

На правах рукописи



РЕУТСКИЙ Вадим Николаевич

**ИЗОТОПНОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ УГЛЕРОДА В МОДЕЛЬНЫХ
АЛМАЗООБРАЗУЮЩИХ СРЕДАХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ И
ДАВЛЕНИЯХ ЛИТОСФЕРНОЙ МАНТИИ**

**25.00.09 Геохимия,
геохимические методы поисков полезных ископаемых**

**Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
доктора геолого-минералогических наук**

Москва - 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН), г. Новосибирск.

Научный консультант: **Пальянов Юрий Николаевич**, доктор геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией экспериментальной минералогии и кристаллогенезиса, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск).

Официальные оппоненты: **Дубинина Елена Олеговна**, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории изотопной геохимии и геохронологии, Ордена Трудового Красного Знамени Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН, г. Москва).

Гаранин Виктор Константинович, доктор геолого-минералогических наук, профессор, академик РАН, научный руководитель Минералогического музея им. А.Е.Ферсмана (г. Москва).

Каминский Феликс Витольдович, профессор, доктор геолого-минералогических наук, президент КМ Диамонд Эксплорайнз Лтд. (г. Ванкувер, Канада).

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Институт геохимии им. А.П. Виноградова** Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН, г. Иркутск).

Защита состоится в ____ час. ____ 2017 г. на заседании диссертационного совета Д002.109.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) по адресу: 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГЕОХИ РАН, а также на сайте института по адресу: <http://www.geokhi.ru/Thesis/forms/AllItems.aspx>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах, заверенные печатью учреждения, просим направлять по адресу: 119991, г. Москва ул. Косыгина, ученому секретарю диссертационного совета Н.А. Мигдисовой. Продублируйте, пожалуйста, отсканированный вариант (с печатью) по электронной почте: dissovetal@geokhi.ru за 14 дней до защиты. В отзыве необходимо указать: фамилию имя, отчество лица, предоставившего отзыв на диссертацию (автореферат диссертации); почтовый адрес, телефон (при наличии); адрес электронной почты (при наличии); наименование организации, работником которой является указанное лицо, и его должность в этой организации.

По всем вопросам просим обращаться по телефону: 8 916 601 56 95 (ученый секретарь)

Автореферат диссертации разослан « ____ » _____ 2017 г

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат геолого-минералогических наук


Мигдисова Наталья Александровна

Актуальность

Изотопное фракционирование углерода при высоких температурах и давлениях (НТНР) имеет фундаментальное значение в связи с интенсивным исследованием глубинного цикла углерода в целом и в рамках проблемы алмазообразования, в частности. Современные представления о распределении изотопов углерода в мантии и ядре основаны на термодинамических расчётах равновесных коэффициентов фракционирования (Bottinga, 1969; Richet et al., 1977), которые хорошо описывают общие закономерности распределения изотопов углерода между его соединениями (например, Richet et al., 1977, Polyakov, Kharlashina, 1994, 1995). Согласно этим расчётам равновесное изотопное фракционирование между карбонатами, алмазом и графитом при мантийных температурах не значительно и составляет не более 1‰ (Bottinga, 1969). Показано, что давление также влияет на величину разделения изотопов (Polyakov, Kharlashina, 1994, 1995). Тем не менее, влияние температуры на изотопное фракционирование в области мантийных РТ-условий является определяющим.

Диапазон значений $\delta^{13}\text{C}$, наблюдаемых в природных мантийных образцах (алмазы, графиты из мантийных ксенолитов, включения в мантийных минералах и другие подобные объекты), составляет более 40‰ (Deines, 2002, Shirey et al., 2013). Обоснование возникновения такого широкого диапазона за счёт равновесного изотопного фракционирования весьма проблематично даже с использованием коэффициентов разделения изотопов между CO_2 и CH_4 в мантийном флюиде, достигающих 4‰ при 1000°C. С учётом того, что графит и алмаз являются акцессорными минералами, механизмы изотопного истощения и дистилляции могут значительно влиять на их изотопные характеристики. Однако, с расчётными коэффициентами для получения углерода с величинами $\delta^{13}\text{C}$ -30‰ при исходном значении $\delta^{13}\text{C} = -5\text{‰}$ степень истощения должна достигать 99% (Галимов, 1984). С другой стороны, исчезающе малые скорости диффузии изотопов углерода в алмазе (Koga et al., 2003) не могут обеспечить уравнивания кристаллов с флюидом, что обуславливает актуальность определения величин эффективного фракционирования изотопов углерода. Экспериментальные исследования различных систем при мантийных температурах и давлениях направлены, в конечном итоге, на понимание значительной изотопной гетерогенности природных объектов. Экспериментальный подход тем более актуален, что он обеспечивает реальное фазообразование и позволяет изучать эффективное фракционирование изотопов в контролируемых условиях.

В настоящей работе представлены результаты систематических экспериментальных исследований изотопного фракционирования углерода между

алмазом и средой его кристаллизации в широком диапазоне составов, моделирующих мантийные алмазообразующие среды. Исследованные модельные системы представляют собой приближенные аналоги природных обстановок образования алмаза с точки зрения термодинамических параметров (P , T , fO_2) и механизмов кристаллизации фаз углерода.

Целью работы являлось установление масштабов изотопного фракционирования углерода между сокристаллизующимися и сосуществующими в обстановках литосферной мантии Земли фазами углерода в широком диапазоне окислительно-восстановительных условий. Достижение поставленной цели обеспечивалось решением следующих **задач**:

- 1) Адаптация и разработка приёмов для подготовки проб к изотопным исследованиям, включая газовые компоненты: CO_2 и CH_4 , извлекаемые из герметичных ампул.
- 2) Экспериментальное моделирование НТНР кристаллизации алмаза в системах металлический расплав-углерод, карбонатный флюид-углерод и при взаимодействии карбоната с металлическим железом. Определение изотопного состава углерода фаз, образующихся в экспериментах. Реконструкция взаимодействий при параметрах экспериментов. Расчёт фракционирования изотопов углерода.
- 3) Экспериментальное моделирование совместной НТНР кристаллизации карбида железа и алмаза. Расчёт эффективного фракционирования изотопов углерода в системе.
- 4) Изучение распределения концентрации изотопа ^{13}C в кристаллах алмаза, выращенных на затравках и путём спонтанной кристаллизации в модельных системах. Определение влияния скорости роста и характеристик ростовой поверхности алмаза на изотопное фракционирование углерода.
- 5) Комплексный анализ экспериментальных данных. Моделирование НТНР изотопного фракционирования углерода применительно к природным сценариям мантийного минералообразования, включая генезис алмаза.
- 6) Анализ опубликованных данных и исследование изотопного состава углерода природных алмазов, содержащих минеральные включения, имеющих признаки многостадийного роста и комбинированной морфологии.

Практическая значимость работы

Комплекс разработанных методик и оборудования для определения изотопного состава углерода различных фаз может быть применён для решения задач изотопной геохимии при изучении других объектов, а также для характеристики и диагностики материалов. Разработанные методы и полученные результаты представляют интерес для эффективного проведения исследований фракционирования стабильных изотопов. Установленные коэффициенты

разделения изотопов представляют собой базовую информацию для получения алмаза с заданными изотопными характеристиками. Особенности распределения изотопов углерода в синтетических кристаллах могут быть использованы для идентификации алмазов, выращенных в металл-углеродных системах по методу температурного градиента.

Закономерности изменения эффективных коэффициентов фракционирования изотопов углерода при кристаллизации алмаза имеют определяющее значение для обоснованной оценки окислительно-восстановительного состояния среды кристаллизации природных алмазов. Установленные величины изотопного фракционирования при реальном образовании алмаза в различных модельных системах представляют практический интерес для выяснения обстановок кристаллизации россыпных алмазов и совершенствования методов прогнозно-поисковых работ на их коренные источники.

Научная новизна

Автором опубликовано 29 статей в международных рецензируемых научных журналах. Из них 19 - непосредственно по теме диссертации. Разработана методология и методика изучения изотопного фракционирования при перекристаллизации углерода в закрытой системе. Впервые получены экспериментальные данные по изотопному фракционированию углерода в системах Fe-(Ni,Co)-C, (Na₂CO₃+CO₂)-C, Fe+(Mg_{0,9}Ca_{0,1})CO₃, охватывающих весь диапазон окислительно-восстановительных условий кристаллизации алмаза в поле его термодинамической устойчивости. Проведена экспериментальная верификация расчётов изотопного фракционирования углерода в области термодинамической устойчивости алмаза. Впервые обоснована применимость модели Бартона-Прима-Слихтера для описания вхождения тяжёлого изотопа углерода в алмаз. Выполнены оценки влияния скорости роста алмаза на величину изотопного фракционирования при температурах и давлениях реального алмазообразования.

Фактический материал

В основу работы положены результаты изучения изотопного состава углерода фаз в модельных НТНР экспериментах в широком диапазоне составов на установках БАРС в лаборатории экспериментальной минералогии и кристаллогенезиса ИГМ СО РАН. Детально изучены исходные и новообразованные фазы, включая алмаз, графит, карбонаты, Na₂C₂O₄, Fe₃C, дисперсный углерод, CO₂ и CH₄.

Изучены коллекции природных кристаллов алмаза из месторождений Якутии и Канады. Основная часть исследований проведена с применением классических методов определения изотопного состава углерода: сжигание

навески в кислороде с последующим измерением отношений $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ на газовом масс-спектрометре в режиме двойного напуска в Лаборатории изотопно-аналитических методов ИГМ СО РАН. Часть данных была получена с применением локальных методов изотопных исследований с высоким пространственным разрешением (SIMS) в научных центрах Великобритании и Германии.

Личный вклад автора

Автор принимал непосредственное участие в планировании серий НТНР экспериментов и проводил отбор материала для изотопных исследований. Подготовку проб к анализу осуществляли на вакуумной установке, сконструированной автором. Работа с газовой фазой осуществлялась с использованием вакуумного устройства для вскрытия герметичных платиновых ампул, разработанного при участии автора. Обработка результатов, реконструкция фазовых взаимодействий и интерпретация данных проведена непосредственно автором работы. Локальные исследования изотопного состава углерода и примеси азота с использованием SIMS были также проведены лично автором работы в научных центрах Эдинбурга и Потсдама, включая подготовку и предварительную характеризацию образцов, финальную юстировку оборудования, получение и обработку данных.

Апробация работы

Результаты были представлены в 33 докладах на научных мероприятиях различного уровня: ЕСЭМПГ (ГЕОХИ РАН, Москва - 1998, 2000); XV - XXI Симпозиумы по геохимии изотопов им. А.П. Виноградова (ГЕОХИ РАН, Москва - 1998, 2001, 2004, 2007, 2010, 2013, 2016); Международный симпозиум «Роль минералогии в развитии минерально-сырьевой базы благородных металлов и алмазов XXI века» (ИГЕМ РАН, Москва – 1998); I - III Международные конференции «Кристаллогенезис и минералогия» (СПбГУ, Санкт-Петербург - 2001, 2007, ИГМ СО РАН, Новосибирск – 2013); Goldschmidt Conference (Switzerland – 2002); EGU (Austria – 2006); 19th и 21th General Meeting of the IMA (Japan – 2006, South Africa – 2014); III Сибирская международная конференция молодых ученых по наукам о Земле (Новосибирск – 2006); Международный симпозиум «Петрология литосферы и происхождение алмаза» (ИГМ СО РАН, Новосибирск – 2008); Central European Mineralogical Conference (Poland – 2008); Micro-Analysis, Processes, Time (UK – 2009); The 3rd Deep Carbon Cycle International Workshop (Novosibirsk – 2011); European Mineralogical Conference (Germany – 2012); Годичное собрание РМО и Федоровская сессия (Санкт-Петербург – 2014); V Всероссийская школа молодых учёных «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия» (Черноголовка – 2014).

