

ВКЛЮЧЕНИЯ SiO₂ В СУБЛИТОСФЕРНЫХ АЛМАЗАХ

© 2019 г. Д. А. Зедгенизов^{a, b, *}, А. Л. Рагозин^{a, b}, Х. Каги^c,
Х. Юримото^d, В. С. Шацкий^{a, b}

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

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

^c Центр геохимических исследований (GRC), Высшая Школа наук, Токийский университет
113-0032, Токио, Япония

^d Университет Хоккайдо, Кафедра естествознания
Саппоро, Хоккайдо 060-0810, Япония

*e-mail: zed@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 29.01.2019 г.

После доработки 19.02.2019 г.

Принята к публикации 25.02.2019 г.

В работе проанализированы особенности минералогии включений SiO₂ в сублитосферных алмазах. Такие алмазы характеризуются сложной историей роста с чередующимися этапами роста и растворения и наложенными процессами деформации и дробления. Содержание азота во всех изученных кристаллах не превышает 71 ppm и фиксируется только в форме В-дефектов. Изотопный состав углерода алмазов варьирует в широких пределах — от –26.5 до –6.7‰ δ¹³C. Включения SiO₂ ассоциируют с омфацитовым клинопироксеном, мэйджоритовым гранатом, фазой CaSiO₃, джеффбенитом и ферропериклазом. Все включения SiO₂ представлены коэситом, который часто сопровождается микровыделениями кианита. Предполагается, что эти фазы являются продуктами ретроградного преобразования изначально захваченного Al-стишовита. Значительные внутренние напряжения во включениях и деформации вокруг них могут быть свидетельством таких преобразований. Изотопный состав кислорода включений SiO₂ в сверхглубинных алмазах (до 12.9‰ δ¹⁸O) указывает на коровое происхождение их протолитов. Отмеченная зависимость δ¹⁸O включений SiO₂ и δ¹³C содержащих их алмазов отражает процессы взаимодействия расплавов субдукционного происхождения с восстановленными породами мантии на глубинах более 270 км.

Ключевые слова: алмаз, включения, стишовит, коэсит, сублитосферная мантия, субдукция, углерод, кислород

DOI: 10.31857/S0016-7525649948-957

ВВЕДЕНИЕ

Природные алмазы предоставляют собой уникальный, наиболее глубинный геологический материал, доступный для научных исследований и на протяжении многих лет используются для решения вопросов, связанных с пониманием природы мантии и химических процессов в глубинных зонах Земли. Одним из ключевых показателей происхождения алмазов является минералогия и состав захваченных ими включений, большинство из которых указывают на образование алмазов преимущественно в ультрамафических (перидотитовых — Р-тип) и мафических (эклогитовых — Е-тип) субстратах в основании литосферной мантии древних кратонов (Со-

болев, 1974; Meyer, 1987; Harris, 1992). Предполагается также, что небольшая доля (<5%) алмазов образовалась при гораздо более высоких давлениях на глубинах переходной зоны верхней мантии (>410 км) или даже в нижней мантии (>660 км) (Harte et al., 1999; Stachel et al., 2005; Walter et al., 2011; Kaminsky, 2012). При этом отмечается, что образование алмазов в сублитосферной верхней мантии и переходной зоне в основном связано с глубоко субдуцированными мафическими породами океанической литосферы, а не с ультрамафическими субстратами примитивной мантии, которые являются доминирующими для образования алмазов в нижней мантии (Harte, 2010).

Современные геодинамические модели предполагают, что субдукция океанической литосферы способна перемещать материал (донные отложения, измененные лавы и истощенные мантийные породы) поверхностных оболочек Земли на глубинные горизонты мантии. Субдуцированные породы могут быть аккумулярованы в основании субкратонной литосферной мантии, что демонстрируют мантийные ксенолиты и включения в алмазах из кимберлитов по всему миру (Jacob, 2004; Тэйлор и др., 2005; Shatsky et al., 2015; Zedgenizov et al., 2016; Шацкий и др., 2016), или они могут перемещаться до глубин сейсмически определяемой границы верхней и нижней мантии и даже в нижнюю мантию (Fukao et al., 2001).

Фазы SiO_2 (кварц или коэсит) никогда не встречаются в перидотитовых породах верхней мантии, но часто встречаются в мафической (эклогитовой) ассоциации. Находки коэситовых эклогитов в кимберлитах из разных регионов мира немногочисленны. Тем не менее, включения коэсита установлены в алмазах практически во всех коренных и россыпных месторождений мира. Установлено, что парагенезисы коэсита в алмазах соответствуют широкой серии мафических составов от магнезиальных вебстеритов до кианитовых эклогитов, гроспидитов и известково-силикатных пород, образовавшихся в основании субкратонной литосферной верхней мантии (Соболев, 2006). Включения предполагаемой более высокобарической фазы SiO_2 (стишовита) также описаны во многих алмазах, образование которых связано с более глубинным происхождением в астеносфере, переходной зоне и нижней мантии (Kaminsky, 2012). Особый интерес представляют алмазы из разных источников (кимберлитов и аллювиальных россыпей), расположенных в районе Джуина (Бразилия), так как для большинства таких алмазов характерны включения минеральных ассоциаций сублитосферной мантии (Harte et al., 1999; Kaminsky et al., 2001; 2009; Hutchison et al., 2001; Hayman et al., 2005; Brenker et al., 2007; Walter et al., 2008; Bulanova et al., 2010; Araujo et al., 2013; Zedgenizov et al., 2014; Thomson et al., 2014; Burnham et al., 2015). В настоящем исследовании мы проанализировали особенности минералогии включений SiO_2 в сублитосферных алмазах из россыпей Сао-Луис. Эти данные использованы для обсуждения условий формирования и возможных протолитов алмазоносных пород, содержащих фазы SiO_2 в сублитосферной мантии.

ОСОБЕННОСТИ СВЕРХГЛУБИННЫХ АЛМАЗОВ С ВКЛЮЧЕНИЯМИ SiO_2

Алмазы с включениями SiO_2 представлены бесцветными или светло-коричневыми кристаллами, которые имеют искаженную и неправильную форму. Для этих кристаллов характерны признаки интенсивного растворения, каналы травления, многочисленные внутренние трещины и сколы. Для исследования внутреннего строения, дефектно-примесного состава, изотопного состава углерода и включений алмазы были приполированы с двух сторон в плоскопараллельные пластинки.

