

## ОТЛИЧИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА УГЛЕРОДА В РАЗНОВИДНОСТЯХ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

Исследования изотопного состава углерода различных кристаллов и поликристаллических разновидностей алмаза имеют большой интерес с точки зрения выяснения их генезиса. В самых первых публикациях по этому вопросу [1—3] приведены результаты анализов кристаллов алмаза из различных месторождений мира. По имеющимся в этих работах данным отношение  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  в алмазах колеблется в узком диапазоне от 89,24 до 89,78, т. е. в пределах значений  $\Delta^{13}\text{C}$  (отклонение от чикагского стандарта PDB) от  $-0,4$  до  $-0,9\%$ . В 1966 г. были опубликованы данные [4] по результатам исследования изотопного состава углерода одной из наиболее специфических разновидностей алмаза — карбонадо, представляющей собой скрытокристаллические образования, сложенные зернами размером 20 мк. Выяснилось, что состав углерода карбонадо резко отличается от углерода кристаллов алмаза: в четырех исследованных образцах карбонадо значение  $\Delta^{13}\text{C}$  колебалось от  $-2,78$  до  $-2,84\%$ . В. В. Ковальским и другими [5] исследовался изотопный состав углерода в различно окрашенных алмазах.

В результате выявлено, что в некоторых окрашенных образцах количественное отношение  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  сильно отличается от установленных ранее: в одном сером алмазе из трубки «Мир» значение  $\Delta^{13}\text{C}$  оказалось равным  $-3,23\%$ , в четырех образцах из россыпи р. Эбелях, окрашенных в темно-серый и рыжевато-серый цвет, отклонение от чикагского стандарта колебалось от  $-2,14$  до  $-2,22\%$ . Имеющиеся в литературе материалы по изотопному составу углерода в алмазах позволяют сделать вывод о том, что некоторые разновидности кристаллов алмаза могут существенно отличаться друг от друга количественным отношением  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ . Однако детальных характеристик кристаллов алмаза, на основании которых можно было бы их идентифицировать с известными разновидностями (при описании результатов исследования изотопного состава углерода), в указанных выше работах не приводилось (указывались лишь окраска алмазов и их месторождение).

Выявленные отличия изотопного состава углерода алмазов вызвали необходимость отобрать из разных месторождений определенно охарактеризованные разновидности кристаллов, которые, судя по их морфологическим, кристаллохимическим и парагенетическим особенностям, образуются в неодинаковых условиях. Кристаллы каждой разновидности идентичны по форме роста, физическим свойствам и текстуре (внутреннему строению). Важно выяснить, отличаются ли они по изотопному составу углерода. Были отобраны кристаллы алмаза из кимберлитовых трубок «Мир», «Айхал» и «Удачная», а также из россыпей Северо-Востока Сибири, Северного Урала и два зерна — карбонадо из Бразилии. Анализ проводился по методике, детально описанной ранее [3]. Масс-спектрометрические измерения выполнялись на приборе МИ-1305 прецизионным компенсационным методом сравнения со стандартом PDB с точностью анализа  $0,05\%$  от величины  $\Delta^{13}\text{C}$ , физический смысл которой выражается следующей формулой:

$$\Delta^{13}\text{C} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{обр}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{ст}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{ст}}} \cdot 100\%$$

Результаты анализов приведены в таблице, в которой обозначение римскими цифрами разновидностей кристаллов и поликристаллических образований алмаза сделано в соответствии с их описанием в работе [6].

Как видно из таблицы, в восьми образцах, представляющих первую разновидность (к ней отнесены кристаллы октаэдрической формы с гладкими, зеркальными и со ступенчато-пластинчатыми гранями или эти же первично-плоскогранные формы роста, преобразованные в результате воздействия растворения в комбинационные плоскогранно-кривогранные формы и кривогранные додекаэдровиды, прозрачные, бесцветные или желто-соломенного цвета (центр N 3), а также эпигенетически окрашенные в розовато-фиолетовый или дымчатый цвет в результате пластической деформации), отклонение от стандарта PDB колеблется от  $-0,45$  до  $-0,84\%$  и в среднем равно  $-0,64\%$ . Эти цифры находятся в пределах значений, полученных ранее при исследовании обычных, наиболее распространенных кристаллов алмаза. Основываясь на сингенетических включениях в кристаллах алмаза первой разновидности, можно сделать вывод, что основная масса их имеет перидотитовый парагенезис (гарцбургит-дунитовый, лерцолитовый и верлитовый). В подчиненном количестве среди них встречаются кристаллы эклогитового парагенезиса. Безусловно, в будущем представляет интерес произвести анализ изотопного состава углерода этого вида кристаллов, из которых будут отобраны образцы (по находящимся в них включениям), связанные генетически с перидотитами и эклогитами.

