

- the past history of Mars' atmosphere, 1976, 194, p. 7–72.
30. *Norris T.L., Schaeffer O.A.* Total nitrogen content of deep sea basalts. — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1982, 46, p. 371–379.
  31. *Ozima M.* Ar isotopes and earth-atmosphere evolution models. — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1975, 39, p. 1127–1134.
  32. *Ozima M., Zashu S.* Primitive helium in diamonds. — *Science*, 1983, 219, p. 1067–1068.
  33. *Pineau F., Javoy M., Bottinga Y.*  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratios of rocks and inclusions in popping rocks of Mid-Atlantic Ridge and their bearing on the problem of isotopic composition of deep-seated carbon. — *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1976, 29, 413–421.
  34. *Poldervaart A.* Chemistry of the earth's crust. — In: *Crust of the Earth*, ed. by Poldervaart A. *Geol. Soc. Amer.*, 1955, p. 119–144.
  35. *Roedder E.* Liquid  $\text{CO}_2$  inclusions in olivine bearing nodules and phenocrysts from basalts. — *Amer. Mineral.*, 1965, 50, p. 1746–1782.
  36. *Sato M.* Oxygen fugacity of basaltic magmas and the role of gas-forming elements. — *Geophys. Res. Lett.*, 1978, 5, p. 447–449.
  37. *Scalan R.S.* The isotopic composition, concentration and chemical state of nitrogen in igneous rocks. — Ph. D. Thesis, University of Arkansas, 1959.
  38. *Shepherd E.S.* The gases in rocks and some related problems. — *Amer. J. Sci.*, 35A, 1938, 311–351.
  39. *Smirnov G.I., Mofolo M.M., Leretholi P.M., Kaminsky F.V., Galimov E.M., Ivanovskaya I.N.* Isotopically light carbon in diamonds from some kimberlite pipes in Lesotho. — *Nature*, 1979, 278, p. 630.
  40. *Smith J.M., Kaplan I.R.* Endogeneous carbon in carbonaceous meteorites. — *Science*, 1970, 167, p. 1367–1370.
  41. *Taylor B.E., Eichelberger J.C., Westrich H.R.* Hydrogen isotope fractionation during degassing of rhyolitic magma. — Abstract, Ann. Meeting of Amer. Geophys. Union, 1983, Baltimore, U.S.A.
  42. *Vedder W.* Ammonium in muscovite. — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1965, 20, p. 221–228.
  43. *Wand U., Nitzsche H. — M., Mühle K., Wetzel K.* Nitrogen isotope composition in natural diamonds — First results. — *Chem. Erde*, 1980, 39, p. 85–87.
  44. *Watanabe S., Mishima K., Matsuo S.* Content and isotopic ratio of carbon-bearing species incorporated in olivine crystals from the Mt. Hualalai, Hawaii. — *Geochem. J.*, 1983, 17 (in printing).
  45. *Wetzel K., Winkler E.* On the isotopic composition of nitrogen in its natural cycle. — In: *Proc. 3rd Intl. Conf. stable isotopes*, 1979, p. 181–190.
  46. *Wlotzka F.* Untersuchungen zur Geochemie des Stickstoffs. — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1961, 24, p. 106–154.

УДК 550.42:546.26

### $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ АЛМАЗОВ. ВЕРТИКАЛЬНАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ АЛМАЗООБРАЗОВАНИЯ В ЛИТОСФЕРЕ

Э.М. ГАЛИМОВ

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского АН СССР,  
Москва, СССР*

Первые данные об изотопном составе углерода алмазов были опубликованы Г. Крейгом в 1953 г. [17]. Затем Ф. Викман [22] сообщил результаты анализа изотопного состава углерода нескольких десятков алмазов из разных месторождений мира. Результаты, полученные в этих ранних работах, дали довольно узкий диапазон вариаций  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ , в интервале от  $-2$  до  $-9\%$  по шкале  $\delta^{13}\text{C}$  PDB.

Этот интервал считался типичным для мантийного углерода. Поэтому полученные данные хорошо согласовывались с общепринятыми представлениями о формировании алмазов в глубинах мантии. Проблема источника углерода алмазов казалась этим исчерпана и изучение изотопного состава алмазов не обещает существенно новой информации. Может быть по этой причине в течение последующих 20 лет при огромном развитии, которое получила за это время геохимия всех форм углерода, алмазам в этом плане было посвящено едва ли десяток работ.

Первые результаты изотопного анализа якутских алмазов были опубликованы А.П. Виноградовым с соавторами [2] в 1965 г. Полученные ими значения  $\delta^{13}\text{C}$  оказались в пределах упомянутого диапазона. Затем А.П. Виноградов с соавторами [1] обнаружили, что образцы карбонадо (из Бразилии) обогащены легким изотопом.

Позже, в 1972 г., в нашей лаборатории обогащенность легким изотопом была впервые установлена для обычных кристаллов алмаза [11]. Четыре алмаза из россыпи

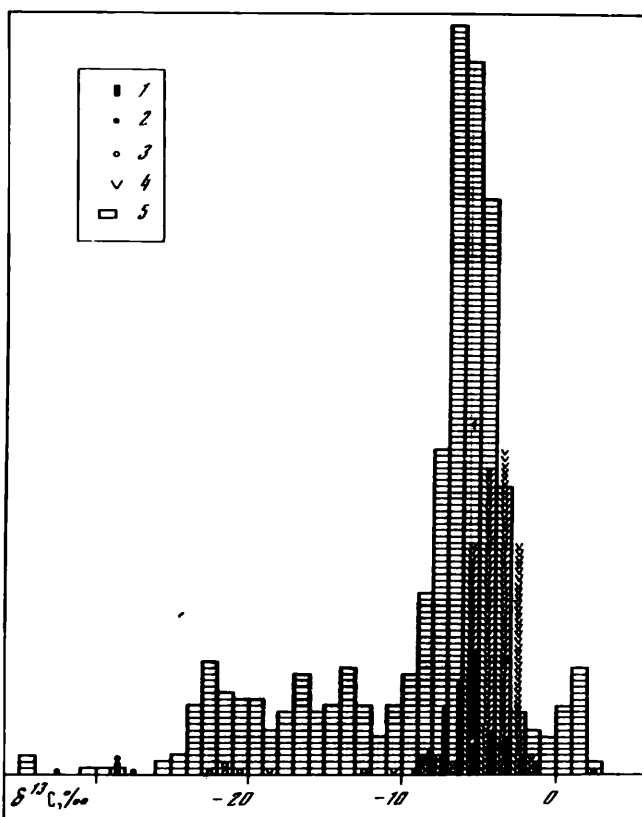


Рис. 1. Сводная гистограмма изотопного состава углерода исследованных алмазов 1 — первые данные, опубликованные Г. Крейгом [17] и Ф. Викманом [22]; 2 — данные А.П. Виноградова и др. [1] для карбонадо; 3 — данные для кристаллов, обогащенных изотопом  $^{12}\text{C}$  [11]; 4 — данные П. Динса [18] для южноафриканских алмазов; 5 — данные, полученные в нашей лаборатории в период с 1975 по 1982 г. [5, 7–9, 14] (см. также ссылки в работах [6, 10, 18]).