Внутреннее строение изученных алмазов с включениями SiO_2 , выявленное путем изучения полированных пластинок в режиме катодolumинесценции, свидетельствует об их сложной истории роста (рис. 1). Кристаллы характеризуются несколькими контрастными зонами роста, которые в некоторых случаях демонстрируют тонкую концентрическую зональность. Границы между зонами имеют сложные очертания, что свидетельствует об искаженной начальной форме кристаллов. В разных зонах некоторых кристаллов проявлены следы пластической деформации в виде тонких пересекающихся линий. Подобные особенности внутреннего строения характерны и для многих других описанных ранее сверхглубинных алмазов из района Джуина (Hutchison et al., 1999; Kaminsky et al., 2001; Araujo et al., 2013; Hayman et al., 2005; Bulanova et al., 2010; Zedgenizov et al., 2014; Thomson et al., 2014; Burnham et al., 2015). Таким образом, проведенные в настоящей работе и предыдущие исследования документально подтверждают, что сверхглубинные алмазы, в т.ч. содержащие включения SiO_2 , характеризуются сложной историей роста с чередующимися этапами роста и растворения и наложенными процессами деформации и дробления.

С использованием ИК-Фурье спектроскопии нами проанализированы локальные вариации дефектно-примесного состава алмазов с включениями SiO_2 . Полученные данные показали, что содержание азота во всех изученных кристаллах не превышает 71 ppm (значения в разных зонах показаны на рис. 1). Многие алмазы или отдельные зоны некоторых кристаллов, однако, содержат азот в концентрациях менее 10 ppm и таким образом могут быть отнесены к безазотным алмазам типа IIa. Высокая доля безазотных алмазов является специфической особенностью популяции всех сверхглубинных алмазов (Hayman et al., 2005; Hutchison et al., 1999; Kaminsky et al., 2001; Bulano-

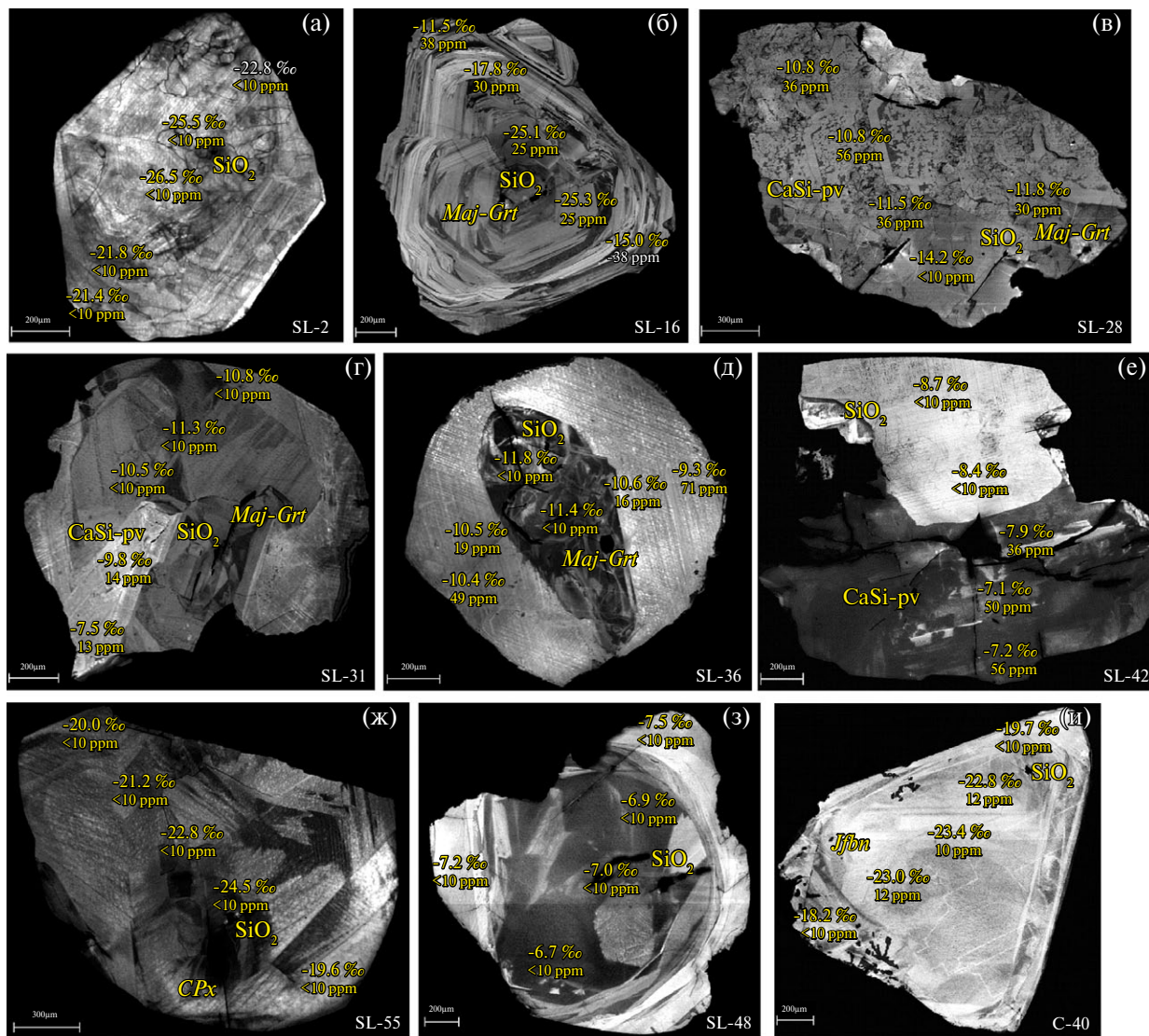


Рис. 1. Растровые изображения полированных поверхностей пластинок сверхглубинных алмазов с включениями SiO_2 и других минералов из месторождения Джуина (Бразилия) в режиме катодоллюминесценции: (а) — SL-2; (б) — SL-16; (в) — SL-28; (г) — SL-31; (д) — SL-36; (е) — SL-42; (ж) — SL-55; (з) — SL-48; (и) — C-40. Показаны наблюдаемые ассоциации включений, вариации изотопного состава углерода ($\delta^{13}\text{C}$) и содержания азота.

va et al., 2010). При этом для кристаллов, содержащих значимые концентрации азота, характерна максимальная степень его агрегации, т.е. присутствие азота в ИК-спектрах фиксируется только в форме В-дефектов (четыре замещающих углерод атома азота вокруг вакансии; Zaitsev, 2001) при полном отсутствии поглощения, связанного со специфическими структурными пластинчатыми образованиями (platelets).

