99.09	0	0.09	0	0.55	100.0

Таблица 3. Химический состав сульфидов – включений в карбонадо, мас. %

№ образца	S	Fe	Cu	Pb	Ag	Co	Ni	Сумма	Минерал
5/23	18.44	7.14	9.38	64.18	0	0	0	99.14	PbS + CuFeS ₂
5/24	12.44	0.42	0.70	86.05	0	0	0	100.0	Галенит
4/31	10.26	0.19	0.83	0	88.73	0	0	100.0	Аргентит
2/4	32.19	32.56	0.71	0	0	29.51	5.03	100.0	Со-пентландит

Таблица 4. Химический состав солей – включений в карбонадо, мас. %

№ образца	Na	K	Cl	SO ₃	SrO	BaO	Сумма	Минерал
4/34	43.70	1.54	54.77	0	0	0	100.0	NaCl
5/26	0	0	0	35.51	0.46	64.01	99.98	Барит
5/35	0	54.56	0	45.44	0	0	100.0	K ₂ SO ₄

Таблица 5. Химический состав алюмосиликатов, включений в карбонадо, мас. %

№ образца	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Сумма	Минерал
2/3а	0	48.55	48.36	0	0.13	1.57	1.39	100.00	Каолинит
2/5	0.74	39.94	37.18	0.33	0.01	0.54	21.34	100.08	Ставролит
3/12	0.45	39.10	47.62	10.90	0	0	1.90	99.97	Мусковит
3/11	0.96	39.94	46.73	10.67	0	0	1.68	99.98	»
3/13	0.91	35.58	48.84	12.67	0	0	1.99	99.99	»
4/29	0	47.96	49.88	0.59	0	1.01	0.67	100.10	Каолинит
5/16	0	49.07	49.90	0	0.19	0	0.84	100.00	»
5/18	0.09	48.93	49.72	0.01	0	0	1.24	99.99	»
3/15	0.16	50.63	47.31	0	0.12	0.06	1.71	99.99	»
3/16	0	46.53	48.62	0	0.23	1.31	3.31	100.00	»
4/18	0	40.01	47.92	7.50	0.13	0.61	3.83	100.00	Мусковит

Таблица 6. Химический состав алюмофосфатов (гинсдалит-флоренситов), включений в карбонадо, мас. %

№ образца	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SrO	BaO	PbO	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Сумма
2/1	27.37	17.37	1.27	3.45	4.99	0.86	1.07	7.25	8.64	2.84	1.22	76.33
2/4	27.68	18.73	2.48	3.22	2.89	0.68	1.35	11.49	6.43	1.15	1.51	77.61
2/3а	21.98	19.04	0.90	3.82	2.52	0.64	1.44	7.52	12.42	5.44	0.92	76.64
2/2а	27.31	18.01	2.04	1.55	1.72	1.42	1.03	9.02	7.17	5.31	1.34	75.92
4/37	26.34	19.76	5.12	1.62	1.04	5.16	2.10	6.88	4.28	4.16	0.40	76.86
5/20	26.37	20.31	2.04	2.34	2.91	1.39	2.15	8.81	2.81	5.75	1.40	76.28
5/25	27.92	20.57	1.83	2.79	2.09	1.66	1.80	10.01	1.94	5.20	1.13	76.94
5/17	28.66	20.69	2.62	2.30	1.09	2.59	2.20	7.18	3.02	5.92	1.16	77.43
5/19	27.55	18.19	2.05	1.95	4.64	2.28	1.74	8.21	2.69	5.97	0.81	76.08
5/11	28.46	18.04	1.45	1.01	2.49	1.28	4.95	9.77	3.09	3.58	1.86	75.98
5/12	27.74	17.29	3.42	1.37	2.36	1.53	4.72	9.86	2.94	3.42	1.76	76.41

следующие включения: фрагменты двенадцати металлических пленок Au, Ag, Fe, Ti, Ni, Fe-Ni, Fe-Cr, Fe-Ni-Cr, Ni(Fe,Co), Ni-Cr, Sn-Cu, W(Fe,Cr,V); оксиды – железа (гематит), титана (рутил), кремнезем (коэзит?); фосфаты – монацит, Sr₃(PO₄)₂, редкоземельный алюмо-сульфато-фосфат – гин-

сдалит-флоренсит; алюмосиликаты – каолинит, ставролит, мусковит; сульфиды – аргентит, галенит, халькопирит, пирит и Со-пентландит; барит, циркон, кальцит, двойная соль сильвино-галит. Размеры плоских включений в виде пленок варьируют от долей до сотен микрон. По преимущест-

