

ИЗОТОПНОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ УГЛЕРОДА ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗА В МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

В.Н. Реутский¹, Ю.Н. Пальянов^{1,2}, Ю.М. Борздов¹, А.Г. Сокол¹

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

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

Системные экспериментальные исследования фракционирования изотопов углерода при кристаллизации алмаза в модельных системах в области буферов IW и CCO позволили установить эффективные коэффициенты разделения изотопов углерода между алмазом и средой кристаллизации. В системах Fe(Ni,Co)—C около буфера IW при 5.5 ГПа и 1400—1500 °C алмаз тяжелее раствора углерода в расплаве металла на 4.5 ‰. В системе (Na₂CO₃·CO₂)—C около буфера CCO при 7.5 ГПа и 1400—1700 °C алмаз на 2.6 ‰ легче карбонатного флюида. Величины фракционирования близки, но не равны расчетным равновесным значениям и уменьшаются при увеличении скорости кристаллизации алмаза. Учитывая низкую эффективность диффузии изотопов углерода в алмазе, эффективные коэффициенты разделения изотопов углерода, полученные при реальной кристаллизации алмаза, являются наиболее информативными для интерпретации природных данных. На основе результатов экспериментов предложена схема первичной изотопной специализации алмазов. В областях существования металлических расплавов кристаллизуются изотопно-тяжелые алмазы ($\delta^{13}\text{C}$ от 0 до -5 ‰ VPDB), а при проявлении изотопного истощения до -10 ‰ VPDB и ниже. В более окисленных областях мантии кристаллизуются изотопно-легкие ($\delta^{13}\text{C}$ от -10 до -7 ‰ VPDB) алмазы. Взаимодействие вещества доменов мантии с контрастными окислительно-восстановительными характеристиками обуславливает возникновение широких вариаций изотопного состава углерода алмаза и широкого спектра составов включений в них.

Алмаз, изотопы углерода, фракционирование, эксперимент, высокие давления, фугитивность кислорода.

ISOTOPE FRACTIONATION OF CARBON DURING DIAMOND CRYSTALLIZATION IN MODEL SYSTEMS

V.N. Reutsky, Yu.N. Palyanov, Yu.M. Borzdov, and A.G. Sokol

A systematic experimental study of fractionation of carbon isotopes during diamond crystallization in model systems near the IW and CCO buffers helped to estimate the effective partition coefficients of carbon isotopes between diamond and crystallization medium. In the systems Fe(Ni,Co)—C, near the IW buffer, diamond is heavier than the solution of carbon in metal melt by 4.5 ‰ at 5.5 GPa and 1400–1500 °C. In the system (Na₂CO₃·CO₂)—C, near the CCO buffer, diamond is lighter than the carbonate fluid by 2.6 ‰ at 7.5 GPa and 1400–1700 °C. The values of fractionation are close but not equal to calculated equilibrium values and decrease as the rate of diamond crystallization increases. With regard to the low effectiveness of carbon isotope diffusion in diamond, the effective partition coefficients of carbon isotopes obtained during real diamond crystallization are the most informative for interpretation of data for natural diamonds. Based on the experimental results, we propose a scheme of the primary isotope specialization of diamond. Isotopically heavy diamonds ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ of 0 to -5 ‰) crystallize in zones of metal melts (in the case of isotope depletion, $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ decreases to -10 ‰ or lower). Isotopically light diamonds ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ of -10 to -7 ‰) crystallize in more oxidized mantle zones. The interaction of different types of mantle matter with contrasting redox characteristics causes wide variations in the carbon isotope composition of diamond and in the composition of diamond-hosted inclusions.

Diamond, carbon isotopes, fractionation, experiment, high pressures, oxygen fugacity

ВВЕДЕНИЕ

Современные представления об изотопном фракционировании углерода при высоких температурах и давлениях преимущественно базируются на термодинамических расчетах равновесных коэффициентов разделения между кристаллическими фазами и/или молекулами газов [Bottinga, 1969; Richet et al., 1977]. Результаты этих расчетов позволяют описать общие закономерности распределения изотопов углерода между химическими соединениями, независимо от возможности их реального сосуществования в природе и изотопного обмена между ними при конкретных условиях. Рассчитанные таким обра-

© В.Н. Реутский, Ю.Н. Пальянов, Ю.М. Борздов, А.Г. Сокол, 2015

DOI: 10.15372/GiG20150117

зом величины разделения изотопов углерода между конкретными соединениями положены в основу современных представлений о мантийном цикле углерода. Например, при температурах более 1000 °С величина равновесного изотопного фракционирования углерода между CO₂ и CH₄ составляет 4 % [Richet et al., 1977]. Между такими минералами, как карбонаты, алмаз, графит, рассчитанное равновесное изотопное фракционирование не превышает 1 % [Bottinga, 1969]. Наряду с температурой давление также влияет на величину изотопного эффекта. Например, расчеты показывают, что в случае равновесного разделения изотопов углерода между алмазом и графитом при давлениях более 3.5 ГПа и температурах более 800 °С графит становится изотопно тяжелее алмаза [Polyakov, Kharlashina, 1994]. Однако в большинстве случаев влияние температуры на величину изотопного фракционирования углерода в области мантийных *P-T*-условий является определяющим в сравнении с давлением.