Для шести алмазов с включениями SiO_2 в разных зонах методом масс-спектрометрии вторичных ионов был определен изотопный состав углерода (значения $\delta^{13}\text{C}$ в разных зонах показаны на рис. 1). Изотопный состав углерода варьирует в широких пределах — от -26.5‰ в алмазе SL-2 (рис. 1а) до -6.7‰ в алмазе SL-48 (рис. 1з). По-

добные характеристики изотопного состава углерода были установлены и в других описанных ранее сверхглубинных алмазах с включениями SiO_2 (Burnham et al., 2015). Значительные вариации (более 10‰ в алмазе SL-16, рис. 1б) наблюдаются также между разными зонами отдельных кристаллов. Такие вариации внутри кристаллов сопровождаются смещением значений $\delta^{13}\text{C}$ в область утяжеленных составов. По соотношению изотопного состава углерода и дефектно-примесного состава (рис. 2) алмазы с включениями SiO_2 из провинции Джуина располагаются в области, характерной для небольшого количества ($<10\text{‰}$) всех известных алмазов (Cartigny et al., 2001). Подавляющее большинство таких алмазов относится к эклогитовому парагенезису.

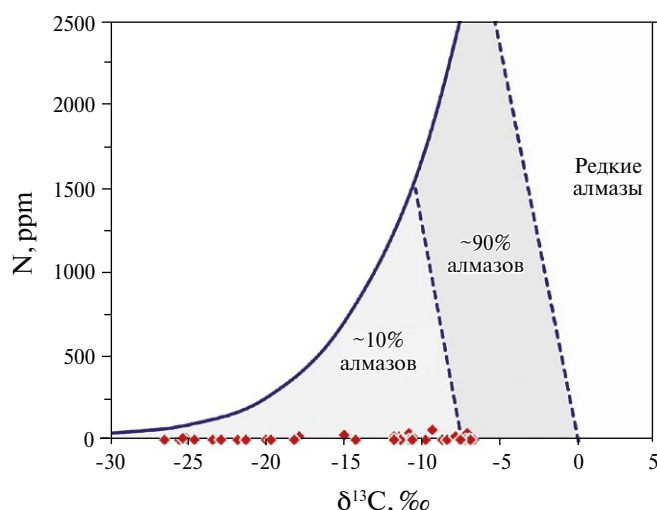


Рис. 2. График зависимости изотопного состава углерода ($\delta^{13}\text{C}$, ‰) и содержания азота (N, ppm) для сверхглубинных алмазов с включениями SiO₂ из месторождения Джуина (Бразилия).

Парагенезисы включений SiO₂ в сверхглубинных алмазах

Включения SiO₂, расположенные в разных зонах изученных алмазов, часто ассоциируют с включениями других минералов: омфацитовым клинопироксеном (*Omph*) в алмазе SL-55, мэйджоритовым гранатом (*Maj-Gt*) в алмазах SL-16, SL-28, SL-31 и SL-36, фазой CaSiO₃ в алмазах SL-28, SL-31 и SL-42, и джеффбенитом (*Jfbn*) в алмазе C-40 (Zedgenizov et al., 2014). Включения SiO₂ в ассоциации с фазой CaSiO₃ ранее описывались в других сверхглубинных алмазах (Stachel et al., 2000; Bulanova et al., 2010). Предполагается, что включения CaSiO₃ со структурой перовскита могут формироваться в мантийных субстратах при давлениях более 14–16 ГПа, т.е. в области термодинамической стабильности стишовита (Walter et al., 2011; Kaminsky, 2012; Thomson et al., 2016). В исследуемых алмазах такие включения, как правило, представлены низкobarическими полиморфными модификациями (Зедгенезов и др., 2016). Гранаты характеризуются широким интервалом составов с разным содержанием мэйджоритового компонента и содержат незначительно количество Cr₂O₃ (<0.3 вес.%). Для джеффбенита также отмечено низкое содержание Cr₂O₃ (<0.1 вес.%) и высокое содержание TiO₂ (4.5 вес.%). Особенности состава выявленных в ассоциации с SiO₂ включений, скорее всего, указывают на их образование в мафических субстратах (Zedgenizov et al., 2014).

Помимо минералов, которые могут быть отнесены к мафическим ассоциациям сублитосферной мантии, включения SiO₂ были обнаружены

в алмазах, содержащих включения ферропериклаза (Harte et al., 1999; Kaminsky et al., 2001; Stachel et al., 2000; Davies et al., 2004). Исходя из теоретических моделей и экспериментальных данных, появление ферропериклаза предполагается только в ультрамафитовых субстратах на глубинах, соответствующих границе переходной зоны и нижней мантии (Harte, 2010). По мнению Ф.В. Каминского (2017), наличие свободного кремнезема в нижней мантии обусловлено отличием ее состава от пиrolитового. При этом существует гипотеза о поступлении кремнезема в нижнюю мантию из ядра (Hirose et al., 2017; Helffrich et al., 2018). Парагенетическая ассоциация ферропериклаза и высокобарической фазы SiO₂ — стишовита, однако, возможна за счет перитектической реакции с участием другого характерного для нижней мантии минерала — бриджманита, что было экспериментально обосновано для обогащенных FeO составов — «стишовитовый парадокс» (Литвин и др., 2017).

Характеристика включений SiO₂ в сверхглубинных алмазах

Для характеристики структурно-химических особенностей включения SiO₂ в сверхглубинных алмазах были проанализированы с использованием Рамановской спектроскопии. В спектрах исследованных включений проявляется серия линий коэсита с характеристической наиболее интенсивной линией с максимумом, варьирующим в диапазоне 525–531 см⁻¹ (рис. 3). Смещение этой линии в высокочастотную область свидетельствует об остаточном напряже-

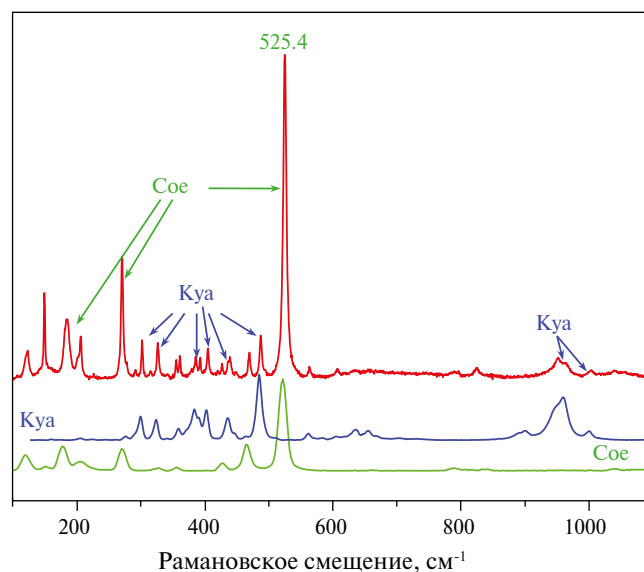


Рис. 3. Рамановский спектр *in situ* включения SiO₂ в алмазе SL-55 в сравнении с эталонными спектрами коэсита и кианита из базы RRUFF.