Эбеляха дали значение  $\delta^{13}\text{C}$  от  $-21,4$  до  $-22,2\text{‰}$ , а один алмаз из трубки "Мир" показал  $\delta^{13}\text{C} = -32,3\text{‰}$ .

Стало ясно, что проблема источника углерода алмаза значительно сложнее, чем это представлялось, судя по первым публикациям [4, 12].

С целью получить достаточно представительную картину природных вариаций изотопного состава углерода алмазов в нашей лаборатории были предприняты систематические исследования алмазов из разных месторождений. Результаты этих исследований опубликованы в ряде работ [5, 7, 8, 9, 14] (см. также ссылки в работах [6, 10, 18]).

На рис. 1 представлена сводная гистограмма, охватывающая результаты более чем 700 определений. Анализировались главным образом алмазы из кимберлитовых трубок и россыпей Якутии. Гистограмма включает также наши данные для россыпных алмазов Урала, Саян, Украины и некоторых других районов СССР. Было проанализировано некоторое количество алмазов из зарубежных месторождений, в числе которых россыпные алмазы из Австралии (45 кристаллов). Последние оказались необычно обогащены тяжелым изотопом углерода.

Вывод, который сразу же может быть сделан из рассмотрения полученных нами данных, — существование широкого диапазона вариаций изотопного состава углерода алмазов от  $+2,7$  до  $-34,4\text{‰}$ . Эти вариации не случайны, так как  $\delta^{13}\text{C}$  алмазов обнаруживает закономерные связи с другими их свойствами. Показать эти закономерности и обсудить их с точки зрения условий алмазообразования является целью настоящей работы.

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ

$\delta^{13}\text{C}$  — тип месторождения. Отличительной особенностью наших исследований было изучение значительного числа алмазов из россыпей. Оказалось, что их изотопный состав в среднем отличается от изотопного состава алмазов из кимберлитовых трубок (рис. 2). Частично это может быть обусловлено вкладом алмазов из некимберлитовых источников таких, как, например, импактные алмазы. Однако даже в случае, когда россыпь генетически связана с определенной кимберлитовой трубкой, подобно россыпи "Ирелях" и трубке "Мир" мода распределения величин  $\delta^{13}\text{C}$  алмазов россыпи оказывается смещенной на 1–2‰ в сторону более отрицательных значений по сравнению с величиной, характерной для алмазов, соответствующей кимберлитовой трубки (рис. 3).

$\delta^{13}\text{C}$  — географическое местонахождение. Алмазы, относящиеся к разным алмазоносным регионам, обнаруживают специфику распределения величин  $\delta^{13}\text{C}$ . Из рис. 1 и 2 видно, что алмазы из кимберлитовых трубок Якутии в целом изотопически легче алмазов из кимберлитовых трубок Южной Африки. Более того, иногда алмазы из кимберлитовых трубок, расположенных в пределах одного и того же кимберлитового поля, показывают заметно отличающуюся картину распределения величин  $\delta^{13}\text{C}$ . Примером могут служить трубки "Айхал", "Удачная" и №12, данные для которых приведены на рис. 4 (все они относятся к Далдыно-Алакитскому району).

То же самое справедливо в отношении россыпных алмазов (рис. 5). Различия гистограмм распределения  $\delta^{13}\text{C}$  для алмазов из россыпей Центральной Якутии, Северной Якутии, Южной Австралии очевидны. В пределах Якутии наблюдается закономерное изменение изотопного состава алмазов с юга на север (рис. 6).

Широкий диапазон вариаций  $\delta^{13}\text{C}$  алмазов и наблюдаемые региональные зависимости указывают на то, что углерод, вовлекаемый в процесс алмазообразования, был далеко не одинаковым в разных участках литосферы. Более того, поскольку изотопный состав коррелирует с другими физическими свойствами алмазов, ясно, что изменение источника углерода было тесно связано с изменением всей обстановки алмазообразования.

Следующие зависимости между  $\delta^{13}\text{C}$  и другими физическими свойствами алмазов были установлены в результате наших работ.

$\delta^{13}\text{C}$  — габитус. Изотопная характеристика исследованных алмазов разного габитуса приведена в табл. 1. Алмазы октаэдрического габитуса, которые наиболее распространены в кимберлитах обычно имеют "нормальный" изотопный состав. Только 1,1% от числа изученных камней попала за пределы диапазона  $\delta^{13}\text{C}$  от –1 до –10‰. Среди оболочечных алмазов и агрегатов изотопно-легкие алмазы встречаются чаще. Алмазы кубического габитуса несколько обогащены легким изотопом по сравнению с октаэдрами.

Несколько групп алмазов специфического габитуса и изотопного состава встречаются в россыпях Северной Якутии (рис. 7). Например, довольно часто встречаются темноцветные, почти черные сростки, которые в соответствии с классификацией Орлова должны быть отнесены к разновидностям V и VII [13]. Все подобные алмазы оказались заметно обогащены легким изотопом, причем величины  $\delta^{13}\text{C}$  попадают в сравнительно узкий интервал значений от –24 до –19‰. Другая группа алмазов

Таблица 1  
Изотопный состав алмазов разного габитуса

Изотопная характеристика	Октаэдры		Кубы		Оболочечные		Агрегаты	
	<i>n</i>	$\delta^{13}\text{C}$	<i>n</i>	$\delta^{13}\text{C}$	<i>n</i>	$\delta^{13}\text{C}$	<i>n</i>	$\delta^{13}\text{C}$
Среднее для алмазов	166	–4,9	31	–7,6	18	–6,5	42	–5,2
с $\delta^{13}\text{C} > -10\text{‰}$	1,1%		5,4%		10%		14%	
Доля алмазов с $\delta^{13}\text{C} < -10\text{‰}$								

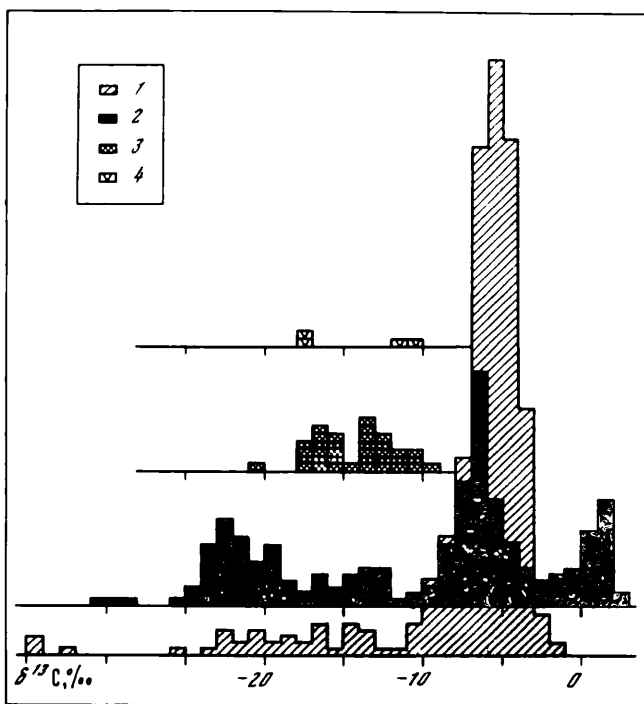


Рис. 2. Распределение изотопного состава углерода изученных алмазов для разных типов их источников  
 1 — кимберлитовые трубки; 2 — россыпи; 3 — ударные кратеры, 4 — метаморфические породы