Материалы диссертации опубликованы в 19 научных статьях в рецензируемых международных журналах, индексируемых в Web of Science, со средневзвешенным импакт-фактором 2,469 (по IF за 2015). Автор являлся руководителем проектов, поддержанных РФФИ: №№ 06-05-64751-а, 09-05-00277-а, 12-05-00846-а, 16-05-00843-а, в рамках которых выполнялись и продолжают работы по тематике диссертации. На разных этапах работа выполнялась в рамках исследовательских проектов, финансируемых Фондом содействия отечественной науке, Национальным советом по изучению окружающей среды (грант NER/A/S/2003/00368, NERC, Великобритания), Российским научным фондом (грант № 14-17-00054).

Основные защищаемые положения

- 1) Кристаллизация алмаза из раствора углерода в расплаве переходных металлов, моделирующая процесс алмазообразования в восстановленных доменах мантии при fO_2 близких к буферу IW, сопровождается обогащением алмаза тяжёлым изотопом углерода относительно расплава. Фракционирование изотопов описывается моделью растворения-кристаллизации и обуславливает характерный экспоненциальный изотопный профиль в кристаллах алмаза. Величина фракционирования при 1450°C и 5,5 ГПа достигает 4,5‰.
- 2) Кристаллизация алмаза из раствора углерода в CO_2 - Na_2CO_3 флюиде, моделирующая процесс алмазообразования в окисленных доменах мантии вблизи буфера CCO, сопровождается обеднением алмаза тяжёлым изотопом углерода в сравнении с флюидом. При давлении 7,5 ГПа в интервале 1300-1700°C температурная зависимость величины фракционирования имеет вид:
 $\Delta_{\text{Карбонатный флюид-Алмаз}} = 7,38 \times 10^6 / T^2$.
- 3) Скорость роста алмаза в металл-углеродной системе является значимым фактором, контролирующим изотопное фракционирование. В диапазоне линейных скоростей роста от 10^{-7} до 10^{-4} см/сек изменение кинетически обусловленного эффективного коэффициента фракционирования тяжёлого изотопа углерода между алмазом и расплавом описывается моделью Бартона-Прима-Слихтера.
- 4) В модельных алмазообразующих системах величина фракционирования изотопов углерода при росте грани октаэдра меньше, чем при росте грани куба, что вызвано различием структуры поверхностей растущих граней. Кристаллохимически обусловленное различие в изотопном составе пирамид роста граней октаэдра и куба в одном кристалле, по данным ab-initio расчётов, может достигать 3,75 ‰ при 1400K, снижаясь до 1,85 ‰ при 2000K.
- 5) Распределение изотопов углерода в природных алмазах позволяет оценить окислительно-восстановительные условия их кристаллизации. С уменьшением скорости роста эффективный коэффициент фракционирования изотопов

углерода стремится к равновесному значению. При непрерывной кристаллизации, в восстановленных системах это приводит к постепенному увеличению $\delta^{13}\text{C}$ алмаза, а в окисленных системах – к уменьшению. Относительно медленно растущие зоны роста отдельных кристаллов в восстановленных системах обогащены тяжёлым изотопом углерода в сравнении с синхронными относительно быстро растущими зонами роста. В окисленных системах наблюдается обратное соотношение $\delta^{13}\text{C}$.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность к.г.-м.н. Ю.М. Борздову, М.Н. Колбасовой, к.г.-м.н. О.П. Изох, д.г.-м.н. А.Г. Сокол, д.г.-м.н. А.Ф. Хохрякову, д.х.н. А.А. Ширяеву, Prof. B. Harte, Dr. P. Kowalski, Dr. J. Craven, Dr. N. Caizer, Dr. M. Wiedenbeck, Dr. A. Verchovsky, к.г.-м.н. Ю.В. Баталёвой, Э.С. Ефимовой, Dr. A. Rocholl, к.г.-м.н. А.В. Лавренчуку за помощь в проведении исследований. Работа не могла быть выполнена без доброго отношения и разносторонней помощи коллективов Лаборатории изотопно-аналитических методов и Лаборатории экспериментальной минералогии и кристаллогенезиса ИГМ СО РАН. За конструктивные рекомендации и поддержку автор благодарит академиков Н.В. Соболева и Н.П. Похиленко, чл.-корр. РАН В.С. Шацкого, д.х.н. В.Б. Полякова, д.г.-м.н. Д.А. Зедгенизова, к.г.-м.н. А.Л. Рагозина, Dr. P. Cartigny.

Особую благодарность выражаю д.г.-м.н. Ю.Н. Пальянову за постоянное внимание к работе, всестороннее обсуждение многих сложных вопросов, возникавших в ходе исследований, и за научное консультирование на финальных этапах подготовки самой диссертации.

Структура работы

Работа состоит из 9 глав, введения и заключения, общим объёмом 259 страниц. Фактические данные представлены в 18 таблицах и проиллюстрированы 54 рисунками. Список цитированной литературы включает 216 наименований.

Глава 1 Современные представления о масштабах и механизмах фракционирования изотопов углерода при высоких температурах и давлениях

В настоящее время общепринятыми являются три модели возникновения изотопной неоднородности углерода в мантии Земли. Первая модель предполагает наличие первичной изотопной неоднородности углерода мантии, которая явилась следствием гетерогенности вещества при аккреции. Распределение $\delta^{13}\text{C}$ в метеоритах различного состава имеет бимодальный облик. Моды проявлены в областях $-15\ldots 0$ и $-30\ldots -20\text{‰}$ PDB (Grady, Wright, 2003). Природа такого распределения до конца не ясна, однако в мантийных ксенолитах

также наблюдается бимодальное распределение изотопных составов углерода и моды также располагаются в области значений $\delta^{13}\text{C}$ -5 и -25‰ (Deines, 2002). Основной дискуссионный вопрос данной модели состоит в долговременном сохранении неоднородности при плавлении-кристаллизации вещества.

В рамках *второй модели* основной причиной вариаций $\delta^{13}\text{C}$ в мантийных образцах является изотопное фракционирование между компонентами флюидных систем: CO_2 , CH_4 , карбонат. При подъёме мантийного углеродсодержащего флюида меняющиеся окислительно-восстановительные условия обеспечивают эволюцию преимущественно CH_4 -флюида сначала в карбонатный, а затем, в углекислотный (Галимов, 1984, Javoy et al., 1986, Galimov, 1991). Соотношение конкретных фаз-концентраторов углерода в ходе этой эволюции изменяется и их переуравновешивание, на фоне фракционной кристаллизации углерода, обеспечивает разнообразие значений $\delta^{13}\text{C}$ в мантийных образцах. Алмаз рассматривается как пассивная фаза, записывающая изменения состава системы. Рассматривая процессы фракционирования в качестве основной причины изотопных неоднородностей углерода мантии следует также упомянуть, что диффузия углерода в агрегате металлического железа при 1000°C и 1,5 ГПа приводит к фракционированию изотопов углерода до 30-40‰ на дистанции в 3 см (Mueller et al., 2014), что может являться дополнительным механизмом образования вариаций $\delta^{13}\text{C}$, которые затем фиксируются алмазами.

Третья модель основана на смешении различных по изотопному составу углерода пород коры и мантии в результате субдукции. Соотношение карбонатной и биогенной форм углерода в морских осадочных породах составляет 80:20. Отношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ морских карбонатов сравнительно стабильно в геологическом времени и составляет $0,0112372 \pm 225$ (Schidlowski et al., 1975). Биогенная составляющая морского осадка имеет среднее отношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 0,0109563$, что соответствует $\delta^{13}\text{C}$ -25‰ PDB (Schidlowski et al., 1975, 1992). Погружение материала с такими характеристиками в мантию Земли позволяет смоделировать формирование любой величины $\delta^{13}\text{C}$ от 0 до -25‰ PDB путём смешивания конечных членов (В.С. Соболев, Н.В. Соболев, 1980). Субдукционная модель происхождения изотопной неоднородности углерода мантии и, в частности, алмазов, сегодня является наиболее популярной.

В описанных выше моделях непосредственное влияние кристаллизации алмаза на его изотопные характеристики не рассматривается. С развитием методов физико-химического моделирования и накоплением данных по распределению изотопов углерода и основных примесей в природных кристаллах алмаза стало очевидно, что величина $\delta^{13}\text{C}$ алмаза может зависеть и от других факторов, например от давления (Поляков, Харлашина, 1989) и от скорости роста (Boyd et al., 1994, Cartigny et al., 2001).

Первые исследования изотопного фракционирования углерода при синтезе алмаза из графита в системе металл-углерод (1100-1800°C, 4-10 ГПа) показали соответствие $\delta^{13}\text{C}$ исходного графита и полученного алмаза на уровне аналитической погрешности (Hoering, 1961, Лаптев и др., 1978, Ивановская и др., 1981). Аналогичный результат был получен в карбонатной системе (Taniguchi et al., 1996). Авторы сравнивали валовые составы исходного углерода и полученного при синтезе алмазного агрегата. Позднее, в синтетическом монокристалле алмаза была выявлена аналитически значимая изотопная неоднородность углерода на уровне 0,6‰ (Boyd et al., 1988). Её природа осталась не выясненной ввиду отсутствия данных о происхождении образца.

Экспериментально установлено, что дистанция диффузионной релаксации изотопных неоднородностей углерода в алмазе при температурах и давлениях верхней мантии составляет менее 100 мкм за 1 млрд. лет (Koga et al., 2003). Низкие скорости самодиффузии изотопов углерода в алмазе подтверждаются результатами изучения природных алмазов из кимберлитов, в которых изотопная неоднородность углерода зон роста, толщиной в десятки микрон, сохранилась после весьма длительного (более 2 млрд. лет) нахождения этих кристаллов в мантийных условиях.

Глава 2. Методы и методология экспериментальных исследований фракционирования изотопов углерода в НТР экспериментах

Эксперимент

Экспериментальная часть исследований выполнена с использованием беспрессовых многопуансонных аппаратов типа “разрезная сфера” (БАРС) в Лаборатории экспериментальной минералогии и кристаллогенезиса ИГМ СО РАН, Новосибирск. Основные принципы и методические подходы экспериментального роста алмаза в аппаратах типа БАРС изложены в работах (Пальянов и др., 1997; Palyanov et al., 2010).

Для моделирования процессов кристаллизации алмаза в восстановленных условиях на уровне буфера IW в качестве модельных сред использованы расплавы переходных металлов. Графит марки МГ ОСЧ с $\delta^{13}\text{C}$ от -22,9 до -28,0‰ использовали как источник углерода. Типичные параметры в металл-углеродных системах составляли $P=5,5$ ГПа и $T=1450^\circ\text{C}$. Движущей силой процесса кристаллизации методом температурного перепада является разность растворимостей алмаза при различных температурах. При относительно повышенной температуре в зоне источника углерод растворяется в расплаве металла. В зоне кристаллизации, при относительно пониженной температуре,

пересыщение расплава углеродом обеспечивает рост кристалла алмаза. Величина задаваемого температурного градиента определяет скорость транспортировки и кристаллизации углерода. Градиент температуры вдоль оси ампулы задавали в интервале от 1 до 15°/мм. Радиальный градиент температуры не превышал 2°/мм (Пальянов и др., 1997). Длительность экспериментов по росту алмаза составляла от первых десятков минут до 160 часов.