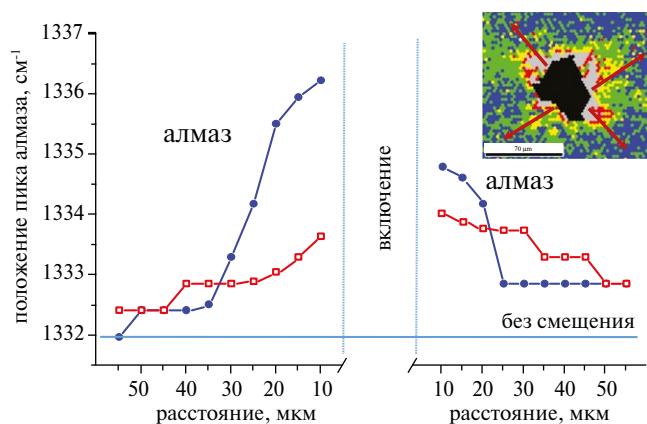


Рис. 4. Смещение Рамановского пика алмаза (1) вокруг включения SiO_2 (2) в обр. SL-48. На врезке проиллюстрирована деформация вокруг включения (по данным EBSD) и профили съемки.

нии внутри включений. Величина сдвига этой линии коэсита относительно нормальных (без напряжений) значений 521 см^{-1} соответствует $2.9 \pm 0.1 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$ (Hemley, 1987). Рассчитанная с использованием данной калибровки величина остаточных напряжений внутри включений коэсита составляет от 1.6 до 3.4 ГПа. При этом разные значения получены даже для включений в пределах отдельных кристаллов (например, 1.8 и 3.4 ГПа в алмазе SL-42), что, очевидно, свидетельствует о релаксации напряжений некоторых включений в результате пластических и хрупких деформаций. Наличие значительных деформаций вокруг включений SiO_2 в сверхглубинных алмазах было установлено нами ранее по данным дифракции обратно-рассеянных электронов (EBSD) (Зедгенизов и др., 2015). Деформации, связанные с напряжениями вокруг изученных включений, также фиксируются по смещению основного пика алмаза 1332 см^{-1} в Рамановских спектрах на величину более 4 см^{-1} (рис. 4).

Кроме линий, которые относятся к коэситу, в спектрах многих изученных включений

наблюдается серия менее интенсивных полос дополнительной фазы (рис. 3). Сопоставление с эталонными спектрами из базы данных RRUFF позволяет предположить, что эта фаза во всех случаях представлена кианитом. Присутствие микроблоков (5–10 мкм) кианита также наблюдается в некоторых пришлифованных включениях в режиме обратно-рассеянных электронов (рис. 5) и подтверждается их химическим анализом, соответствующим стехиометрии Al_2SiO_5 . Значительных примесей как в кианите, так и в коэсите нами не было выявлено.

Для того чтобы определить природу и возможные источники протолитов пород, в которых кристаллизовались сверхглубинные алмазы, проанализирован изотопный состав кислорода включений SiO_2 . Измерения проводились с использованием метода масс-спектрометрии вторичных ионов. В пяти изученных образцах значения $\delta^{18}\text{O}$ составили от 10.4 до 12.6‰, и только в одном образце (SL-31) получено значение $\delta^{18}\text{O}$ 6.4‰, которое наиболее близко соответствует предполагаемым среднemannтийным значениям $\delta^{18}\text{O}$ $5.5 \pm 0.4\%$ (Mattey et al., 1994). Для алмазов с тяжелым изотопным составом кислорода включений характерен облегченный изотопный состав углерода от -25.4 до -20.6% $\delta^{13}\text{C}$ (рис. 6). Исключение составляет образец SL-31 с $\delta^{13}\text{C}$ в алмазе -7.5% и $\delta^{18}\text{O}$ во включении 10.4‰. В работе (Burnham et al., 2015) также были приведены данные по изотопному составу кислорода фаз SiO_2 ($\delta^{18}\text{O}$ от 8.3 до 12.9‰) и изотопному составу углерода содержащих их сверхглубинных алмазов из месторождений провинции Джуина ($\delta^{13}\text{C}$ от -26.1 до -6.4%). Полученные в настоящей работе данные демонстрируют подобные тенденции, которые также характерны и для многих включений коэсита в литосферных алмазах (Schulze et al., 2013) (рис. 6).

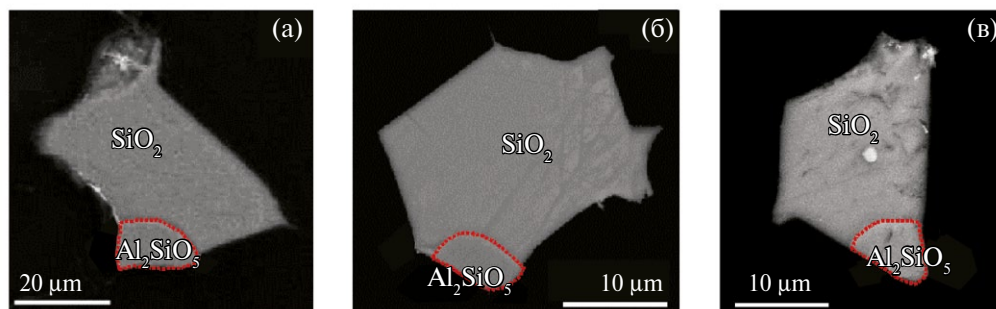


Рис. 5. Растровые изображения выведенных на поверхность включений SiO_2 с микровыделениями Al_2SiO_5 в сверхглубинных алмазах в режиме обратно-рассеянных электронов: (а) — SL-16; (б) — SL-48; (в) — SL-2. Состав фаз подтвержден по данным энергодисперсионной спектрометрии.

