

Решая совместно (4), (5) и (6) приходим к выражению

$$\frac{R_c}{R_b} = \frac{(1-f')^{\Delta C-C} [1 - (1-f)^{\Delta C-C}]}{f(1-f')}, \quad (7)$$

так как $R_a = R_b$, а $R_d = \Delta C_{-H} R_c$, то

$$\frac{R_d}{R_a} = \Delta C_{-H} \frac{(1-f')^{\Delta C-C} [1 - (1-f)^{\Delta C-C}]}{f(1-f')}. \quad (8)$$

На рис. 2 представлены график выражения (8) для случая $f=f'$, из которого следует, что твердая фаза (d) в зависимости от величины фактора f может как обедняться (левая часть графика), так и обогащаться (правая часть графика) изотопом C^{13} по сравнению с газовой фазой (a).

Ясно, что результаты экспериментов с синтезом алмазов отвечают большим значениям f , а результаты опытов с наращиванием графитного углерода — меньшим значениями f .

По своему физическому смыслу величина должна зависеть от отношения скорости ван-дер-ваальсовской и активированной адсорбции и увеличиваться с увеличением последней. В связи с этим становится понятным обогащение именно алмаза тяжелым, а графита — легким изотопом: сильная кристаллическая решетка алмаза создает преимущественные условия для активированной адсорбции по сравнению со слабой решеткой графита.

Можно сделать также некоторые выводы в отношении зависимости изотопного фракционирования от условий кристаллизации. В общем случае энергия активации хемосорбции выше энергии активации ван-дер-ваальсовской адсорбции. Следовательно, как это следует из вида зависимости производной константы скорости (k) по температуре (T) от энергии активации (E): $dk/dT = E/RT^2 \cdot \exp(-E/RT)$, относительная скорость хемосорбции и, следовательно, величина f будет расти с увеличением температуры.

В силу этого изотопный эффект на алмазе (обогащение изотопом C^{13}) должен увеличиваться с увеличением температуры, что казалось бы полностью противоречит представлениям о зависимости изотопных эффектов от температуры. Изотопный эффект на графите (обеднение изотопом C^{13}), как следует из рис. 2, должен иметь максимум при некотором значении f ($f \approx 0,01$), отвечающем определенной температуре, и уменьшаться при отклонении температуры от оптимальной.

Увеличение давления в общем случае приводит к увеличению скорости ван-дер-ваальсовской адсорбции в соответствии с изотермой Лэнгмюра и в меньшей степени оказывает влияние на скорость активированной адсорбции. Следовательно, увеличение давления должно приводить к уменьшению величины f , т. е. характер изменения изотопных эффектов при увеличении давления противоположен характеру изменения изотопных эффектов с увеличением температуры.

Таблица 2

Зависимость изотопного состава образующегося из газа ($\delta C_{CH_4}^{13} = -4,62\%$) графита от скорости наращивания новой фазы. Подложка — графитизированная сажа

Скорость роста (% новой фазы/час)	Давление (тор)	$\delta C^{13}, \%$	$\Delta C^{13} = \delta C_{\text{графит}}^{13} - \delta C_{CH_4}^{13}$	Скорость роста (% новой фазы/час)	Давление (тор)	$\delta C^{13}, \%$	$\Delta C^{13} = \delta C_{\text{графит}}^{13} - \delta C_{CH_4}^{13}$
3,1	0,032	-4,96	-0,34	9,45	0,106	-5,90	-1,18
4,06	0,066	-5,05	-0,42	8,9	0,180	-6,00	-1,136
8,7	0,110	-5,86	-1,16	21,3	0,480	-5,45	-0,83

Проводились эксперименты с целью исследовать зависимость величины изотопного эффекта от скорости образования новой фазы. Нарастивался аморфный углерод. Скорость роста регулировалась давлением исходного газа (метана) в зоне реакции. Результаты экспериментов представлены в табл. 2.

Обнаруживается отчетливая зависимость изотопного состава углерода новообразованной твердой фазы от скорости наращивания. Причем характер этой зависимости, иллюстрируемой кривой на рис. 3, находится в согласии с предсказанной (рис. 2). Это может рассматриваться как свидетельство адекватности рассмотренной выше упрощенной модели.

Геологическое значение отмеченного явления гетерогенного фракционирования изотопов углерода совершенно очевидно. Вероятно, пока следует воздержаться от предположений относительно роли этого эффекта в процессе кристаллизации алмазов. Во-первых, физико-химический синтез алмазов возможен только на существующую алмазную

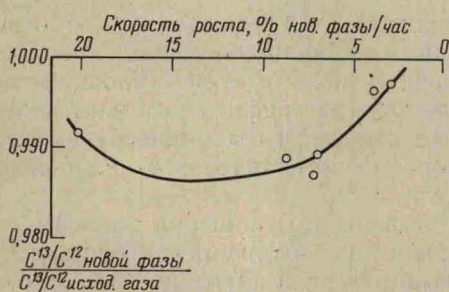


Рис. 3. Экспериментальная зависимость изотопного состава новообразованного графита от скорости его наращивания

механизм его глубоко отличен от синтеза графита в результате, например, глубокого метаморфизма органического вещества или другого гомогенного скопления углерода *in situ*. В последнем случае, как было показано на достаточно большом количестве примеров, не происходит заметного фракционирования изотопов углерода — углерод графита по изотопному составу практически идентичен исходному углероду [4]. Иное дело, если происходит образование графита в результате различного рода транспортных реакций. Осаждение графита, например из гидротермальных растворов, содержащих низкие концентрации соединений углерода в виде CO_2 и CH_4 или другие, вполне аналогично осаждению графита из газовой фазы при низком давлении.

У нас изучался изотопный состав некоторых графитов из гидротермально измененных уртитов Кия-Шалтырского щелочно-основного массива (Кузнецкий Алатау). Согласно полевым наблюдениям С. В. Икорского, графитовая минерализация приурочена к зонам трещиноватости и катаклаза, по которым порода подвергалась интенсивной гидротермальной переработке. Графит образует тонкие прожилки, иногда секущие отдельные зерна измененного нефелина. Изотопный состав этого графита в различных образцах колеблется в диапазоне от $\delta C^{13} = -1,37$ до $-1,54\%$. Между тем источником углерода гидротермальных растворов, по всей вероятности, были карбонаты осадочно-эффузивной кондомской свиты и сложенной мраморизованными известняками усицкой (C_{mt}) свиты, к контакту которых приурочен массив изверженных пород, т. е. исходный углерод был изотопно-тяжелый, определение его изотопного состава дало величину $\delta C^{13} = -0,34\%$. Вероятно, в данном случае имело место фракционирование изотопов приблизительно по тому

подложку. Поэтому этот процесс не решает проблемы собственно синтеза природных алмазов. Речь может идти о росте кристаллов. Но существует много сомнений в отношении возможности реализации механизма эпитаксиального наращивания алмазов в условиях кимберлитового процесса, хотя нельзя совершенно отрицать ее.

Графит и некристаллический углерод могут осаждаться практически на любой поверхности. Несомненно, этот процесс широко распространен в природе, причем