При моделировании окисленных обстановок эксперименты проводили с использованием реактива оксалата натрия ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 99,99%), величина $\delta^{13}\text{C}$ которого составляла $-21,0 \pm 1\text{‰}$ PDB. При повышении температуры оксалат натрия разлагается на карбонат натрия, угольную кислоту и элементарный углерод. В карбонатной системе эксперименты проводили в режиме, максимально близком к изотермическому. Диапазон температур составил от 1300 до 1700°C при давлениях 6,3 и 7,5 ГПа (Reutsky et al., 2015). Для удержания флюида эксперименты проводили в герметично заваренных платиновых ампулах.

В экспериментах по реакционному взаимодействию карбоната и металлического железа в платиновой ампуле устанавливали контейнер из карбоната состава $(\text{Mg}_{0,9}\text{Ca}_{0,1})\text{CO}_3$, в центре которого помещали таблетку (диск) из железа. Данная схема позволяла создать градиент fO_2 в ампуле около 4 log единиц, в результате чего формировался редокс фронт. Эксперименты проведены при 6,5 ГПа и температурах 1350 - 1600°C, длительностью от 8 до 20 часов (Palyanov et al., 2013).

Выбор исходных веществ обеспечил наличие в каждой серии экспериментов единственного источника углерода: графита в восстановленных и оксалата в окисленных системах. Источником углерода в экспериментах по редокс взаимодействию был исходный карбонат. Закалку проводили со скоростью 150-200 град/сек.

Методология исследований изотопного фракционирования

В экспериментальных схемах для получения алмаза кристаллизационный объём всегда является закрытой по углероду системой (Reutsky et al., 2008b). Скорость кристаллизации значительно влияет на величину фракционирования изотопов углерода между алмазом и раствором (Reutsky et al., 2012). В виду того, что их диффузионное переуравновешивание после кристаллизации не происходит (Koga et al., 2003; Craven et al., 2009), основным фактором, определяющим изотопный состав алмаза, является не равновесное, а эффективное фракционирование, соответствующее конкретной скорости роста кристалла в конкретный момент времени при конкретных РТ-параметрах.

В металл-углеродной системе алмаз образуется путём перекристаллизации углерода через расплав металла. В рамках этой схемы выделяют два этапа: перекристаллизация графита источника в агрегат алмаза

через тонкую плёнку расплава металла (FG - Film Growth) и рост алмаза из раствора углерода в расплаве металла в зоне кристаллизации под действием температурного градиента (TGG - Temperature Gradient Growth). Фактически, алмаз TGG кристаллизуется за счёт растворения алмаза FG. Полная схема изотопного взаимодействия в этой системе выглядит следующим образом:



В соответствии с моделью растворения-кристаллизации (Dubinina, Lakshtanov, 1997) $\delta^{13}\text{C}$ расплава и TGG алмаза закономерно изменяются во времени в пределах величины фракционирования $\Delta_{\text{Алмаз-Раствор}}$. Изменения заканчиваются, когда $\delta^{13}\text{C}$ алмаза достигает $\delta^{13}\text{C}$ источника, а $\delta^{13}\text{C}$ раствора сдвигается на величину фракционирования. Итак, соотношение $\delta^{13}\text{C}$ самых внешних зон кристалла и углерода, находившегося в расплаве к моменту закалки, позволяет количественно определить величину изотопного фракционирования на момент окончания эксперимента. Такое же соотношение $\delta^{13}\text{C}$ должны иметь самые первые и самые последние зоны роста алмаза.

Выше показано, что $\delta^{13}\text{C}$ алмаза зависит от эффективного, а не от равновесного фракционирования. Отношение изотопов углерода в алмазе $R = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ фактически соответствует концентрации в нём тяжёлого изотопа (C^{13}C). Тоже справедливо и для раствора углерода в расплаве металлов. Таким образом, коэффициент изотопного фракционирования α ($R_{\text{кристалл}}/R_{\text{раствор}}$) совпадает с коэффициентом разделения примеси k ($\text{C}^{13}\text{C}_{\text{кристалл}}/\text{C}^{13}\text{C}_{\text{раствор}}$). При кристаллизации из раствора через диффузионный слой взаимосвязь между равновесным (k_{eq}) и эффективным (k_{eff}) коэффициентами распределения примеси описывается моделью Бартон-Прима-Слихтера (БПС) (Burton et al., 1953):

$$k_{eff} = \frac{k_{eq}}{\left[k_{eq} + (1 - k_{eq}) * \exp\left(\frac{-\delta V}{D}\right) \right]}, \text{ (модель БПС)}$$

где k_{eq} – равновесный коэффициент разделения, k_{eff} – эффективный коэффициент разделения, δ – величина диффузионного слоя, V – скорость кристаллизации, D – скорость диффузии.

В **карбонатной системе**, термическое разложение $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ формирует систему Na_2CO_3 (79,1 мас.%) + CO_2 (16,4 мас.%) + C (4,5 мас.%). При окислительно-восстановительных условиях, соответствующих буферу ССО, распределение углерода между карбонатом, CO_2 и C составляет 2:1:1. Таким образом, доля углерода, который может формировать алмаз, составляет не более 25%. При данном соотношении информативным является прямое сравнение изотопных характеристик углерода алмаза и карбонатного флюида.

Схема взаимодействия выглядит следующим образом:

Карбонатный расплав $\leftrightarrow$ CO₂ $\leftrightarrow$ растворённый углерод $\rightarrow$ алмаз.

Поскольку изотопные характеристики Na₂CO₃ и CO₂ исследованы раздельно, для получения данных о величине фракционирования изотопов углерода между алмазом и карбонатным флюидом были проведены расчёты $\delta^{13}\text{C}$ флюида по методу баланса масс в каждом эксперименте. Для расчётов использовали измеренные $\delta^{13}\text{C}$ карбоната и CO₂ и их соотношения во флюиде.

Методы и объекты исследования

Изучение изотопного состава углерода проводили в Лаборатории изотопно-аналитических методов ИГМ СО РАН, Новосибирск, в Школе Геонаук и Центре экстремальных условий Университета Эдинбурга (School of Geosciences, Center for Extreme Conditions, Великобритания) и Геофизическом Центре общества Гельмгольца в Потсдаме (GFZ Potsdam) (Германия). Использованы методы газовой масс-спектрометрии, электронной сканирующей микроскопии с катодолюминесцентной приставкой и без, электронно-зондового микроанализа и масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS).

Объектами исследований являлись синтетические алмаз и графит, полученные в модельных экспериментах при высоких температурах и давлениях, карбид железа (когенит), закалённые металлы с содержанием примеси углерода до 4,5%, карбонат натрия, оксалат натрия, графит различных марок, природный алмаз различного генезиса. При проведении исследований с высоким пространственным разрешением использовались полированные пластины, изготовленные из синтетических и природных кристаллов алмаза.

Глава 3. Фракционирование изотопов углерода при кристаллизации алмаза из раствора углерода в расплаве металлов

Для определения величины изотопного фракционирования углерода в процессе кристаллизации алмаза при fO_2 вблизи буфера железо-вюстит (IW) исследованы изотопные характеристики углерода различных ростовых зон кристаллов алмаза, полученных в металл-углеродных системах. Также проведён изотопный анализ углерода, растворённого при параметрах эксперимента в расплаве металла, и метана, выделившегося при вскрытии герметичных платиновых ампул, в которых проводили эксперименты.

Установлено, что наиболее ранние порции TGG алмаза значимо обогащены изотопом ^{13}C относительно состава исходного графита (рис. 1а). Наиболее поздние порции TGG алмаза, как и FG алмаз, имеют те же значения $\delta^{13}\text{C}$, что и исходный графит. Растворённый в расплаве к моменту закалки углерод значимо

обеднён изотопом ^{13}C . Изотопный состав углерода метана полностью соответствует $\delta^{13}\text{C}$ растворённого в расплаве углерода. С применением SIMS установлено, что величина $\delta^{13}\text{C}$ в направлении роста монокристаллов на затравке закономерно изменяется (рис. 1б) и характер этих изменений соответствует модели растворения-кристаллизации (рис. 1в) (Dubinina, Lakshantov, 1997, Reutsky et al., 2008б). Таким образом, разница $\delta^{13}\text{C}$ призатравочных и периферийных зон кристаллов, а также периферийных зон и растворённого в расплаве углерода соответствует величине фракционирования. Максимальный изотопный эффект в экспериментах при давлении 5,5 ГПа и температуре 1450°C в металл-углеродных системах составил 4,5‰. Установленные закономерные соотношения составов однозначно свидетельствуют, что при кристаллизации вблизи буфера железо-

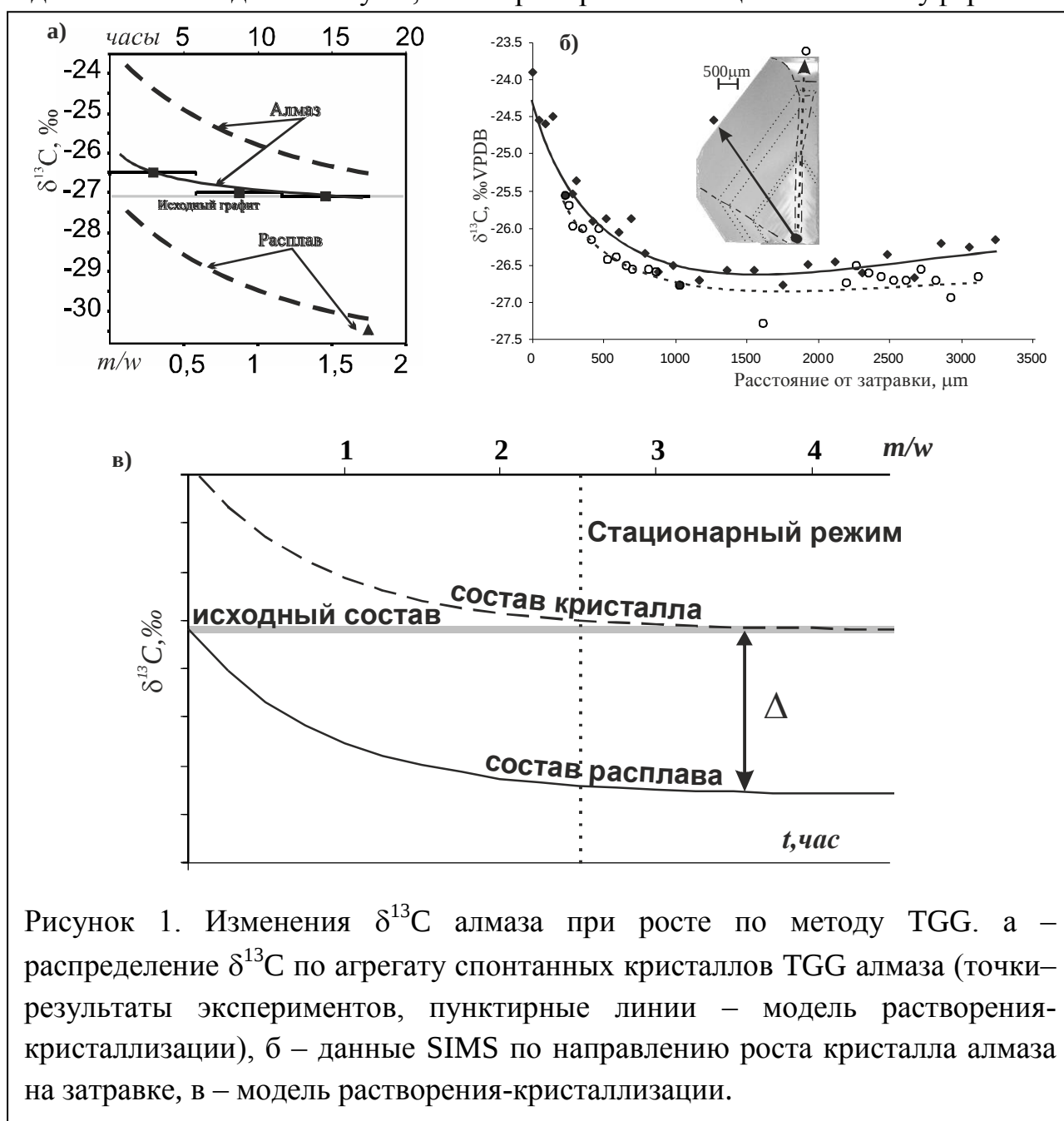


Рисунок 1. Изменения $\delta^{13}\text{C}$ алмаза при росте по методу TGG. а – распределение $\delta^{13}\text{C}$ по агрегату спонтанных кристаллов TGG алмаза (точки – результаты экспериментов, пунктирные линии – модель растворения-кристаллизации), б – данные SIMS по направлению роста кристалла алмаза на затравке, в – модель растворения-кристаллизации.