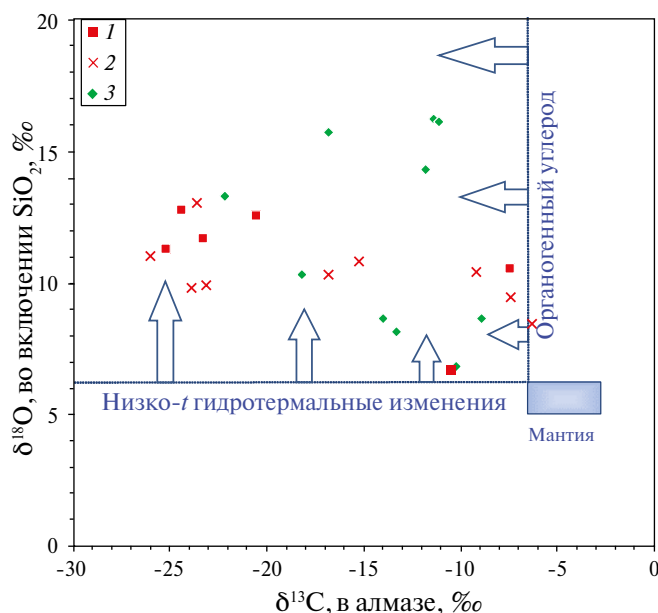


Рис. 6. График зависимости изотопного состава кислорода ($\delta^{18}\text{O}$, ‰) включений SiO_2 и изотопного состава углерода ($\delta^{13}\text{C}$, ‰) алмазов: 1 — сверхглубинные алмазы из месторождения Джуина, Бразилия (новые данные); 2 — сверхглубинные алмазы из месторождения Джуина, Бразилия (Burnham et al., 2015); 3 — алмазы с включениями коэсита из литосферной мантии (Schulze et al., 2013). На графике показаны диапазон среднемантийных значений и направление вариаций, связанных с низкотемпературным гидротермальным изменением пород океанической коры и привнесом углерода органического происхождения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Присутствие свободной фазы SiO_2 (коэсита или стишовита) в глубоко субдуцированных породах земной коры продемонстрировано многочисленными природными и экспериментальными данными. При этом были выявлены исключительно широкие вариации состава глубинных коэситсодержащих парагенезисов в верхней мантии, а также изотопно-геохимические свидетельства их образования в результате субдукции древней океанической коры (Соболев, 2006). При возрастании давления (>9 ГПа) стабильной фазой SiO_2 становится стишовит и минимальная глубина появления стишовита в мантии оценивается в 270 км (Zhang et al., 1993). Проведенные нами исследования не позволили выявить присутствие стишовита в изученных сверхглубинных алмазах. По данным Рамановской спектроскопии показано, что во всех случаях включения SiO_2 представлены более низкobarической модификацией — коэситом. Предполагается, что коэсит в сверхглубинных

алмазах является продуктом ретроградного преобразования изначально захваченного стишовита, соответствующего области стабильности ассоциирующих с ним минералов (Kaminsky et al., 2012). Очевидно, что такие преобразования сопровождалось большим объемным эффектом ($\sim 32\%$) и приводили к развитию внутренних напряжений в самих включениях и деформациям вокруг них.

Как было установлено, во многих изученных включениях коэсит ассоциирует с кианитом. По данным экспериментальных исследований показано, что стишовит может содержать значительное количество алюминия и его концентрация увеличивается с увеличением давления (Pawley et al., 1993). Исходя из этого, можно предположить, что комбинированные включения коэсита с кианитом в сверхглубинных алмазах представляли собой Al-содержащий стишовит, претерпевший фазовый переход при декомпрессии. Вхождение Al в стишовит происходит по схеме $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{H}^+$ (Pawley et al., 1993). Значительное вхождение водорода в стишовите с увеличением давления было показано экспериментально (Litasov et al., 2007), что позволяет рассматривать этот минерал в качестве потенциального транспортера воды в глубоко субдуцированных метабазитовых породах океанической коры в нижнюю мантию.

Экспериментальные исследования в системе, моделирующей составы базальтов срединно-океанических хребтов (MORB), показывают, что вследствие перераспределения компонентов пироксена в гранат с увеличением давления между 10 и 15 ГПа эклогит постепенно превращается в породу, полностью состоящую из мэйджоритового граната и стишовита (10–20 объемных %) (Irifune, Ringwood, 1993). Выше 20 ГПа мэйджоритовый гранат начинает распадаться с образованием фазы CaSiO_3 со структурой перовскита. Ассоциации $\text{Maj-Grt} + \text{CaSiO}_3 + \text{SiO}_2$ и $\text{CaSiO}_3 + \text{SiO}_2$, зафиксированные в нескольких изученных в настоящей работе и ранее описанных алмазах, вероятно, отражают подобные и более глубинные условия. В экспериментах, моделирующих средний состав континентальной коры, показано более значительное количество стишовита (25–35 объемных %) в ассоциации с мэйджоритовым гранатом, K-голландитом (KAlSi_3O_8) и клинопироксеном (>24 ГПа) (Irifune et al., 1994). Возможность проявления подобной ассоциации в мантии подтверждается находками включений предполагаемого K-голландита

в сверхглубинных алмазах провинции Джуина (Bulanova et al., 2010; Zedgenizov et al., 2014).

Отметим, что ни коэзит, ни стишовит не ожидаются в ультрамафических (метаперидотитовых) ассоциациях на разных уровнях верхней мантии и в нижней мантии. Тем не менее выявленная ассоциация включений SiO_2 и ферропериклаза — типичного минерала метаперидотитового парагенезиса нижней мантии — в нескольких сверхглубинных алмазах может отражать специфические условия их формирования, в т.ч. состав нижней мантии, отличный от пиrolитового (Kaminsky, 2017). Формирование новых ассоциаций, содержащих ферропериклаз и стишовит, было показано экспериментально при 24 и 26 ГПа как в метаперидотитовой, так и metabазитовой системах при их взаимодействии с карбонатными расплавами (Литвин и др., 2016). Экспериментальные исследования, однако, показывают, что ферропериклаз может образовываться в реакциях между карбонатитовым расплавом и восстановленными породами в глубинных зонах верхней мантии (>270 км) и не обязательно его происхождение должно быть связано с нижней мантией (Brey et al., 2004). При этом включения ферропериклаза в ассоциации с фазой SiO_2 существенно обогащены железом по сравнению с ферропериклазом, ожидаемом в метаперидотитовой ассоциации нижней мантии. Серия составов ферропериклаза в сверхглубинных алмазах, обогащенных железом, вероятно, регистрирует прогрессивную реакцию карбонатных расплавов с породами мантии. Подобное взаимодействие может привести к формированию при давлениях 10–16 ГПа новых минеральных ассоциаций, которые должны быть промежуточными между метаперидотитами и metabазитами (Thomson et al., 2016). В качестве источника карбонатных расплавов в мантии рассматривают как перидотитовые субстраты (Kaminsky et al., 2016; Рябчиков, Когарко, 2016), так и субдуцированные породы океанической литосферы (Walter et al., 2008).