Кристаллы второй разновидности, форма роста которых (куб) и желтая с оранжевым или зеленоватым оттенком окраска обусловлены изоморфным замещением атомов углерода в структуре алмаза одиночными атомами азота, существенно отличаются по изотопному составу углерода от всех других, проанализированных нами разновидностей кристаллов алмаза. В десяти изученных образцах этой разновидности  $\Delta^{13}\text{C}$  колеблется от  $-1,12$  до  $-1,94\%$  и в среднем равна  $1,54\%$ . Ранее изучение изотопного состава углерода этой разновидности кристаллов алмаза не производилось, и полученные данные представляют исключительный интерес с точки зрения решения вопроса о генезисе алмазов в кимберлитовых месторождениях. Хорошо различимые включения в кубических кристаллах алмаза не находились, поэтому по сингенетическим минералам парагенезис этой разновидности не установлен. Однако желтые кубические кристаллы встречаются в некоторых эклогитах. Этот факт дает основание сделать предположение о связи этого вида кристаллов с мантийными породами эклогитового состава. В какой-то степени это предположение подтверждается также и относительной обогащенностью желтых кубических кристаллов алмаза алюминием [7].

Серые кубические кристаллы, относящиеся к третьей разновидности и имеющие внутреннюю текстуру, несколько отличающуюся от кубических кристаллов второй разновидности, не содержащие центров в форме изолированных атомов азота (последний входит в них преимущественно в виде ассоциации двух атомов), генетически могут быть связаны со средой кристаллизации эклогитового состава, так как часто встречаются сростки этого вида кристаллов алмаза с оранжевым гранатом пироп-альмандинового состава, характерного для эклогитов. Изотопный состав углерода в этой разновидности кристаллов алмаза, как видно из результатов анализа, не отличается от кристаллов первой разновидности, имеющих преимущественно перидотитовый парагенезис. В пяти проанализированных кристаллах значение  $\Delta^{13}\text{C}$  колеблется от  $-0,55$  до  $-0,96\%$  и в среднем равно  $0,81\%$ , т. е. укладывается в обычные для алмаза пределы отклонений от кикагского стандарта.

Большой интерес имеют анализы алмазов четвертой разновидности, представляющие собой прозрачные кристаллы октаэдрической формы, покрытые волокнистыми оболочками, при широком развитии которых

Изотопный состав углерода в алмазах

№ п/п	Месторождение	Разновидность и цвет	Состав углерода $\Delta^{13}C$ : %
1	Айхал	I, желтый	-0,65
2	»	I, зеленая пигментация поверхности	-0,84
3	»	I, сиреневый	-0,54
4	»	I, дымчато-коричневый	-0,57
5	»	I, дымчато-коричневый	-0,45
6	Мир	I, бесцветный	-0,62
7	»	»	-0,70
8	»	»	-0,76
9	Айхал	II, желтый	-1,26
10	»	»	-1,60
11	»	»	-1,94
12	Удачная	»	-1,44
13	Россыпь, СВ Якутии	II, оранжево-коричневый	-1,12
14	То же	II, оранжевый	-1,88
15	»	II, табачно-желтый	-1,74
16	Россыпь СВ Якутии	II, оливково-желтый	-1,36
17	»	II, светло-желтый	-1,80
18	»	II, ярко-желтый	-1,46
19	Айхал	III, серый	-0,55
20	Удачная	»	-0,87
21	»	»	-0,85
22	Россыпь, СВ Якутии	III, зелено-серый	-0,96
23	»	III, серый	-0,84
24	Айхал	IV желтая оболочка	-0,52
25	»	IV, бесцветное ядро	-0,32
26	»	IV серый	-0,64
27	»	»	-0,55
28	»	IV, желтый	-0,79
29	»	IV желтая оболочка	-0,94
30	»	IV, бесцветное ядро	-0,84
31	Удачная	IV, желтый	-0,76
32	»	»	-0,74
33	»	»	-0,67
34	»	»	-0,98
35	»	»	-0,86
36	»	»	-1,02
37	Россыпь, СВ Якутии	»	-0,94 -0,98
38	»	»	-0,91
39	Айхал	IV, светло-желтый	-0,83 -0,87
40	Урал	IV, желто-зеленый	-0,99
41	»	V, черный	-0,98
42	Айхал	»	-0,46
43	»	VI, серый	-0,67
44	Бразилия	VII, серый	-0,63
45	»	VIII, серый	-0,67
		IX, черный	-0,40
		X, коричневатого-серый	-2,11
		X, темно-серый	-2,24

