

## Zárójelentés

### **A szubkontinentális litoszféraköpeny nagy mélységeiben lejátszódó fluidmigrációs folyamatok összehasonlító vizsgálata** című

OTKA T 049176 nyilvántartási számú kutatásról

#### **A kutatás célja**

A Föld külső, szilárd burka, a litoszféra két részre, a kéregre és a litoszférához tartozó felsőköpenyre osztható, amelyeket a Mohorovicic diszkontinuitás választ el egymástól. A litoszféra alatt található a konvekciós mozgást végző asztenoszféra, amelynek összetétele jelentősen eltérhet a felette levő, litoszférához tartozó felsőköpenytől. A kontinentális litoszféra vastagsága a különböző területeken erősen változik. A legvékonyabb litoszférát a fiatal, extenziós területeken találjuk, ahol kivékonyodást a hőáram megemelkedése kíséri. Az ilyen fiatal extenziós litoszféra egyik jellemző képviselője a Pannon-medence, ahol mind a kéreg, mind a litoszférához tartozó köpeny (a továbbiakban – nem egészen helyesen – *litoszféra köpeny*) kivékonyodott. A másik végletet az ősi kontinensmagok, az ún. kratonok területén található litoszféra képviseli, amelynek vastagsága a 150 km-t is meghaladhatja, és kis hőárammal jellemezhető. Az ősi kratonok alatti szubkontinentális litoszféraköpeny nemcsak vastagságban és hőmérsékletben, hanem az összetételében is jelentősen eltér a fiatalabb litoszféraköpenytől, annál lényegesen nagyobb mértékű elszegényedést mutat. A szubkontinentális litoszféraköpeny összetételét azonban az azon átszűrődő, felfelé migráló olvadékok és fluidumok megváltoztatják, és ez a változás (a konvektív mozgást végző asztenoszférával szemben) akár évmilliárdokig is megőrződik. A változás járhat új fázisok növekedésével (modális metasomatózis), de gyakori, hogy csak a köpenyt eredetileg alkotó fázisok összetétele (főleg nyomelem összetétele) változik meg, azonban a mikroszkópos kép semmiben nem utal a fluidumok hatására (kriptikus metasomatózis). Az ilyen metasomatikus folyamatokban a C-O-H fluidumoknak jelentős szerepe van. Mivel a vastag és "hideg" kratoni litoszféraköpeny alsó része már benyúlik a gyémánt stabilitás P-T tartományába, az ilyen területeken a C-O-H fluidumok által okozott modális metasomatózis egyik terméke a gyémánt kristályosodása lehet. A gyémánt gazdasági jelentősége miatt az ősi szubkontinentális litoszféraköpeny nagy mélységeiben lejátszódó folyamatok jelenleg is intenzív kutatás tárgyát képezik.

A szubkontinentális litoszféraköpeny tanulmányozására a nagy mélységből származó bázisos vulkanitok által felszínre hozott kőzetdarabkák, az ún. xenolitok nyújtanak közvetlen vizsgálati anyagot. A fiatal, extenziós területeken, mint amilyen a Pannon-medence, az alkáli bazalt vulkanizmus a spinell stabilitási tartományába tartozó peridotit xenolitokat hoz a felszínre a szubkontinentális litoszféraköpenyből. A Kárpát-Pannon térség spinel peridotit xenolitjainak tanulmányozása évtizedek óta intenzíven folyik, különböző hazai kutatóhelyeken, pl. a Magyar Természettudományi Múzeumban (Embey-Isztin Antal), az ELTE Közettan-Geokémiai Tanszékén (Szabó Csaba, Bali Enikő, Falus György), illetve az MTA Geokémiai Kutatólaboratóriumában (Dobosi Gábor, Demény Attila). A kratoni szubkontinentális litoszféraköpeny jellemző kőzeteit a gránát-peridotit és az eklogit xenolitokat egy igen

sajátos vulkáni tevékenység, a kimberlit vulkanizmus hozza a felszínre. Ugyancsak a kimberlit (egyres területen a lamproit) hozza a felszínre a gyémánt kristályokat, továbbá a polikristályos gyémánt, vagy diamondit xenolitokat.

A jelen kutatás elsődleges célja a diamondit xenolitok eredetének és kristályosodási körülményeinek vizsgálata, hogy ezáltal jobban megismerjük a gyémántot kristályosító C-O-H fluidumok eredetét és fejlődését, valamint a gyémánt kristályosodás körülményeit. A természetes anyagok tanulmányozásán túl célul tűztük ki a polikristályos gyémántok kristályosodásának kísérleti vizsgálatát is. A diamondit xenolitok mellett a gyémánt kristályosodási környezetének megismeréséhez kratoni litoszférára néhány jellemző kőzettípust (gránát peridotit és eklogit xenolitok) vizsgálatát is terveztük.

A négy évig tartó kutatás nemzetközi csoport részvételével történt. A hazai résztvevő Embey-Isztin Antal volt, együttműködő partner Gero Kurat professzor (Bécs, Természettudományi Múzeum) és a kísérleti munkában Jurij Litvin (Orosz Tudományos Akadémia, Kísérleti Ásványtani Intézet, Csernogolovka, Moszkva) voltak. A kutatásban résztvevők személye a négy év alatt nem változott.

### **A vizsgált diamondit xenolitok**

A polikristályos gyémántok különböző változataira a bort, a ballasz, a framesit, illetve a polikristályos gyémánt aggregátum elnevezések használatosak. A polikristályos gyémánt minták vizsgálata alapján *Gero Kurat* arra a következtetésre jutott, hogy ezek a minták lényegében monomineralikus kőzetek, csakúgy mint a felső köpenyben található számos más monomineralikus kőzet, például a piroxenit vagy a hornblendit. A használatos elnevezési szabály szerint a kőzet 90 %-át kitevő ásvány után kell a monomineralikus kőzetet elnevezni, ezért a polikristályos gyémánt xenolitokra Kurat et al. (1999), illetve Kurat és Dobosi (2000) a *diamondit* nevet javasolta. A diamondit név a szakirodalomban kezd meghonosodni, Ausztráliában például *Bill Griffin* és munkatársai már ezt a nevet használták a polikristályos gyémántokra, ld. Rege et al. (2008).