вюстит (IW) алмаз обогащается изотопом ^{13}C в сравнении с расплавом.

Глава 4. Фракционирование изотопов углерода при кристаллизации алмаза из углекислотно-карбонатного флюида

Для изучения фракционирования изотопов углерода в карбонатной системе в качестве исходного вещества использовали оксалат натрия, разложение которого при температуре экспериментов приводит к образованию углекислотно-карбонатного флюида. Эксперименты проводили в герметичных платиновых ампулах, которые размещали в зоне с наименьшими температурными градиентами, что обеспечивало режим, максимально близкий к изотермическому. После экспериментов ампулы вскрывали в специальном вакуумном устройстве с последующим анализом изотопного состава газообразной CO_2 . Кроме CO_2 в результате экспериментов были получены и исследованы кубооктаэдрические кристаллы алмаза до 150 мкм и субмикронные пластинчатые гексагональные кристаллы графита, кристаллизовавшиеся из карбонатного флюида/расплава, а также закалочный агрегат карбоната натрия (табл. 1).

Таблица 1. Параметры проведённых в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CO}_2\text{-C}$ экспериментов и изотопные составы полученных фаз.

Эксп #	Р, ГПа	Т, °С	Длит., час	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ PDB					
				CO_2	Карб	флюид*	Графит	Алмаз	баланс*
1278	6,3	1300	40	-18,4	-20,9	-20,1	-22,0	n.a.	-20,5
1392	6,3	1300	40	-17,8	-21,3	-20,1	-21,9	n.a.	-20,6
1330	6,3	1400	40	-18,0	-21,0	-20,0	-21,7	-23,6	-20,6
1282	6,3	1500	15	-18,7	-20,2	-19,7	-21,8	-23,6	-20,4
1605	6,3	1500	30	-17,6	-19,3	-18,7	n.d.	-22,6	-19,7
1390	7,5	1400	40	-18,2	-21,0	-20,1	n.d.	-22,8	-20,7
1382	7,5	1500	30	-17,7	-21,3	-20,1	n.d.	-22,7	-20,8
1383	7,5	1600	30	-17,6	-21,6	-20,3	n.d.	-22,2	-20,8
1386	7,5	1700	10	-17,9	-21,6	-20,4	n.d.	-22,0	-20,8

* - составы, рассчитанные по балансу масс

n.a. – не достаточно для анализа; n.d. – не обнаружено.

Расчёт средних значений $\delta^{13}\text{C}$ систем после экспериментов показал хорошее соответствие составу исходного оксалата, что свидетельствует об отсутствии привноса-выноса углерода в экспериментах. Наиболее изотопно-лёгкой фазой во всех экспериментах является алмаз (табл. 1). Графит, кристаллизовавшийся совместно с алмазом в экспериментах при 6,3 ГПа, изотопно-тяжелее алмаза на 1,6-1,7‰. Отсутствие полостей в продуктах закалки указывает на то, что CO_2 и

карбонат образовывали гомогенную флюидную фазу. При закалке системы CO_2 отделялась от карбоната в газовую фазу. Изотопный состав углерода флюида рассчитывали для каждого эксперимента, используя фактически измеренные значения $\delta^{13}\text{C}$ и соотношение массы углерода в карбонате и в CO_2 по формуле баланса масс.

Экспериментально полученная температурная зависимость изотопного фракционирования углерода между карбонатным флюидом и алмазом при давлении 7,5 ГПа располагается между экстраполированными в область высоких температур линиями CO_2 -Графит и Карбонат-Графит (Chacko et al., 1991, Deines, Eggler, 2009) (рис. 2). Промежуточное расположение линии фракционирования Флюид-Алмаз, вероятнее всего, обусловлено составом флюида (карбонатный расплав + CO_2).

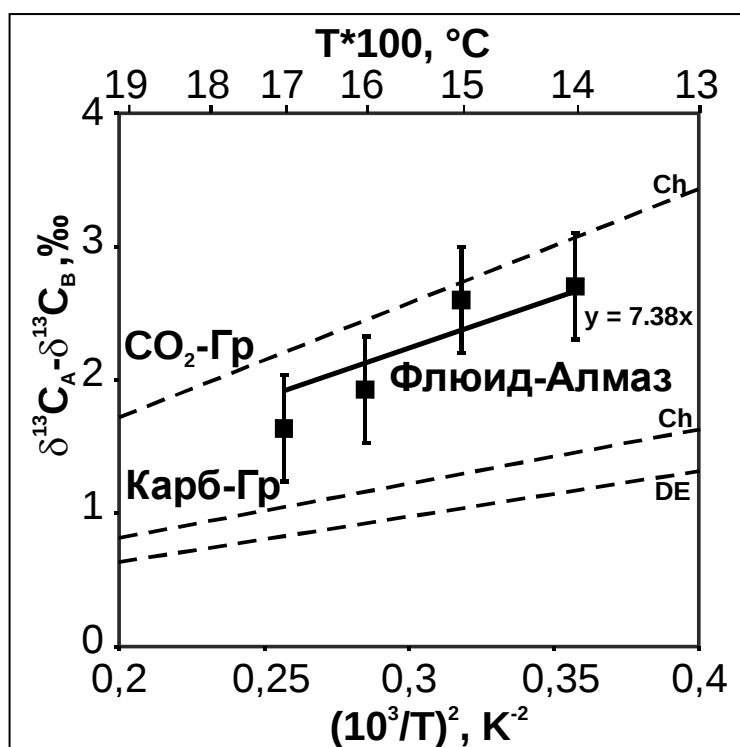


Рисунок 2. Температурная зависимость величины изотопного фракционирования углерода в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CO}_2\text{-C}$ при 7,5 ГПа. Ch – по Chacko et al., 2001, DE – по Deines, Eggler, 2009.

Глава 5. Фракционирование изотопов углерода при взаимодействии карбоната и металлического железа

Возможность существования контрастных по $f\text{O}_2$ сред в мантии Земли экспериментально обосновано и подтверждается результатами исследований мантийных ксенолитов, а также минеральных и флюидных включений в алмазах. Наличие в мантии в разной степени окисленных доменов позволяет допустить возможность их непосредственного взаимодействия. В качестве примеров такого взаимодействия можно привести механизмы редокс плавления (RedOx melting) и редокс кристаллизации (RedOx freezing) реализующиеся на контактах доменов мантии с контрастными значениями $f\text{O}_2$ (Rohrbach, Schmidt, 2011), а также при взаимодействии вещества субдуцированной литосферы с породами верхней (Litasov, Ohtani, 2010) и нижней (Harte, Richardson, 2012) мантии.

Нами были проведены эксперименты по взаимодействию карбоната с металлическим железом при давлении 6,5 ГПа и температурах от 1350 до 1600°C,

моделирующие контакт субдуцируемого окисленного корового материала с восстановленным субстратом мантии, в результате которого кристаллизуется алмаз. В экспериментах получены и исследованы остаток карбоната, новообразованный когенит (Fe_3C) и два типа алмазов (Palyanov et al., 2013). Алмазы первого типа представлены кубооктаэдрами размером до 600 μm и кристаллизовались в центральной восстановленной части ампулы из раствора углерода в расплаве железа. Алмазы второго типа преимущественно октаэдрического габитуса размером до 100 μm располагались в периферической окисленной части ампулы и их кристаллизация осуществлялась из раствора углерода в карбонатном расплаве. Единственным источником углерода для алмазов первого и второго типов был исходный карбонат с $\delta^{13}\text{C} = -0,2\text{‰}$.

Среднее значение $\delta^{13}\text{C}$ для алмазов первого типа составляет $-4,55\text{‰}$ ($\text{sd}=1,33$, $n=16$). Алмазы второго типа имеют среднюю величину $\delta^{13}\text{C} -7,10\text{‰}$ ($\text{sd}=4,58$, $n=11$). Вся выборка полученных в эксперименте алмазов имеет распределение $\delta^{13}\text{C}$ с отчётливым максимумом в области $-5\ldots-6\text{‰}$ (среднее $-5,6$, медиана $-5,0$) (рис. 3). Величина $\delta^{13}\text{C}$ закалочного карбонатного агрегата составила $+1,7\text{‰}$, а когенит значительно изотопно облегчён и имеет $\delta^{13}\text{C} = -5,0\text{‰}$.

Полученное распределение значений $\delta^{13}\text{C}$ алмазов хорошо соответствует наблюдаемому в природных образцах изотопно-тяжёлому пику (рис. 3), хотя единственным источником углерода в эксперименте был карбонат с величиной $\delta^{13}\text{C}$, соответствующей морским карбонатам. На природных образцах установлено, что изотопно-тяжёлый пик проявлен в алмазах всех типов парагенезиса включений (Соболев и др., 1979, Shirey et al., 2013). Результаты данного исследования могут быть показательными в первую очередь для микроалмазов. Рост крупных кристаллов требует более стабильной обстановки и, можно предполагать, более однородного (сгомогенизированного) состава среды. На это указывают и закономерности соотношений $\delta^{13}\text{C}$ включений алмаза в алмазе, а также ядер и периферийных зон так называемых «оболочечных» алмазов. В обоих случаях ранние генерации алмаза всегда имеют более широкие вариации $\delta^{13}\text{C}$ в

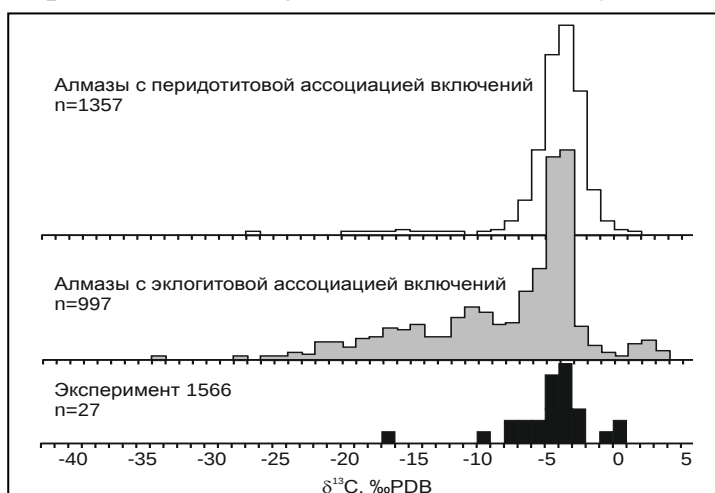


Рисунок 3. Сравнение изотопного состава природных алмазов, с включениями У- и Э-типа (из Shirey et al., 2013), и образцов из эксперимента по взаимодействию карбоната с металлическим железом.