внешняя форма кристалла трансформируется от октаэдра через комбинацию октаэдра, ромбододекаэдра и куба до кристаллов кубической формы. В этой разновидности кристаллов алмаза отчетливо устанавливаются перерыв в росте и резкая смена условий кристаллизации, что фиксируется изменением механизма роста (сначала обычного тангенциального, а затем волокнистого, нормального к граням). Как видно из результатов анализа, приведенных в таблице, изотопный состав углерода в этих кристаллах, как правило, укладывается в пределы значений  $\Delta^{13}\text{C}$  от  $-0,40$  до  $-0,80\%$ . Однако в некоторых образцах устанавливается некоторое «облегчение» углерода по сравнению с чикагским стандартом (PDB). Так, например, в одном образце из кимберлитовой трубки «Удачная» значение  $\Delta^{13}\text{C}$  оказалось равным  $-1,02\%$ , а в двух кристаллах из россыпи р. Эбелях  $-0,99\%$  и  $-0,98\%$ . Представляет интерес проводить отдельно анализы волокнистой оболочки и внутреннего кристалла — ядра. В одном из образцов из трубки «Айхал» проанализированы желтая оболочка и внутреннее бесцветное ядро кристалла (ан. 24, 25). Значение  $\Delta^{13}\text{C}$  в ядре кристалла оказалось равным  $-0,32\%$ , а в окрашенной оболочке  $-0,52\%$ . Однако из этих, статистически не подтвержденных данных какие-либо выводы делать преждевременно. Можно лишь отметить, что в этом кристалле изотопный состав углерода внутреннего бесцветного октаэдрического кристалла характеризуется самым небольшим отклонением от стандарта PDB по сравнению со всеми алмазами, проанализированными нами и ранее другими исследователями. Состав среды кристаллизации алмазов четвертой разновидности точно не установлен. Во внешних волокнистых зонах наблюдаются вросстки гранатов оранжевого цвета, отвечающих по своему составу пироп-альмандиновым гранатам из эклогитов. На основании этого можно предварительно предполагать, что материнскими породами этой разновидности кристаллов алмаза являются эклогиты.

В ксенолитах глубинных пород этого вида кристаллы еще не встречаются, не ясен также состав включений и во внутренних кристаллах — ядрах, вокруг которых образовывались волокнистые оболочки.

К пятой разновидности кристаллов алмаза отнесены темно-серого и черного цвета кристаллы, окраска которых вызвана присутствием в алмазе большого количества сингенетических включений графита. Кристаллизация этих алмазов происходила в условиях, близких к кривой равновесия графит — алмаз. Нами проанализированы два черных кристалла алмаза этой разновидности из трубки «Айхал» и россыпей Урала. Значение  $\Delta^{13}\text{C}$  в этих образцах соответственно оказались равными  $-0,46$  и  $-0,67\%$ . Следует отметить, что кристаллы рассматриваемой разновидности наблюдались в ксенолитах глубинных пород как перидотитового, так и эклогитового состава. Вполне возможно, что в кристаллах пятой разновидности может быть установлена широкая дисперсия изотопного состава углерода. Так, например, имеются основания полагать, что темно-серые и рыжевато-серые кристаллы из эбелехской русловой россыпи, проанализированные В. В. Ковальским и другими [5], относятся именно к этой разновидности. Значения  $\Delta^{13}\text{C}$  в четырех изученных ими образцах колебались от  $-2,14$  до  $-2,22\%$ .

Единичные анализы поликристаллических образований алмаза: сферолит (баллас), относящийся к VI разновидности, друзовидный сросток мелких кристалликов (VIII разновидность) и черного цвета мелкозернистый борт (разновидность IX), — показали, что значения  $\Delta^{13}\text{C}$  в них укладываются в обычные пределы (от  $-0,40$  до  $0,90\%$ ). Однако, учитывая сложный парагенезис борта (разновидность IX), как эклогитовый, так и перидотитовый, в будущем необходимо провести анализы этой разновидности с отбором образцов с включениями, характеризующими состав их среды кристаллизации. Два зерна карбонадо (разновидность X) из Бразилии по изотопному составу углерода оказались близкими ранее

проанализированным четырем образцам из этой же алмазоносной провинции [4]. Значения  $\Delta^{13}\text{C}$  в них равны  $-2,11$  и  $-2,24\%$ ; в ранее изученных образцах они колебались от  $2,78$  до  $2,84\%$ .

По результатам исследований можно сделать следующие выводы.