Диапазон значений $\delta^{13}\text{C}$, наблюдаемых в природных мантийных образцах (алмазы, графиты из мантийных ксенолитов и т.п.), составляет около 50 ‰ [Shirey et al., 2013]. Обоснование возникновения такого широкого диапазона весьма проблематично на основании расчетных значений изотопного фракционирования углерода. Даже с учетом того, что кристаллические формы углерода являются аксессуарными минералами и механизмы изотопного истощения и дистилляции могут значительно влиять на их изотопные характеристики, степень истощения должна достигать 99 % для получения порции углерода с величинами -30 ‰ при исходном значении -5 ‰ [Галимов, 1984]. Таким образом, поиск новых механизмов масштабного фракционирования изотопов углерода при мантийных температурах и давлениях остается актуальной проблемой геохимии углерода. Актуальной также является экспериментальная проверка расчетных значений изотопного фракционирования углерода в различных системах при высоких *P-T*-параметрах. Экспериментальный подход тем более важен, что он обеспечивает условия реального фазообразования (кристаллизации) и позволяет наблюдать эффективное фракционирование изотопов в контролируемых (заданных) условиях.

В экспериментах [Javou et al., 1978] при температурах 1120—1280 °С и давлении до 8.4 кбар изотопное фракционирование углерода между толеитовым расплавом и CO₂ составило 4 ‰. По данным [Mattey, 1991], в диапазоне температур 1200—1400 °С и давлении до 3 ГПа углерод силикатно-карбонатного расплава на 2 ‰ легче равновесной с ним CO₂. Эти данные в целом не противоречат расчетам, однако несут феноменологический характер и подтверждают лишь общие тенденции, поскольку рассмотренные системы значимо отличаются по составу.

В отношении изотопного фракционирования углерода между минералами наиболее исследованной системой является пара карбонат—графит [Chacko et al., 1991; Sheele, Hoefs, 1992; Cole, Chakraborty, 2001]. При 1100 °С и 2.3 ГПа экспериментально достигнутое равновесное фракционирование изотопов углерода между графитом и кальцитом составило 1.6 ‰ [Deines, Eggler, 2009]. Эти данные также согласуются с расчетами благодаря эффективной объемной диффузии изотопов углерода в исследованных минералах, расплавах, газах.

Как показано в [Koga et al., 2004], дистанция диффузионной релаксации изотопных неоднородностей углерода в алмазе при температурах и давлениях верхней мантии составляет менее 100 мкм за 1 млрд лет. О низких скоростях самодиффузии изотопов углерода в алмазе свидетельствуют многочисленные природные образцы. Во многих кристаллах алмаза из кимберлитов изотопная неоднородность углерода между слоями роста толщиной в десятки микрон сохранилась после весьма значительного (> 2 млрд лет) времени нахождения этих кристаллов в мантийных условиях.

Первые исследования величины изотопного фракционирования углерода в процессе синтеза алмаза из графита в системе металл—углерод показали различие $\delta^{13}\text{C}$ исходного графита и полученного алмаза на уровне аналитической погрешности — 0.2—0.3 ‰ [Hoering, 1961]. Изучение распределения изотопов углерода в синтетическом кристалле алмаза выявило наличие изотопной неоднородности углерода порядка 0.6 ‰ [Boyd et al., 1988]. Системный экспериментальный подход к определению величин изотопного фракционирования углерода между алмазом и другими мантийными фазами/минералами стал возможен с развитием техники для опытов при высоких температурах и давлениях в больших ростовых объемах, а также аналитической техники для локального изотопного анализа с большим пространственным разрешением. В частности, было показано, что эффективный коэффициент фракционирования изотопов углерода при кристаллизации алмаза зависит от линейной скорости роста кристалла алмаза [Reutsky et al., 2012].

В настоящей работе мы представляем обобщение результатов систематических экспериментальных исследований изотопного фракционирования углерода между алмазом и средой его кристаллизации в различных окислительно-восстановительных условиях.

МЕТОДЫ

Эксперименты проведены с помощью беспрессового многопуансонного аппарата типа «разрезная сфера» (БАРС) в ИГМ СО РАН, г. Новосибирск [Пальянов и др., 1997; Palyanov et al., 2010]. Для созда-

ния восстановленных условий в качестве исходных веществ применяли металлическое железо (99.998 %) и графит марки МГ ОСЧ с величиной $\delta^{13}\text{C} = -22.9 \pm 0.2 \text{ ‰ VPDB}$. Для моделирования окисленных обстановок использовали реактив оксалата натрия ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 99.99 %) с величиной $\delta^{13}\text{C} = -21.0 \pm 1 \text{ ‰ VPDB}$, который при повышении температуры разлагается на карбонат натрия, углекислоту и элементарный углерод. Выбор исходных веществ обеспечил наличие в каждой серии экспериментов единственного источника углерода. Детали проведения каждой конкретной серии опытов опубликованы ранее. Диапазон температур и давлений составил от 1450 до 1550 °С при 5.5 ГПа для металл-углеродной системы [Reutsky et al., 2008a, 2012] и от 1300 до 1700 °С при давлениях 6.3 и 7.5 ГПа для карбонатной системы. Процедура калибровки температуры и давления приведена в работе [Palyanov et al., 2002]. Длительность экспериментов составила от 10 до 160 ч. Закалку системы проводили со скоростью 200—300 град/с путем отключения напряжения, подаваемого на нагреватель.