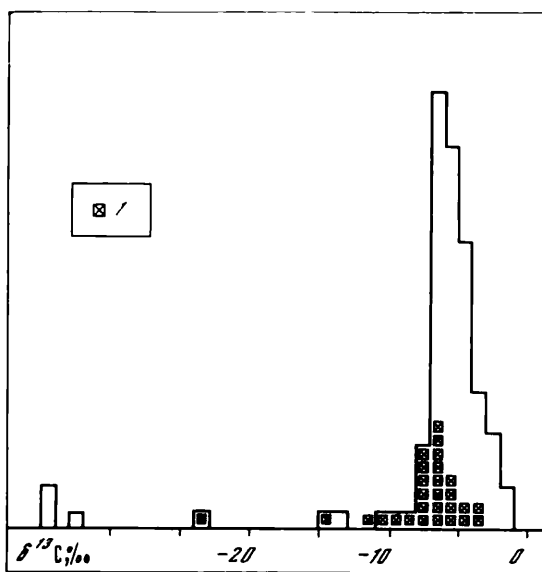


Рис. 3. Сопоставление распределений изотопного состава алмазов кимберлитовых трубок и россыпей одного и того же района. Контуром показана гистограмма распределения  $\delta^{13}\text{C}$  алмазов из кимберлитовых трубок Мало-Ботуобинского района Центральной Якутии  
 1 -  $\delta^{13}\text{C}$  алмазов россыпей рек Вилъюй и Ирзлях

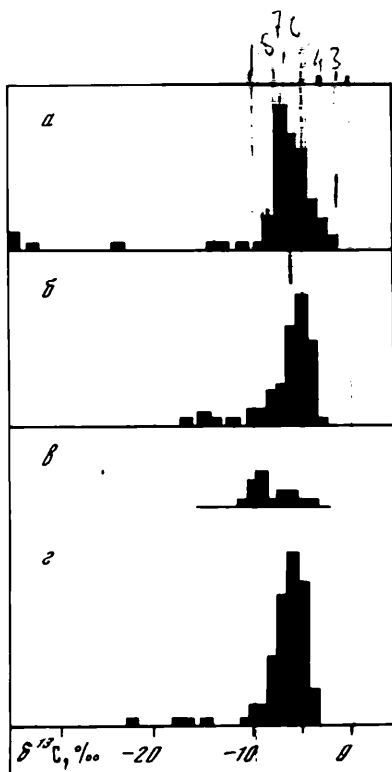
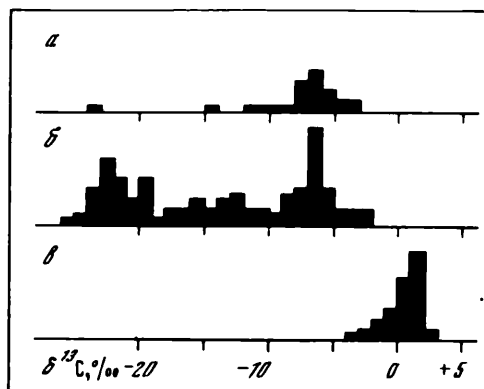


Рис. 4. Сопоставление вида распределения изотопного состава алмазов для ряда трубок Центральной Якутии

а — "Мир"; б — "Айхал"; в — № 12; г — "Удачная"

Рис. 5. Сопоставление вида распределений россыпных алмазов из некоторых регионов

а — Центральная Якутия; б — Северная Якутия; в — Южная Австралия



характерного облика представлена желтыми кубами, содержащими парамагнитный азот (разновидность II, по Орлову). Изотопный состав этих алмазов варьирует от  $\delta^{13}\text{C} = -20$  до  $-10\text{‰}$ . Большинство октаэдров в этих месторождениях имеет  $\delta^{13}\text{C}$  от  $-2$  до  $-8\text{‰}$ , хотя зафиксированы и более низкие значения. Алмазы кубической формы (но без парамагнитного азота) несколько обогащены легким изотопом по сравнению с октаэдрами, точно так же, как это имеет место для кимберлитовых трубок. Оболочечные алмазы занимают на шкале  $\delta^{13}\text{C}$  приблизительно то же положение, что и кубы, т.е. от  $-5$  до  $-10\text{‰}$ . Поликристаллы очень часто характеризуются низкими значениями  $\delta^{13}\text{C}$ . В пределах россыпи Эбелях они часто содержат лонсдейтовую фазу.

Таким образом, существует очевидная связь между изотопным составом алмазов и их габитусом. Как правило, изотопный состав менее совершенных кристаллов более часто и более существенно отклоняется от моды распределения  $\delta^{13}\text{C}$  алмазов, т.е. от величины  $-5,5\text{‰}$ .

$\delta^{13}\text{C}$  — окраска. В табл. 2 показана связь изотопного состава алмазов с их окраской. Доля изотопически легких алмазов ( $\delta^{13}\text{C} < -10\text{‰}$ ) выше среди окрашенных алмазов. Обогащенность легким изотопом ассоциирует чаще всего с разными оттенками желтого цвета. Интересно, что среди алмазов коричневого и розового цвета



Рис. 6. Региональные вариации средней величины  $\delta^{13}\text{C}$ , характеризующей алмазы в россыпях Восточной Сибири

Рис. 7. Изотопный состав россыпных алмазов Северной Якутии разного габитуса

1 — плоскогранные октаэдры; 2 — округлые кристаллы додекаэдрического габитуса, 3 — серые зональные кубы; 4 — оранжево-желтые кубы; 5 — оболочечные алмазы; 6 — темные графитизированные комбинационные многогранники ряда октаэдр-ромбодекаэдр; 7 — деформированные сростки додекаэдров; 8 — поликристаллы с лонсдейтом

а — объединены алмазы габитусов 1, 2 и 3, встречающиеся в кимберлитовых трубках Северной Якутии; б — выделены оранжево-желтые кубы II разновидности, специфические для россыпей Северной Якутии; в — сходные по внешним признакам алмазы V и VII разновидностей специфического для Северной Якутии облика; г — поликристаллы с лонсдейтом