Таблица 7. Химический состав монацита – примазок на зернах карбонадо, мас. %

№ образца	P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	BaO	PbO	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	ThO ₂	Сумма
2/1	25.26	0.16	0.07	0	0	18.04	34.35	14.79	3.85	1.95	1.51	99.98
2/9	26.61	0.96	0.65	0	0	17.09	31.95	12.96	3.04	1.98	4.74	99.98
2/7	29.47	0.15	0.17	0.33	0.39	17.69	33.14	12.09	2.81	1.81	1.95	100.0

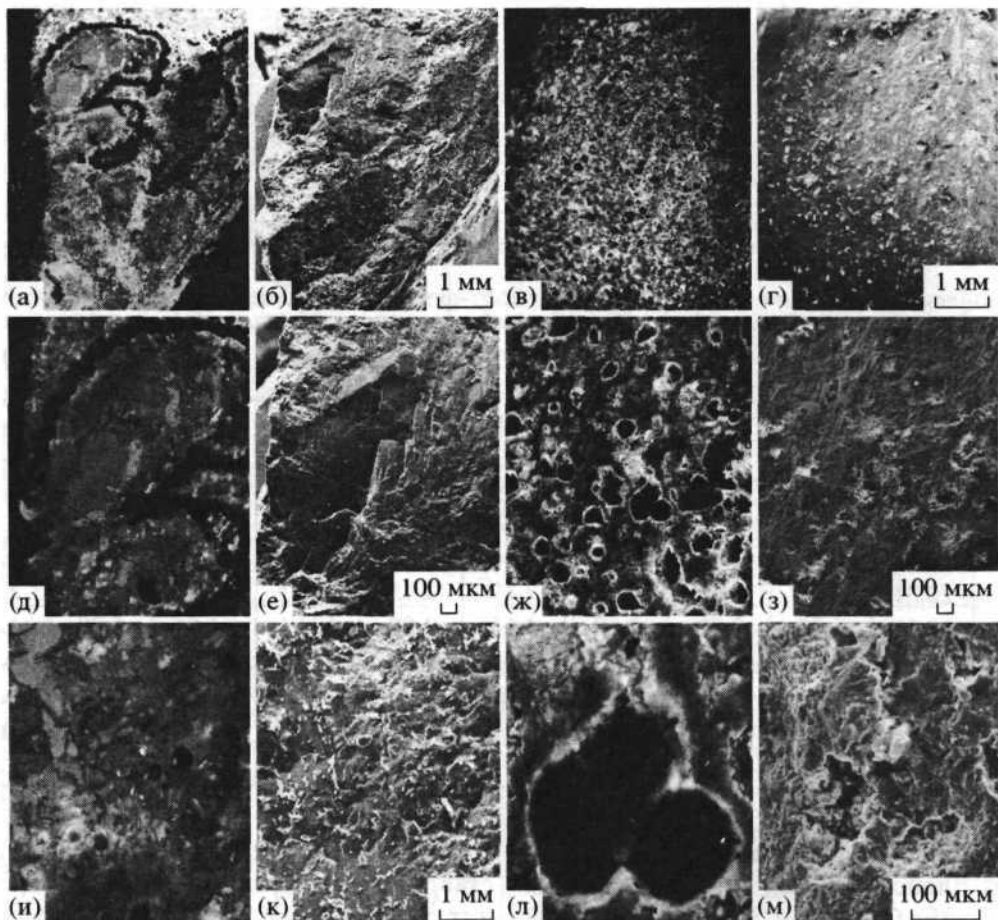
Таблица 8. Химический состав фосфата стронция – включений в карбонадо, мас. %

№ образца	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	SrO	BaO	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	ZnO	Сумма
4/19	0.24	32.36	0	50.05	0.26	0.28	7.74	9.09	100.0
3/7	0	38.61	0.18	53.09	0	0	1.92	6.20	100.0
2/4	0.97	35.87	1.55	52.65	0	0	2.57	6.39	100.0
2/3	0	36.10	2.41	52.12	0.84	0	2.15	6.38	100.0
3/14	1.71	30.78	0.32	50.56	0	0	7.25	9.37	99.99

венному распространению видов включений выделены два типа зерен карбонадо: гинсдаллит-(флоренсит)-алюмосиликатные и алюмосиликат-рутиловые.