Изучение изотопного состава углерода проводили в ИГМ СО РАН. Изотопный состав углерода алмаза определяли на масс-спектрометре Finnigan Delta в режиме двойного напуска после окисления образца в чистом кислороде по методике [Reutsky et al., 2012]. При определении изотопного состава углерода алмаза использовали навески из нескольких кристаллов. Процедура подготовки к изотопному анализу рассеянного в закаленном металле углерода аналогична описанной в [Deines, Wickman, 1975]. Изотопный состав углерода в карбонатах определяли на масс-спектрометре Finnigan MAT 253 в токе гелия после реакции с ортофосфорной кислотой. Детали методики и аппаратного комплекса описаны в [Изох и др., 2009]. Погрешность анализа $\delta^{13}\text{C}$ составила 0.1 ‰ (2 σ). Изотопные стандарты USGS-24 (графит с $\delta^{13}\text{C} = -16.05 \text{ ‰ VPDB}$), NBS-18 (кальцит с $\delta^{13}\text{C} = -5.01 \text{ ‰ VPDB}$) и NBS-19 (известняк с $\delta^{13}\text{C} = 1.95 \text{ ‰ VPDB}$) использовали для контроля процедуры подготовки проб. Все значения $\delta^{13}\text{C}$ приведены в международной шкале VPDB.

Взаимоотношения фаз и химический состав образцов, полученных в результате экспериментов, исследовали на электронном микроскопе MIRA 3LMU с энергодисперсионной приставкой INCAEnergy-350 (детектор XMAX-80) в ИГМ СО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Система металл—углерод. Результаты исследований изотопного состава углерода, растворенного в расплаве металла в системах Fe—C, Fe—Ni—C и Fe—Co—C и кристаллизовавшегося из этого раствора алмаза, свидетельствуют, что алмаз обогащен тяжелым изотопом углерода в сравнении с расплавом [Reutsky et al., 2008a, 2012; Satish-Kumar et al., 2011]. Нами были исследованы изотопные характеристики углерода: внешних ростовых зон кристаллов алмаза; углерода, растворенного при параметрах эксперимента в расплаве металла (сажа); выделившегося при вскрытии ампулы CH_4 . Во всех экспериментах независимо от состава растворителя алмаз обогащен тяжелым изотопом в сравнении с углеродом, растворенным в расплаве металла (табл. 1). Углерод метана по изотопному составу не отличим от углерода в расплаве. Такое соответствие может означать, что форма углерода, растворенного в расплаве металла, близка к CH_4 либо метан образовывался в процессе закалки и фракционирования изотопов при этом не происходило (например, благодаря большой скорости процесса).

Детальное изучение распределения изотопов углерода по профилям (до 4.5 мм) в направлении роста монокристаллов алмаза, полученных в системе Fe—Ni—C при 1450 °С и 5.5 ГПа, свидетельствует о закономерном уменьшении величины $\delta^{13}\text{C}$ в направлении роста кристаллов [Reutsky et al., 2008b]. В опытах по росту кристаллов алмаза на затравку из раствора углерода в расплаве металла разница значений $\delta^{13}\text{C}$ призатравочных и периферийных зон кристалла соответствует величине изотопного фракционирования углерода при параметрах экспериментов. Полученные с применением и масс-спектрометрии вторичных ионов изотопные профили в направлении роста отдельных граней кристалла однотипны в направлениях [111] и [100]. Зафиксированное изменение $\delta^{13}\text{C}$ хорошо описывается в рамках кинетической модели фракционирования при растворении—кристаллизации [Dubinina, Lakshantov, 1997; Reutsky et al., 2008a,b].

Кроме того, установлено, что пирамиды роста граней октаэдра в одном и том же кристалле, различающиеся линейной скоростью роста, значимо отличаются по изотопному составу углерода [Reutsky et al., 2008b]. Детальное исследование изменения величины изотопного фракционирования углерода в диапазоне скоростей кристаллизации алмаза от 1 до 12.5 мг/ч позволило установить, что зависимость $\Delta_{\text{алмаз—раствор}}/v_{\text{кристаллизации}}$ может быть описана моделью Прима—Бартона—Слихтера [Reutsky et al., 2012]. В рамках данной модели также логично объясняется отсутствие значимого фракционирования изотопов углерода при высокоскоростном синтезе алмаза из графита через пленку металлического расплава [Horing, 1961; Ивановская и др., 1981]. На основе полученных данных по модели Прима—Бартона—Слихтера рассчитан равновесный коэффициент фракционирования изотопов углерода при кристаллизации алмаза из Fe—Ni—C расплава, составивший 4.5 ‰ при 5.5 ГПа и 1450 °С [Reutsky et al., 2012].