A vizsgált diamondit minták a bécsi Természettudományi Múzeum gyűjteményéből származnak. Egy bécsi gyémántkereskedő több kilogramnyi polikristályos gyémánt mintát kínált a Természettudományi Múzeumnak eladásra, amelyből *Gero Kurat* száznál több darabot vásárolt meg a Múzeum és a tudományos kutatás számára (az egyik ilyen válogatáson magam is jelen voltam). A gyémántkereskedő a minták háttéréről csak annyit tudott, hogy Afrika déli részéről, valószínűleg Botswanából származnak. Ezt megerősíti, hogy hasonló polikristályos gyémánt mintákat írtak le erről a területről (Orapa - Gurney és Boyd 1982; Jwaneng - Kirkley et al. 1991; Venetia - Jacob et al. 2000).

A kutatás első lépése a diamondit minták leírása és dokumentálása volt. Ez a vizsgálatra kijelölt minták esetében különösen fontos volt, hiszen a xenolitokat a mérésekre elő kellett készíteni, ami roncsolással és egyes alkotók eltávolításával járt, így az anyag eredeti formában többé már nem vizsgálható.

A vizsgálatra való előkészítés két formában történt. Néhány kiválasztott minta természetes síkhoz közelálló felületeit políroztuk fel, így ezekben a mintákban a xenolit szövete, a gyémántkristályok és a velük összenőtt ásványfázisok kapcsolata közvetlenül tanulmányozható volt, az ásványszemcsék összetételének mérése pedig eredeti környezetükben történhetett. Ez az előkészítés azonban rendkívüli feladatnak bizonyult a csiszoló műhely számára, ami az így vizsgálható minták számát lehatárolta. Emiatt a legtöbb minta esetében a xenolitokat többé kevésbé roncsoltuk, azokból gyémánt szemcséket, illetve a gyémánttal összenőtt ásványokat (gránátot és klinopiroxént) törtünk le a további vizsgálatokhoz. A xenolitokról letört gyémánt és szilikát szemcséket még beágyazás, vagy további roncsolás előtt alapos mikroszkópos és pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatnak vetettük alá. Így számos olyan morfológiai részletet is megfigyelhettünk, amely a teljes xenoliton nem látszott.

A kutatás során 45 db. diamondit xenolitot vizsgáltunk. A xenolitok mérete 10-30 mm között, súlya pedig 5-60 karát (1 karát = 0.2 g) között változott (az egyik xenolit kiugróan nagy volt, súlya 103.5 karát). A minták színe a fehértől a szürke különböző árnyalatain keresztül a csaknem feketéig változott. Néhány "összetett" xenolit jól elkülöníthető világos és sötétszürke részekből áll. A szemcseméret az 50 mikronos méretűtől a több milliméteres méretig változik. A mintákon belül nincs nagy változatosság a szemcsék méretében, vannak finomszemcsés és durvaszemcsés xenolitok. A polírozott felületeken végzett katódlumineszcens vizsgálatok (MTA GKKI) az egyes gyémántszemcsék kisfokú zónásságát mutatták ki. A xenolitok nagyobb részét tömött, masszív, xenomorf gyémántszemcsék építik fel, azonban minden xenolitban sok az üreg, és az üregek falán idiomorf gyémánt kristályok láthatók. A vizsgált mintákban a gyémánt mellett elsősorban gránátot, néhány mintában a gránát mellett klinopiroxént találtunk. Polikristályos gyémántokból az irodalomban (Gurney és Boyd 1982; Kirkley et al. 1991) gránát és klinopiroxén mellett még kromitot írtak le, a mi mintáinkban azonban kromit nem található. A gránát színe a lilától a vörösesbarnán át a narancssárgáig változott. Mind a klinopiroxén, mind a gránát gyakran tartalmazott idiomorf gyémánt zárványokat.

A diamondit xenolitok erős porozitása, valamint a pórusok falán nőtt idiomorf gyémánt kristályok a diamondit fluid eredetűre utalnak. A szilikátok és a gyémánt szoros összenövése, továbbá a szilikátokban gyakori gyémánt zárványok arra utalnak, hogy gyémánt és a szilikátok kogenetikusak, ugyanabból a fluidumból együtt kristályosodtak.

## **A vizsgálati módszerek**

A monokristályos gyémánttal ellentétben a polikristályos gyémántokról viszonylag kevesebb korábbi vizsgálati anyag áll rendelkezésre, ezek korszerű kutatása csak az utóbbi néhány évben kezdődött el (pl. Burgess et al. 1998; Reutskii et al. 1999; Kurat és Dobosi 2000; Jacob et al. 2000, 2004; Dobosi és Kurat 2002; Honda et al. 2004).

A kutatás során a gyémánttal összenőtt szilikátok fő- és nyomelemeit, a gyémánt C és N izotóparányait határoztuk meg, de kísérletet tettünk a fluidum nyomelemeinek meghatározására is, sőt néhány mintában megmértük a teljes xenolit bizonyos nyomelemeinek a koncentrációját is.

A gránát és a klinopiroxén főelemeit az MTA GKKI JEOL gyártmányú elektron-mikroszondájával határoztam meg, a nyomelemeket pedig lézer-ablációs ICP-MS módszerrel mértem az Új-Fundlandi Memorial Egyetemen, St. John's-ban.

A munka során megkíséreltük a lézer-ablációs ICP-MS módszer hazai bázisát megteremteni. Számos, korábban már általam elemzett klinopiroxén, amfibol, gránát és plagioklász szemcse nyomelemtartalmát határoztuk meg lézer-ablációval az MTA Izotópkutató Intézetben. A módszer honosításához a mérési körülmények beállítását, a sztenderdizációt, továbbá az ún. 'time-resolved' adatok feldolgozását kellett megoldani. Az elemzett gránát szemcsék között diamonditból származó is volt. Az Izotópkutató Intézetben mért nyomelem koncentrációk jó egyezést mutattak a korábbi mérésekkel, így a szilikát és oxid ásványok nyomelemtartalmát már Magyarországon is meg lehet határozni. Az Izotópkutató Intézetben együttműködő kutatók: Varga Zsolt, Stefánka Zsolt és Gméling Katalin voltak.