В кристаллах алмаза, относящихся к одной определенной разновидности, изотопный состав углерода одинаковый, что свидетельствует об идентичности условий и среды их образования в разных месторождениях. Среди алмазов из кимберлитовых месторождений встречаются разновидности кристаллов с существенно отличным изотопным составом углерода. Это можно объяснить либо процессом фракционирования углерода при кристаллизации алмазов, либо различием изотопного состава углерода в самых средах их образования. Последнее представляется более вероятным. Хотя экспериментально и теоретическими расчетами [8] показана возможность значительного фракционирования углерода от исходного углерода к углекислоте в системе  $\text{C}-\text{H}_2\text{O}$  при существенно высоких  $P, T$ , характерных для эндогенных условий, однако если бы происходило фракционирование углерода, то во всех разновидностях кристаллов алмаза наблюдалась бы большая дисперсия отношения  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ . В действительности же устанавливается отличие изотопного состава углерода между определенными разновидностями, внутри же самих разновидностей широких колебаний  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  не наблюдается. Это свидетельствует о том, что разновидности кристаллов алмаза образуются разобщенно в разных средах (породах), источники углерода для которых были неодинаковые. Алмазы из кимберлитов содержат включения, которые по своему составу соответствуют минералам либо различных мантийных перидотитовых пород, либо эклогитов. Все наиболее распространенные типы кристаллов алмаза, находящиеся в кимберлитах, обнаружены в ксенолитах мантийных глубинных пород ультраосновного (перидотитового) и основного (эклогитового) составов. На основании этого можно сделать вывод, что алмазы в кимберлитах являются полигенными, т. е. они кристаллизуются не из одного расплава, состав которого изменяется в процессе эволюции, а генетически связаны с разными породами верхней мантии. В верхней мантии, являющейся производной метеоритного вещества, состав ювенильного углерода отвечает составу углерода богатых углистых каменных метеоритов (хондритов). Изотопный состав большинства алмазов (с колебанием  $\Delta^{13}\text{C}$  от  $-0,4$  до  $-0,9\%$ ) тождественны мантийному ювенильному углероду. Кубические кристаллы алмаза, по всей вероятности, связаны с породами эклогитового состава. Однако, как видно по результатам исследований, в одних кубических кристаллах (разновидность II) изотопный состав углерода «облегчен» (значение  $\Delta^{13}\text{C}$  в среднем равно  $-1,56\%$ ), а в других (разновидность III) — не отличается от обычных, наиболее распространенных кристаллов алмаза. Очевидно, эклогитовые породы имеют различный по изотопному составу углерод, и среди них встречаются разности с сильно «облегченным «углеродом», в которых могли образоваться желтые кубические кристаллы (разновидность II), карбонадо и другие алмазы с «облегченным» составом углерода.

На основании того, что среди кристаллов из кимберлитов встречаются разновидности с разным изотопным составом углерода, можно сделать вывод, что «облегченный» состав углерода в некоторых алмазах, например в кубических кристаллах из россыпей Украины [9], карбонадо из Бразилии, не является однозначным признаком «некимберлитового генезиса» этих алмазов, как это предполагают некоторые исследователи [9, 10]. Для доказательства этого необходимо использовать весь комплекс геологических и минералогических данных.

1. *Creig H.* The Geochemistry of the Stable carbon isotopes.— *Geoch. et Cosmoch. Acta*, 1953, 3, N 2/3.
2. *Wickman F. E.* The cycle of carbon and the stable carbon isotopes.— *Geoch. Cosmoch. Acta*, 1956, 9, N 3.
3. *Виноградов А. П., Кропотова О. И., Устинов В. И.* Возможные источники углерода природных алмазов по изотопным данным  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ .— *Геохимия*, 1965, № 6.
4. *Виноградов А. П., Кропотова О. И., Орлов Ю. Л., Гриненко В. А.* Изотопный состав кристаллов алмаза и карбонадо.— *Геохимия*, 1966, № 12.
5. *Ковальский В. В., Галимов Э. М., Прохоров В. С.* Изотопный состав углерода окрашенных разновидностей якутских алмазов.— *ДАН СССР. Сер. геология*, 1972, т. 203, № 1—3.
6. *Орлов Ю. Л.* Минералогия алмаза. М.: Наука, 1973.
7. *Орлов Ю. Л., Кодочигов П. Н., Глазунов М. П.* и др. Радиоактивационные определения примесей в алмазах.— В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1968. Вып. 18.
8. *Виноградов А. П., Кропотова О. И., Бобров В. А., Калинин С. Д.* Изотопное фракционирование углерода при окислении графита водой.— В кн.: V симпозиум по стабильным изотопам в геологии. М. Тезисы докл., 1974.
9. *Каминский Ф. В., Галимов Э. М., Ивановская И. Н., Кирикилица С. И., Полканов Ю. А.* Изотопный состав углерода мелких алмазов «Украины».— *ДАН СССР*, 1977, т. 236, № 5.
10. *Францессон Е. В., Каминский Ф. В.* Карбонадо — разновидность алмаза некимберлитового генезиса.— *ДАН СССР. Сер. геол.* 1974, т. 219, № 1.