Таблица 1. **Распределение изотопов углерода в экспериментах по кристаллизации алмаза в металл-углеродных системах**

Номер эксперимента	Система	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ VPDB			
		Сажа	Алмаз	Графит	Газ
451	Ni—Fe—C	-31.3	-28.1	-26.6	—
192	Ni—Fe—C	-30.5	-27.1	—	-30.3
12	Co—Fe—C	-28.2	-23.6	-22.9	—
15	Co—Fe—C	-29.8	-25.6	-24.7	—

Таблица 2. **Параметры экспериментов и результаты изотопного анализа для системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{C}$**

Номер эксперимента	P , ГПа	T , °C	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ VPDB		$\Delta_{\text{флюид—алмаз}}$
			Флюид*	Алмаз	
1390	7.5	1400	-20.1	-22.8	2.7
1382	7.5	1500	-20.1	-22.7	2.6
1383	7.5	1600	-20.3	-22.2	1.9
1386	7.5	1700	-20.4	-22.0	1.6

* Рассчитаны по соотношениям CO_2 и карбоната.

Система углекислотно-карбонатный флюид—углерод. Для изучения фракционирования изотопов углерода в карбонатной системе в качестве исходного вещества использовали оксалат натрия. При температуре экспериментов $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ неустойчив и разлагается с образованием Na_2CO_3 (79.1 мас. %) + CO_2 (16.4 мас. %) + C (4.5 мас. %). При 6.3 ГПа и температурах 1300—1500 °C свободный углерод представлен графитом и алмазом. В серии опытов при 7.5 ГПа и 1400—1700 °C весь свободный углерод представлен алмазом. Во всех экспериментах наиболее изотопно-легким является свободный углерод — графит/алмаз. Отсутствие полостей газовых пузырей в продуктах закалки свидетельствует о том, что при параметрах экспериментов углекислота полностью растворена в расплаве карбоната, образуя углекислотно-карбонатный флюид. Таким образом, фракционирование изотопов углерода происходит между флюидом и графитом/алмазом. Изотопный состав углерода флюида (табл. 2) рассчитывали для каждого эксперимента, используя фактически измеренные значения $\delta^{13}\text{C}$ и количества углерода (m) в карбонате и CO_2 , по формуле

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{флюид}} = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} \cdot m_{\text{CO}_2} + \delta^{13}\text{C}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{m_{\text{CO}_2} + m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}.$$

Имеющиеся данные свидетельствуют, что с ростом температуры величина $\delta^{13}\text{C}$ алмаза постепенно увеличивается, а значения $\delta^{13}\text{C}$ флюида также плавно уменьшаются. Как следствие, величина изотопного фракционирования $\Delta_{\text{флюид—алмаз}}$ становится меньше при увеличении температуры. Экстраполяция полученного тренда в начало координат дает функцию вида: $\Delta_{\text{флюид—алмаз}} = 7.34 \cdot (10^3/T)^2$ ($R^2 = 0.79$). Таким образом, алмаз, кристаллизующийся из углекислотно-карбонатного флюида при 1000—1100 °C, изотопно легче флюида на 4 ‰. Следует отметить, что во всех случаях, когда алмаз и графит получены в рамках одного эксперимента, графит обогащен тяжелым изотопом углерода по сравнению с алмазом. Аналогичное соотношение составов алмаза и графита наблюдается при их совместной кристаллизации в металл-углеродных системах при 5.5 ГПа [Reutsky et al., 2012]. Такое распределение изотопов углерода хорошо соответствует предсказанной на основании расчетов инверсии изотопного фракционирования графит—алмаз при давлении более 3.5 ГПа (см. табл. 1). Экспериментально полученная величина $\Delta_{\text{алмаз—графит}} = -1.5$ ‰ [Reutsky et al., 2012] несколько больше расчетной для этих P - T -параметров (-0.3 ‰) [Polyakov, Kharlashina, 1994]. Эти различия связаны с кинетикой кристаллизации алмаза и графита в конкретных условиях и, учитывая отсутствие диффузионного переуравновешивания состава алмаза, подчеркивают тезис о значении эффективных коэффициентов при интерпретации изотопных данных по природным алмазам. Как показано в [Нечаев, Хохряков, 2013], графит может образовываться по алмазу при отжиге включений в кристаллах алмаза. Очевидно, что в таких случаях соотношение изотопных составов графита и алмаза должно иметь другой характер.