A gyémántok szénizotóp összetételét Bécsben határoztuk meg (Maruoka et al. 2004). További gyémánt szemcséket preparáltunk a nitrogén izotóparányok mérésére is. Ugyanezekben a mintákban a nitrogén mellett a szénizotóp arányokat újra meghatározzuk, az esetleges mikroinhomogenitások miatt. Ily módon egy 35 mintából álló konzisztens C és N izotóp adatsor áll majd rendelkezésre, amely az együttes értelmezésüket megalapozottabbá teszi. A N izotópok mérését eredetileg ionszondával terveztük, de Gero Kurat professzor szív műtéte miatt nem kerülhetett sor, ezért kellett új együttműködő partnert keresni. A méréseket Londonban, a University College-ban Sami Mikhail végzi. Az együttműködésben Judith Milledge (UCL) is részt vesz.

Újdonságnak számító vizsgálat a teljes xenolith elemzése prompt gamma neutronaktivációs módszerrel. A mérések az MTA Izotópkutató Intézetében, Gméling Katalin együttműködésével készülnek. Összesen 12 minta elemzését tervezzük, ebből eddig 5 xenolit elemzése készült el.

## **Eredmények**

### **I. A gyémánttal összenőtt gránát és klinopiroxén vizsgálata**

Összesen 38 mintában mértük meg a gránát, és 4 mintában a klinopiroxén fő- és nyomelem tartalmát. A kapott eredményeket összehasonlítottuk az irodalomban fellelhető kisszámú polikristályos gyémánt szilikát fázisainak, valamint a monokristályos gyémántok zárványainak összetételével.

A gránát és a klinopiroxén szemcsék homogén összetételűek, és az összetétel egy mintán belül is állandónak tekinthető. A gránátok összetétele azonban az egész mintasoron keresztül jelentős változást mutat.

Közismert, hogy a monokristályos gyémántok zárványegységei két fő paragenezisre, a peridotitos és az eklogitos paragenezisre oszthatók, amelyek rokonságot mutatnak a köpeny két fontos kőzete, a peridotit és az eklogit ásványegységeivel. A peridotitos paragenezishez tartozó gyémántok elsősorban Cr-dús pirop gránátot, Cr-diopszidot, ortopiroxént, olivint, kromitot és szulfidokat tartalmaznak, az eklogitos gyémántok

pedig főleg Ca- és Fe-dús gránát, valamint omfacitos klinopiroxén kristályokat zárnak magukba. Az eddigi legnagyobb polikristályos gyémántokra vonatkozó adatbázis segítségével kimutattuk, hogy a gránátok két fő csoportra, egy *Cr-dús* és egy *Cr-szegény* csoportra oszthatók. A két csoport között van azonban egy általunk *átmenetinek* nevezett csoport, amely a Cr tartalom szempontjából az előbbi két csoport között helyezkedik el. A Cr-dús gránátok a monokristályos gyémántokban található peridotitos gránátokkal, a Cr-szegény gránátok pedig az eklogitos gránátokkal mutatnak hasonlóságot, ezért a továbbiakban peridotitosnak és eklogitosnak nevezzük őket.

### *1.1. A peridotitos gránátok*

A Cr-dús peridotitos gránátok (10 db. tartozik ebbe a csoportba) magnézium-dús összetételűek (mg-érték 0.83-0.86), a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tartalom 3.9-7.2 s% között, a CaO tartalom 3.6-5.7 s% között változik, és ez a két elem pozitív korrelációt mutat. Az általunk mért összetételek jól egyeznek a korábban mért irodalmi diamondit adatokkal. Összetételük a lherzolitos gránát összetételnek felel meg, kalciummal telített, vagy közel telített fluidumból váltak ki, bár csak 3 tartalmaz közülük koegzisztens klinopiroxént. Mindössze egy gránát mutat harzburgitis összetételt, az előbbieknél jóval nagyobb Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (12.3 s%) és kisebb CaO (2.6 s%) tartalommal. A gránátok összetételi eloszlása azonban különbözik a monokristályos gyémántokban kimutatott gránátoktól, a diamonditban jóval szűkebb koncentrációhatárok között mozog az összetételük, és monokristályos gyémántokkal szemben a Cr-dús és Ca-szegény harzburgitis gránát a diamonditokban nagyon ritka.

A peridotitos gránátok nyomelemei közül a ritkaföldfémek kondritra normált diagramokon általában a következő képet mutatják: nehézlantánida tartalom a kondritos gyakoriság kb. 10-szerese, az Eu és Sm elemeknél jól kivehető 'púp' látható, majd gyors csökkenés a könnyűlantánidák irányába. Ez a lefutás nagyon hasonló a monokristályos gyémántok lherzolitos gránát zárványainak lefutásához (ld. Stachel et al. 2004), de a harzburgitis gránátokra olyan jellemző szinuszos lefutást (alacsony nehézlantánida tartalom, szignifikáns Eu-Sm dúsulás, majd újabb csökkenés a La felé) a diamonditokban nem volt kimutatható. Az egyéb inkompatibilis nyomelemek közül a Th, U, és különösen a Nb és a Ta kondritra normált koncentrációi jóval meghaladják a könnyűlantánidák normált gyakoriságát, míg a Sr és a Ti negatív anomáliát mutat a szomszédos ritkaföldfémekhez képest.

### *1.2. Az eklogitos gránátok*

Az eklogitos összetételű gránátok a vizsgált xenolitokban 3 jól elkülöníthető csoportra oszthatók, mind a fő- mind pedig a nyomelemeik alapján. Ennek a három csoportnak az E1, E2 és E3 nevet adtuk.