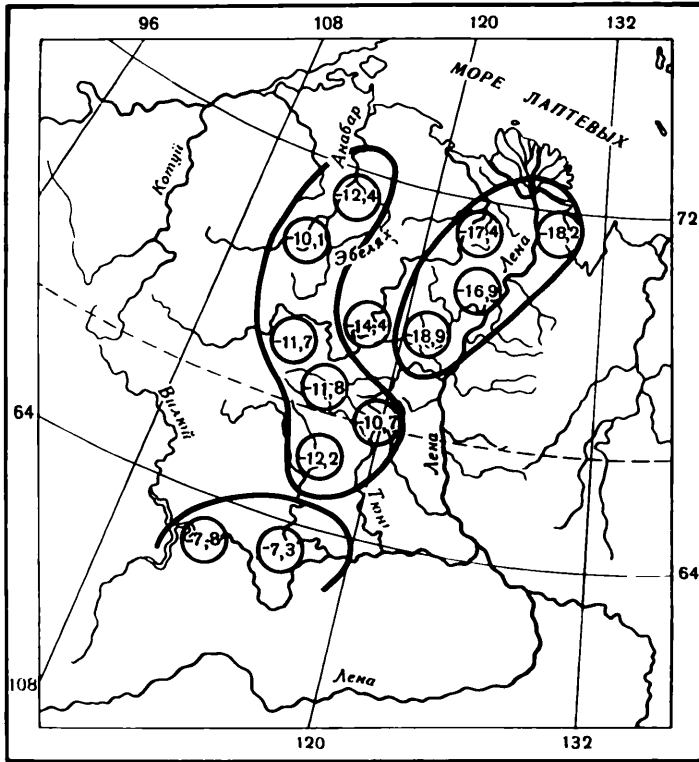


Рис. 6

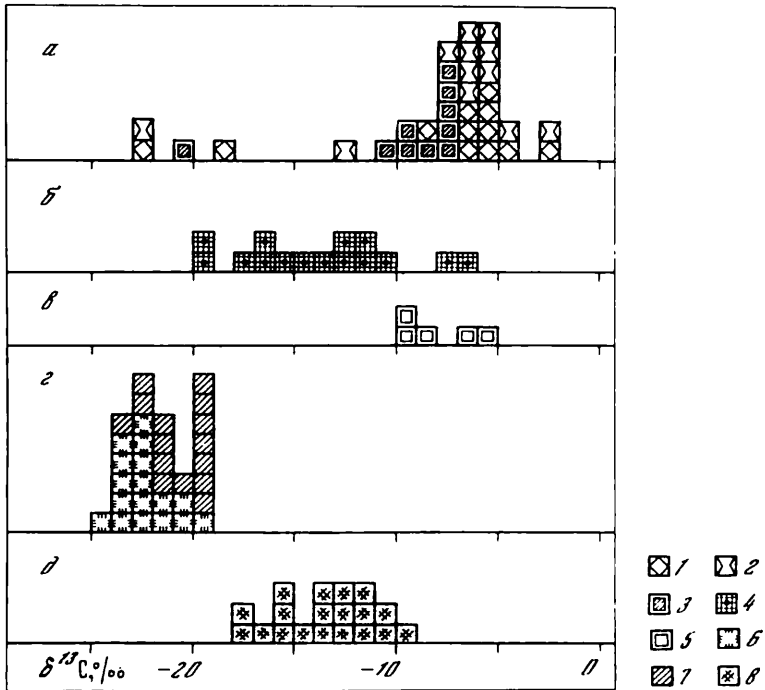


Рис. 7

Таблица 2  
Связь изотопного состава алмазов с окраской

	Изотопная характеристика	Бесцветные		Окрашенные	
		$n$	$\delta^{13}C$	$n$	$\delta^{13}C$
Трубки	Среднее для алмазов с $\delta^{13}C > -10\text{‰}$	225	-5,1	79	-6,9
	Доля алмазов с $\delta^{13}C < -10\text{‰}$		5%		11%
Россыпи	Среднее для алмазов с $\delta^{13}C > -10\text{‰}$	81	-6,3	21	-7,2
	Доля алмазов с $\delta^{13}C < -10\text{‰}$		39%		61%

окраска которых, как полагают, обусловлена пластической деформацией, изотопически легкие кристаллы не были обнаружены.

$\delta^{13}C$  — оптические свойства (степень агрегации примесного азота). Азот, будучи одной из главных примесей в алмазе, ответствен за ряд специфических оптически активных дефектов. Большинство природных алмазов принадлежит к типу Ia (по Робертсону). Эти алмазы характеризуются инфракрасным спектром, который возбуждается азотом в агрегированной форме. В зависимости от степени агрегации проявляются разные типы оптически активных дефектов. А-центр, как полагают, формируется парой азотных атомов, в то время как В1-центр — глобулообразным азотным скоплением размером 80–100Å, а В2-центр формируется азотсодержащими плейтелетсами в плоскости (100), размер которых достигает 1000Å. Алмазы, в которых азот встречается в виде отдельных атомов обнаруживают парамагнетизм. Этот тип алмазов классифицируется как тип Ib. Существуют алмазы, которые вообще

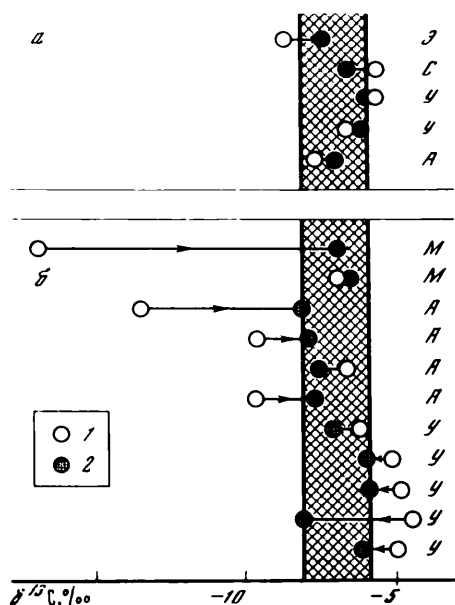


Рис. 8. Изотопный состав внешней и внутренней части оболочечных и зональных алмазов  $a$  — зональные алмазы кубического габитуса;  $b$  — оболочечные алмазы; 1 — ядро; 2 — оболочка;  $у$  — алмазы из трубки "Удачная",  $A$  — из трубки "Айхал";  $M$  — из трубки "Мир";  $C$  — из трубки "Сытыканская";  $Э$  — из трубки "Эбелях". Штриховкой выделена полоса значений  $\delta^{13}C$  внешних зон исследованных алмазов

Окраска							
Желтая		Серая		Зеленая		Коричневая, розовая	
<i>n</i>	$\delta^{13}\text{C}$	<i>n</i>	$\delta^{13}\text{C}$	<i>n</i>	$\delta^{13}\text{C}$	<i>n</i>	$\delta^{13}\text{C}$
23	-7,5	28	-6,1	21	-7,8	7	-5,0
15%		12%		9%		0%	
9	-7,6	4	-6,3	6	-7,5	2	-6,2
74%		55%		33%		0%	

не поглощают в инфракрасной области. Это, так называемые, безазотные алмазы, которые относят к типу IIa.

Сравнение изотопных характеристик алмазов разного типа показывает, что алмазы, содержащие азот, в более высокой степени агрегированности имеют "нормальный" изотопный состав, в то время как среди алмазов, содержащих парамагнитный азот более чем 50% кристаллов характеризуются величинами  $\delta^{13}\text{C} < -10\text{‰}$  (рис. 10).

