

же механизму, что и в лабораторном эксперименте с синтезом графита из газовой фазы.

Другим примером может служить образец графита из апатит-натролитовой жилы г. Юкспор в Хибинах, представлявший собой весьма совершенную псевдоморфозу по кристаллу эгирина (образец И. А. Петерсилье). Изотопный состав этого графита характеризовался величиной $\delta C^{13} = -1,52\%$. Можно предположить, что в процессе замещения эгирина графитом имело место гетерогенное фракционирование изотопов углерода, приведшее к некоторому обогащению его легким изотопом C^{12} по сравнению с более тяжелым углеродом эндогенной CO_2 .

В сноповидно-волокнистом кианитовом сланце из Шуурурта (Центральные Кейвы) был встречен графит, имевший весьма необычный изотопный состав ($\delta C^{13} = -4,70\%$). Такой изотопный состав характерен лишь для углеводородных газов верхней зоны осадочных пород, которые вряд ли могли иметь отношение к формированию исследованного графита. Однако в породах достаточно много материала, имеющего изотопный состав в диапазоне от $\delta C^{13} = -2,0$ до $-3,2\%$ (битумы, рассеянный углерод, свободный метан), который, учитывая дополнительное обогащение легким изотопом в процессе гетерогенного фракционирования, мог послужить исходным для упомянутого графита.

В геохимии эндогенного углерода, как мы стремились показать ранее [4], существует явно выраженное подразделение минералов по изотопному составу на две группы — изотопно-тяжелую $\delta C^{13}_{cp} = -0,7\%$ (вулканическая углекислота, алмазы, карбонатиты, ювенильный метан) и изотопно-легкую (рассеянный углерод, битумы изверженных пород), каждая из которых генетически связана с одной из двух линий эволюции углерода мантии.

Графиты, однако, выпадали из этой схемы, образуя почти непрерывный и весьма широкий интервал значений δC^{13} . Возможность гетерогенного фракционирования изотопов углерода при образовании графита, по-видимому, позволяет объяснить причину этого явления. Не исключено, что и некоторые другие изотопно-легкие формы углерода изверженных и гидротермально измененных пород, идентифицируемые как рассеянный углерод или битумы, могут иметь своим источником тяжелый углерод, аналогичный углероду эндогенной CO_2 , а легким изотопным составом — ($\delta C^{13}_{cp} = -2,2 - 2,8\%$), обязаны рассмотренному механизму фракционирования.

Мы более подробно остановились на рассмотрении гетерогенного фракционирования изотопов углерода, приводящего к обогащению твердой фазы легким изотопом (при синтезе графита). Но, как видно на примере синтеза алмаза, этот эффект может проявляться и в обогащении твердой фазы тяжелым изотопом. Нет оснований считать, что этот случай исчерпывается алмазом.

Следует подчеркнуть, что рассматриваемый механизм фракционирования имеет кинетическую природу и может проявляться в отличие от термодинамических изотопных эффектов при весьма высоких температурах (как это имело место в эксперименте — $1050^\circ C$). Поэтому он может представлять особое значение для понимания фракционирования изотопов в эндогенных процессах. Вполне возможно, что эффекты подобного рода обусловили дифференциацию изотопного состава углеродсодержащих соединений также и в углистых хондритах.

Предстоит еще изучить зависимость направления и величины рассмотренного эффекта от температуры, скорости кристаллизации, характера подложки, концентрирования химического состава свободной фазы и т. е. что, по-видимому, обещает в конечном счете возможность использования гетерогенного фракционирования изотопов углерода для изучения широкого круга геологических процессов.

Поступила в редакцию
24 сентября 1971 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Федосеев Д. В., Галимов Э. М., Варнин В. П., Прохоров В. С., Дерягин Б. В. О фракционировании изотопов углерода при синтезе алмаза из газа. Письма в ЖЭТФ, т. 14, стр. 80, 1971.
2. Дерягин Б. В., Федосеев Д. В. Об эпитаксиальном наращивании алмаза из газа.— Успехи химии, т. 39, стр. 1661, 1970.
3. Галимов Э. М. О происхождении окрашенных алмазов.— В сб.: Очерки современной геохимии и аналитической химии. «Наука», М., 1972.
4. Галимов Э. М. Геохимия стабильных изотопов углерода. «Недра», М., 1968.

HETEROGENOUS ISOTOPIC EFFECTS ACCORDING TO CARBON DURING DIAMOND AND GRAPHITE SYNTHESIS FROM GAS

E. M. GALIMOV, V. S. PROKHOROV, D. V. FEDOSEEV, V. P. VARNIN
Moscow Institute of Oil-Chemical and Gas Industry, Moscow

The supposed mechanism and possible role in geological processes of the earlier detected by D. V. Fedoseev, E. M. Galimov, V. P. Varnin and V. S. Prokhorov [1] phenomenon of carbon isotope fractionation during physico-chemical diamond and graphite synthesis from methane is considered. A model of the process is proposed being based on the idea about the different character of the kinetic isotope effect display at different rate ratio of the Vander Vaal and the activated adsorption, which allows to explain, why in the performed experiments graphite carbon is enriched in the ^{12}C isotope and diamond carbon — in the ^{13}C isotope in comparison with the carbon of the initial methane. A number of geological examples is given, in which the peculiarities of the isotopic composition of natural graphites are satisfactorily explained by the manifestation of the heterogenous isotopic effect under consideration.