Az E1 csoportba Cr-szegény (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ~ 0.7 s%) és magnéziumdús gránátok tartoznak, amelyek mg-értéke (0.84-0.85) a peridotitos gránátokhoz hasonló. A CaO tartalom (3.6-3.8 s%) szűk határok között változik. A kondritnormált ritkaföldfém lefutás: a nehézlantánidák mennyisége kb. kondritos gyakoriság 10-szerese, és folyamatos csökkenés mutatkozik a könnyűlantánidák felé. A könnyűlantánidákhoz viszonyítva itt is megnő az U-Th, valamint a Nb-Ta kondritra normált koncentrációja, de emellett

szignifikáns pozitív Zr-Hf és Ti anomália is kimutatható a szomszédos, hasonló inkompatibilitású ritkaföldfémekhez képest.

Az E2 gránátok mg-értéke (0.73-0.82) és Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tartalma (0.2-0.3 s%) kisebb, mint az E1 gránátoké, CaO tartalma (3.9-5.2 s%) pedig valamivel szélesebb mezőben mozog. Ezek az mg-értékek még így is nagyobbak, mint a monokristályos gyémántok eklogitos gránátjainak mg-értékei. Az E2 gránátok nyomelem tartalma nagyon hasonló az E1 gránátokhoz, lényeges különbség a nagyobb nehézlantanida tartalom. Itt is kimutatható a pozitív Zr-Hf anomália, azonban az E1 gránátokra jellemző pozitív Ti anomália eltűnik. Érdekes megjegyezni, hogy az általunk mért E2 gránátok fő- és nyomelemtartalma csaknem teljesen azonos a Jacob et al. (2000) által mért 4 polikristályos gyémántból származó gránát összetételével (a nyomelem mérések ugyanazzal a műszerrel készültek). Jacob et al. (2000) polikristályos gyémánt mintái a Venetia kimberlitből származnak (Botswana), és az ilyen fokú hasonlóság azt sugallja, hogy az általunk vizsgált minták is innen származnak (a gyémántkereskedő szerint is valószínűleg Botswana-i eredetűek). Az azonos származást megerősíti az is, hogy a Dorrit Jacob által vizsgált minták ugyanekkor tűntek fel a piacon.

Az E3 gránátok szignifikánsan vasdúsabbak, mint az előző két csoport gránátjai (mg-érték 0.52-0.61) a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tartalom itt a legkisebb (< 0.1 s%), de a CaO tartalom ugyanabban a tartományban mozog (3.8-5.0 s%). Különös módon ezeknek a mintáknak a nyomelemtartalma is a legalacsonyabb. A kondritnormált ritkaföldfém lefutás hasonló az E2 gránátokhoz (bár itt erősebb a könnyűlantánidák elszegényedése), de a Th-U, Nb-Ta, sőt a Zr-Hf tartalom is jóval kisebb, mint az E1 és E2 gránátokban. Ennek megfelelően a pozitív Zr anomália, ami annyira jellemző volt az előző két eklogitos csoportra, eltűnik.

Az eklogitos gránátok összetétele a korábban vizsgált (Gurney és Boyd 1982; Kirkley et al. 1991) polikristályos gyémánt mintákban nagyobb összetételi határok között mozgott, és azokat nem lehetett ilyen jól körülhatárolt csoportokra osztani. A monokristályos gyémántok eklogitos gránátjaihoz képest azonban a diamondit xenolitik gránátjainak összetétele, különösen CaO tartalma jóval szűkebb tartományban mozog. A monokristályos gyémántokban nem ritkák a vas- és kalciumdús gránátok. Úgy tűnik, hogy az alacsony CaO tartalom a diamonditok gránátjainak sajátja.

### *1.3. Az átmeneti gránátok*

Főelem-összetételében 6 minta a peridotitos és az eklogitos csoportok közötti átmenetet képviselik, mg-értékük 0.81-0.84, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tartalmuk pedig 1.3-2.4 s% között változik. A nyomelem összetétel alapján azonban két csoportot képeznek. Három minta nyomelemtartalma a peridotitos gránátok nyomelemeire emlékeztet, ezeket kis Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tartalmú peridotitos gránátoknak tekinthetjük. Az egyik közülük koegzisztens klinopiroxént is tartalmaz, ami a peridotitos mintákban fordult elő. A másik 3 minta nyomelemtartalma pedig inkább az eklogitos gránátokra hasonlít, ugyanúgy megtalálható bennük a pozitív Zr-Hf anomália, mint az E1 és E2 gránátokban. Ezek pedig inkább nagy Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tartalmú eklogitos gránátoknak tekinthetők.

A teljes összetételi sorozatot vizsgálva elmondható, hogy az erősen inkompatibilis nyomelemek mennyisége a gránátokban a nagy krómtartalmú peridotitos gránátoktól

az eklogitos E3 gránátokig folyamatosan csökken. Ez a csökkenés ellentétben van a megszokott tendenciákkal, amely szerint az inkompatibilis nyomelemek koncentrációja az ultrabázisos kőzetekben kisebb, mint a bázisos kőzetekben. A peridotitos és az eklogitos E1 és E2 csoport gránátjainak Zr, Hf, Sc, vagy V tartalma hasonló tartományban mozog, csupán az E3 gránátokban csökken ezen elemek mennyisége. Érdeemes megjegyezni, hogy a Li tartalom viszont az E3 gránátokban a legmagasabb.

#### *1.4. A klinopiroxén összetétele*

A klinopiroxének mg-értéke 0.92-0.94 között változik. A három peridotitos gránáttal koegzisztens klinopiroxén  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tartalma 2.2-3.5 s%,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  tartalma 2.3-2.7 s%,  $\text{Na}_2\text{O}$  tartalma pedig 2.1-3.1 s% között változik. Az átmeneti gránáttal együtt előforduló klinopiroxén azonban mindhárom elemből kevesebbet tartalmaz ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  1.4 s%,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0.6 s% és  $\text{Na}_2\text{O}$  1.1 s%).

A klinopiroxének kondritra normált ritkaföldfém lefutása a könnyűlantánidák felé dúsulást mutat. Az egyéb nyomelemek közül jellemző a Zr, Hf és Ti negatív anomáliája a hasonló inkompatibilitású ritkaföldfémekhez képest.

