

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 550.4 : 546.26

НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ ИЗОТОПНОМ СОСТАВЕ УГЛЕРОДА
КАРБОНАДО

ГАЛИМОВ Э. М., КАМИНСКИЙ Ф. В., КОДИНА Л. А.

Первые определения изотопного состава углерода бразильских карбонадо были выполнены А. П. Виноградовым и сотрудниками [1], которые нашли, что они значительно отличаются по изотопному составу от монокристаллов алмаза. Для четырех исследованных образцов были получены величины $\delta^{13}\text{C}$: —27,8; —28,0; —28,1; —28,4‰¹. Дальнейшие анализы карбонадо дали значения, близкие к последним: —29,2 и —30,6‰ [2] и —29,0‰ [3]. Эти данные привели к заключению о том, что карбонадо обладают специфическим изотопным составом углерода с узким диапазоном вариаций $\delta^{13}\text{C}$ в пределах $\sim 3\text{‰}$. Поэтому весьма интересным оказалось сообщение Ю. Л. Орлова и др. [4] о том, что для двух новых образцов бразильских карбонадо измерения дали величины $\delta^{13}\text{C}$, выходящие за пределы упомянутого диапазона, а именно: —21,1 и —22,4‰.

Учитывая эти данные, авторы настоящей работы исследовали 6 образцов бразильских карбонадо из коллекции ЦНИГРИ, аналогичных изучавшимся ранее, чтобы оценить присутствие и возможное влияние на изотопный состав карбонадо органического углерода. Исследованные алмазы представляли собой зерна неправильной субизометричной формы, темно-серого цвета, без видимых включений. Помимо бразильских карбонадо были исследованы образцы с лонгейлитом из аллювиальных отложений Северной Якутии, которые в последнее время выделены в самостоятельную XI разновидность алмаза [5].

Алмазы обрабатывали смесью бензол — метанол (9:1) на кипящей водяной бане с целью удаления возможного загрязнения поверхности кристаллов органическими соединениями. Каждый алмаз дробили отдельно, отбирали пробу (0,5—1 мг) для изотопного анализа, растирали основную массу до тонкого порошка и экстрагировали объединенную пробу образцов бразильских карбонадо и отдельно якутских алмазов свежеперегнанной смесью бензол — метанол (9:1) на водяной бане. Отфильтрованные экстракты упаривали до объема капли. В случае бразильских карбонадо экстракт имел желтоватый цвет. Выход экстракта составлял $(1-2) \cdot 10^{-3}$ г, т. е. приблизительно 0,2% от массы исследованных алмазов.

На хроматографе Цвет-136 была снята хроматограмма экстракта. В составе его обнаружены нормальные алканы ряда $C_{17}-C_{30}$ (рис. 1, а). Из пробы якутских алмазов выделить измеренное количество экстрагируемого вещества не удалось. В холостом опыте, воспроизведившем процедуру экстрагирования без экстрагируемого вещества, после упаривания растворителя остаток в объеме капли был бесцветным. Однако на хроматограмме были обнаружены в следовых количествах n -алканы $C_{17}-C_{29}$ (рис. 1, б). Изотопный анализ углерода осуществляли на масс-спектрометре ВАРИАН-МАТ-230. Инstrumentальная точность анализа не хуже $\pm 0,1\text{‰}$.

Результаты анализа изотопного состава углерода карбонадо до обработки их органическим растворителем приведена в таблице. Данные.

¹ Все значения $\delta^{13}\text{C}$ приведены по отношению к стандарту PDB.

Изотопный состав углерода исследованных образцов карбонадо

№ образца	Масса, кг	$\delta^{13}\text{C}$, ‰
<i>Бразильские карбонадо (X разновидность)</i>		
234	30,8	-28,27
238	11,5	-28,60
242	14,3	-23,22
245	12,5	-27,08
248/3	4,1	-25,18
248/4	6,7	-24,26
Средневзвешенное значение		-26,82
<i>«Карбонадо» Северной Якутии (XI разновидность)</i>		
16	11,35	-14,17
34	35,3	-16,47
38	31,2	-11,91
Средневзвешенное значение		-14,32

характеризующие результаты экспериментов по экстрагированию из карбонадо органического углерода, приведены ниже.