В этой связи представляется весьма важным обнаружение того факта, что парамагнитный азот может агрегироваться в результате высокотемпературной обработки кристалла [19]. Это значит, что преобладающая агрегированная форма азота в природных алмазах может рассматриваться как обусловленная их естественным отжигом. И, наоборот, присутствие парамагнитного азота указывает, что либо время, либо температура были недостаточны для возникновения агрегированных форм азотной примеси. Именно такие "незрелые" алмазы чаще всего обогащены легким изотопом.

Следует отметить, что в нашей работе для спектроскопических исследований отбирались алмазы определенных габитусов. Поэтому распределение величин  $\delta^{13}\text{C}$  на рис. 8 для алмазов типа Ia не отражает естественное распределение. На самом деле правый пик гистограммы для типа Ia должен был бы быть гораздо выше.

$\delta^{13}\text{C}$  — парагенезис минеральных включений. Из рис. 11 видно, что алмазы, содержащие разные типы парагенезисов минеральных включений характеризуются отчетливо различной картиной распределения величин  $\delta^{13}\text{C}$ . Ультраосновной парагенезис минеральных включений ассоциирует с "нормальным" мантийным углеродом, в то время как в тех участках литосферы, где формируются минералы эклогитовой ассоциации возникают условия, при которых изотопный состав углерода варьирует в весьма широких пределах.

$\delta^{13}\text{C}$  — внутренняя структура (изотопные вариации внутри индивидуальных кристаллов алмаза). Известно, что некоторые алмазы обнаруживают визуально наблюдаемую неоднородность внутреннего строения. Таковы, например, оболочечные алмазы. Они, как правило, состоят из прозрачного бесцветного ядра и оболочки, часто непрозрачной, окрашенной в разные тона зеленого и серого цвета. Анализ показал, что изотопный состав ядра и оболочки неодинаков, причем различие может достигать значительной величины (рис. 8). Интересно, что величины  $\delta^{13}\text{C}$  оболочек изученных нами алмазов варьируют в пределах узкого интервала значений (указанного на рисунке штриховкой) в то время как изотопный состав ядер колеблется в очень широких пределах. Возможно, это связано с особенностью формирования оболочечных алмазов вообще, однако не исключено, что это — просто следствие разных условий формирования алмазов в разных трубках. Заметьте, что соотношение



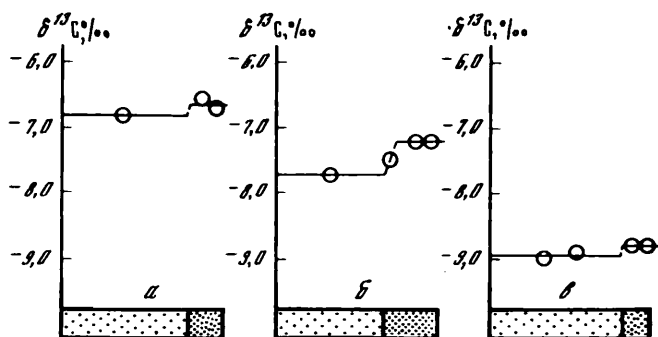


Рис. 9. Распределение изотопного состава алмазов по внешней и внутренней части исследованных кристаллов: а — октаэдр из трубки "Мир"; б — октаэдр-ромбододекаэдр из трубки "Мир"; в — куб из трубки "Удачная". Внешняя зона кристалла выделена более густым крапом. Радиус кружка соответствует погрешности измерений. Расположение кружков в пределах зоны произвольное

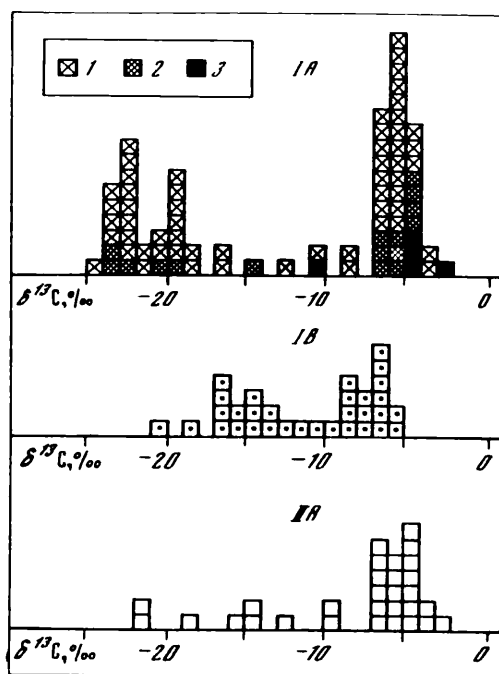


Рис. 10. Распределение изотопных составов алмазов с разным характером оптически активных дефектов

IA — алмазы, характеризующиеся оптическими центрами A, B1 и B2, проявляющимися в ИК-спектрах системами полос поглощения с главными максимумами  $1280, 1175$  и  $1370 \text{ см}^{-1}$  соответственно;

I — преобладание центра A; 2 — существен центр B1; 3 — активно проявляется центр B2; IB — алмазы, содержащие парамагнитный азот, ответственный за оптический центр C ( $1135 \text{ см}^{-1}$ ); IIA — алмазы, не поглощающие в интервале ИК-спектра, характерном для примесного азота ("безазотные алмазы")

между изотопным составом оболочки и ядра противоположно для алмазов из трубок "Айхал" и "Удачная".

Помимо зональных кристаллов, изучался изотопный состав внутренних и внешних частей визуально однородных кристаллов (рис. 9). Для этой цели были отобраны три кристалла: октаэдр из трубки "Мир", кристалл переходной формы от октаэдра к ромбододекаэдру из той же трубки и алмаз кубического габитуса из трубки "Удач-

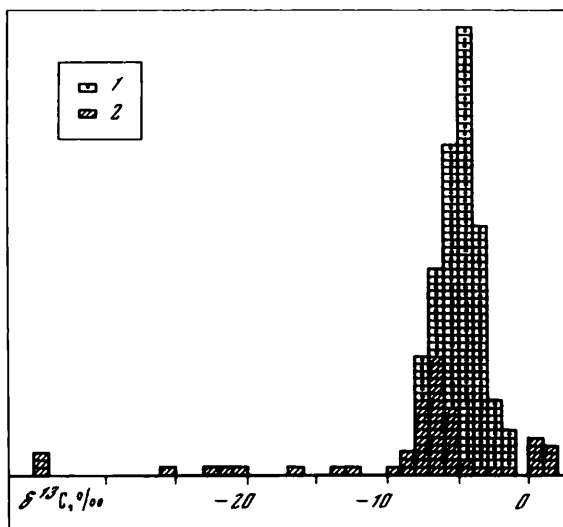


Рис. 11. Изотопный состав алмазов, содержащих минеральные включения  
1 — ультраосновная ассоциация; 2 — эклогитовая ассоциация

ная". Были вырезаны тонкие пластинки по (110) для октаэдров и (100) для кубического кристалла. Во всех изученных случаях изотопный состав внешней зоны немного отличался от изотопного состава внутренних частей. Различия — весьма малы. Они едва выходят за пределы точности измерений, составляющих  $\pm 0,1\%$ .