A leírásokból is láthattuk, hogy a monokristályos gyémántokban mért gránát és klinopiroxén összetételek többé-kevésbé eltérnek a diamondit szilikátjainak összetételétől. Az ásványegyüttesekben is van a kétféle gyémánt között különbség. A polikristályos gyémántokban még nem találtak ortopiroxént, vagy olivint, pedig ezek gyakori zárványok a peridotitos ásványegyüttest tartalmazó gyémántokban. Ugyancsak nem írtak le omfacitos klinopiroxént a polikristályos gyémántokból. A szilikátok mellett a korábbi tanulmányok gyakran írtak le kromitot a polikristályos gyémántokból, azonban az általunk vizsgált diamondit xenolitokban nem találtunk kromitot.

#### *1.5. Termobarometria*

Négy diamondit mintában volt koegzisztens gránát és klinopiroxén, ezekben lehetőség nyílt a kristályosodás P-T viszonyainak meghatározására. A számítások szerint a hőmérséklet 1100-1200 oC körül lehetett, a nyomás pedig 5-5.5 GPa volt. Ezek az értékek a gyémánt stabilitás tartományában vannak, azonban igen közel a gyémánt/grafit határhoz, és a kratoni litoszférára jellemző "hideg" geotermikus gradienst jeleznek. A hőmérsékletet Ellis és Green (1979) módszerével, a nyomást pedig Aschepkov (2002) módszerével számoltuk.

## **II. A fő- és nyomelem adatok értelmezése**

A monokristályos gyémántok esetében feltételezzük, hogy a peridotitos zárványokat tartalmazó gyémánt peridotitos, az eklogitos zárványokat tartalmazó gyémánt pedig eklogitos környezetben kristályosodott. A polikristályos gyémántok esetében azonban nem tételvezhető fel *a priori* a peridotitos, vagy eklogitos környezet, a gyémánttal együtt kristályosodó gránátok kémiai összetételét inkább a kristályosító fluid összetétele, és nem a környezet összetétele határozza meg.

Az E3 csoportot leszámítva a gránátok nagy mg-értéke, valamint kompatibilis nyomelem tartalma (pl. Sc) alapján a fluidum forrásközete valamennyi diamonditra azonos, peridotitos lehetett. A fluidumok Cr tartalmában levő különbség pedig lehet frakcionációnált kristályosodás eredménye (kromit frakcionáció), vagy a forrásból történt különböző mértékű extrakció eredménye is. A peridotitos gránátokat kristályosító fluid Cr tartalma akár több súlyszázalékos is lehetett. Bizonyíték van rá, hogy ilyen nagy Cr tartalmú olvadékok lehetnek a mély litoszféra köpenyben: Moore és Belousova (2005) nagy, 10 %-nál is több Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tartalmú gránát megakristályokat írt le, amelyeket protokimberlites magmából származtatott. Ráadásul talált olyan megakristályt, amelynek egyik fele Cr-dús, a másik fele azonban Cr-szegény volt, amit frakcionációval magyaráztak. Újabban Malkovets et al. (2007) mutattak rá a gyémántkristályosodás és a nagy Cr tartalmú szubkalciumos gránát kristályosodásának szoros kapcsolatára. Az adataink arra mutatnak, hogy a diamonditok jelentős része nagy Cr és Mg tartalmú fluidumból kristályosodott.

A gránátok és a klinopiroxének nyomelemtartalma lehetőséget ad arra, hogy becslést adjunk a szilikátokkal egyensúlyban levő (diamonditot kristályosító) fluidum nyomelemtartalmára. A számításokhoz Fujimaki et al. (1984) kimberlit olvadék – gránát megakristály közötti megoszlási hányadosait használtuk. Az eredmények szerint a peridotitos gránátokkal egyensúlyban levő hipotetikus fluidum az erősen alkáli magmákhoz hasonló inkompatibilis nyomelemdúsulást mutatott (nagy Nb, La és Ce tartalom), a kondritnormált görbén határozott negatív Zr-Hf és Ti anomáliával. Ezen elemek elszegényedése a hasonló inkompatibilitású ritkaföldfémekhez viszonyítva a karbonatitos-kimberlites magmák sajátja. Ez arra utal, hogy a peridotitos gránátot tartalmazó diamondit a karbonatit-kimberlit sorozathoz tartozó olvadékból kristályosodott.

A gránát és a klinopiroxén lézer-ablációs mérésénél gyakran tapasztaltuk az ablációs szignál megváltozását, ami az összetétel megváltozását jelzi. Ezt a változást fluid zárványok jelenlétével, vagy szemcsehatárokon levő anyag ablációjával magyaráztuk. A preparált gránát szemcsék pásztázó elektron-mikroszkópos vizsgálata is igazolta a fluid zárványok jelenlétét, a gránát szemcsék egyes részei egészen szivacsos szerkezetűek voltak. Az adatok értékelése arra mutatott, hogy a tiszta gránát összetételt valamilyen inkompatibilis nyomelemekben (Rb, Ba, Nb, Ta, La, Ce) dús fázis kontaminálta. Bár ez a „kontamináló” anyag lehetett a gyémántot kristályosító fluid is, az adatokat óvatosan kezeltük, mert fennállt a xenolitokat felszínre hozó kimberlit kontamináció lehetősége is. Ugyancsak megkíséreltük a fluid összetétel meghatározását a diamonditban levő kis üregekben található anyag lézer ablációs elemzésével. Az ilyen anyag nyomelemtartalma ugyanúgy mutatta a karbonatitra és kimberlitre jellemző nyomelem sajátosságokat, mint a számított hipotetikus fluidum összetételek. Az üregekben található anyag származhatott a kimberlitből is, bár az üregek valószínűleg zártak voltak, és csak a minta előkészítés során nyitottuk fel azokat.