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА В ОБЛАСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗА

Диапазон окислительно-восстановительных условий кристаллизации алмаза весьма значителен, о чем свидетельствует разнообразие состава включений в природных кристаллах: от самородных метал-

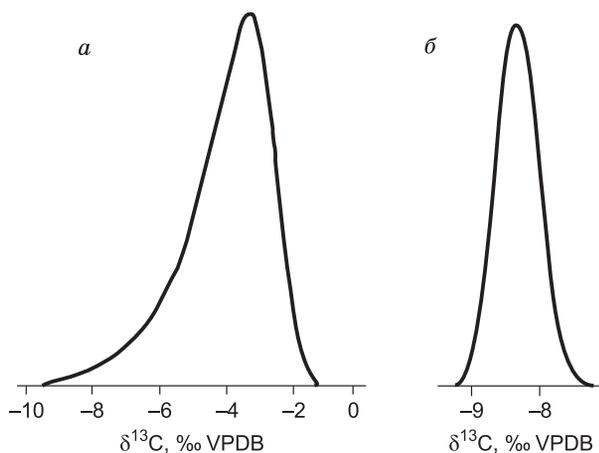


Рис. 1. Ожидаемое распределение значений $\delta^{13}\text{C}$ алмазов, кристаллизующихся из раствора углерода в расплаве металла (а) и карбонатного флюида (б) с исходной величиной $\delta^{13}\text{C} = -5\text{‰}$.

лее 250 км, вероятно стабильное существование металлического железа [Rohrbach et al., 2007]. Растворимость углерода в расплаве железа при давлении 5–6 ГПа и температуре 1500 °С достигает 5.7 % [Strong, Chrenko, 1971; Lord et al., 2009], что значительно выше растворимости углерода в силикатных расплавах, очевидно, не превышающей 1 % [Mattey, 1991]. По данным [Keppler et al., 2003; Shcheka et al., 2006], растворимость углерода в типичных мантийных силикатах и оксидах составляет 0.1–1.0 ppm. Таким образом, углерод локализуется в металлической части системы металл–силикат. Благодаря взаимодействию металлического расплава с остальным субстратом и перераспределению углерода между металлической и силикатной частью справедливо ожидать, что концентрация углерода в этом железном расплаве может превышать 5 % даже при среднем содержании углерода в мантии менее < 1 %. Такие содержания в состоянии обеспечить кристаллизацию карбида или алмаза/графита в зависимости от конкретных температур и давлений. Согласно нашим экспериментальным результатам, кристаллизующийся из металл-углеродного расплава алмаз эффективно захватывает тяжелый изотоп углерода, оставляя расплав изотопно-облегченным. Предполагая исходную величину $\delta^{13}\text{C}$ углерода мантии -5‰ VPDB , фракционирование изотопов в процессе кристаллизации в металл-углеродной системе обеспечит появление популяции относительно изотопно-тяжелых алмазов ($\delta^{13}\text{C}$ от 0 до -3‰ VPDB). При кристаллизации большей части углерода в виде алмаза можно ожидать изотопного истощения углерода расплава. Результат моделирования распределения величин $\delta^{13}\text{C}$ при такой кристаллизации по алгоритму, предложенному [Deines, 1980], показан на рис. 1, а. Пологий склон обусловлен изотопным истощением углерода

Выше по разрезу, в условиях более высокой фугитивности кислорода и устойчивости карбонатов, алмаз может кристаллизоваться из карбонатного флюида. Избыток углерода в данном случае может возникать вследствие растворения флюидом метастабильных форм углерода, например графита, а также частичного восстановления карбонатов при окислительно-восстановительных реакциях. В отличие от рассмотренных выше восстановленных обстановок в области стабильности карбонатов значительная часть углерода устойчиво связана в карбонате. По данным [Сокол и др., 1998], растворимость углерода в карбонатном расплаве при 6.8 ГПа и 1700 °С оценивается на уровне 0.3 мас. %. В чистой CO_2 растворимость углерода при $P = 6.3$ ГПа и $T = 1400$ °С достигает 1.2 мас. % [Пальянов и др., 2010]. Таким образом, количество углерода в карбонатном расплаве в форме, обеспечивающей образование алмаза/графита, является резко подчиненным в сравнении с собственным карбонатным углеродом (12 мас. %). При таких соотношениях эффекты изотопного истощения и дистилляции не проявляются. Формирующаяся в стационарных условиях популяция алмазов будет иметь нормальное распределение значений $\delta^{13}\text{C}$. В соответствии с нашими экспериментами при мантийных температурах образования алмаз на 4 ‰ легче углерода карбоната. Следовательно, при том же исходном значении $\delta^{13}\text{C} = -5\text{‰}$ изотопный состав углерода алмаза составит около -9‰ VPDB . Как сказано выше, вариации изотопного состава таких алмазов должны быть довольно узкими. Они обусловлены, в первую очередь, температурной зависимостью величины фракционирования (см. рис. 1, б).