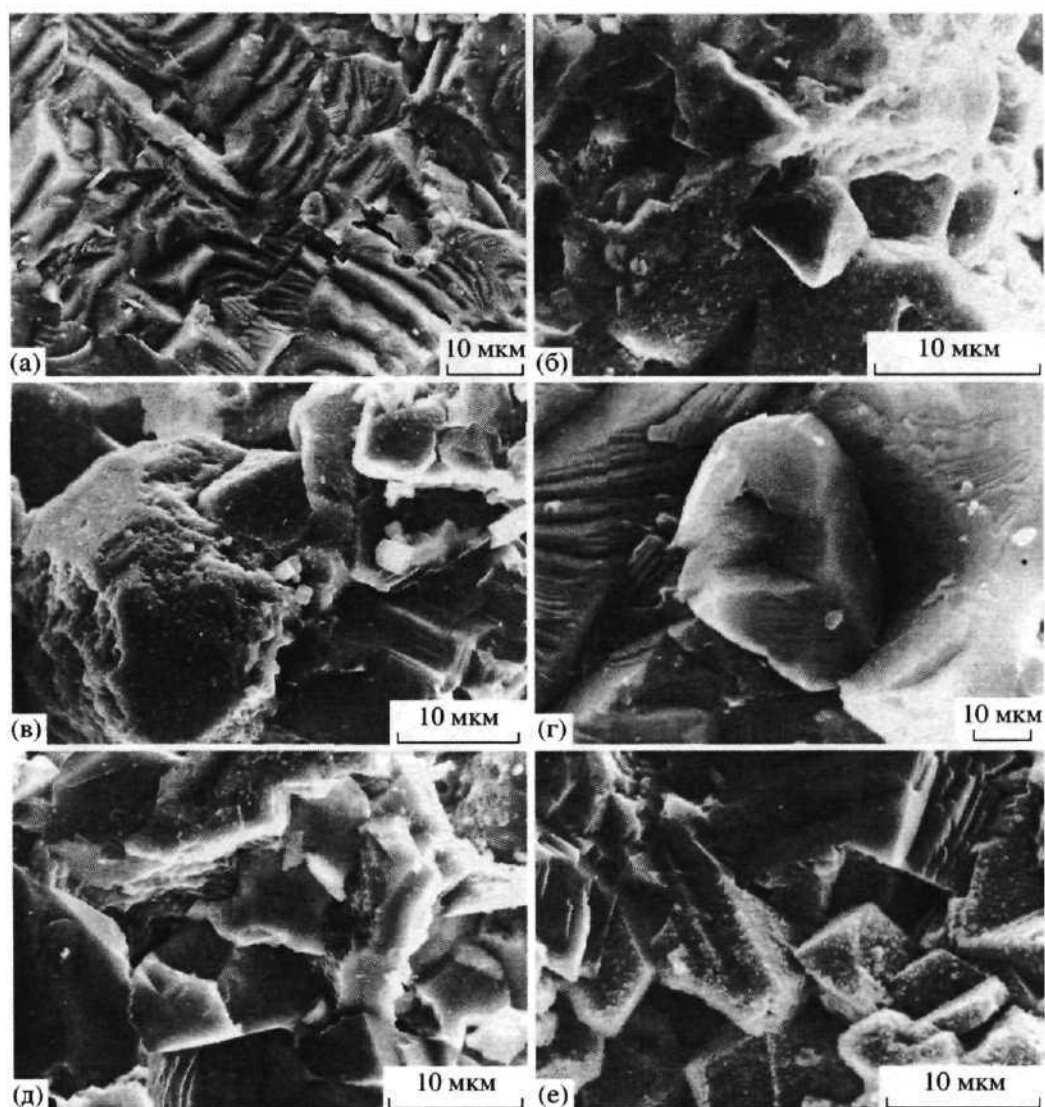
Катодолуминесценция карбонадо

Четыре из изученных зерен карбонадо светятся под рентгеновскими лучами, обнаруживая на



Фиг. 9. Катодолуминесценция бразильских карбонадо.

а, б, д, е – первый тип; в, г, ж, з, и–м – второй тип; а, в, д, ж, и, л – режим цветной катодолуминесценции; б, г, е, з, к, м – режим электронной микроскопии тех же участков.



Фиг. 10. Срастания кубических и октаэдрических микрокристаллов алмаза в бразильских карбонадо. Образцы карбонадо: а, д – № 2; б, в, г, е – № 4.