Újabban ugyanezekben a diamondit mintákban határozták meg a gyémánt nyomelem összetételét szintén lézer-ablációs módszerrel Ausztráliában (Sonal Rege, Bill Griffin és Simon Jackson). A nyomelemek természetesen nem a gyémánt kristályrácsában vannak, hanem a gyémántban csapdázódott szubmikroszkópos fluidzárványokban, vagy fluid eredetű ásvány zárványokban. Közbevetőleg meg kell jegyezni, hogy mi is megkíséreltük a gyémánt nyomelem tartalmát meghatározni, de a módszer



érzékenysége és a megfelelő sztenderd hiánya miatt ez nem vezetett eredményre. Rege et al. (2008) által végzett mérések szerint a gyémántban csapdázódott fluidum nyomelem összetétele ugyanolyan, mint az általunk számított egyensúlyi fluidösszetétel, illetve az általunk mért, a gyémánt üregeiben levő anyag összetétele. Ezek a mérések többszörös bizonyítékot is adnak arra, hogy a diamondit karbonát tartalmú fluidumból kristályosodott.

Az eklogitos gránát összetételéből számított fluidum kisebb inkompatibilis nyomelem dúsulást mutat, és negatív Zr-Hf anomália sem látszik a kondritnormált nyomelem diagramokon. A számított hipotetikus egyensúlyi fluid inkább az alkáli bazaltok nyomelem összetételére emlékeztetett. Kérdés, hogy mi a kapcsolat a kétféle fluidum között, származhat-e ilyen összetételű fluidum a karbonatitos-kimberlites fluidumból. A Cr tartalom csökkenése magyarázható volna kromit frakcionációval, ugyanúgy, mint a Ti tartalom csökkenése ilmenit frakcionációval, azonban az inkompatibilis nyomelemek (Nb, U, Th, La) mennyiségének a csökkenése ellentétben áll a normál magmás frakcionációval. Igaz viszont, hogy a kérdéses rendszer sem egy normál magmás rendszer. Az inkompatibilis elemek csökkenése magyarázható volna karbonát frakcionációval is, de ez a kérdés még további vizsgálatot igényelne. Másik magyarázat szerint a szételegyedés is szerepet játszhatna a különböző összetételű fluidumok származásában, de ehhez még hiányoznak a kísérleti adatok és bizonyítékok. A harmadik elméleti lehetőség volna a parciális olvadás mértékének változása – eszerint az E típusú gyémántot kristályosító fluidum ugyanazon peridotitos forrás nagyobb mértékű olvadásából ered, ezért kisebb az inkompatibilis nyomelem tartalma. Ez a feltételezés azonban azt kívánná meg, hogy a peridotit – karbonát olvadék rendszerben a Cr is erősen inkompatibilis nyomelemként viselkedjen. Erre azonban egyelőre nincs adat, és további kísérleti munka volna szükséges a fázisviszonyok és a nyomelem megoszlások megismeréshez.

Mindezen kérdések részletes tárgyalása Lithos folyóiratban most elfogadott cikkünkben olvasható lesz, illetve az eddigi eredményekről a 9-ik kimberlit konferencián szóbeli előadásban számoltunk be.

### **III. A gyémánt stabilizotóp összetétele**

35 diamondit xenolitból preparált gyémántból készült C izotóp elemzés, amelyek adatait egy korábbi cikkben már publikáltuk (Maruoka et al. 2004). A publikáció időpontjában azonban még az elemzett xenolitokban található gránát összetételét az esetek nagyobb részében még nem ismertük, a peridotitios eklogitos besorolást pusztán a gránát színe alapján végeztük el. A gyémántokban kimutatott  $^{13}\text{C}$  elszegényedést ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} \sim -18 \text{‰}$ ) redox folyamatok során bekövetkezett Rayleigh típusú frakcionációval magyaráztuk. A köpeny nagyobb mélységeiből felfelé migráló redukált szén (metán) tartalmú fluidum a magasabb köpenyszintek oxidáltabb anyagával reakcióba lép, és a reakció során a metán elemi széné és széndioxidá oxidálódik. Az oxidáció révén képződött széndioxid a köpeny ásványaival reagálva szilárd Ca és Mg karbonátot képez, ezáltal kivonódik a rendszerből. További migráció során azonban a rendszer eléri a peridotit szoliduszt, és ekkor szilikát tartalmú illódús karbonatitos-kimberlites olvadék képződik. A kísérleti vizsgálatok szerint a karbonatit jól oldja az elemi szenet, így az az olvadékban marad addig, amíg lokális túltelítettség miatt gyémánt formájában kikristályosodik. A polikristályos gyémántokat

kristályosító karbonatitos fluidum tehát ultrabázisos köpeny eredetű, és további fejlődése határozza meg, hogy a gyémánttal együtt milyen összetételű gránát kristályosodik.

A feltételezett folyamat további alátámasztása, illetve a gyémántot kristályosító fluidum eredetének jobb megismerésére a C izotópok mellett a N izotóparányok meghatározását is tervbe vettük. Az eredetileg tervezett ionszondás mérések azonban Gero Kurat szívműtéte miatt nem valósulhattak meg. A N izotópok meghatározását preparált gyémántszemcséken végezzük, egy, az előzőnél még nagyobb mintasorozaton. A N izotóparányok mellett a C izotóparányokat is megmérjük, még azokban a mintákban is, amelyekről már van C izotóparány adatunk, hogy konzisztens adatsorhoz jussunk, ami a az értelmezést megbízhatóbbá teszi. A méréseket Sami Mikhail végzi a Londoni University College-ban. A mérések folyamatban vannak, ezért azok eredményeiről még nem lehet beszámolni.

#### **IV. Egyéb vizsgálatok**

Az OTKA projekt indulása után szereztünk tudomást az MTA Izotópkutató Intézet prompt gamma neutronaktivációs elemzési lehetőségéről. Ez a módszer a főelemekre, valamint néhány nyomelemre, mint pl. a B, Gd, Cl, rendkívül érzékeny. Nagy előnye (és ezért tudjuk a diamondit xenolitok mérésére alkalmazni), hogy teljesen roncsolásmentes, a xenolit eredeti állapotában tehető be a mintakamrába, és azon semmilyen elváltozás nem történik. A jól elemezhető nyomelemek közül a B és a Cl koncentrációja érdekes lehet. A B a gyémánt kristályrácsába lép be, és a ritkán megfigyelhető kék gyémánt szint a B beépülésének tulajdonítják. A Cl valószínűleg a gyémántban és a gyémántszemcsék közti üregekben csapdázódott fluidum jellemző eleme lehet. A kloridok vízben való oldékonysága miatt ritkán vizsgálják, de a Cl tartalmú fluidumoknak is szerepe lehet a gyémánt kristályosodásban (pl. Schrauder et al. 1996). Újabban klorid tartalmú 'sós' kimberlitet is találtak Szibériában (Polozov et al. 2008). Összesen 10 diamondit xenolit mérését tervezzük, a fő típusokból 2-2 darabot. Ilyen méréseket polikristályos gyémántokon tudunkkal még nem végeztek, ezért az adatok újdonságnak számítanak majd az irodalomban. A mérések együttműködés keretében folyamatban vannak, együttműködő kutató Gméling Katalin.

