

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Geokhimiya
ГЕОХИМИЯ

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

NOV 19 1973

3

—
МОСКВА · 1973

УДК 550.4

Гетерогенные Изотопные Эффекты

По Углероду При Синтезе Алмаза
и Графита из Газа
i Prafita iz Raza

Э. М. ГАЛИМОВ, В. С. ПРОХОРОВ, Д. В. ФЕДОСЕЕВ, В. П. ВАРНИН
E. M. Galimov, V. S. Prokhorov, D. V. Fedoseev, V. P. Varnin
 Московский институт нефтехимической и газовой промышленности, Москва

Обсуждается предполагаемый механизм и возможная роль в геологических процессах обнаруженного ранее [1] явления фракционирования изотопов углерода при физико-химическом синтезе алмаза и графита из метана. Предлагается модель процесса, основанная на представлении о различном характере проявления кинетического изотопного эффекта при различном соотношении скоростей ван-дер-ваальсовской и активированной адсорбции, которая позволяет объяснить, почему в проведенных экспериментах графитный углерод обогащается изотопом C^{12} , а алмазный — изотопом C^{13} по сравнению с углеродом исходного метана. Приводится ряд геологических примеров, в которых особенности изотопного состава природных графитов удовлетворительно объясняются проявлением рассматриваемого гетерогенного изотопного эффекта.

В совместном исследовании, проведенном лабораторией масс-спектрометрии МИНХ и ГП им. И. М. Губкина и лабораторией поверхностных явлений ИФХ АН СССР было обнаружено явление фракционирования изотопов при физико-химическом синтезе алмаза из газа [1].

Данная работа посвящена обсуждению предполагаемого механизма фракционирования изотопов и возможной роли подобных эффектов в геологических процессах. Сущность эксперимента состояла в следующем. Синтез алмаза осуществлялся из метана при температуре 1000—1050° С и давлении метана 0,2—0,5 тор по способу, описанному в работе [2].

Осаждение велось на алмазную подложку. Образование алмаза сопровождается синхронным образованием неалмазного углерода (графита или аморфного углерода), который периодически удалялся. Наращивание алмаза осуществляется путем многократного повторения циклов синтеза и очистки. Если не производить очистку, наращивание алмаза прекращается и происходит только наращивание графитного углерода.

Изотопный анализ углерода осуществлялся на масс-спектрометре МИ-1305 с погрешностью по воспроизводимости, не превышающей $\pm 0,02\%$. Результаты сообщаются в величинах δC^{13} , отнесенных к стандарту РДВ. Результаты изотопного анализа углерода представлены в таблице.

Проводилось два опыта по наращиванию природных алмазов: в одном случае на 13, в другом — на 60% от веса исходного алмаза. Изотопный состав алмазной подложки в обоих случаях был практически одинаков: $\delta C^{13} = -0,87$ и $\delta C^{13} = 0,86\%$. Углерод метана, используемого в качестве исходного для синтеза, имел изотопный состав, характеризующийся величиной $\delta C^{13} = -4,62\%$. Контрольными измерениями было установлено, что процедура пропускания метана через ловушку с жидким азотом не вносит изменения в его изотопный состав.

Изотопный состав углерода наращенных алмазов, как и следовало ожидать, изменился: в первом случае до величины $\delta C^{13} = -1,02\%$, во втором — до $\delta C^{13} = -1,29\%$. Однако расчет показал, что изотопный состав

Таблица 1

Результаты изотопного анализа углерода

№ образца	Исследуемый образец	δC^{13} , %	δC^{13} , % новообразов. фазы (расчет)	$\delta C_{\text{обр.}}^{13} - \delta C_{\text{CH}_4}^{13}$	Δ^*
1	Метан	-4,62		0,00	1,000
<i>Опыт 1</i>					
2	Исходный алмаз (природный)	-0,87			
3	Наращенный на 13% синтезированным алмазом	-1,02	-2,17	+2,4	+1,024
<i>Опыт 2</i>					
4	Исходный алмаз (природный)	-0,86			
5	Наращенный на 60% синтезированным алмазом	-1,29	-2,01	+2,6	1,026
<i>Опыт 3</i>					
6	Исходный алмаз (синтетический)	-3,07			
7	Наращенный на 24% синтезированным алмазом	-2,99	-2,65	+2,0	1,020
8	Наращенный на 48% синтезированным алмазом	-2,55	—	—	—
<i>Опыт 4</i>					
9	Исходный аморфный углерод (сажа)	-2,31			
10	Наращенный на 25% аморфным углеродом	-3,17	-6,75	-2,4	0,979
<i>Опыт 5</i>					
11	Исходный алмаз (синтетический)	-3,07			
12	Наращенный на 24% аморфным (графитным) углеродом	-3,75	-6,58	-2,0	0,980