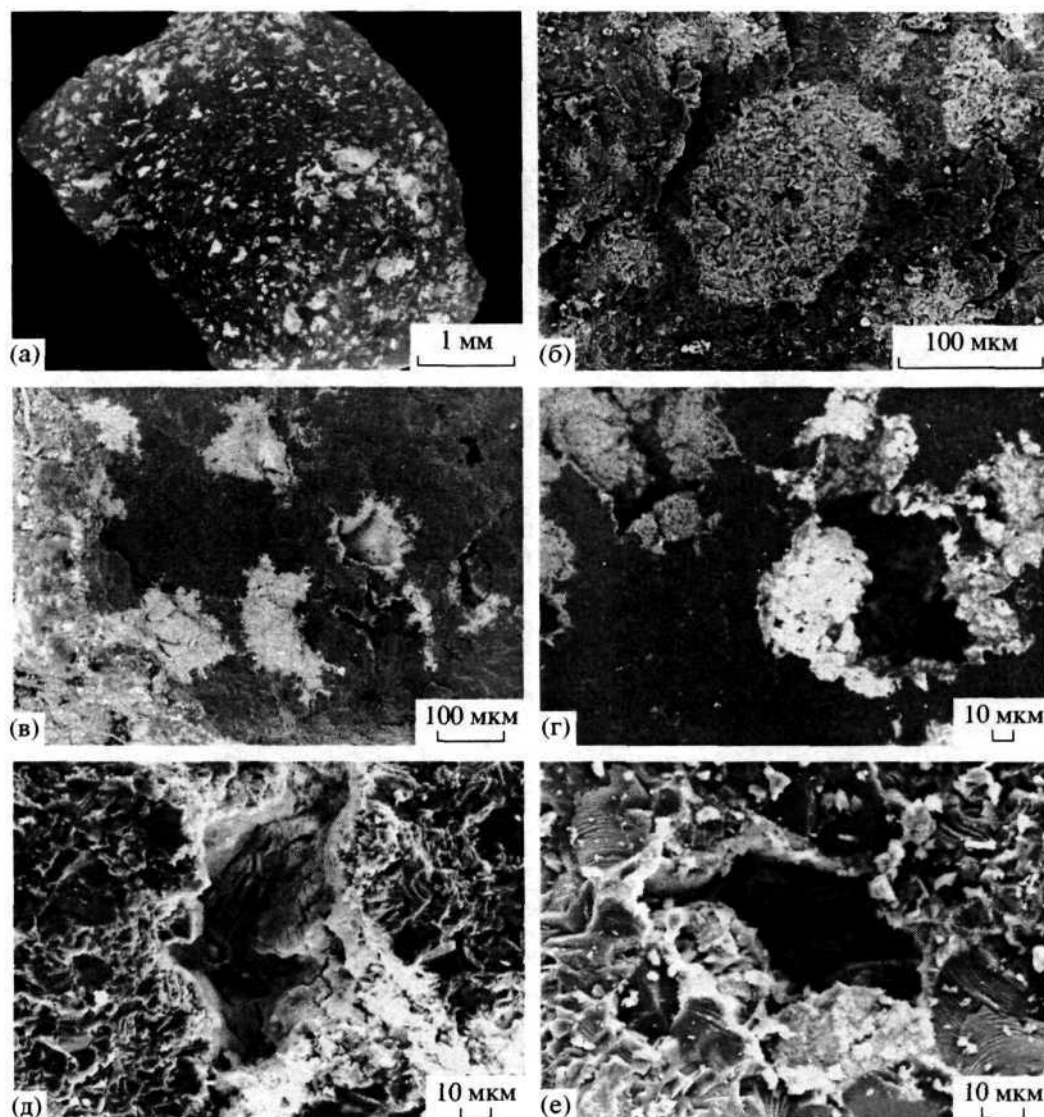
поверхности очень слабую желто-зеленую люминесценцию с широкой полосой в области 575 нм. Возможно, это свечение азотных центров – S1, N3, N4, наведенных радиоактивными минералами (монацитом, цирконом и др.) в россыпях.

Наибольший интерес, на наш взгляд, представляют результаты изучения цветной катодолюминесценции (ССЛ) карбонадо. Цветные картины катодолюминесценции (более 100 изображений, при увеличении от 20 до 500 раз) получены на свежем сколе всех исследованных зерен карбонадо.

Установлена ССЛ двух типов. Первый тип свечения, который вскрывает красочную зональную картину ССЛ, встречен только на одном сколе крупного зерна карбонадо. Вторым типом свечения ССЛ с монотонным незональным и красочным пятнистым рисунком характеризуются все

остальные образцы. Интенсивность свечения каждого образца весьма различна.

В первом типе свечение ССЛ имеет пять цветных зон и резко меняется от голубой в ядре образца к красной зоне, затем к черной несвещающейся зоне, далее к ярко-зеленой зоне и, наконец, желто-зеленой на поверхности образца карбонадо (фиг. 9а, 9д). Толщина каждой цветной зоны, кроме голубой, примерно 200–300 мкм. Смена окраски каждой зоны четкая, границы резкие. На собственном электронно-микроскопическом (черно-белом) изображении этого же участка образца никаких границ, коррелирующих с ССЛ, не наблюдается (фиг. 9б, 9в). В части образца с голубым свечением наблюдается спайность по октаэдру. Эта зона представлена монокристаллическим ал-



Фиг. 11. Свежие сколы зерен карбонадо, изображение в обратно-рассеянных электронах.