#### **V. A kísérleti vizsgálatok**

A természetes anyagok vizsgálata mellett a gyémántkristályosodás körülményeit kísérleti rendszerekben is vizsgáltuk. A kísérleti munkát közösen terveztük meg, a kísérleteket Jurij Litvin (RAS Kísérleti Ásványtani Intézet, Csernogolovka, Moszkva) végezte, a kísérleti termékeket Bécsben készítettük elő vizsgálatra, a mikroszkópos, pásztázó elektronmikroszkópos és elektron-mikroszondás vizsgálatokat pedig jórészt én végeztem, részben Bécsben, részben Budapesten. Az elektron-mikroszondás vizsgálatok az MTA GKKI JEOL gyártmányú elektron-mikroszondájával készültek, de 2008-tól Theo Ntaflós együttműködésével méréseket végeztünk a Bécsi Egyetem Cameca SX 100 elektron-mikroszondájával is.

A kísérletek két nagyobb csoportot alkottak. Az első kísérletsorozatot egy természetes kőzeten végeztük, a további kísérletek során pedig szintetikus karbonát-eklogit rendszer nagynyomású kristályosodását vizsgáltuk.

A természetes kőzet – mint a kísérletek kiinduló anyaga – az üzbeisztáni Chagatai masszívum melanokrata karbonatitja volt. Kísérleti vizsgálatát az indikolta, hogy a karbonatitban gyémántot találtak, így ez a rendszer a gyémánt kristályosodására egy megfelelő, és korábban nem ismert környezetet jelent. A kísérleti berendezés részletes leírása megtalálható Litvin et al. (2005) munkájában. A préselt karbonatit port egy grafitgyűrű belsejébe, illetve köré helyezték el. A fűtést a grafitgyűrű végezte, és ugyanez a grafit volt a gyémántkristályosodáshoz a szén forrása is. A nyomás 7.0-8.5 GPa, a hőmérséklet 1500 – 2000 °C volt. A grafitgyűrűtől távolodva egy hőmérséklet gradiens alakult ki, így a kristályosodó fázisok, és azok összetétele eszerint változott a grafitgyűrűtől távolodva. A kísérletek során képződött karbonát-szilikát olvadék jól oldotta grafitot, és a szén túltelítettsége esetén ez gyors nukleációhoz, és gyémántkristályosodáshoz vezetett. A kis viszkozitású karbonát-szilikát olvadék a rendkívül hatékonyan szállítja a feloldott szenet a gyémántkristályosodás helyszínére, ahol tömeges gyémántkiválás volt megfigyelhető. A gyémánt mellett grosszularmandin gránát, diopszid-hedenbergit összetételű klinopiroxén, valamint kalcit (aragonit) kristályosodott, hasonlóan a gyémánttartalmú Ca-eklogitok és grosszuditek ásványos összetételéhez. Ilyen összetételű xenolitok jól ismertek a kimberlitekből. Az egyik legfontosabb eredmény volt a gyémánt és szilikátok (gránát, klinopiroxén) szingenetikus kristályosodása, hiszen ugyanezt figyeltük meg a természetes diamondit xenolitokban. A kísérletek során kristályosodott szilikátfázisok összetétele azonban eltért az általunk megfigyelt összetételtől. Ennek elsődleges oka, hogy a kiindulóanyag Ca- és Fe-dús karbonatit volt, szemben az Mg- és alkálidús köpeny karbonatitokkal. A kísérletek azonban meggyőzően kimutatták, hogy az ilyen összetételű karbonátdús közeg megfelelő médium a gyémántkristályosodás számára.

A további kísérletekhez már a karbonát és az eklogit különböző arányú elegyeit használtuk. A karbonát 25 %  $K_2CO_3$ , 25 %  $CaCO_3$  és 50 %  $MgCO_3$  elegye volt, az eklogit pedig Mg-dús klinopiroxén és Mg-dús gránát 50-50 %-os keveréke. Néhány kísérletben inkompatibilis nyomelemeket tartalmazó keveréket adtunk a rendszerhez, hogy a nyomelemek viselkedését is megfigyelhessük. A képződött fázisokban azonban a nyomeleket nem sikerült elektron-mikroszondával mérnünk, még a Cameca SX 100 mikroszondával sem. A kísérletek során kristályosodott gránát és klinopiroxén összetétele ugyanabba a tartományba esett, mint a természetes polikristályos gyémántokban talált klinopiroxén és gránát összetétele. A nagynyomású kristályosodás során a Ti a gránát kristályrácsába lépett be, a klinopiroxén szinte teljesen Ti mentes volt. Az eredmény arra utal, hogy a Ti megoszlása erősen függ a nyomástól. A nagynyomású klinopiroxén viszonylag nagy  $K_2O$  tartalma (0.10-0.20 s%) arra utal, hogy nagy nyomáson a karbonát mellett a klinopiroxén a kálium fő hordozó ásványa.

Az elvégzett kísérletek betekintést nyújthatnak a természetes diamondit képződési körülményeibe, valamint a gyémántot és a szingenetikus szilikátokat kristályosító karbonát tartalmú fluidum tulajdonságaiba. A kísérletek igazolták, hogy a gyémánt kristályosodhat különböző szilikát/karbonát arányú, és igen különböző összetételű karbonát olvadékokból.