сравнении с поздними (Галимов и др., 1980, Галимов, 1984, Каминский, Соболев, 1985; Boyd et al., 1994; Скузоватов и др., 2012; Zedgenizov et al., 2014).

Глава 6. Зависимость величины изотопного фракционирования углерода от линейной скорости роста кристалла алмаза

Скорость кристаллизации алмаза, как фактор, влияющий на распределение изотопов углерода и примеси азота между алмазом и средой его кристаллизации, была предложена в (Boyd et al., 1994). Развитие этой идеи блокировалось отсутствием данных о скорости роста природных алмазов и о составе среды кристаллизации конкретных кристаллов (например, Cartigny et al., 2001).

Для установления количественной зависимости величины изотопного фракционирования от скорости роста алмаза были проведены эксперименты по кристаллизации алмаза методом TGG при 5,5 ГПа и 1400°C с различными скоростями переноса углерода. Скорость переноса углерода задавали путём изменения величины температурного градиента в ростовой ячейке. В результате были получены образцы алмаза, кристаллизовавшиеся с усреднёнными скоростями от 1 до 12,5 мг/час, и соответствующие им образцы растворённого в металле углерода из которого происходила кристаллизация. Установлено, что величина изотопного фракционирования между алмазом и расплавом составила от 2,4 до 4,1‰, увеличиваясь с уменьшением скорости.

Скорость роста кристалла алмаза в металл-углеродных системах определяется диффузией (D) углерода к растущей поверхности (Strong, Wentorf, 1972). Значение D углерода в расплаве переходных металлов при высоких T и P составляет, в среднем, $3 \cdot 10^{-5}$ см²/сек (Strong, Chrenko, 1971). Для применения

модели БПС были рассчитаны усреднённые линейные скорости роста (V) полученных алмазов, исходя из октаэдрической геометрии кристаллов.

Результаты расчётов изменения k_{eff} для изотопов углерода в диапазоне значений V от 10^{-8} до 10^{-4} см/сек при $k_{eq} = 1,0045$, $\delta = 1$ см для $D = 3 \cdot 10^{-5}$, $3 \cdot 10^{-6}$, $3 \cdot 10^{-7}$ см²/сек по модели БПС приведены на рисунке 4.

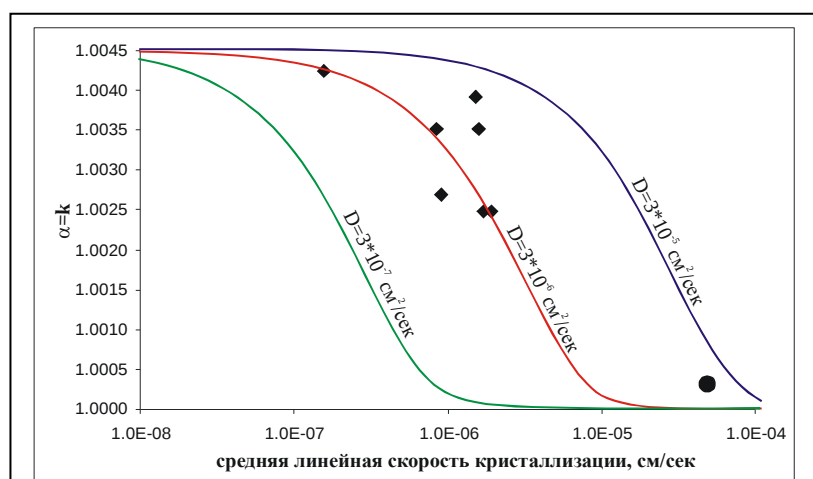


Рисунок 4. Изменение k_{eff} от линейной скорости роста по модели БПС. Ромбы - значения α в экспериментах. Точка - область FG процесса.

Ромбами показаны установленные в конкретных экспериментах коэффициенты фракционирования при соответствующих средних линейных скоростях роста алмаза. В FG процессе скорости роста алмаза составляют $\sim 10^{-4}$ - 10^{-5} см/сек, а изотопное фракционирование углерода при этом не превышает $\sim 0,3\%$ (Hoering, 1961; Ивановская и др., 1981). Таким образом, весь комплекс экспериментальных данных хорошо описывается в рамках модели Бартона-Прима-Слихтера.

Влияние скорости роста на величину k_{eff} также проявляется при росте крупных кристаллов алмаза по методу TGG. В монокристаллах синтетического алмаза $\delta^{13}C$ относительно быстро растущих секторов октаэдра до $0,7-0,8\%$ ниже, чем $\delta^{13}C$ относительно медленно росших секторов этого же октаэдра (Reutsky et al., 2008b). Увеличение площади поверхности кристалла и замедление линейной скорости его роста (например, Бабич и др., 2016) также приводит к плавному увеличению значения $\delta^{13}C$ на финальных этапах роста крупных кристаллов алмаза (рис.1), что хорошо согласуется с приближением k_{eff} к k_{eq} в металл-углеродных системах.

Глава 7. Особенности фракционирования изотопов углерода при росте неэквивалентных граней кристалла алмаза

Зональное и секториальное распределение примесей и изотопов в кристаллах широко распространено в минеральном мире (например, Lang et al., 1974; Чернов, 1980; Onasch, Vennemann, 1995; Tanner et al., 2013; Садыков и др., 2007 и др.). В НТНР синтетических алмазах наблюдается контрастное распределение примеси азота между секторами роста октаэдра, куба и других граней (Strong, Chrenko, 1971; Boyd et al., 1988; Burns et al., 1990; Watt et al., 2001; Reutsky et al., 2008). Распределение изотопов углерода между секторами роста октаэдра и куба в НТНР алмазах так же статистически не однородно, хотя величина контраста не так велика (Boyd et al., 1988, Reutsky et al., 2008). Эти данные свидетельствуют о том, что рост разноимённых граней кристалла алмаза со-провождается неэквивалент-ным фракционированием изотопов углерода, поскольку очевидно, что они растут из одного и того же раствора углерода. Несмотря на ограниченную статистику, подобная неоднородность отмечается и в природных алмазах (Zedgenizov, Harte, 2006; Howell и др., 2013, 2015a). Исследованные ранее синтетические алмазы получены в металл-углеродных системах, однако состав включений в природных алмазах указывает на их кристаллизацию не только в металл-углеродных (Smith et al., 2016), но и в силикатно-карбонатных средах (например, Jablon, Navon, 2016). В связи с этим мы дополнительно исследовали распределение изотопов углерода между пирамидами роста граней октаэдра и куба в образцах алмаза из карбонатной

системы. На затравки, представляющие собой природные кристаллы алмаза кубического и додекаэдрического габитуса размером около 0,5 мм, наращивали слои синтетического алмаза в системе $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 + \text{C}$ в течение 30 часов. Толщина новообразованных слоёв достигала 120 мкм. Из полученных образцов были изготовлены пластины параллельно направлению 110.

Новообразованный слой алмаза в образце 268-1 сложен только секторами октаэдра и имеет $\delta^{13}\text{C}$ от -22,85 до -23,38 (среднее -23,11‰, $\text{sd} = 0,19$, $n = 6$). В образце 268-2 подобный новообразованный слой состоит из секторов роста октаэдра и куба. Сектор октаэдра имеет $\delta^{13}\text{C}$ от -23,19 до -23,33 (среднее -23,27‰, $\text{sd} = 0,07$, $n = 3$). Значения $\delta^{13}\text{C}$ секторов куба варьируют от -23,61 до -24,06 (среднее -23,88‰, $\text{sd} = 0,13$, $n = 12$). Величины $\delta^{13}\text{C}$ в секторах роста октаэдра обоих образцов совпадают. Сектора куба обеднены тяжёлым изотопом в среднем на 0,7‰, что превышает аналитическую ошибку и, соответственно, разница является значимой.

Согласно нашим данным по кристаллам из металл-углеродных систем, зоны роста в секторах куба на 0,2-0,4‰ систематически облегчены в сравнении с синхронными зонами роста секторов октаэдра (рис.1). Эти различия соизмеримы с ошибкой единичного измерения, однако выдержанность разницы в пределах значительного участка кристалла, а также воспроизводимость этих отличий в разных кристаллах, свидетельствует о значимости данной величины.

Ab-initio моделирование изотопного фракционирования углерода гранями алмаза

Для проверки предположения о различной величине изотопного фракционирования углерода разноимёнными гранями были выполнены *ab-initio* расчёты факторов разделения изотопов углерода. Нами использована процедура, разработанная для расчета коэффициентов изотопного фракционирования при высокой температуре (Kowalski, Jahn, 2011; Kowalski et al., 2013). В результате установлено, что поверхность куба является наиболее благоприятной для захвата лёгкого изотопа углерода ^{12}C

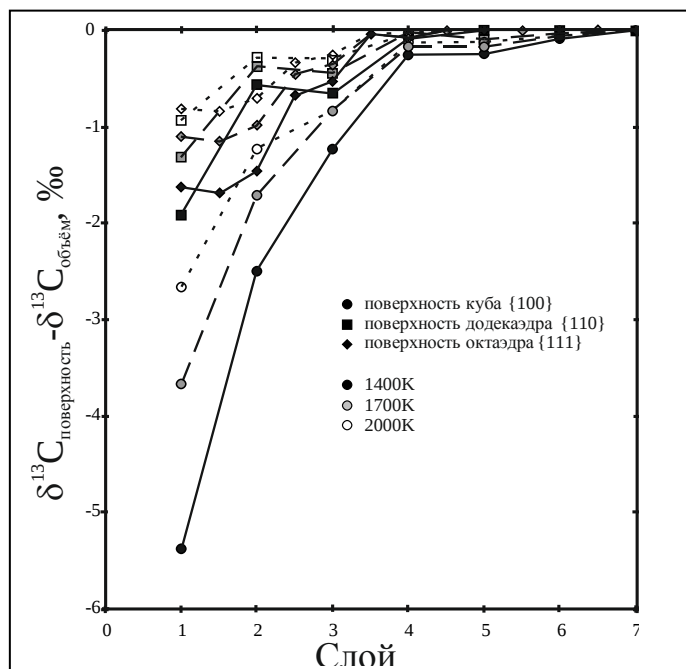


Рисунок 5. Результаты *ab-initio* расчётов фракционирования изотопов углерода на гранях алмаза.

(рис. 5). В первом слое атомов расчётная разница величин $\delta^{13}\text{C}$ граней куба и октаэдра составляет 3,75 ‰ при 1400K и снижается до 1,85 ‰ при 2000K. На уровне 7 слоя атомов от поверхности кристалла эта разница полностью исчезает (рис. 5). Таким образом, расчёты независимо подтверждают, что сектора куба должны быть обеднены тяжёлым изотопом углерода в сравнении с секторами октаэдра, что соответствует наблюдаемому распределению $\delta^{13}\text{C}$ в исследованных образцах.