	$\delta^{13}\text{C}$, ‰			
	до экстракции (средневзве- шенное значение $\delta^{13}\text{C}$)	после экстракции	экстракт	выход экст- ракта, %
Карбонадо бразиль- ские	-26,8	-27,1	-25,2	0,2
«Карбонадо» якут- ские	-14,3	-14,0	-	-

Изотопный состав экстрагированного углерода в случае бразильских карбонадо оказался равным $-25,2\text{‰}$. При указанном выше весьма малом выходе экстракта полученную величину $\delta^{13}\text{C}$ нельзя рассматривать как вполне надежное значение. Не исключено влияние примеси углеродистого вещества, возникающего в самом процессе экстрагирования. Специально был поставлен эксперимент с большим количеством растворителя с целью определить изотопный состав углерода полимерного вещества, образующегося за счет растворителя в условиях экстракции в сокслете. Величина $\delta^{13}\text{C}$ оказалась равной $-27,8\text{‰}$. Хроматограммы экстракта, полученного из бразильских карбонадо, и пробы, приготовленной путем упаривания аналогичного объема растворителя в холостом опыте, обнаруживают значительное сходство. При этих обстоятельствах более подробное исследование выделенного из карбонадо органического вещества было нецелесообразно.

Следует тем не менее подчеркнуть качественное различие результатов опыта с бразильским карбонадо, с одной стороны, и с якутской разновидностью карбонадо — с другой. В первом случае выход экстракта был заметно выше. Продукт удалось взвесить и определить его изотопный состав. Экстракт имел желтоватый цвет, свидетельствующий о присутствии высокомолекулярного органического материала. В эксперименте с якутскими алмазами, так же как в холостом опыте, раствор при упаривании оставался бесцветным. Количество экстрагированного вещества оказалось недостаточным для взвешивания и изотопного анализа.

Изотопный состав алмазов до и после экстракции значительно не отличается. Надо иметь в виду, что средневзвешенное значение $\delta^{13}\text{C}$, указанное выше, имеет неопределенность, равную шестикратной погрешности одного масс-спектрометрического измерения в случае бразильских карбонадо (суммировалось шесть анализов) и трехкратной в случае якутских, плюс погрешность взвешивания. Из этого следует, в частности, что значения $\delta^{13}\text{C}$, полученные для карбонадо в упомянутой работе Ю. Л. Орлова и др. [4], могут быть непосредственно сопоставлены с

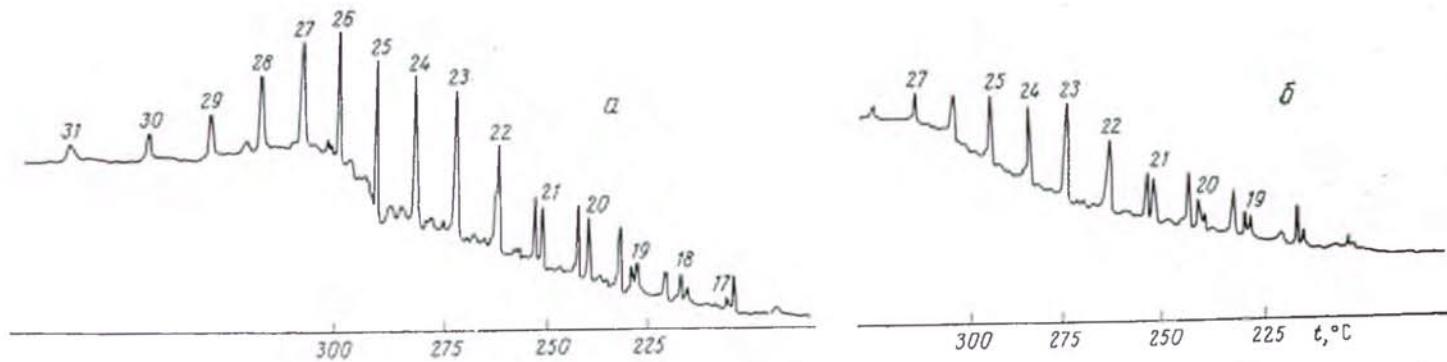


Рис. 1. Хроматограмма экстракта, полученного при экстрагировании образцов бразильских карбонадо (а) и в холостом опыте (б)