## **VI. A gyémánt kristályosodás környezetében található kőzetek vizsgálata**

A munkatervnek megfelelően a Szibériai Obnazsonnaja (angolul Obnazhennaya) kimberlitből származó peridotit és eklogit mintákat vizsgáltunk, részben a Gero Kurat (Bécs, természettudományi Múzeum), részben pedig Nixon (Lononi Múzeum, Nixon Collection)-ből származó mintákat. A korábbi vizsgálatokat újabb nyomelem mérésekkel egészítettük ki, és részletesen vizsgáltuk a szételegyedési folyamatokat. A legérdekesebb eredményeket az OBNA 006 jelű eklogit xenolitban kaptuk. A xenolit az eklogitokban szokásos szemcsés klinopiroxénből és gránátból álló rész mellett egy kb. 3 cm-es Al-dús klinopiroxén megakristályt tartalmazott, amely négy szételegyedett gránát generációt tartalmazott, különböző morfológiájú, vastagságú és irányultságú lamellák formájában. Az egyes generációk mind fő, mind nyomelemeikben jelentősen különböztek egymástól, és a szételegyedés során erőteljes gránát-kompatibilis nyomelem (Sc, Y és nehézkananida) frakcionáció történt. A szételegyedés valószínűleg a hőmérséklet csökkenésének eredménye, a szekvenciális szételegyedés során az elemek megoszlását és frakcionációját a diffúzió kontrollálta. Az erős kémiai inhomogenitások és diffúziós profilok fennmaradása arra utal, hogy a lehűlés és szételegyedés nem sokkal előzte meg a kimberlit feltörését.

### **Irodalom**

Ashchepkov IV (2002): An Empirical Clinopyroxene thermobarometer for mantle rocks based on the jadeite-diopside exchange. *Trans. (Doklady) RAS (ESS)*, 382, 78-82.

Burgess R, Johnson LH, Matthey DP, Harris JW, Turner G. (1998): He, Ar and C isotopes in coated and polycrystalline diamonds. *Chem Geol* 146, 205-217.

Dobosi G, Kurat G (2002): Trace element abundances in garnets and clinopyroxenes from diamondites - a signature of carbonatitic fluids. *Mineral Petrol* 76, 21-38.

Ellis DJ, Green DH (1979): An experimental study of the effect of Ca upon garnet-clinopyroxene Fe -Mg exchange equilibria. *Contrib Mineral Petrol* 71, 13- 22.

Fujimaki H, Tatsumoto M, Aoki K (1984): Partition coefficients of Hf, Zr, and REE between phenocrysts and groundmasses. *J Geophys Res* 89 Suppl: B662-B672.

Gurney JJ, Boyd FR (1982): Mineral intergrowths with polycrystalline diamonds from Orapa Mine, Botswana. *Carnegie Inst Washington Yearbook* 81, 267-273.

Honda M, Philips D, Harris JW, Yatsevich I (2004): Unusual noble gas composition in polycrystalline diamonds: preliminary results from Jwaneng kimberlite, Botswana. *Chem Geol* 203, 347-358.

Jacob DE, Viljoen KS, Grassineau N, Jagoutz E (2000): Remobilization in the cratonic lithosphere recorded in polycrystalline diamond. *Science* 289, 1182-1185.

Kirkley MB, Gurney JJ, Rickard RS (1991): Jwaneng framesites: carbon isotopes and intergrowth compositions. In: Proc Fifth Internat Kimberlite Conf, Araxa. CPRM Spec Publ, 127-135

Kurat G, Dobosi G (2000): Garnet and diopside-bearing diamondites (framesites). *Mineral Petrol* 69, 143-159.

Kurat G, Dobosi G, Brandstätter F (1999): Diamondite: a fluid-born upper mantle rock (abstract). *Eu J Mineral* 11, Beiheft 140.

Litvin, Yu. A., Kurat G. and Dobosi G. (2005) Experimental study of diamond formation in carbonatite-silicate melts: a model approach to natural processes. *Russian Geology and Geophysics (Geologiya i Geofizika)* 46, 1285-1299 (1304-1317).

Malkovets VG, Griffin WL, O'Reilly SY, Wood BJ (2007): Diamond, subcalcic garnet, and mantle metasomatism: Kimberlite sampling patterns define the link. *Geology* 35, 339-342.

Maruoka T, Kurat G, Dobosi G, Koeberl C (2004): Isotopic composition of carbon in diamonds of diamondites: Record of mass fractionation in the upper mantle. *Geochim Cosmochim Acta* 68, 1635-1644.

Moore A, Belousova E (2005): Crystallization of Cr-poor and Cr-rich megacryst suites from the host kimberlite magma: implications for mantle structure and the generation of kimberlite magmas. *Contrib Mineral Petrol* 149, 462–481.

Polozov AG; Sukhov SS; Gornova M; Grishina SN (2008): Salts from Udachnaya-East kimberlite pipe (Yakutia, Russia): occurrences and mineral composition (extended abstract), 9IKC-01-1MO1P-0058

Rege S, Griffin WL, Kurat G, Jackson SE, Pearson PJ, O'Reilly SY (2008): Trace-element geochemistry of diamondite: Crystallisation of diamond from kimberlite-carbonatite melts. *Lithos* 106, 39–54.

Reutskii VN, Logvinova AM, and Sobolev NV (1999): Carbon isotopic composition of polycrystalline diamond aggregates with chromite inclusions from the Mir kimberlite pipe, Yakutia. *Geokhimiya* 11, 1191-1196.

Schrauder M, Koeberl C, Navon O (1996): Trace element analyses of fluid-bearing diamonds from Jwaneng, Botswana. *Geochim Cosmochim Acta* 60, 4711–4724.

Stachel T, Aulbach S, Brey GP, Harris JW, Leost I, Tappert R, Viljoen KS (2004): The trace element composition of silicate inclusions in diamonds: a review. *Lithos* 77, 1–19.

Stachel T, Harris JW (1997): Diamond precipitation and mantle metasomatism—evidence from the trace element chemistry of silicate inclusions in diamonds from Akwatia, Ghana, *Contrib Mineral Petrol* 129, 143–154.