Глава 8. Свидетельства изотопного фракционирования углерода при кристаллизации природных алмазов

Вариации изотопного состава углерода в природных алмазах составляют от +2,7‰ (Соболев и др., 1981) до -41‰ (DeStefano et al., 2009), что, безусловно, не может быть объяснено только фракционированием, непосредственно связанным с кристаллизацией алмаза. Тем не менее, изотопное фракционирование углерода по механизмам, реализованным экспериментально в модельных системах, может вносить существенный вклад в соотношение $\delta^{13}\text{C}$ отдельных популяций алмазов, а также в распределение изотопов углерода в пределах отдельных кристаллов.

Сравнение состава пирамид роста разноимённых граней в пределах отдельных кристаллов природных алмазов

В работе (Zedgenizov, Harte, 2004) исследован кристалл алмаза из трубки Удачная, в котором имеются отчётливые пирамиды роста граней октаэдра и поверхностей кубоида. Различия в составе пирамид роста (сектор октаэдра изотопно-тяжелее на 0,3-1,5‰ и богаче азотом на 90-300 ppm) были интерпретированы как следствие разной величины фракционирования. По мнению авторов, сектор кубоида унаследовал состав среды кристаллизации, в то время как состав сектора октаэдра является результатом фракционирования.

Если наблюдаемые различия в составе являются результатом роста неэквивалентных граней, в частности {111} и {100}, то на основании экспериментальных и расчётных данных, следует ожидать относительно низких значений $\delta^{13}\text{C}$ для сектора 100 в сравнении с сектором 111, что и фиксируется в данном образце. Различие $\delta^{13}\text{C}$ секторов роста куба и октаэдра в рассматриваемом образце составило 0,3-1,5‰, что согласуется с экспериментальным данным (0,4-0,7‰).

Пирамиды роста октаэдра в данном кристалле имеют вдвое большую толщину зон (линейную скорость) роста в сравнении с сопряжёнными зонами роста в секторе кубоида. Таким образом, альтернативно может быть рассмотрен вариант влияния скорости кристаллизации на изотопное фракционирование углерода. В рассматриваемом кристалле величина фракционирования углерода при росте сектора куба должна быть ближе к равновесной, чем для сектора

октаэдра, поскольку линейная скорость в направлении [100] меньше. Соотношение $\delta^{13}\text{C}$ пирамид роста свидетельствует, что алмаз легче среды кристаллизации. Это характерно для окисленных обстановок алмазообразования и зафиксировано нами экспериментально в карбонатной системе. Величина различий также соответствует экспериментально зафиксированному диапазону, достигающему для карбонатной системы 3,9‰.

Сравнение изотопного состава углерода микро- и макроалмазов из трубок Юбилейная и Удачная

При больших пересыщениях среды углеродом может происходить одновременное зарождение множества кристаллов алмаза. Эти кристаллы растут с высокой скоростью, и доступный для кристаллизации углерод быстро расходуется, что обуславливает их небольшие размеры. Крупные же кристаллы алмаза кристаллизуются в более спокойном режиме при относительно небольших пересыщениях среды углеродом и низких скоростях роста. Сравнение составов микро- (< 1 мм) и макрокристаллов алмаза может представлять один из подходов сравнения алмазов с разной скоростью роста.

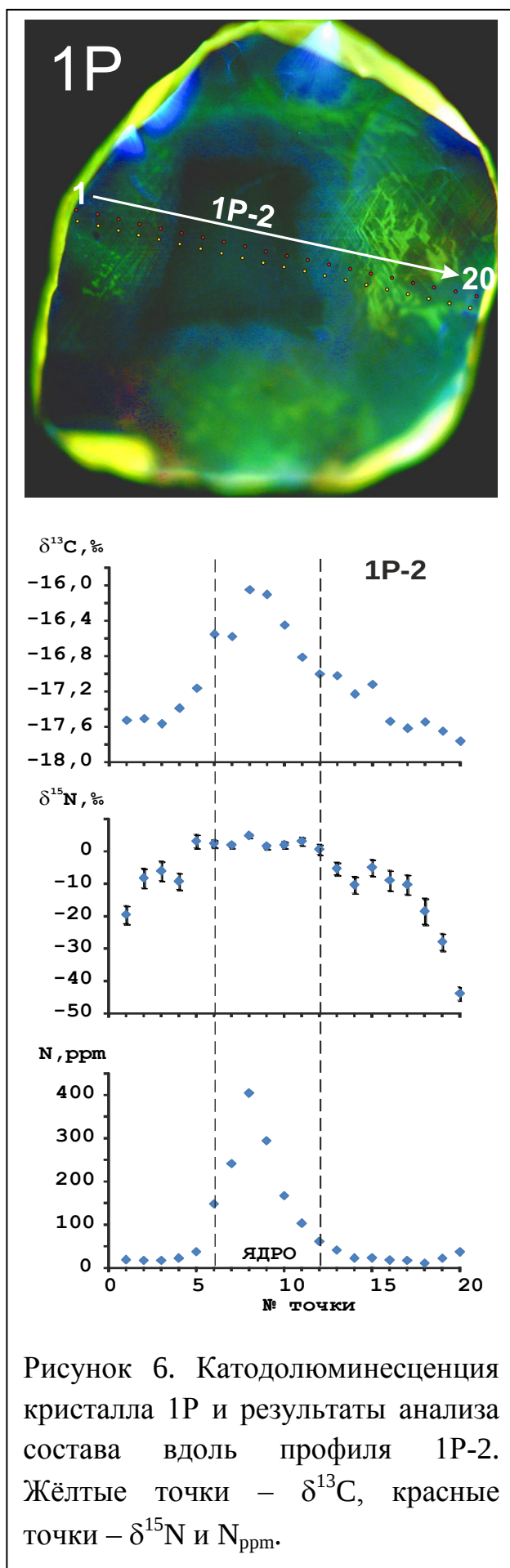
Величина $\delta^{13}\text{C}$ октаэдрических микрокристаллов алмаза из трубки Удачная, включая ранее опубликованные данные (Snyder et al., 1995, Kinny et al., 1999, Реутский, Зедгенизов, 2001, 2007), составляет в среднем -4,6‰, что значительно отличается от $\delta^{13}\text{C}$ макрокристаллов алмаза той же морфологии из того же месторождения, составляющей -6,2‰ (с учётом данных Галимов, 1984).

В трубке Юбилейная величина $\delta^{13}\text{C}$ микроалмазов составляет в среднем -3,4 ‰ ($\sigma=1,3$; $n=10$) (Kinny et al., 1999), а макрокристаллов - -4,4 ‰ ($\sigma=0,9$; $n=12$) (Reutsky et al., 2002). В обеих трубках микроалмазы на ~1‰ обогащены тяжёлым изотопом углерода в сравнении с макрокристаллами.

Рассматривая фактор скорости роста в качестве причины этих различий следует отметить, что медленно растущие макрокристаллы изотопно-легче, чем растущие быстро микрокристаллы. Такое соотношение предполагает их кристаллизацию в окисленных средах. Данный вывод о среде кристаллизации в целом согласуется с составом включений в алмазах из указанных кимберлитов (Zedgenizov et al., 2004, Логвинова и др., 2007, Logvinova et al., 2008).

Реконструкция изотопного фракционирования углерода при кристаллизации крупных природных алмазов

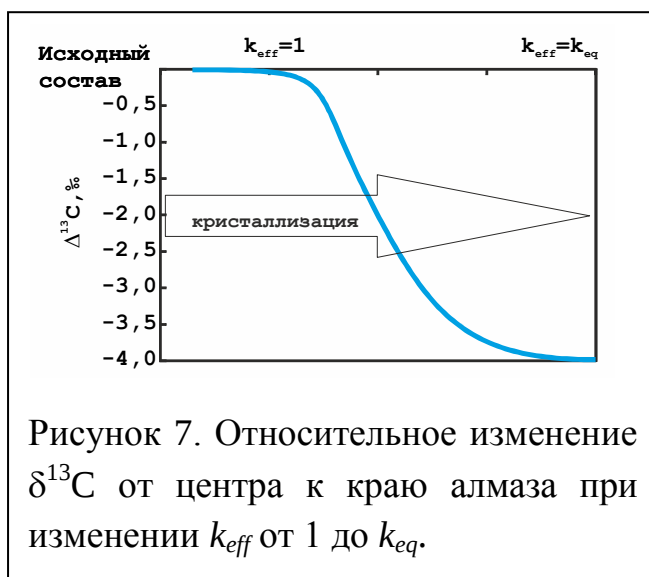
С применением локальных методов анализа (SIMS) были исследованы пластины, изготовленные из двух кристаллов алмаза кубического габитуса (II разновидность по Ю.Л. Орлову) ювелирного качества из россыпей северо-востока Сибирской платформы 5 и 6 миллиметров в диаметре. Образцы содержат микровключения карбонатов и оксидов, указывающих на кристаллизацию из окисленного флюида (Титков и др., 2015).



В католюминесценции в обоих кристаллах обнаруживаются ядро и концентрические зоны роста, осложнённые пластическими деформациями (рис.6). Изотопный состав углерода, азота, а также концентрацию азота определяли по профилям, проходящим через центры пластин в направлениях, перпендикулярных слоям роста. Концентрация азота, составляющая в центре 400 и 1000 ppm для кристаллов 1P и 2P, соответственно, снижается практически до нуля к периферии (рис. 6), что совпадает с данными ИК-спектроскопии (Титков и др., 2015).

Плавность и согласованность трендов указывают на вероятную связь изменений с процессом роста. В таком случае, подобные профили могут быть результатом изотопного истощения при кристаллизации в закрытой системе (Stachel et al., 2009; Smart et al., 2011; Petts et al., 2015), либо следствием закономерного изменения k_{eff} (Reutsky et al., 2012). Основываясь на имеющихся данных о фракционировании изотопов между алмазом и разными формами углерода: CH_4 , CO_2 , CO_3^{2-} (Bottinga, 1969; Richet et al., 1977; Deines, 1980; Chacko et al., 1991; Polyakov, Kharlashina, 1994, 1995), включая наши экспериментальные данные, изотопное истощение должно приводить к уменьшению $\delta^{13}\text{C}$ алмаза в восстановленной системе. Наличие в кристаллах включений карбонатов (Титков и др., 2015) свидетельствует в пользу их образования в окисленных обстановках.

Альтернативно, наблюдаемые



тренды $\delta^{13}\text{C}$ могут являться результатом замедления скорости роста кристаллов и изменением k_{eff} в сторону равновесного значения. Исходя из предположения, что в начале кристаллизации скорость роста максимальна ($k_{\text{eff}} \rightarrow 1$), а последние слои образуются с наименьшей скоростью ($k_{\text{eff}} \rightarrow k_{\text{eq}}$), модельное изменение $\delta^{13}\text{C}$ алмаза в диапазоне k_{eff} от 1 до k_{eq} представлено на рисунке 7. Значение k_{eq} в расчётах соответствует $\Delta^{13}\text{C}_{(\text{Dia-Fluid})} = -4,0\text{‰}$ ($k_{\text{eq}} = 1,004$).

Хорошее совпадение модельного тренда $\delta^{13}\text{C}$ с наблюдаемыми в кристаллах изменениями также позволяет оценить коэффициенты фракционирования примеси азота. При $k_{\text{eq}} > 1,02$ обеспечивается совпадение модели с наблюдаемым в образцах пологим падением $\delta^{15}\text{N}$ (рис. 6). Падение концентрации примеси азота по ходу роста может быть описано фракционированием только с очень малыми коэффициентами $K^{(\text{N/C})} = 0,029$, но для оценки истинного содержания азота во флюиде данных нет.