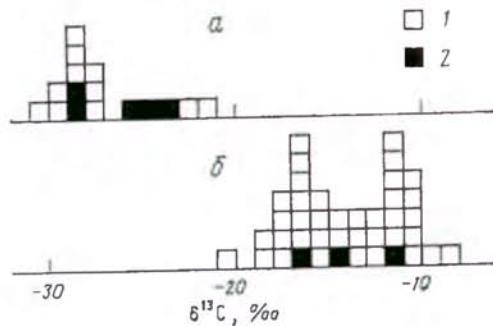


Рис. 2. Изотопный состав углерода карбонадо бразильского типа из россыпей Южной Америки (а) и якутского типа (алмазы с лонсдейлитом) из Северной Якутии и Украины (б)
1 — по данным [1—5],
2 — по данным настоящей статьи

другими опубликованными анализами. Из таблицы можно видеть, что изотопный состав исследованных бразильских карбонадо варьирует для 6 образцов в диапазоне от $-28,6$ до $-23,2\text{‰}$. В целом диапазон вариаций $\delta^{13}\text{C}$ бразильских карбонадо оказался значительно шире, чем представлялось ранее, и охватывает интервал значений от $-30,6$ до $-21,1\text{‰}$.

Изотопный состав исследованных образцов якутских алмазов с лонсдейлитом попадает в интервал значений $\delta^{13}\text{C}$, установленный для этой разновидности ранее [2, 3]. Из рис. 2 видно, что интервалы вариаций изотопного состава карбонадо бразильского типа (Х разновидность) и карбонадо с лонсдейлитом (XI разновидность) существенно различны.

ВЫВОДЫ

1. Содержание органических соединений в обоих исследованных типах карбонадо незначительно и не оказывает влияния на изотопный состав алмаза.

2. В бразильских карбонадо органический углерод присутствует, хотя количество его не превышает 0,2%. Природа этого вещества в связи с влиянием рабочего фона остается неясной. В якутских карбонадо органические соединения не обнаружены.

3. Диапазон вариаций $\delta^{13}\text{C}$ бразильских карбонадо шире, чем считалось ранее.

4. Карбонадо бразильского и якутского типа отличаются по изотопному составу углерода и содержанию органического углерода. Поэтому несмотря на некоторые черты внешнего сходства их следует рассматривать как отдельные разновидности алмаза, отличающиеся источником углерода и, вероятно, механизмом образования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов А. П., Кропотова О. И., Орлов Ю. Л., Гриненко В. А. Геохимия, 1966, № 12, с. 1395.
2. Галимов Э. М., Ивановская И. И., Клюев Ю. А. и др. Геохимия, 1980, № 4, с. 533.
3. Каминский Ф. В., Клюев Ю. А., Прокопчук Б. И. и др. Докл. АН СССР, 1978, т. 242, № 3, с. 687.
4. Орлов Ю. Л., Соловьева Ю. П., Кравцов А. И. и др. В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 28. М.: Наука, 1979, с. 99.
5. Орлов Ю. Л., Каминский Ф. В. Докл. АН СССР, 1981, т. 259, № 2, с. 459.

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

Поступила в редакцию
14.II.1984

УДК 550.89

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРИ ИЗУЧЕНИИ ПРИРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КИНОВАРИ

ШИКИНА Н. Д., БОРНСОВ М. В., ХОДАКОВСКИЙ И. Л.

Сложность, а чаще невозможность прямого экспериментального изучения природных процессов минералообразования заставляют исследователей искать иные пути для решения стоящих перед ними проблем. Так, в геохимии все шире используется физико-химическое моделирование на ЭВМ по программам, основанным на методе минимизации свободной энергии Гиббса [1—3]. Давая возможность проследить за одновременным изменением нескольких параметров (t , pH, концентрации растворенных компонентов), расчеты с помощью ЭВМ позволяют объ-