Если это наблюдение значимо, то речь, по-видимому, идет о каком-то типе краевого изотопного эффекта.

#### КЛАССИФИКАЦИЯ

Переходя к обсуждению установленных зависимостей, следует прежде, всего заметить, что они существенно коррелированы. Поэтому можно выделить несколько групп алмазов, которые, занимая по своему изотопному составу определенное положение на шкале  $\delta^{13}\text{C}$ , обладают в то же время определенной спецификой по ряду других свойств (рис. 12).

**Группа  $\alpha_1$ .** Среди алмазов, встречающихся в кимберлитовых трубках, алмазы этой группы составляют наиболее изотопно тяжелую фракцию, с  $\delta^{13}\text{C}$  преимущественно от  $-4$  до  $-1\%$ . Это, как правило, бесцветные плоскогранные октаэдры. Для них характерны оптические центры А, В1 и В2, причем преобладает азот высокой степени агрегации (активен В2-центр). Сюда относятся алмазы, несущие коричневую, дымчатую и розовую окраску, приписываемую обычно пластической деформации. Парагенезис минеральных включений — ультраосновной.

**Группа  $\alpha_2$ .** Алмазы имеющие изотопный состав от  $-7$  до  $-4\%$  наиболее распространены в кимберлитовых трубках. Преимущественный их габитус: октаэдр, а также переходные формы. В большинстве своем они бесцветны, либо имеют желтый или зеленый оттенок. Азот присутствует в агрегированной форме, отвечающей преимущественно центрам А и В1. Парагенезис минеральных включений — ультраосновной.

**Группа  $\alpha_3$ .** Мода распределения  $\delta^{13}\text{C}$  этих алмазов смещена на  $1,5-2\%$  в сторону более высокого содержания легкого изотопа углерода от моды распределения  $\delta^{13}\text{C}$  алмазов группы  $\alpha_2$ . Но в целом характерный для них интервал значений  $\delta^{13}\text{C}$  от  $-5$  до  $-10\%$  находится в пределах диапазона, отвечающего основной линии углерода мантии. В россыпях алмазы этого изотопного состава представлены часто бесцветными додекаэдрами уральского типа. Среди этих алмазов значительное место занимают кристаллы кубического габитуса, серого и зеленого цвета с разными оттенками. Степень агрегации азота ограничена преимущественно простейшей формой, отвечающей центру А. Алмазы этого изотопного состава содержат эклогитовую ассо-

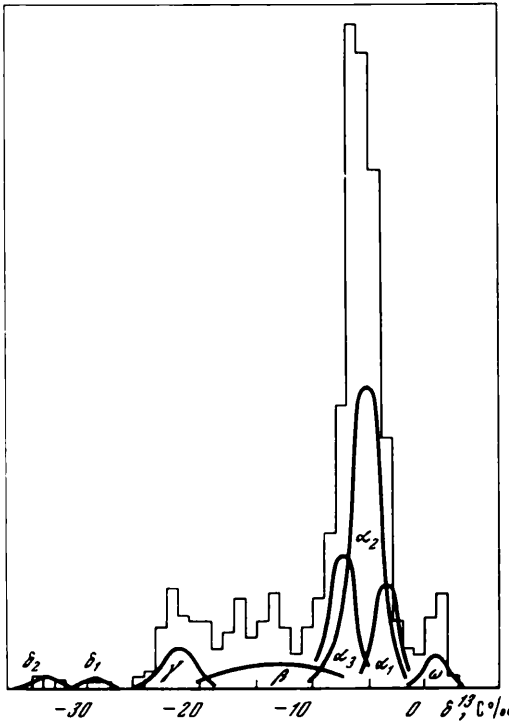


Рис. 12. Изотопная классификация алмазов (объяснение см. в тексте)

циацию минеральных включений. В этот же диапазон попадает большинство оболочечных алмазов, содержащих во внешней зоне парамагнитный азот.

**Группа β.** Алмазы этой группы имеют изотопный состав в довольно широком, равномерно заполненном диапазоне значений  $\delta^{13}\text{C}$  от  $-20$  до  $-7\text{‰}$ . Характерным габитусом алмазов в этом диапазоне являются кубы, обычно оранжево-желтого цвета. Это алмазы II разновидности по Орлову и типа Iв по Робертсону. Отличительной чертой их является присутствие азота в неагрегированной парамагнитной форме (оптический центр C). Парагенезис минеральных включений — эклогитовый.

**Группа γ.** Диапазон от  $-19$  до  $-25\text{‰}$  представлен в основном алмазами, которые были найдены в россыпях Северной Якутии. Это — темноцветные, сильнографитизированные алмазы октаэдрического и додекаэдрического габитуса, образующие сростки и поликристаллические агрегаты. Парамагнитный азот для них не характерен. Азот оптически активен в форме A-центров.

**Группа δ.** В эту группу выделены алмазы, аномально обогащенные легким изотопом углерода с  $\delta^{13}\text{C}$ , в большинстве случаев ниже  $-25\text{‰}$ . Сюда, в частности, относятся карбонадо бразильского типа.

**Группа ω.** Это — группа алмазов, аномально обогащенных тяжелым изотопом ( $\delta^{13}\text{C}$  от  $-3$  до  $+3\text{‰}$ ). Она представлена в основном россыпными алмазами из Австралии. Для этих алмазов характерен эклогитовый парагенезис минеральных включений. Часто встречается коэзит. Они имеют преимущественно додекаэдрический габитус.

## ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

В принципе наблюдаемые вариации изотопного состава алмазов могут быть обусловлены либо изотопным фракционированием в закрытой системе, либо поступлением углерода из внешнего источника.

Изменение изотопного состава компонента в пределах закрытой системы может быть вызвано изменением температуры или соотношением компонентов, образующих систему. Последнее, в свою очередь, контролируется температурой, давлением и фугитивностью кислорода. Теоретические расчеты показывают, что при температуре  $1000^\circ\text{C}$  изотопное фракционирование между углеродом в форме алмаза и графита составляет  $\Delta_{\text{A-G}} = -0,4\text{‰}$ , между алмазом и  $\text{CO}_2$ :  $\Delta_{\text{A-CO}_2} = -4,4\text{‰}$ , между  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ :  $\Delta_{\text{CH}_4\text{-CO}_2} = -5,8\text{‰}$  [16]. Таким образом, изотопное фракционирование внутри закрытой по углероду системы  $\text{CO}_2 - \text{C}_{\text{алмаз}} - \text{C}_{\text{графит}} - \text{CH}_4$  при любом ее химическом состоянии в пределах температурного диапазона, допустимого для алмазообразования, может обусловить изменение изотопного состава алмаза, не превышающее  $5-6\text{‰}$ .

Вполне возможно, что закономерное изменение изотопного состава углерода от алмазов группы  $\alpha_1$  к группе  $\alpha_2$  и далее к группе  $\alpha_3$  зависит от изменения степени изотопного фракционирования в закрытой системе. Однако подобный механизм не может объяснить крайне высокое обогащение легким изотопом алмазов групп β, γ, δ.