Полученные в рамках модели БПС тренды величин $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ и концентрации примеси азота хорошо соответствуют наблюдаемым в кристаллах 1Р и 2Р изменениям состава в направлении роста. Коэффициент фракционирования углерода соответствует кристаллизации алмаза из окисленного, например, карбонатного, флюида, что согласуется с составом включений в кристаллах. Наблюдаемое в направлении роста снижение концентрации примеси азота и его изотопного отношения свидетельствуют о том, что величина коэффициента разделения примеси азота при росте изученных алмазов существенно меньше 1.

Специфика состава алмазов района Снэп-Лэйк (Канада)

Исследование 39 алмазов из кимберлитовых даек Снэп-Лейк показало наличие среди образцов с включениями перидотитовой (ультраосновной) ассоциации двух групп кристаллов (Реутский и др., 2001). Основная часть образцов формирует компактную группу (А) с содержанием Fo в оливине ниже 92,3% и величиной $\delta^{13}\text{C}_{\text{cp}} = -3,72\text{‰}$ ($\text{sd} = 0,38$; $n = 25$). Вторая группа (Б) характеризуется содержанием Fo в оливине более 92,7%, а также близкое к «классическому» мантийному значению $\delta^{13}\text{C}_{\text{cp}} = -5,97\text{‰}$ ($\text{sd} = 2,71$; $n = 4$) (рис. 8а).

На диаграмме Mg# vs. Ni/Fe в оливинах (рис. 8б), отражающей элементное фракционирование при частичном плавлении лерцолитов (Deines et al., 1997), включения в алмазах групп «А» и «Б» формируют автономные тренды составов. Алмазы группы «А» могут быть ассоциированы с деплетированными лерцолитами, в то время как кристаллы группы «Б» - с существенно более истощёнными гарцбургитами (Похиленко и др., 2000; 2001). В африканских месторождениях алмазы с включениями лерцолитового парагенезиса также статистически обогащены изотопом ^{13}C в сравнении с алмазами гарцбургитовой ассоциации (van Heerden et al., 1995; Stachel et al., 2009). Поскольку «линзы алмазоносных лерцолитов должны быть расположены глубже существенно более истощённых алмазоносных гарцбургит-дунитов...» (Похиленко и др., 2000), образование алмазов группы «Б» могло происходить на менее глубинных уровнях литосферной мантии. Дезинтеграция этих пород поднимающимся расплавом, несущим более глубокие алмазы лерцолитовой ассоциации, обеспечила подъём на поверхность некоторой части и менее глубоких кристаллов гарцбургитового парагенезиса. Широкие вариации $\delta^{13}\text{C}$ могут также быть обусловлены кристаллизацией алмаза в результате реакционного взаимодействия флюида с гарцбургит-дунитами, приводящего к частичному плавлению последних. Итак, алмазы кратона Слэйв с включениями ультраосновного парагенезиса, формировавшиеся на разных глубинах, имеют различные изотопные характеристики углерода: более глубокие алмазы обогащены изотопом ^{13}C в сравнении с мантийным значением и варьируют в узком диапазоне. Для менее глубоких алмазов характерны широкие вариации $\delta^{13}\text{C}$ со средним значением, соответствующим мантийной метке -5...-7‰.

Примеры идентификации и интерпретации изменений изотопного состава углерода в процессе кристаллизации природных алмазов позволяют предполагать,

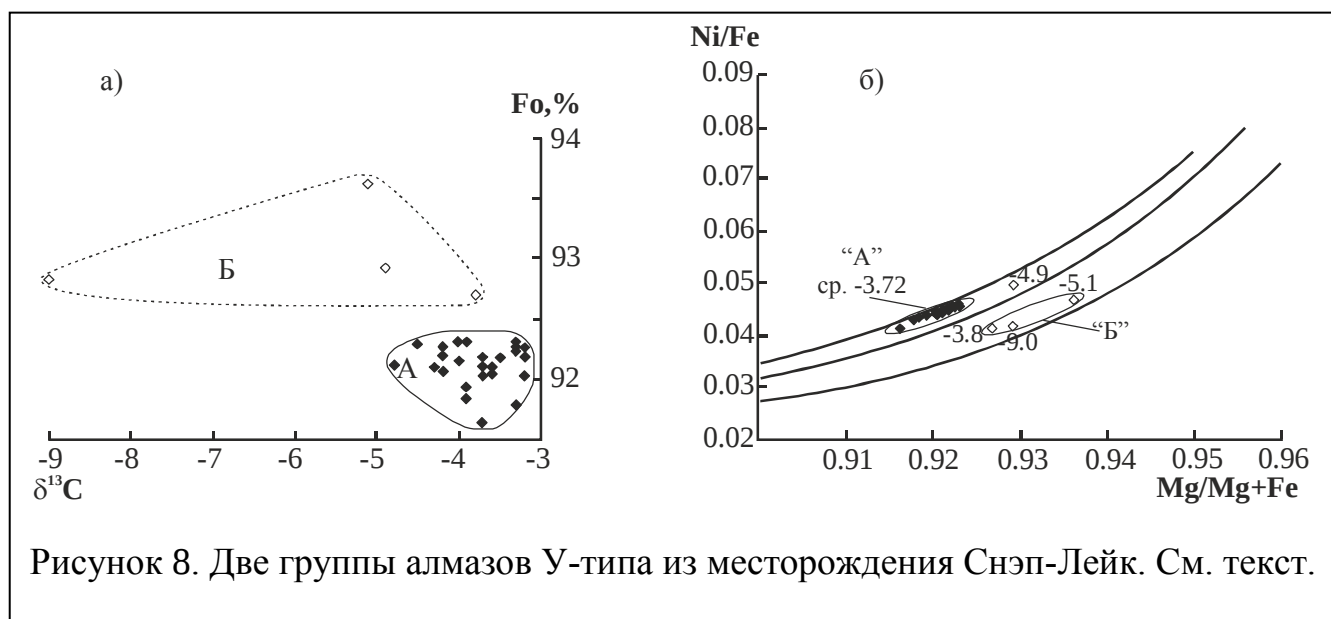


Рисунок 8. Две группы алмазов У-типа из месторождения Снэп-Лейк. См. текст.

что многие наблюдаемые закономерности могут являться результатом вариаций эффективного коэффициента фракционирования в процессе роста отдельных кристаллов и групп кристаллов алмаза. В частности, при наличии свидетельств непрерывного роста, направленное изменение изотопного состава углерода по ходу кристаллизации алмаза позволяет идентифицировать направление изменения эффективного фракционирования изотопов углерода между алмазом и средой в процессе кристаллизации. Характер этого изменения указывает на конкретные окислительно-восстановительные условия, даже при отсутствии включений. То же справедливо для случаев, когда отдельные участки кристаллов растут с разной скоростью одновременно. Закономерные различия в изотопном составе углерода этих участков также позволяют установить направление фракционирования и, соответственно, оценить условия среды кристаллизации.

Формирование значительно более широких вариаций $\delta^{13}\text{C}$ фаз углерода мантии, включая алмазы, может быть результатом окислительно-восстановительных взаимодействий, приводящих к освобождению элементарного углерода в мантии Земли. В подобных случаях состав минеральных включений может позволить выделять группы кристаллов, относящиеся к различным генерациям, в пределах которых может быть проявлено влияние фракционирования.

Глава 9. Модель изотопной неоднородности алмазов в мантии

Уменьшение fO_2 вниз по разрезу мантии обуславливает смену минеральных ассоциаций с появлением всё более восстановленных фаз. Экспериментально показано, что при температурах и давлениях, соответствующих глубинам более 250 км, вероятно стабильное существование металлического железа (Rohrbach et al, 2007). Растворимость углерода в расплаве железа при мантийных давлениях и температурах значительно выше растворимости углерода в силикатных расплавах и типичных мантийных силикатах и оксидах (Strong, Chrenko, 1971; Lord et al., 2009 Matthey, 1991 Tingle, Green, 1987, Шилобреева и др., 1990, Keppler et al., 2003, Shcheka et al., 2006). Таким образом, в системе металл-силикат углерод локализуется в металлической части. Благодаря взаимодействию металлического расплава с остальным субстратом и экстракции углерода в металлическую часть из силикатной, даже при среднем содержании углерода в мантии менее 1%, концентрация углерода в железном расплаве может превысить 5%. Такие концентрации в состоянии обеспечить кристаллизацию карбида или алмаза/графита в зависимости от конкретных температур, давлений и состава расплава (Dasgupta, Hirschmann, 2010; Frost, McCammon, 2008; Lord et al., 2009, Reutsky et al., 2015).

Полученные экспериментальные данные позволяют обосновать модель формирования вариаций $\delta^{13}\text{C}$ алмаза за счёт фракционирования при его

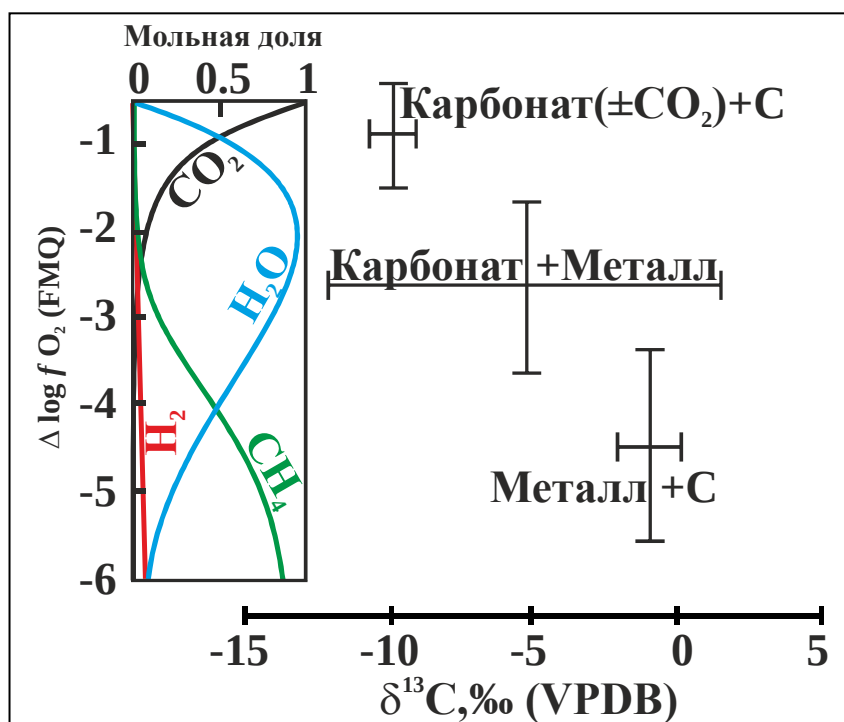


Рисунок 9. Вариаций изотопного состава углерода алмаза, связанные с фракционированием при его кристаллизации. В колонке показаны соотношения основных компонентов флюида в равновесии с алмазом в зависимости от fO_2 при 5 ГПа и 1200°C (Huizenga et al., 2012). В правой части показаны оценочные интервалы значений $\delta^{13}C$ для диапазонов fO_2 , соответствующих изученным модельным системам.

кристаллизации в различных окислительно-восстановительных обстановках (рис. 9). При росте из металл-углеродного расплава алмаз эффективно захватывает изотоп ^{13}C , оставляя расплав изотопно-облегчённым. Предполагая исходную величину $\delta^{13}C$ углерода мантии -5‰ PDB, изотопное фракционирование в процессе кристаллизации в металл-углеродной системе обеспечит появление популяции относительно изотопно-тяжёлых алмазов ($\delta^{13}C$ от 0 до -3‰ PDB). При кристаллизации металл-углеродного расплава возможно проявление изотопного истощения углерода.