Необходимо подчеркнуть, что выше мы рассмотрели простой случай кристаллизации алмаза из изотопно-гомогенного источника углерода в стационарных условиях. Единственным фактором, влияющим на конечный изотопный состав углерода алмаза в наших построениях, является фракционирование изотопов углерода между средой и растущим алмазом. Очевидно, что наличие в мантии областей с контрастными окислительно-восстановительными условиями неизбежно приведет к их взаимодействию. В работе [Palyanov et al., 2013] получены данные по изотопному фракционированию углерода в процессе реакционного взаимодействия карбоната кальция и магния с металлическим железом в диапазоне тем-

лов и карбидов до карбонатов и CO_2 [Klein-BenDavid et al., 2009; Weiss et al., 2009; Mikhail et al., 2010; Логвинова и др., 2011; Зедгенизов и др., 2011; Shirey et al., 2013]. Постепенное уменьшение f_{O_2} вниз по разрезу мантии обуславливает смену минеральных ассоциаций с появлением все менее окисленных фаз. Экспериментально показано, что при температурах и давлениях, соответствующих глубинам бо-

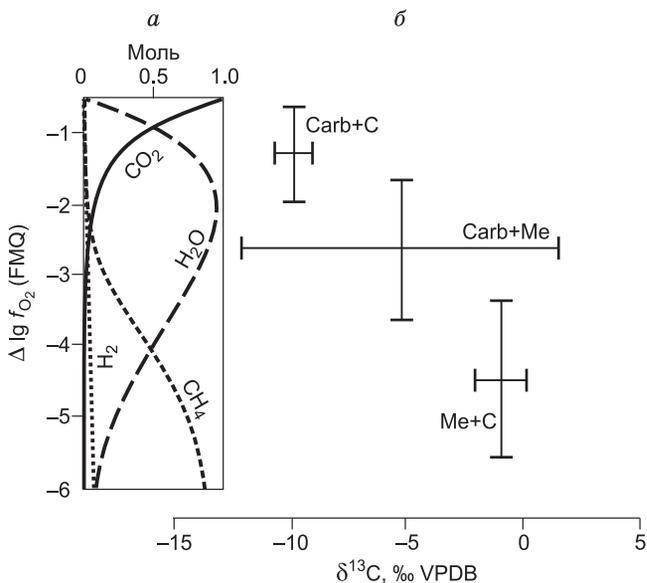
Рис. 2. Соотношение полученных значений $\delta^{13}\text{C}$ при взаимодействии карбида железа и карбоната при разных температурах.

1 — Fe_3C , 2 — CaCO_3 , 3 — исходный состав.

ператур 1350—1550 °С при 6.5 ГПа. Установлено, что формирование и продвижение редокс-фронта в системе сопровождается образованием в восстановленной части Fe-C расплава, когенига, магнезиевюстита и графита, а при высоких температурах и алмаза. В окисленной части системы образуется карбонатный расплав и кристаллизуются магнезиевюстит и алмаз. Предварительные данные по фракционированию изотопов углерода в этих экспериментах свидетельствуют, что когениг в среднем на 6.5 ‰ легче карбоната, за счет углерода которого он формируется (рис. 2). Данных по изотопному составу углерода алмазов в этих экспериментах получено не было, однако факт совместной кристаллизации алмаза из изотопно-облегченного Fe-C расплава и обогащенного тяжелым изотопом карбонатного расплава в процессе взаимодействия позволяет рассматривать изученный процесс в качестве механизма формирования широких вариаций значений $\delta^{13}\text{C}$ образующихся фаз углерода. Известно, что алмазы с включениями, относимыми к переходной зоне, характеризуются широким диапазоном величин $\delta^{13}\text{C}$, включая плюсовые значения по шкале VPDB [Shirey et al., 2013].

Таким образом, даже в случае исходно-гомогенного изотопного состава углерода мантии только благодаря фракционированию при кристаллизации диапазон величин $\delta^{13}\text{C}$ алмаза или графита составит более 10 ‰. На глубинах более 250 км в восстановленных условиях кристаллизация сопровождается обогащением алмаза тяжелым изотопом в сравнении с Me-C расплавами. Выше по разрезу, в области существования карбонатов, фракционирование изотопов углерода при образовании алмаза имеет обратный знак. На глубинах, соответствующих условиям окисления метана/восстановления CO_2 , благодаря масштабному фракционированию изотопов углерода кристаллизуются алмазы с максимальным диапазоном значений $\delta^{13}\text{C}$ и весьма разнообразным составом флюидных включений. Формируемая в результате первичная изотопная стратификация алмазов в мантии схематически представлена на рис. 3. Преимущественно ксеногенный характер алмазов в кимберлитах позволяет предполагать наличие многих популяций алмазов в каждом конкретном месторождении. Это подтверждается наличием в пределах отдельных месторождений алмазов с контрастными характеристиками.

Полученный комплекс экспериментальных данных по фракционированию изотопов углерода позволяет обосновать определяющую роль кинетических изотопных эффектов при формировании изотопных неоднородностей в природных алмазах. Многочисленные работы, посвященные описанию и интерпретации неоднородного распределения изотопов углерода в природных алмазах, свидетельствуют о том, что диффузия изотопов углерода при температурах и давлениях мантии не обеспечивает не только



уравновешивания состава алмаза с окружением, но даже гомогенизации состава внутри единичных кристаллов. Таким образом, изотопный состав отдельных кристаллов и зон роста в них определяется не равновесными, а эффективными коэффициентами изотопного фракциониро-

Рис. 3. Диапазоны вариаций изотопного состава углерода, связанных с фракционированием при кристаллизации алмаза в различных химических обстановках.

a — линиями показаны изменения соотношений основных компонентов флюида в равновесии с алмазом в зависимости от фугитивности кислорода при 5 ГПа и 1200 °С, по [Belonoshko, Saxena, 1992], *б* — приведены оценочные интервалы значений $\delta^{13}\text{C}$ для диапазонов f_{O_2} , соответствующих изученным модельным системам.