а – общий вид образца 2, белые пятна пленки оксидов железа, титана, алюминия и алюмосиликатов; б – пленка алюмосиликата на сколе карбонадо (образец 4); в – скол пористого карбонадо с пленками оксидов кремния, железа и алюмосиликатов (образец 3); г, д, е – поры в карбонадо, инкрустированные оксидами титана, железа и гинсдалит-флоренситом; г, е – образец 5; д – образец 2.

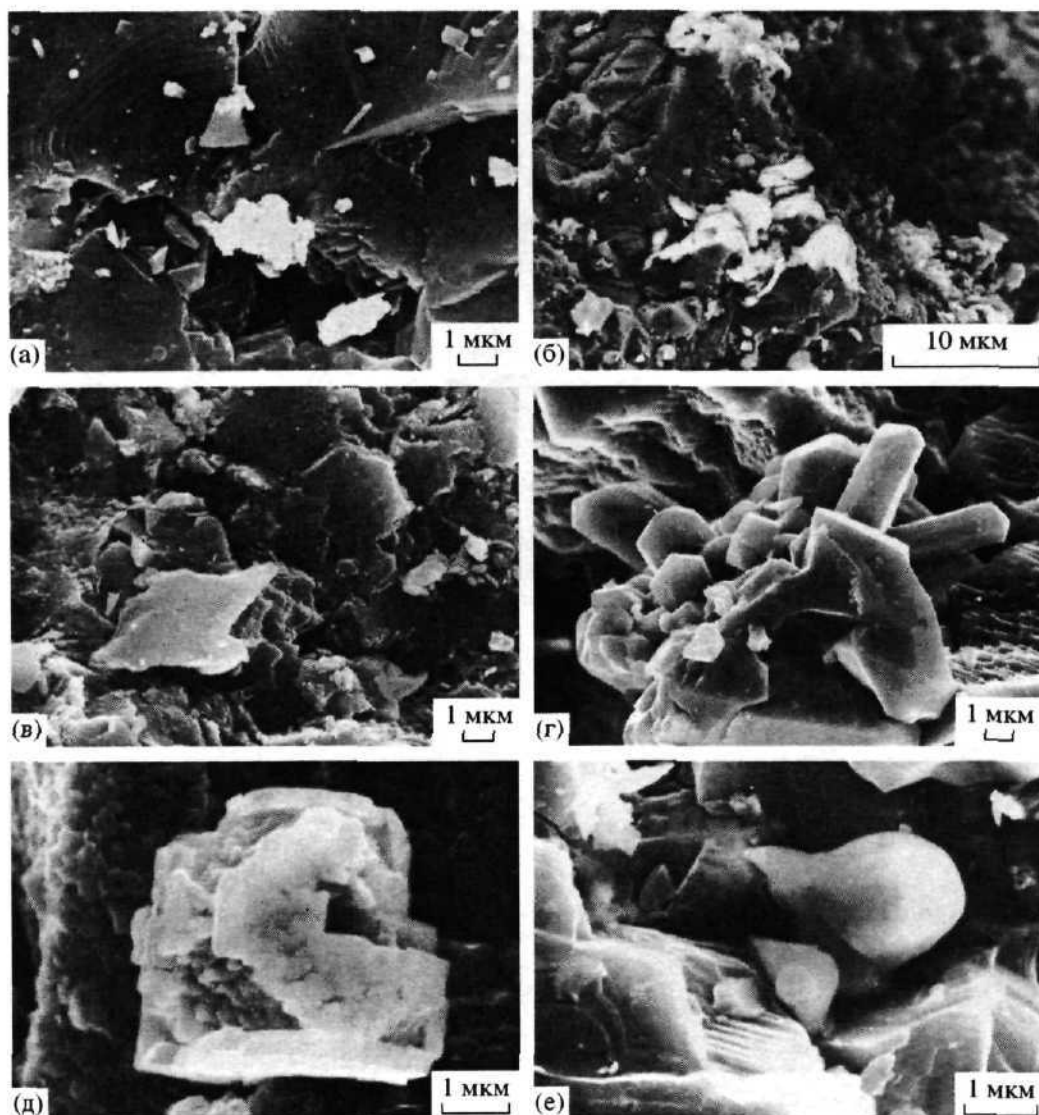
мазом. Остальные зоны сложены микрозернистым агрегатом алмаза.

