



Рис. 2. Фракционирование изотопов углерода при образовании алмазов в изотопном равновесии с соединениями углерода: CO_3^{2-} , CO_2 , $\text{C}_{\text{алмаз}}$, $\text{C}_{\text{графит}}$, C_5H_{12} , CH_4 , CO (к оценке возможности образования алмазов из различного типа исходных веществ). Природная распространенность изотопов углерода в основных классах углеродсодержащих веществ

Пользуясь этим графиком, можно определить, какова должна быть величина изотопного эффекта и при какой температуре могут образоваться алмазы со средним изотопным составом $\delta \text{C}^{13} = -0,6\%$ из различных природных материалов. Смещая шкалы α и δC^{13} , можно определить то же самое для алмазов любого изотопного состава.

Рассмотрим, исходя из диаграммы на рис. 2, возможные условия образования алмазов из различных соединений углерода, учитывая природную распространенность изотопов углерода и допустимые пределы их фракционирования.

Система $\text{CO}_2 - \text{C}_{\text{алм}}$. Изотопный состав компонентов равновесной системы определяется изотопным составом количественно преобладающего компонента и коэффициентом разделения изотопов между данным соединением и преобладающим компонентом. Если равновесие достигнуто, конкретный механизм образования алмаза не играет роли.

Разделение изотопов максимально при низких температурах и асимптотически уменьшается с ее повышением. При температуре 25°C $\alpha(\text{CO}_2/\text{C}_{\text{алм}}) = 1,014$, т. е. углерод алмаза на $1,4\%$ обогащен изотопом C^{12} относительно углерода CO_2 ; при температуре 300°C это обогащение составляет $0,8\%$, при еще более высоких температурах оно уменьшается до сотых долей процента.

Так как в системе $\text{CO}_2 - \text{C}_{\text{алм}}$ углерод алмазов обогащается изотопом C^{12} , изотопно-тяжелые алмазы (т. е. $\delta \text{C}^{13} = -0,6\%$) ни при каких условиях не могут синтезироваться из более легкой углекислоты.

Система $\text{C}_{\text{алм}} - \text{CO}$. Характерным отличием этой системы от рассмотренной выше является то, что при равновесии изотопного обмена в этой системе алмаз обогащается тяжелым изотопом углерода. Это значит, что система $\text{C}_{\text{алм}} - \text{CO}$ приобретает значение при рассмотрении возможного происхождения изотопно-тяжелых алмазов из изотопно-легкого исходного углерода. Чтобы алмазы в результате обмена приобрели изотопный состав, характеризующийся величиной $\delta \text{C}^{13} = -0,6\%$, при изотопном составе исходного (например, органического) углерода, в среднем равном

$\delta C_{\text{cp}}^{13} = -2,5\%$, обменная система должна характеризоваться коэффициентом разделения изотопов $\alpha = 1,018$. В системе $C_{\text{алм}} - \text{CO}$ подобное разделение возможно при температурах не выше 260°C (см. рис. 2).

Система $C_{\text{алм}} - \text{CH}_4$. Фракционирование в этой системе имеет то же направление, что и в системе $C_{\text{алм}} - \text{CO}$, но с меньшим коэффициентом разделения.

Система $C_{\text{алм}} - C_{\text{гр}}$. Разделение изотопов в этой системе незначительно (см. рис. 1), значит, алмазы могли образоваться только из графита аналогичного изотопного состава.

Система $\text{CO}_3^{2-} - C_{\text{алм}}$. Карбонаты в природе имеют довольно широкий диапазон изменения изотопного состава. Это осложняет однозначный анализ данной системы, так как в природе можно подобрать карбонаты такого же изотопного состава, как у алмазов.

До температуры приблизительно 600°C фракционирование в системе $\text{CO}_3^{2-} - C_{\text{алм}}$ достаточно для смещения изотопного состава углерода из области значений, типичных для осадочных карбонатов ($\delta C^{13} = -0,1\%$), в область значений δC^{13} , характерных для алмазов ($\delta C^{13} = -0,6\%$).

Образование изотопно-легких разновидностей алмазов в системе $\text{CO}_3^{2-} - C_{\text{алм}}$ невозможно.

Система $C_{\text{алм}} - C_{\text{орг}} (C_5H_{12})$. На этой системе следует остановиться, так как некоторые исследователи допускают возможность образования алмазов из органического вещества осадочных пород и нефти [4].

Как упоминалось, нами с А. А. Ивлевым изучалось разделение изотопов углерода в системе $\text{CH}_4 - \text{C}_2\text{H}_6 - \text{C}_3\text{H}_8 - \text{C}_4\text{H}_{10}$. В этой системе с увеличением молекулярного веса гомологов коэффициент разделения α между соседними парами уменьшается. Например, если в системе $\text{CH}_4 - \text{C}_2\text{H}_6$ при 25°C $\alpha = 1,0162$, то в системе $\text{C}_4\text{H}_{10} - \text{C}_5\text{H}_{12}$ коэффициент разделения при тех же условиях равен $1,0018$. Это значит, что способность к изотопному обмену в высокомолекулярных соединениях выравнивается. Поэтому есть основания полагать, что термодинамические функции наиболее высокомолекулярного из рассчитанных до сих пор соединений, а именно C_5H_{12} , с достаточной степенью точности характеризуют поведение в изотопно-обменных реакциях высокомолекулярных органических соединений вообще (нефти, органического вещества).

На рис. 2 зависимость коэффициента изотопного обмена $C_{\text{алм}} - \text{C}_5\text{H}_{12}$ от температуры представлена соответствующей кривой, которую можно интерпретировать как температурную зависимость $C_{\text{алм}} - C_{\text{орг}}$ или $C_{\text{алм}} - C_{\text{нефть}}$. Из графика следует, что в условиях изотопного равновесия алмаз с изотопным составом $\delta C^{13} = -0,6\%$ в диапазоне приемлемых температур (равновесная температура составляет 80°C) не может образоваться из органического вещества или нефти с характерными для них значениями δC^{13} в пределах от $-2,4$ до $-3,4\%$. Новообразование изотопно-легких разновидностей алмазов за счет органического углерода не запрещено во всем диапазоне температур выше 250°C . Результаты проведенного выше анализа равновесных систем подытожены в табл. 2.

В целом алмазы по изотопному составу не могут заметно отличаться от исходного углерода. В предельном случае, т. е. при наиболее низких температурах, отклонение δC^{13} алмазов от величины δC^{13} исходного углерода может составить в зависимости от характера обменной системы $\pm 0,5\%$.

Теоретический анализ термодинамической устойчивости алмазов [23, 42, 46] и опыты по искусственному синтезу [2, 5] показывают, что кристаллизация алмазов осуществляется в условиях высоких давлений ($P > 50 \text{ кбар}$) и температур ($T > 1500^\circ \text{C}$). В этих условиях изотопно-тяжелые алмазы ($\delta C_{\text{cp}}^{13} = -0,6\%$) практически могут образовываться