вания, которые, как экспериментально установлено, довольно широко варьируют в различных физико-химических условиях алмазообразования. Информация об этих эффективных коэффициентах в обстановках реального роста кристаллов алмаза является крайне актуальной для понимания процессов природного образования алмаза.

Авторы благодарны А.Ф. Шацкому и анонимным рецензентам за конструктивные замечания и предложения, которые позволили значительно улучшить статью.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 14-27-00054).

ЛИТЕРАТУРА

Галимов Э.М. Вариации изотопного состава алмазов и связь их с условиями алмазообразования // *Геохимия*, 1984, № 8, с. 1091—1118.

Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Шацкий В.С., Араухо Д., Гриффин В.Л. Карбонатные и силикатные среды кристаллизации волокнистых алмазов из россыпей северо-востока Сибирской платформы // *Геология и геофизика*, 2011, т. 52 (11), с. 1649—1664.

Ивановская И.Н., Штеренберг Л.Е., Махов С.Ф., Мусина А.Р., Филоненко В.П. Об изотопном фракционировании углерода при твердофазном синтезе алмазов // *Геохимия*, 1981, № 9, с. 1415—1417.

Изох О.П., Изох Н.Г., Пономарчук В.А., Семенова Д.В. Изотопы углерода и кислорода в отложениях фран-фаменского разреза Кузнецкого бассейна (юг Западной Сибири) // *Геология и геофизика*, 2009, т. 50 (7), с. 786—795.

Логвинова А.М., Вирт Р., Томиленко А.А., Афанасьев В.П., Соболев Н.В. Особенности фазового состава наноразмерных кристаллофлюидных включений в аллювиальных алмазах северо-востока Сибирской платформы // *Геология и геофизика*, 2011, т. 52 (11), с. 1634—1648.

Нечаев Д.В., Хохряков А.Ф. Образование эпигенетических включений графита в кристаллах алмаза: экспериментальные данные // *Геология и геофизика*, 2013, т. 54 (4), с. 523—532.

Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф., Борздов Ю.М., Сокол А.Г., Гусев В.А., Рылов Г.М., Соболев Н.В. Условия роста и реальная структура кристаллов синтетического алмаза // *Геология и геофизика*, 1997, т. 38 (5), с. 882—906.

Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Хохряков А.Ф., Соболев Н.В. Экспериментальное исследование взаимодействия в системе $\text{CO}_2\text{—C}$ при мантийных *PT*-параметрах // *ДАН*, 2010, т. 435, № 2, с. 240—243.

Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н., Борздов Ю.М., Хохряков А.Ф., Соболев Н.В. Кристаллизация алмаза из Na_2CO_3 расплава // *ДАН*, 1998, т. 361, № 3, с. 388.

Belonoshko A.B., Saxena S.K. A unified equation of state for fluids of C-H-O-N-S-Ar composition and their mixtures up to very high temperatures and pressures // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, v. 56, p. 3611—3626.

Bottinga Y. Carbon isotope fractionation between graphite, diamond and carbon dioxide // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1969, v. 5, p. 301—307.

Boyd S.R., Pillinger C.T., Milledge H.J., Mendelsohn M.J., Seal M. Fractionation of nitrogen isotopes in a synthetic diamond of mixed crystal habit // *Nature*, 1988, v. 331, p. 604—607.

Chacko T., Mayeda T.K., Clayton R.N., Goldsmith J.R. Oxygen and carbon isotope fractionations between CO_2 and calcite // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, v. 55, p. 2867—2882.

Cole D.R., Chakraborty S. Rates and mechanisms of isotopic exchange // *Rev. Miner. Geochem.*, 2001, v. 43, № 1, p. 83—223.

Deines P. The carbon isotopic composition of diamonds: relationship to diamond shape, color, occurrence and vapor composition // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1980, v. 44, p. 943—961.

Deines P., Wickman F.E. A contribution to the stable carbon isotope geochemistry of iron meteorites // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1975, v. 39, p. 547—557.

Deines P., Egger D.H. Experimental determination of carbon isotope fractionation between CaCO_3 and graphite // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009, v. 73, p. 7256—7274.

Dubinina E.O., Lakshtanov L.Z. A kinetic model of isotopic exchange in dissolution-precipitation processes // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, v. 61, p. 2265—2273.

Hoering T.C. The carbon isotope effect in the synthesis of diamond // *Papers Geophys. Lab., Carnegie Inst. Washington*, 1961, v. 63, p. 204.

Javoy M., Pineau F., Iiyama I. Experimental determination of the isotopic fractionation between gaseous CO_2 and carbon dissolved in tholeiitic magma // *Contr. Miner. Petrol.*, 1978, v. 67, № 1, p. 35—39.