Характеристики изотопного состава кислорода включений силикатов (в т.ч. фаз SiO_2) и изотопного состава углерода алмазов рассматриваются в качестве основных свидетельств их субдукционного происхождения (Schulze et al., 2013; Ickert et al., 2013). Полученные к настоящему времени данные указывают на широкие вариации изотопного состава кислорода включений SiO_2 и изотопного состава углерода сверхглубинных алмазах. Предполагается, что значения $\delta^{18}\text{O}$,

выше или ниже среднемантийных значений, отражают близповерхностные низко- или высокотемпературные гидротермальные изменения пород океанической коры (Тэйлор и др., 2005). При погружении таких пород на значительные глубины изотопный состав кислорода существенно не изменяется. Таким образом, высокие значения $\delta^{18}\text{O}$ включений SiO_2 в сверхглубинных алмазах определенно указывают на коровое происхождение субстратов, в которых кристаллизовались алмазы. Другим свидетельством корового происхождения сверхглубинных алмазов с включениями SiO_2 является их облегченный изотопный состав углерода, который отражает изотопное фракционирование в результате биогенного или абиогенного цикла органического углерода на поверхности Земли (Kirkley et al., 1991; Shilobreeva et al., 2011). Отмеченная корреляция $\delta^{18}\text{O}$ включений SiO_2 и $\delta^{13}\text{C}$ содержащих их сверхглубинных алмазов может быть связана с переуравновешиванием карбонатных расплавов субдукционного происхождения с восстановленными породами мантии на глубинах более 270 км (Burnham et al., 2015).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Многолетние исследования свидетельствуют о том, что фазы SiO_2 (кварц или коэзит) являются индикатором мафической (эклогитовой) ассоциации литосферной верхней мантии. Присутствие более высокобарической фазы — стишовита — предполагается по данным изучения включений в алмазах с более глубинных горизонтов сублитосферной мантии. В настоящем исследовании мы проанализировали особенности минералогии включений SiO_2 в сублитосферных алмазах из известного месторождения Джуина (Бразилия).

Для изученных алмазов с включениями SiO_2 этих кристаллов характерны признаки интенсивного растворения, каналы травления, многочисленные внутренние трещины и сколы. Внутреннее строение таких алмазов свидетельствует об их сложной истории роста с чередующимися этапами роста и растворения и наложенными процессами пластических и хрупких деформаций. Содержание азота во всех изученных кристаллах не превышает нескольких десятков ppm и фиксируется только в форме В-дефектов при полном отсутствии platelets. Изотопный состав углерода сверхглубинных алмазов с включениями SiO_2 варьирует в широких пределах — от -26.5 до -6.7‰ $\delta^{13}\text{C}$. По соотношению изотопного состава углерода и содержания азота эти

алмазы соответствуют области, характерной для небольшого количества (<10%) всех изученных ранее алмазов, которые в основном относятся к эклогитовому парагенезису.

Включения SiO₂ в сверхглубинных алмазах ассоциируют с омфацитовым клинопироксеном, мэйджоритовым гранатом, фазой CaSiO₃, джеффбенитом и ферропериклазом. По данным проведенных исследований не удалось выявить реликты стишовита. Установлено, что все включения SiO₂ представлены коэситом, который часто сопровождается микровыделениями кинита. Предполагается, что эти фазы являются продуктом ретроградного изменения первичного Al-стишовита. Значительные внутренние напряжения во включениях и деформации вокруг них могут быть свидетельством таких преобразований. Al-стишовит рассматривается в качестве потенциального транспортера воды в глубоко субдущированных метабазитовых породах океанической коры в нижнюю мантию. Изотопный состав кислорода включений SiO₂ в сверхглубинных алмазах (до 12.9‰ δ¹⁸O) указывает на коровое происхождение их протолитов. Отмеченная зависимость δ¹⁸O включений SiO₂ и δ¹³C содержащих их алмазов, вероятно, отражает процессы взаимодействия расплавов субдукционного происхождения с восстановленными породами мантии на глубинах более 270 км.

Источник финансирования

Работа выполнена в рамках государственного задания (проект № 0330-2016-0007) при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-55-50062) и Министерства образования и науки РФ (соглашение № 14.Y26.31.0018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Зедгенизов Д., Рагозин А., Калинина В., Каги Х. (2016) Особенности минералогии кальциевых включений в сублитосферных алмазах. *Геохимия* (10), 919–930.
- Zedgenizov D.A., Ragozin A.L., Kalinina V.V., H. Kagi (2016) The Mineralogy of Ca-rich inclusions in sublithospheric diamonds. *Geochem. Int.* **54** (10), 890–900.
- Зедгенизов Д., Шацкий В., Панин А., Евтушенко О., Рагозин А., Каги Х. (2015) Свидетельства фазовых переходов минеральных включений в сверхглубинных алмазах из месторождения Сао-Луис (Бразилия). *Геология и геофизика* **56**, 384–396.
- Литвин Ю.А., Спивак А.В., Кузюра А.В. (2016) Основы мантийно-карбонатитовой концепции генезиса алмаза. *Геохимия* (10), 873–892.
- Litvin Yu.A., Spivak A.V., Kuzyura A.V. (2016). Fundamentals of the mantle carbonatite concept of diamond genesis. *Geochem. Int.* **54** (10), 839–857.
- Литвин Ю.А., Спивак А.В., Дубровинский Л.С., Сиимонова Д.А. (2017) Стишовитовый парадокс в эволюции нижнемантийных магм и алмазообразующих расплавов (эксперимент при 24 и 26 ГПа). *ДАН* **473** (5), 596–599.
- Рябчиков И.Д., Когарко Л.Н. (2016) Глубокая дифференциация щелочно-ультраосновных магм: формирование карбонатитовых расплавов. *Геохимия* (9), 771–779.
- Соболев Н.В. (2006) Коэсит как индикатор сверхвысоких давлений в континентальной литосфере. *Геология и геофизика* **47** (1), 95–104.
- Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1974, 264 с.
- Тэйлор Л.А., Специус З.В., Уизли Р., Спикунца М., Вэлли Д.У. (2005) Океанические протолиты алмазоносных перидотитов: свидетельство их корового происхождения на примере Якутских кимберлитов. *Геология и геофизика* **46** (12), 1198–1206.
- Шацкий В.С., Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л. (2016) Свидетельства присутствия субдукционного компонента в алмазоносной мантии сибирского кратона. *Геология и геофизика* **57** (1), 143–162.
- Araujo D.P., Gaspar J.C., Bulanova G.P., Smith C.B., Kohn S.C., Walter M.J., Hauri E.H. (2013) Juina diamonds from kimberlites and alluvials: a comparison of morphology, spectral characteristics and carbon isotope composition. *Proceed. X Intern. Kimberlite Conf.* Springer, India, 255–269.
- Brenker F.E., Vollmer C., Vincze L., Vekemans B., Szymanski A., Janssens K., Szaloki I., Nasdala L., Joswig W., Kaminsky F. (2007) Carbonates from the lower part of transition zone or even the lower mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **260**, 1–9.
- Brey G.P., Bulatov V., Girnig A., Harris J.W., Stachel T. (2004) Ferropiclasite — a lower mantle phase in the upper mantle. *Lithos* **77**, 655–663.
- Bulanova G.P., Walter M.J., Smith C.B., Kohn S.C., Armstrong L.S., Blundy J., Gobbo L. (2010) Mineral inclusions in sublithospheric diamonds from Collier 4 kimberlite pipe, Juina, Brazil: subducted protoliths, carbonated melts and primary kimberlite magmatism. *Contrib. Mineral. Petrol.* **160**, 489–510.
- Burnham A., Thomson A., Bulanova G., Kohn S., Smith C., Walter M. (2015) Stable isotope evidence for crustal recycling as recorded by superdeep diamonds. *Earth Planet. Sci. Lett.* **432**, 374–380.
- Cartigny P., Harris J.W., Javoy M. (2001) Diamond genesis, mantle fractionations and mantle nitrogen content: a study of delta C-13-N concentrations in diamonds. *Earth Planet. Sci. Lett.* **185**, 85–98.
- Davies R.M., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Doyle B.J. (2004) Mineral inclusions and geochemical characteristics of mi-