С давних пор известно, что существует две изотопно различные формы углерода

в изверженных породах. Это, с одной стороны, концентрированная форма, представленная углеродсодержащими эндогенными минералами и газами, такими, как карбонаты, алмазы, вулканическая  $\text{CO}_2$  и т.д., и с другой — дисперсная форма углерода, присутствующая в изверженных породах в низкой концентрации ( $\sim 0,01\%$ ). Первая в большинстве случаев характеризуется значением  $\delta^{13}\text{C}$  от  $-8$  до  $-3\%$ , в то время как вторая обогащена легким изотопом:  $\delta^{13}\text{C}$  от  $-35$  до  $-20\%$ . Существует многозначительная аналогия между этими двумя типами мантийного углерода и углеродом, присутствующим в метеоритах. В свое время было выдвинуто предположение о том, что концентрированная форма углерода мантии унаследована от вещества типа углистых хондритов, в то время как дисперсный изотопически легкий углерод подобен углероду в обыкновенных хондритах [3]. Можно предположить, что изотопически легкие алмазы происходят из изотопически легкого рассеянного углерода. Однако маловероятно, чтобы углерод, находящийся в столь низкой концентрации, мог создать пересыщения достаточные для кристаллизации алмаза. Недавняя работа Ф. Фрейнда и др. [20] внесла новое в эту проблему. Эти авторы показали, что углерод при высоком давлении может существовать в нуль-валентной атомно-дисперсной форме, причем в ощутимых концентрациях. Если это действительно так, то появляется механизм, который способен существенно расширить диапазон изотопного фракционирования углерода в мантии. Дело в том, что  $\beta$ -фактор химически несвязанных атомов тождественно равен единице. Поэтому изотопное фракционирование между углеродом, находящимся в атомарной форме, и углеродом в составе любого соединения, значительно больше, чем фракционирование изотопов между двумя углеродсодержащими соединениями. Например, изотопное фракционирование между  $\text{CO}_2$  и графитом при  $1000^\circ\text{C}$  составляет  $4,8\%$ , а между  $\text{CO}_2$  и атомарным углеродом —  $17,5\%$ . Если изотопный состав  $\text{CO}_2$  близок к  $-5\%$ , то атомарный углерод характеризуется величиной  $\delta^{13}\text{C} = -22,5\%$ , что согласуется с изотопным составом рассеянного углерода, фиксируемого в мантийных породах. Если на определенной глубине атомно-рассеянное состояние углерода становится невыгодным и происходит агрегация углерода, в принципе может сформироваться изотопически легкий графит или алмаз. Для того чтобы этот процесс мог реализоваться, необходимо предшествовать отделению окисленного углерода ( $\text{CO}_2$ ) от его атомарной формы.

Альтернативная возможность объяснить случаи аномально легкого состава алмаза связана с допущением контаминации магмы коровым углеродом. В самом деле диапазон вариаций величин  $\delta^{13}\text{C}$  корового углерода совпадает с наблюдаемым для алмаза. Однако включение корового углерода в кимберлитовую магму может быть осуществлено только путем захвата флюидных компонентов коры без вовлечения в нее пород коры, так как последнему противоречат данные по  $^{143}\text{Nd}/^{146}\text{Sm}$  [15]. Очевидно, это возможно только, когда магма достигает подошвы земной коры.

Оба подхода приводят к представлению о том, что алмазы формируются на разных уровнях литосферы, причем изотопически "нормальные" алмазы образуются в глубоких недрах мантии, а "обогатенные" — на меньших глубинах.

Физическая природа всех наблюдаемых зависимостей между изотопным составом алмазов и их физическими свойствами согласуется с таким представлением.

Это положение может быть проиллюстрировано диаграммой, представленной на рис. 13. Алмазы группы  $\alpha_1$ , по-видимому, представляют наиболее глубинную и высокотемпературную разновидность. Смещение изотопного состава от алмазов группы  $\alpha_1$  к  $\alpha_2$  и от  $\alpha_2$  к  $\alpha_3$ , вероятно, в существенной мере обусловлено изотопным фракционированием углерода в закрытой системе в поле изменяющихся с глубиной значений температуры, давления и фугитивности кислорода. Уровень, который отвечает алмазам группы  $\alpha_3$ , по-видимому, характеризуется резким изменением геохимической ситуации. Начиная с этого уровня, алмазы с необычным изотопным составом становятся достаточно частыми. Эти алмазы показывают менее совершенные кристаллографические свойства, что может интерпретироваться как формирование алмазов при менее благоприятных условиях. Появляются алмазы кубического габитуса. Из практики индустриального синтеза алмазов известно, что при высоких температурах ( $1500^\circ\text{C}$ ) кристаллы приобретают преимущественно октаэдрическую форму, а при более низкой — кубическую. Последние содержат азот в плохо агрегированной форме. Состояние азотной примеси в алмазе, как уже говорилось, зависит от завершен-

ности процесса отжига. Это требует известной температуры и времени, которые, вероятно, недостаточны, когда алмазы формируются на относительно небольших глубинах. Уровень, о котором идет речь, характеризуется также замещением ультраосновной ассоциации включений на эклогитовую. По нашему мнению, алмазы, содержащие включения эклогитового парагенезиса формируются на меньших глубинах, чем алмазы, которые содержат включения ультраосновной ассоциации. Можно представить, что кимберлитовая магма поднимается к поверхности в несколько этапов. При этом в промежуточной магматической камере возможна ликвация магмы с отделением основной жидкости. На солидусе последней могут выделяться минералы эклогитовой ассоциации.

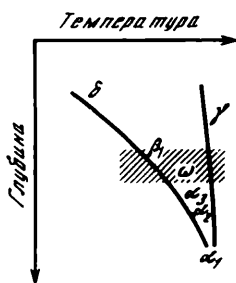


Рис. 13. Предполагаемая схема вертикальной зональности в распространении алмазов разных групп

В зависимости от конкретных условий эволюции магмы могут формироваться алмазы со свойствами, отвечающими группам  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$ . Что касается алмазов группы  $\omega$ , которые обогащены изотопом  $^{13}\text{C}$ , то мы полагаем, что они представляют аналог алмазов, принадлежащих к группе  $\alpha_3$ . Обе эти группы занимают зеркально симметрическое положение относительно группы  $\alpha_1$ , на шкале  $\delta^{13}\text{C}$ . Другими словами, обе группы алмазов, вероятно, формировались приблизительно в одинаковой обстановке, но связаны с комплементарно различными ветвями эволюции углеродной системы.

Ясно, что принципиальное значение имело бы указание реальной шкалы температур и глубин на представленной схеме и соответственно указание точного положения выделенной границы на геотерме. К сожалению, имеющихся данных для этого недостаточно, само по себе образование алмаза мы не рассматриваем в качестве аргумента в пользу существования некоторого минимума давлений (отвечающих нижней границе поля термодинамической устойчивости алмаза), так как в принципе возможны альтернативные механизмы синтеза [21].