- Keppler H., Wiedenbeck M., Shcheka S.S.** Carbon solubility in olivine and the mode of carbon storage in the Earth's mantle // *Nature*, 2003, v. 424, p. 414—416.
- Klein-BenDavid O., Logvinova A.M., Schrauder M., Spetius Z.V., Weiss Y., Hauri E.H., Kamin-sky F.V., Sobolev N.V., Navon O.** High-Mg carbonatitic microinclusions in some Yakutian diamonds — a new type of diamond-forming fluid // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 648—659.
- Koga K.T., van Orman J.A., Walter M.J.** Diffusive relaxation of carbon and nitrogen isotope heterogeneity in diamond: new thermochronometer // *Phys. Earth Planet. Int.*, 2003, v. 139, p. 35—43.
- Lord O.T., Walter M.J., Dasgupta R., Walker D., Clark S.M.** Melting in the Fe—C system to 70 GPa // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2009, v. 284, p. 157—167.
- Mattey D.P.** Carbon dioxide solubility and carbon isotope fractionation in basaltic melt // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, v. 55, p. 3467—3473.
- Mikhail S., Jones A.P., Hunt S.A., Guillermier C., Dobson D.P., Tomlinson E., Dan H., Milledge H., Franchi I., Wood I., Beard A., Verchovsky S.** Carbon isotope fractionation between Fe-carbide and diamond; a light C isotope reservoir in the deep Earth and core? // Fall Meeting, AGU, San Francisco, Calif., 2010, <http://adsabs.harvard.edu/abs/2010AGUFM.U21A0001M>.
- Pal'yanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F.** Fluid-bearing alkaline carbonate melts as the medium for the formation of diamonds in the Earth's mantle: an experimental study // *Lithos*, 2002, v. 60, p. 145—159.
- Palyanov Yu.N., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., Kupriyanov I.N., Sokol A.G.** Effect of nitrogen impurity on diamond crystal growth processes // *Cryst. Growth Des.*, 2010, v. 10, p. 3169—3175.
- Palyanov Yu.N., Bataleva Yu.V., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Kupriyanov I.N., Reutsky V.N., Sobolev N.V.** Mantle—slab interaction and redox mechanism of diamond formation // *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2013, v. 110, p. 20408—20413, <http://www.pnas.org/content/110/51/20408>.
- Polyakov V.B., Kharlashina N.N.** Effect of pressure on equilibrium isotopic fractionation // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, v. 58, p. 4739—4750.
- Reutsky V.N., Borzdov Y.M., Palyanov Y.N.** Carbon isotope fractionation associated with HPHT crystallization of diamond // *Diamond Relat. Mater.*, 2008a, v. 17, p. 1986—1989.
- Reutsky V.N., Harte B., Borzdov Y.M., Palyanov Y.N., EIMF.** Monitoring diamond crystal growth, a combined experimental and SIMS study // *Eur. J. Miner.*, 2008b, v. 20, № 3, p. 365—374.
- Reutsky V.N., Borzdov Yu.M., Palyanov Yu.N.** Effect of diamond growth rate on carbon isotope fractionation in Fe—Ni—C system // *Diamond Relat. Mater.*, 2012, v. 21, p. 7—10.
- Richet P., Bottinga Y., Javoy M.** A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulphur, and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules // *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 1977, v. 5, p. 65—110.
- Rohrbach A., Ballhaus C., Golla—Schindler U., Ulmer P., Kamenetsky V.S., Kuzmin D.V.** Metal saturation in the upper mantle // *Nature*, 2007, v. 449, p. 456—458.
- Satish-Kumar M., So H., Yoshino T., Kato M., Hiroi Y.** Experimental determination of carbon isotope fractionation between iron carbide melt and carbon: ¹²C-enriched carbon in the Earth's core? // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2011, v. 310, p. 340—348.
- Scheele N., Hoefs J.** Carbon isotope fractionation between calcite, graphite and CO₂: an experimental study // *Contr. Miner. Petrol.*, 1992, v. 112, p. 35—45.
- Shcheka S.S., Wiedenbeck M., Frost D.J., Keppler H.** Carbon solubility in mantle minerals // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006, v. 245, p. 730—742.
- Shirey S.B., Cartigny P., Frost D.J., Keshav Sh., Nestola F., Nimis P., Pearson D.G., Sobolev N.V., Walter M.J.** Diamonds and the geology of mantle carbon // *Rev. Miner. Geochem.*, 2013, v. 75, p. 355—421.
- Strong H.M., Chrenko R.M.** Properties of laboratory-made diamond // *J. Phys. Chem.*, 1971, v. 76, p. 1838—1843.
- Weiss Y., Kessel R., Griffin W.L., Kiflawi I., Klein-BenDavid O., Bell D.R., Harris J.W., Navon O.** A new model for the evolution of diamond-forming fluids: Evidence from microinclusion-bearing diamonds from Kankan, Guinea // *Lithos*, 2009, v. 112, p. 660—674.

*Поступила в редакцию
28 июля 2014 г.*