- crodiatoms from the DO27, A154, A21, A418, DO18, DD17 and Ranch Lake kimberlites at Lac de Gras, Slave Craton, Canada. *Lithos* **77**, 39–55.
- Fukao Y., Widiyantoro S., Obayashi M. (2001) Stagnant slabs in the upper and lower mantle transition region. *Rev. Geophys.* **39**, 291–323.
- Harris J.W. (1992) Diamond geology. In: The properties of natural and synthetic diamond, ed. J.E. Field, Academic Press, London, 345–393.
- Harte B. (2010) Diamond formation in the deep mantle: the record of mineral inclusions and their distribution in relation to mantle dehydration zones. *Mineral. Mag.* **74**, 189–215.
- Harte B., Harris J., Hutchison M., Watt G., Wilding M. (1999) Lower mantle mineral associations in diamonds from Sao Luiz, Brazil. In *Mantle petrology: Field observations and high-pressure experimentation: A tribute to Francis R. (Joe) Boyd* **6**, 125–153.
- Hayman P.C., Kopylova M.G., Kaminsky F.V. (2005) Lower mantle diamonds from Rio Soriso (Juina area, Mato Grosso, Brazil). *Contrib. Mineral. Petrol.* **149**, 430–445.
- Helfrich G., Ballmer M., Hirose K. (2018) Core-exsolved SiO₂ dispersal in the Earth's mantle. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **123** (1), 176–188.
- Hemley R.J. (1987) Pressure dependence of Raman spectra of SiO₂ polymorphs: quartz, coesite, and stishovite. In: Manghnani, M.H., Syono, Y. (Eds.), *High-Pressure Research in Mineral Physics*. Terra Scientific Publishing Co., Tokyo, 347–359.
- Hirose K., Morard G., Sinmyo R., Umemoto K., Hurlund J., Helfrich G., Labrosse S. (2017) Crystallization of silicon dioxide and compositional evolution of the Earth's core. *Nature* **543**, 99–102.
- Hutchison M., Cartigny P., Harris J. (1999) Carbon and nitrogen compositions and physical characteristics of transition zone and lower mantle diamonds from Sao Luiz, Brazil. *Proceed. VII Intern. Kimberlite Conf.*, vol.1, Red Roof Design, Cape Town, South Africa, 372–382.
- Hutchison M., Hursthouse M., Light M. (2001) Mineral inclusions in diamonds: associations and chemical distinctions around the 670-km discontinuity. *Contrib. Mineral. Petrol.* **142**, 119–126.
- Ickert R.B., Stachel T., Stern R.A., Harris J.W. (2013) Diamond from recycled crustal carbon documented by coupled $\delta^{18}\text{O}$ – $\delta^{13}\text{C}$ measurements of diamonds and their inclusions. *Earth Planet. Sci. Lett.* **364**, 85–97.
- Irifune T., Ringwood A.E. (1993) Phase transformations in subducted oceanic crust and buoyancy relationships at depths of 600–800 km in the mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **117**, 101–110.
- Irifune T., Ringwood A.E., Hibberson W.O. (1994) Subduction of continental crust and terrigenous and pelagic sediments: an experimental study. *Earth Planet. Sci. Lett.* **126**, 351–368.
- Jacob D. (2004) Nature and origin of eclogite xenoliths from kimberlites. *Lithos* **77**, 295–316.
- Kaminsky F.V., Zakharchenko O.D., Davies R., Griffin W.L., Khachatryan-Blinova G.K., Shiryaev A.A. (2001) Superdeep diamonds from the Juina area, Mato Grosso State, Brazil. *Contrib. Mineral. Petrol.* **140**, 734–753.
- Kaminsky F., Wirth R., Matsyuk S., Schreiber A., Thomas R. (2009) Nyerereite and nahcolite inclusions in diamond: evidence for lower-mantle carbonatitic magmas. *Mineral. Mag.* **73**, 797–816.
- Kaminsky F. (2012) Mineralogy of the lower mantle: A review of 'super-deep' mineral inclusions in diamond. *Earth Sci. Rev.* **110**, 127–147.
- Kaminsky F.V., Ryabchikov I.D., Wirth R. (2016) A primary natrocarbonatitic association in the deep. *Earth. Mineral. Petrol.* **110** (2–3), 387–398.
- Kaminsky F.V. (2017) The Earth's lower mantle: composition and structure. Springer Geology, 331 p.
- Kirkley M.B., Gurney J.J., Otter M.L., Hill S.J., Daniels L.R. (1991) The application of C isotope measurements to the identification of the sources of C in diamonds: a review. *Appl. Geochem.* **6**, 477–494.
- Litasov K.D., Kagi H., Shatskiy A., Ohtani E., Lakshtanov D.L., Bass J.D., Ito E. (2007) High hydrogen solubility in Al-rich stishovite and water transport in the lower mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **262**, 620–634.
- Mattey D., Lowry D., Macpherson C. (1994) Oxygen isotope composition of mantle peridotite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **128**, 231–241.
- Meyer H.O.A. (1987) Inclusions in diamond. In: Nixon, P.H. (Ed.), *Mantle xenoliths*. Wiley, Chichester, 501–522.
- Pawley A.R., Mcmillan P.F., Holloway J.R. (1993) Hydrogen in stishovite, with implications for mantle water-content. *Science* **261**, 1024–1026.
- Schulze D.J., Harte B., EIMF staff, Page F.Z., Valley J.W., Channer D.M.D.R., Jaques A.L. (2013) Anticorrelation between low $\delta^{13}\text{C}$ of eclogitic diamonds and high $\delta^{18}\text{O}$ of their coesite and garnet inclusions requires a subduction origin. *Geology* **41**, 455–458.
- Shatsky V.S., Zedgenizov D.A., Ragozin A.L., Kalinina V.V. (2015) Diamondiferous subcontinental lithospheric mantle of the northeastern Siberian Craton: Evidence from mineral inclusions in alluvial diamonds. *Gondwana Res.* **28**, 106–120.
- Shilobreeva S., Martinez I., Busigny V., Agrinier P., Laverne C. (2011) Insights into C and H storage in the altered oceanic crust: Results from ODP/IODP Hole 1256D. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 2237–2255.
- Stachel T., Brey G.P., Harris J.W. (2005) Inclusions in sub-lithospheric diamonds: glimpses of deep Earth. *Elements* **1**(2), 73–78.
- Stachel T., Harris J.W., Brey G.P., Joswig W. (2000) Kankan diamonds (Guinea) II: lower mantle inclusion parageneses. *Contrib. Mineral. Petrol.* **140**, 16–27.
- Thomson A., Kohn S., Bulanova G., Smith C., Araujo D., Walter M. (2014) Origin of sub-lithospheric diamonds from the Juina-5 kimberlite (Brazil): constraints from carbon iso-