Существенно выше по разрезу, в условиях

более высокой фугитивности кислорода, алмаз может кристаллизоваться из карбонатного флюида. Избыток углерода в данном случае может возникать вследствие растворения флюидом метастабильных форм углерода, а также частичного восстановления карбонатов при окислительно-восстановительных реакциях. В отличие от восстановленных обстановок, в области стабильности карбонатов значительная часть углерода устойчиво связана в карбонате. Количество углерода в карбонатном расплаве в форме, обеспечивающей образование алмаза/графита (0,3-1,2 мас.%), является резко подчинённым в сравнении с собственным карбонатным углеродом (12 мас.%) (Сокол и др., 1998; Пальянов и др., 2010). При таких соотношениях эффекты изотопного истощения и дистилляции не будут широко проявлены в составе алмаза. В стационарных условиях популяция таких алмазов должна иметь нормальное и сравнительно узкое распределение значений $\delta^{13}C$. В соответствии с полученной нами температурной зависимостью изотопного фракционирования в

углекислотно-карбонатной системе, при 1000-1200°C алмаз должен быть на 4‰ легче углерода карбоната. Следовательно, при том же исходном значении $\delta^{13}\text{C} = -5\text{‰}$, изотопный состав углерода алмаза составит около -9‰ PDB. Вариации изотопного состава таких алмазов должны быть довольно узкими и обусловлены, в первую очередь, влиянием температуры и скорости роста.

Наличие в мантии областей с контрастными окислительно-восстановительными условиями неизбежно приведёт к их взаимодействию. В процессе такого взаимодействия формируется редокс фронт, по мере продвижения которого образуются довольно типичные мантийные ассоциации с графитом и алмазом. Кристаллизующиеся на этом фоне алмазы имеют широкие вариации $\delta^{13}\text{C}$ и, очевидно, должны демонстрировать широкий спектр составов среды кристаллизации во включениях. Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют обосновать возможность возникновения наблюдаемых в природе широких вариаций состава алмазов и включений в них посредством взаимодействия контрастных по $f\text{O}_2$ доменов. Даже в случае исходно-гомогенного изотопного состава углерода мантии, только благодаря кристаллизации углерода в средах разного состава, диапазон величин $\delta^{13}\text{C}$ алмаза может значительно превысить 10‰. В восстановленных условиях алмаз обогащается тяжёлым изотопом, а в окисленных образуются относительно изотопно-лёгкие алмазы.

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 разнообразными составами флюидных включений, соответствующими конкретным реакциям окислительно-восстановительных взаимодействий. Модель описывает простой случай кристаллизации алмаза из изотопно-гомогенного источника углерода в стационарных условиях. Единственным фактором, влияющим на изотопный состав углерода алмаза, рассматривается фракционирование изотопов углерода между растущим алмазом и средой кристаллизации. Полученный комплекс экспериментальных данных по фракционированию изотопов углерода позволяет обосновать определяющую роль кинетических эффектов при формировании изотопных неоднородностей в природных алмазах. Изотопный состав отдельных кристаллов и зон роста в них определяется не равновесными, а эффективными коэффициентами изотопного фракционирования, которые, как экспериментально установлено, варьируют в диапазоне от 1 до k_{eq} . Информация об этих вариациях позволяет реконструировать обстановки реального роста кристаллов алмаза и является крайне актуальной для понимания процессов природного образования алмаза.

Заключение

В рамках проведённых систематических исследований изотопного фракционирования углерода в модельных системах по кристаллизации алмаза при температурах и давлениях мантии Земли использован комплекс современных инструментальных методов, позволивших получить оригинальные прямые данные о распределении изотопов между алмазом и средой его кристаллизации.

- 1) Экспериментально подтверждены расчётные направления фракционирования изотопов углерода при кристаллизации в восстановленных и окисленных средах. Получена температурная зависимость величины изотопного фракционирования углерода при кристаллизации алмаза в углекислотно-карбонатном флюиде.
- 2) Установлены величины кинетически обусловленного эффективного фракционирования при реальной кристаллизации алмаза в поле его термодинамической стабильности. Численно определена зависимость величины фракционирования от линейной скорости роста кристалла. Показана применимость модели Бартона-Прима-Слихтера для описания кинетического фракционирования изотопов углерода при росте алмаза.
- 3) Установлено и обосновано влияние структуры растущей грани на изотопный состав углерода соответствующей пирамиды роста в кристалле. Определена величина этого фактора и экспериментально продемонстрировано его проявление как в восстановленных, так и в окисленных системах.
- 4) Впервые установлено наличие изотопного фракционирования при кристаллизации когенита из железо-углеродного расплава при высоких давлениях. Определена величина наблюдаемого различия $\delta^{13}\text{C}$ алмаза и когенита, кристаллизовавшихся в области перитектики Расплав- Fe_3C -Алмаз.
- 5) Обосновано значение кинетического изотопного фракционирования для интерпретации вариаций изотопного состава углерода в синтетических и природных алмазах. Показано, что в процессах окислительно-восстановительных взаимодействий при высоких температурах и давлениях, в результате значительных вариаций кинетических изотопных эффектов, формируется широкий спектр отношений изотопов углерода, фиксируемый кристаллизующимися алмазами.
- 6) Продemonстрирована применимость исследованных механизмов изотопного фракционирования углерода для интерпретации состава природных кристаллов алмаза. Предложен новый метод оценки окислительно-восстановительных условий кристаллизации алмазов, основанный на закономерностях распределения изотопов углерода в объёме кристаллов.

Несомненный интерес для дальнейших экспериментальных исследований представляет фракционирование при реакционном взаимодействии различных

систем с образованием алмаза. Как нам удалось показать, даже сравнительно простой случай восстановления углерода из карбоната позволяет получить широкий спектр составов. Дальнейшие исследования примесного состава алмазов и захватываемых ими включений должны позволить установить взаимосвязь между изотопным отношением углерода и общим изменением характеристик флюида. Кроме того, тщательного изучения требуют физико-химические условия, в которых возможно сохранение изотопных характеристик «органического» и карбонатного углерода в субдуцируемом осадке вплоть до глубин алмазообразования. Эти вопросы необходимо решать комплексно, привлекая как термодинамические расчеты, так и экспериментальный подход.

Основные публикации по теме диссертации в рецензируемых научных журналах (в хронологическом порядке)

1. **Реутский В.Н.**, Логвинова А.М., Соболев Н.В., Изотопный состав углерода поликристаллических агрегатов алмаза, содержащих включения хромита, из кимберлитовой трубки «Мир», Якутия // *Геохимия*. 1999. 11. 1191-1196.
2. **Реутский В.Н.**, Ефимова Э.С., Соболев Н.В., Изотопный состав углерода поликристаллических агрегатов алмаза с включениями граната и рутила, из трубки «Мир» // *Геология и Геофизика*. 2000. (12). 1742-1747.
3. **Реутский В.Н.**, Похиленко Н.П., Холл А.Е., Соболев Н.В. Полигенность алмазов из кимберлитов района Снэп Лэйк (кратон Слэйв, Канада): результаты исследования включений оливина и изотопного состава углерода // *ДАН*. 2002. 386 (1). 94-97.
4. Зедгенизов Д.А., **Реутский В.Н.**, Шацкий В.С., Федорова Е.Н., Примесный и изотопный состав микроалмазов с дополнительными гранями из кимберлитовой трубки Удачная // *Геология и Геофизика*. 2003. 44 (9). 872-878.
5. Pokhilenko N.P. Sobolev N.V. **Reutsky V.N.**, Hall A.E., Taylor L.A. Crystalline inclusions and C isotope ratios in diamonds from the Snap Lake/King Lake kimberlite dyke system: evidence of ultradeep and enriched lithospheric mantle // *Lithos*. 2004. 77 (1-4). 57-67.
6. **Реутский В.Н.**, Зедгенизов Д.А. Некоторые особенности генезиса микроалмазов октаэдрического и кубического габитуса из кимберлитовой трубки Удачная (Якутия) по данным изотопии углерода и основных примесных дефектов // *Геология и Геофизика*. 2007. 48. 299-304.
7. **Reutsky V.N.**, Borzdov Y.M., Palyanov Y.N. Carbon isotope fractionation associated with HPHT crystallization of diamond // *Diamond and Related Materials*. 2008^a. 17. 1986-1989.
8. **Reutsky V.N.**, Harte B., Borzdov Y.M., Palyanov Y.N., EIMF. Monitoring diamond crystal growth, a combined experimental and SIMS study // *European Journal of*

- Mineralogy. 2008⁶. 20(3). 365-374.
9. Шацкий В.С., Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Калинина В.В., **Реутский В.Н.** Локальные вариации изотопов углерода и содержания азота в алмазах из россыпей северо-востока Сибирской платформы // ДАН. 2011. 440 (1). 116–119.
 10. Смелов А.П., Шацкий В.С., Рагозин А.Л., **Реутский В.Н.**, Молотков А.Е. Алмазоносные архейские породы Олондинского зеленокаменного пояса (западная часть Алдано-Станового щита) // Геология и геофизика. 2012. 53 (10). 1012-1022.
 11. **Reutsky V.N.**, Borzdov Yu.M., Palyanov Yu.N. Effect of diamond growth rate on carbon isotope fractionation in Fe-Ni-C system // Diamond and Related Materials. 2012. 21. 7-10.
 12. 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. 110. 20408–20413.
 13. **Reutsky V.N.**, Borzdov Yu.M. A comment on "Experimental determination of carbon isotope fractionation between iron carbide melt and carbon: ¹²C-enriched carbon in the Earth's core?" by M. Satish-Kumar, H. So, T. Yoshino, M. Kato, Y. Hiroi [Earth Planet. Sci. Lett. 310 (2011) 340-348] // Earth and Planetary Science Letters. 2013. 368. 219-221.
 14. **Reutsky V.**, Borzdov Yu., Palyanov Yu., Sokol A., Izokh O. Experimental evidence of carbon isotope fractionation during crystallization of diamond from the mantle carbonate fluid // Contributions to mineralogy and petrology. 2015^a. 170:41.
 15. **Reutsky, V.N.**, Borzdov, Y.M., Palyanov, Y.N. Carbon isotope fractionation during high pressure and high temperature crystallization of Fe-C melt // Chemical Geology. 2015⁶. 406. 18-24.
 16. **Реутский В.Н.**, Пальянов Ю.Н., Борздов Ю.М., Сокол А.Г. Изотопное фракционирование углерода при кристаллизации алмаза в модельных системах. Геология и Геофизика // 2015. 56 (1-2). 308-315.
 17. Логвинова А.М., Тэйлор Л., Федорова Е.Н., Елисеев А.П., Вирт Р., Ховарт Д., **Реутский В.Н.**, Соболев Н.В. Уникальный ксенолит алмазоносного перидотита из кимберлитовой трубки Удачная (Якутия): роль субдукции в образовании // Геология и геофизика. 2015. 56 (1-2). 397-415.
 18. Sobolev N.V., Shatsky V.S., Zedgenizov D.A., Ragozin A.L., **Reutsky V.N.** Polycrystalline diamond aggregates from the Mir kimberlite pipe, Yakutia: Evidence for mantle metasomatism // Lithos. 2016. 265. 257–266.
 19. Zedgenizov D.A., Kalinina V.V., **Reutsky V.N.**, Yuryeva O.P., Rakhmanova M.I. Regular cuboid diamonds from placers on the northeastern Siberian platform // Lithos. 2016. 265. 125–137.