При втором типе свечения ССЛ карбонадо на оранжевом фоне сплошного свечения видны многочисленные черные овальные пятна с четкими границами – несветящиеся участки (фиг. 9в, 9ж, 9и, 9л). Размеры черных пятен колеблются от 20 до 300 мкм и более. На электронно-микроскопических изображениях этих же участков при большом увеличении не видно границ несветящихся пятен (фиг. 9г, 9з, 9к, 9м). Однако все же можно различить, что центральная часть этих пятен представляет собой поры с микрокристаллами алмаза. Это могут быть субсферические области пере-

кристаллизации (фиг. 10). Часть несветящихся областей совпадает с пятнами тонких пленочных выделений алюмосиликатов, а также оксидов железа и титана, экранирующих ССЛ (фиг. 11).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для интерпретации наблюдаемого свечения ССЛ карбонадо необходимо обратиться к известным центрам люминесценции алмазов. Голубую окраску люминесценции принято связывать с азотными N3 центрами, и такой же цвет катодолюминесценции наблюдается на природных алмазах (А.Б. Макеев, Б.А. Макеев, 2000; Макеев

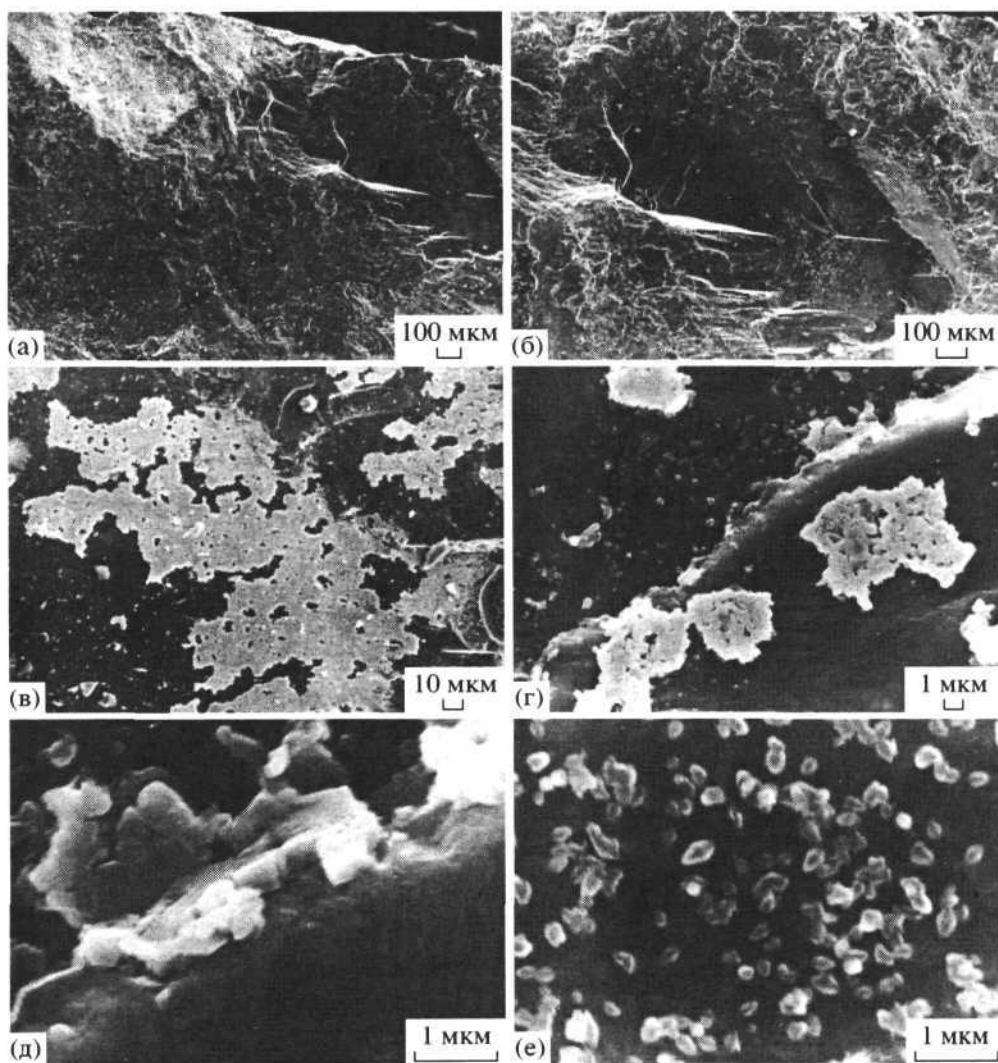


Фиг. 12. Включения и остатки пленок разнообразных минералов в порах и на сколах карбонадо.

а – золото (белое, образец 5); б – железо-хром-никелевый сплав (белое, образец 5); в – частичка слюды (светло-серое, образец 4); г – микродрюза рутила (образец 4); д – скелетный кристалл галенита (образец 5); е – сферула фосфата стронция (образец 2).