- topes and inclusion compositions. *Contrib. Mineral. Petrol.* **168**, 1081.
- Thomson A.R., Walter M.J., Kohn S.C., Brooker R.A. (2016) Slab melting as a barrier to deep carbon subduction. *Nature* **529**, 76–79.
- Walter M.J., Bulanova G.P., Armstrong L.S., Keshav S., Blundy J.D., Gudfinnsson G., Lord O.T., Lennie A.R., Clark S.M., Smith C.B., Gobbo L. (2008) Primary carbonate melt from deeply subducted oceanic crust. *Nature* **454**, 622–630.
- Walter M., Kohn S., Araujo D., Bulanova G., Smith C., Gaillou E., Wang J., Steele A., Shirey S. (2011) Deep mantle cycling of oceanic crust: evidence from diamonds and their mineral inclusions. *Science* **334**, 54–57.
- Zaitsev A.M. (2001) Optical properties of diamond: a data handbook. Berlin: Springer Verlag, 502 p.
- Zedgenizov D., Rubatto D., Shatsky V., Ragozin A., Kalina V. (2016) Eclogitic diamonds from variable crustal protoliths in the northeastern Siberian craton: Trace elements and coupled $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$ signatures in diamonds and garnet inclusions. *Chem. Geol.* **422**, 46–59.
- Zedgenizov D.A., Kagi H., Shatsky V.S., Ragozin A.L. (2014) Local variations of carbon isotope composition in diamonds from São Luiz (Brazil): evidence for heterogenous carbon reservoir in sublithospheric mantle. *Chem. Geol.* **363**, 114–124.
- Zhang J., Liebermann R.C., Gasparik T., Herzberg C.T. (1993) Melting and subsolidus relations of SiO₂ at 9–14 GPa. *J. Geophys. Res.* **98**, 19785–19793.

THE INCLUSIONS OF SiO₂ IN SUBLITHOSPHERIC DIAMONDS

© 2019 D. A. Zedgenizov^{a,b,*}, A. L. Ragozin^{a,b}, H. Kagi^c,
H. Yurimoto^d, V. S. Shatsky^{a,b}

^a*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
Russia, 630090 Novosibirsk, Koptyuga Avenue, 3*

^b*Novosibirsk State University,
Russia, 630090 Novosibirsk, Pirogova str., 2*

^c*Geochemical Research Center (GRC), Graduate School of Science, the Tokyo University
Tokyo 113-0032, Japan*

^d*Department of Natural History Sciences, Hokkaido University
Sapporo, Hokkaido 060-0810, Japan*

*e-mail: zed@igm.nsc.ru

Received: 29.01.2019

Received version received: 19.02.2019

Accepted: 25.02.2019

The specific features of the mineralogy of SiO₂ inclusions in sublithospheric diamonds are described in this study. Such diamonds are characterized by a complex growth history with stages of growth and dissolution and postgrowth processes of deformation and crushing. The nitrogen content in all studied crystals does not exceed 71 ppm and nitrogen is detected only as B-defects. The carbon isotope composition of diamonds varies widely from -26.5 to -6.7 ‰ of $\delta^{13}\text{C}$. SiO₂ inclusions associate with omphacitic clinopyroxenes, majoritic garnets, CaSiO₃, jeffbenite and ferropericlasite. All SiO₂ inclusions are coesite, which is often accompanied by micro-blocks of kyanite. These phases are suggested to represent the product of the retrograde transformation of the primary Al-stishovite. Significant internal stresses in the inclusions and deformations around them can be evidence of this phase transformation. The heavier oxygen isotope composition of SiO₂ inclusions in sublithospheric diamonds (up to 12.9 ‰ $\delta^{18}\text{O}$) indicates the crustal origin of their protoliths. The observed anti-correlation of $\delta^{18}\text{O}$ of SiO₂ inclusions and $\delta^{13}\text{C}$ of their host diamonds reflects the processes of interaction of slab-derived melts with reduced mantle rocks at depths above 270 km.

Keywords: diamonds, inclusions, stishovite, coesite, sublithospheric mantle, subduction, carbon, oxygen
(*For citation:* Zedgenizov D.A., Ragozin A.L., Kagi H., Yurimoto H., Shatsky V.S. The Inclusions of SiO₂ in Sublithospheric Diamonds. *Geokhimiya*. 2019;64(9):948–957. DOI: 10.31857/S0016-7525649948-957)