Из изложенного выше следует, что зависимости между изотопным составом и другими свойствами алмазов имеют косвенный характер. В зависимости от того, с какой глубины поступает данная порция кимберлитовой магмы, сколько остановок она испытала в процессе подъема, каким путем происходила дифференциация магмы в промежуточной камере, вся картина распределения алмазов с разными свойствами, в том числе изотопным составом, может быть совершенно различной. В этом, как мы полагаем, причина того, что наблюдаемые закономерности проявляются лишь на статистической основе и имеют разный характер для разных регионов.

Более того, зональность алмазообразования в сочетании с многостадийностью интрузивного процесса должна привести к пространственной неоднородности содержания алмазов и свойств алмазов в пределах даже одного кимберлитового тела. Отсюда вытекает объяснение, по крайней мере частичное, наблюдаемого различия между характером изотопного распределения алмазов из трубок и россыпей, так как россыпи, связанные с трубками, питаются преимущественно за счет эрозии верхних частей кимберлитовых тел.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов А.П., Кропотова О.И., Орлов Ю.Л., Гриненко В.А. Изотопный состав алмазов и карбонадо. — *Геохимия*, 1966, № 12, с. 1395—1397.
2. Виноградов А.П., Кропотова О.И. Устинов В.И. Возможные источники углерода алмазов по изотопным данным  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ . — *Геохимия*, 1965, № 6, с. 643—652.
3. Галимов Э.М., Прохоров В.С., Федосеев Д.В., Варнин В.П.. Гетерогенные изо-

- топные эффекты по углероду при синтезе алмаза и графита из газа. — *Геохимия*, 1973, № 3, с. 416—425.
4. *Галимов Э.М.* Происхождение окрашенных алмазов. — В кн.: *Очерки современной геохимии и аналитической химии*. М.: Наука, 1972, с. 390—404.
  5. *Галимов Э.М.* Проблема происхождения алмазов в свете новых данных по изотопному составу углерода алмазов: Тез. докл. VII Всесоюз. симпоз. по стабильным изотопам в геохимии. М.: ГЕОХИ 1978, с. 13—17.
  6. *Галимов Э.М., Ивановская И.Н., Каминский Ф.В., Соболев Н.В., Грицик В.В., Зеин Р.Б., Лукьянович М.В., Клюев Ю.А.* Новые данные по изотопному составу алмазов из различных районов Советского Союза. — В кн.: *Комплексное исследование алмазов*. 1980, М.: ЦНИГРИ, с. 19—29. (Труды ЦНИГРИ; Вып. 153).
  7. *Галимов Э.М., Каминский Ф.В., Ивановская И.Н.* Исследование изотопного состава углерода алмазов Урала, Тимана, Саян, Украины и других районов. — *Геохимия*, 1978, № 3, с. 340—348.
  8. *Галимов Э.М., Клюев Ю.А., Ивановская И.Н., Грицик В.В., Непша В.И., Смирнов В.М., Епишина Н.И., Плотникова С.П., Колтиль В.И.* Корреляция изотопного состава углерода, морфологии и структурных особенностей алмазов из некоторых россыпей Якутии. — *ДАН СССР*, 1979, т. 249, № 4, с. 958—962.
  9. *Гуркина Г.И., Ивановская И.Н., Каминский Ф.В., Галимов Э.М.* О распределении изотопов углерода внутри кристаллов алмаза. — *Геохимия*, 1979, № 12, с. 1897—1905.
  10. *Ивановская И.Н.* Изотопный состав алмазов в связи с проблемой источника их углерода: Автореф. дис.... канд. геол.-минерал. наук. М.: ГЕОХИ, 1983. 33 с.
  11. *Ковальский В.В., Галимов Э.М., Прохоров В.С.* Изотопный состав углерода окрашенных разновидностей якутских алмазов. — *ДАН СССР*, 1972, т. 203, № 2, с. 440—443.
  12. *Ковальский В.В., Черский Н.В.* Изотопный состав углерода алмазов и возможные источники углерода для их образования. — *Геология и геофизика*, 1972, № 9, с. 10—15.
  13. *Орлов Ю.Л.* Минералогия алмаза. М.: Наука, 1973. 223 с.
  14. *Соболев Н.В., Галимов Э.М., Ивановская И.Н., Ефимова Э.С.* Изотопный состав углерода алмазов, содержащих кристаллические включения. *ДАН СССР*, 1979, т. 249, № 5, с. 1217—1220.
  15. *Vasu A.K., Tatsumoto M.* Nd-isotopes in selected mantle derived rocks and minerals and their implications for mantle evolution. — *Contribs. Mineral. and Petrol.*, v. 75, 1980, p. 43—54.
  16. *Bottinga Y.* Carbon isotope fractionation between graphite, diamond and carbon dioxide. — *Earth. and Planet. Sci. Lett.*, vol. 5, 1969, p. 301—307.
  17. *Craig H.* The geochemistry of the stable carbon isotopes. — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1953, vol. 3, N 2/3, p. 53—92.
  18. *Deines P.* The carbon isotopic composition of diamonds: relationship to diamond shape, color, occurrence and vapor composition. — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1980, vol. 44, p. 943—961.
  19. *Evans T., Qi Z., Maguire J.* The stages of nitrogen aggregation in diamond. — *J. Phys. C: Solid State Physics*, 1981, vol. 14, N 12, L 379.
  20. *Freund F., Kathrein H., Wengler H., Knobel R., Heinen H.J.* Carbon in solid solution of forsterite — a key to the untractable nature of reduced carbon in terrestrial and cosmogenic rocks. — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1980, vol. 44, p. 1319—1333.
  21. *Galimov E.M.* Possibility of natural diamond synthesis under conditions of cavitation occurring in a fast-moving magmatic melt. — *Nature*, 1973, vol. 243, p. 389—391.
  22. *Wickman E.E.* The cycle of carbon and the stable carbon isotopes. — *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1956, vol. 9, N 3, p. 136—161.

УДК 550.4:550.311

## ЭВОЛЮЦИЯ СИЛИКАТНЫХ ОБОЛОЧЕК ЗЕМЛИ И АТМОСФЕРЫ В СВЕТЕ СОВРЕМЕННЫХ ИЗОТОПНЫХ ДАННЫХ

И.Я. АЗБЕЛЬ, И.Н. ТОЛСТИХИН

*Геологический институт КФАН СССР, Алатырь, СССР*

Идея объединить в рамках одной количественной модели изотопные системы, включающие благородные газы в качестве дочерних изотопов (например, K—Ar), с системами, состоящими из литофильных элементов (Rb—Sr) была высказана впервые в работах П. Херли [20] и Р. Рассела и М. Озимы [28]. Более поздние исследования, в которых использовались не только радиогенные, но и первичные изотопы благородных газов, основывались на данных о распределении изотопов благородных газов в земных резервуарах и на данных о распределении радиоактивных элементов; изотопные составы дочерних элементов (Sr, Nd, Pb) не рассматривались [4, 17, 19]. В этих исследованиях учитывались данные о распространенности изотопов благород-