и др., 2000; Makeyev *et al.*, 2000). Желтую и желто-зеленую окраску люминесценции связывают с другими азотными центрами в алмазе: S1, N3, N4, и такую же окраску катодолюминесценции мы наблюдали на природных алмазах из россыпей Среднего Тимана и Полудова Кряжа. Все это подтверждено спектрами фото- и рентгенолюминесценции (Макеев и др., 1999). Нами впервые наблюдается красное и оранжевое свечение ССЛ на природных образцах. Исследователи искусственных кристаллов алмаза, напротив, очень часто наблюдают красное свечение ССЛ, связывая его с люминесценцией никелевых центров. Оранжевое свечение ССЛ карбонадо может возникать при одновременном присутствии желтых азотных и

красных никелевых центров. Действительно, при разложении цветов ССЛ в графических редакторах можно наблюдать присутствие этих двух цветов на изображении участков карбонадо одновременно. Сферические черные пятна в карбонадо, возможно, являются свидетельством перекристаллизации микрозернистого алмазного агрегата с очищением его от никеля и переходом его от изоморфной формы в самородное состояние. Микрокристаллы самородного никеля размером в 1 мкм обнаружены в карбонадо А.И. Горшковым и др. (1995; 1997), а также В.К. Гараниным и др. (1991) в алмазах. Включения никелевых фаз несколько больших размеров (до 1–20 мкм) удалось диагно-



Фиг. 13. Электронно-микроскопическое изображение скола образца карбонадо 3.

Последовательное увеличение участка, где показано: а, б – положение вскрытого октаэдрического кристалла алмаза внутри карбонадо, в–е – остатки металлической титановой пленки на грани октаэдра, окисленной до TiO_2 , д – на изображении можно измерить толщину пленки (0.3 мкм), е – отдельные кристаллики TiO_2 .

стировать в карбонадо и нам – Fe, Cr, Ni, Ni, Ni-Fe, Ni-Cr, (Fe, Co, Ni)S (фиг. 126).

Генезис карбонадо остается спорным вопросом, хотя версия А.И. Горшкова и его коллег из ИГЕМ РАН, по которой микрозернистый агрегат алмаза – карбонадо – образуется при более низких РТ-параметрах, чем сам алмаз, но в процессе извержения кимберлитового флюидизата, остается наиболее привлекательной. В этом нас убеждает образец карбонадо с зональной катодолюминесценцией, где видно нарастание микрозернистого агрегата на полнокристаллический алмаз, а между ними наблюдаются остатки металлической пленки (фиг. 13). В данном случае мы наблюдали прерывистую пятнистую пленку TiO_2 – продукт преобразования (окисления) металлического титана через пористый агрегат

карбонадо. Находка тонкой 0.3 мкм TiO_2 пленки на плоскости грани октаэдра алмаза, запечатанной и поэтому сохраненной, нарастающим поверх микрозернистым агрегатом алмаза (карбонадо), является еще одним доказательством роста алмазов в мантии через металлические мембраны.

ВЫВОДЫ

1. Проведенные исследования позволили установить наличие фрагментов металлических пленок как на поверхности бразильских карбонадо: Au, Au-Ag, Sn, Bi, Pb-Cr, Fe, Ni, W, Fe_7 -Cr, Fe-Ni-Cr, Fe-Sn (одиннадцать видов), так и внутри в виде включений: Au, Ag, Fe, Ti, Ni, Fe-Ni, Fe-Cr, Fe-Ni-Cr, Ni(Fe, Co), Ni-Cr, Sn-Cu, W(Fe, Cr, V) (двенадцать видов). Часть составов металлических пленок повто-

яется, всего в сумме выявлено восемнадцать видов. Таким образом, наличие включений самородных металлов в мелкокристаллическом алмазном агрегате подтверждает гипотезу образования алмазов через металлические мембраны.

2. Вторым доказательством этой гипотезы служит факт обнаружения законсервированной титановой пленки на поверхности граней октаэдрического кристалла алмаза размером более 3 мм. Этот алмаз обрастал затем микрозернистой разновидностью алмаза – карбонадо, и тем самым пленка была как бы запечатана и сохранена. Так как карбонадо – очень пористый материал с открытыми порами, то металлическая пленка титана в дальнейшем была окислена до оксида титана и в настоящее время представляет собой более толстую 0.3 мкм рутиловую пленку. В этой пленке статистически распределены мелкие кристаллики оксида циркония (бадделейт) и силиката циркония – минерала циркона. Видимо, цирконий ранее образовывал сплав с титаном, а затем перекристаллизовался в собственные минералы.

3. В процессе исследования коллекции бразильских карбонадо получены новые сведения об их катодолуминесценции. Выявлены два типа катодолуминесценции (CCL): зональная и пятнистая. Установлено, что CCL карбонадо обусловлена собственным свечением алмаза – желто-зелеными N₃, N₄ азотными центрами и красным никелевым центром.

4. Обрастание микрозернистым агрегатом алмаза (карбонадо) относительно крупного (3 мм) октаэдрического кристалла алмаза является еще одним доказательством близкого генезиса карбонадо и алмаза, скорее всего, карбонадо образуется в кимберлитовых трубках при транспортировке алмазов из мантии в земную кору.

5. Проведенные исследования состава включений и металлических пленок помогут выявить геохимическую специализацию алмазов и карбонадо из различных алмазоносных провинций мира, а при большем накоплении экспериментальных данных также и типоморфизм видов металлических пленок-мембран на алмазах разных морфогенетических типов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П., Марфуни А.С., Михайличенко О.А. Включения в алмазе и алмазоносные породы. М.: Изд-во МГУ, 1991.

Горшков А.И., Титков С.В., Сивцов А.В. и др. Первые находки самородных металлов Cr, Ni и α-Fe в карбона-

до из алмазных месторождений Якутии // Геохимия. 1995. № 4. С.588–591.

Горшков А.И., Бершов Л.В., Винокуров С.Ф. и др. Карбонадо из округа Леншойш, штат Байя (Бразилия): минеральные включения, физические свойства, геохимические особенности и условия образования // Геология руд. месторождений. 1997. Т. 39. № 3. С. 269–277.

Макеев А.Б., Макеев Б.А. Новые данные об алмазах и минералах спутниках Тимана. Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 2000.

Макеев А.Б., Филиппов В.Н. Металлические пленки на природных алмазах (месторождение Ичетью, Средний Тиман) // Докл. РАН. 1999. Т.368. № 6. С. 808–812.

Макеев А.Б., Обьден С.К., Сапарин Г.В. Катодолуминесценция алмазов месторождения Ичетью // Вест. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. 2000. № 1. С. 9–11.

Макеев А.Б., Дудар В.А., Лютоев В.П. и др. Алмазы Среднего Тимана. Сыктывкар: Геопринт, 1999.

Bomfim L.F.C., Pedreira A.J. Lençóis: folha SD.24-V-A-V, Estado da Bahia, texto explicativo. Brasília: DNPM, 1990. (Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil) (Convênio DNPM-CPRM).

De S., Heaney P.J., Vicenzi E.P., Wang J. Chemical heterogeneity in carbonado, an enigmatic polycrystalline diamond // Earth Planet. Sci. Lett. 2001. V. 185. P. 315–330.

De S., Heaney P.J., Hargraves R.B., Vicenzi E.P., Taylor P.T. Microstructural observations of polycrystalline diamond: a contribution to the carbonado conundrum // Earth Planet. Sci. Lett. 1998. V. 164. P. 421–433.

Leonardos O.H. Diamante e carbonado do Estado da Bahia. Rio de Janeiro. DNPM-SFPM. Avulso № 19. 1937.

Makeyev A.B., Isaenko S.I., Obyden S.K., Saparin G.V. Color cathodoluminescence of curved-face diamonds // SCANNING. 2000. V. 22. № 2. P. 105–106.

Misi A., Silva M. da G. da. Chapada Diamantina Oriental-Bahia. Geologia e Depositos Minerais. Salvador. Sec. Ind. Com. e Mineração. Superintendência de Geologia e Recursos Minerais. 1996.

Montes M.L. Os conglomerados diamantíferos da Chapada Diamantina, Bahia, Brasil. Brasília: Dissertação de mestrado. UnB-Universidade de Brasília. 1977.

Pedreira Silva A.J. de C.L. O Supergrupo Espinhaço da Chapada Diamantina Centro-Oriental, Bahia: sedimentologia, estratigrafia e tectônica. São Paulo: IG-Universidade de São Paulo, 1994.

Reis E. Os grandes diamantes brasileiros. Rio de Janeiro: DNPM-DGM. Boletim № 191. 1959.

Renger F.E., Almeida-Abreu P.A. The Southern Espinhaço mountain range: its geodynamic evolution and diamond mineralization, Minas Gerais, Eastern Brazil // Field trip guide. Post-congress field trip – Aft 19. 31st IGC. Rio de Janeiro, 2000.

Sampaio D.R., Costa E.D.A. da. Araújo Neto M.C. Diamantes e carbonados do alto Rio Paraguaçu: geologia e potencialidade econômica. Salvador: CBPM – Companhia Baiana de Pesquisa Mineral. (Serie de Arquivos Abertos 8). 1994.