* Изотопный эффект сценируется величиной отношения изотопных составов конечного $R = (C^{13}/C^{12})$ продукта и исходного $R_0 = (C^{13}/C^{12})$ исход. вещества, т. е. $\Delta = R/R_0$. Так как $\delta = (R/R_{\text{ст}} - 1) \cdot 10^3$ и $\delta_0 = (R_0/R_{\text{ст}} - 1) \cdot 10^3$, то имеет место также соотношение $\Delta = 1 + (\delta - \delta_0) \cdot 10^{-2}$. Величина $R_{\text{ст}}$ для использованного нами стандарта РДВ равна $1123,72 \cdot 10^{-5}$.

новообразовавшегося алмаза не соответствует изотопному составу исходного углерода метана и определяется соответственно величинами $\delta C^{13} = -2,17\%$ и $-2,01\%$. Следовательно, в процессе синтеза алмаза из метана в газовой фазе имеет место изотопный эффект по углероду. Коеффициент фракционирования изотопов в этом процессе определяется величиной $\Delta = 1 + (\delta C^{13}_{\text{алмаз}} - \delta C^{13}_{\text{CH}_4}) \cdot 10^{-2} \approx 1,025$.

С целью подтверждения обнаруженного эффекта был поставлен опыт с наращиванием синтетического алмаза легкого изотопного состава (опыт 3). Несмотря на то, что изотопно-легкая подложка ($\delta C^{13} = -3,07\%$) наращивалась за счет еще более изотопно-легкого метана ($\delta C^{13} = -4,62\%$), наращенные образцы оказались изотопно-тяжелее. Образец, наращенный на 24%, имеет $\delta C^{13} = -2,99\%$, а образец, наращенный на 48%, характеризовался величиной $\delta C^{13} = -2,55\%$. Таким образом, во всех случаях наблюдался эффект обогащения синтезируемого из газовой фазы алмаза тяжелым изотопом углерода C^{13} .

С целью уяснения возможного механизма был проведен опыт с наращиванием в тех же условиях неалмазного углерода. В качестве исходного был выбран аморфный углерод (сажа), имевший $\delta C^{13} = -2,31\%$. В результате наращивания на 24% изотопный состав образца изменился до $\delta C^{13} = -3,17\%$. Как легко рассчитать, новообразованный углерод, имеющий неидентифицируемую структуру (которую условно называем

графитом), приобрел изотопный состав $\delta C^{13} = -6,75\%$ при изотопном составе исходного метана $-\delta C^{13} = -4,62\%$. Таким образом, в данном случае был обнаружен изотопный эффект обратного знака, характеризующийся коэффициентом фракционирования: $\Delta = 1 + (\delta C^{13}_{\text{графит}} - \delta C^{13}_{\text{CH}_4}) \cdot 10^{-2} \approx 0,980$.

Аналогичный опыт был поставлен с наращиванием неалмазного углерода на алмазной подложке. С этой целью образец № 6 ($\delta C^{13} = -3,07\%$) наращивался без очистки от графита, вследствие чего образование алмаза было подавлено, и в тех же условиях, при которых ранее наращивался алмаз (обр. № 7), было получено новообразование только графитного углерода. Этот углерод, как видно из данных, приводимых в таблице, оказался обогащен изотопом C^{12} (расчетная величина $\delta C^{13} = -6,58\%$). Таким образом, вне зависимости от характера подложки неалмазный углерод (графит или аморфный углерод) обогащается легким изотопом C^{12} , в то время как алмаз обогащается тяжелым изотопом C^{13} . Следует отметить, что изотопные эффекты на алмазе и графите, по-видимому, независимы.

В отношении графита это совершенно очевидно, так как он обогащен легким изотопом в отсутствии синтеза алмаза. Что касается алмаза, то его практически не удается синтезировать без одновременного образования графита. Однако обогащение алмаза изотопом C^{13} , нельзя рассматривать как побочный результат одновременного обогащения графита легким изотопом, так как эти фазы наращиваются в неэквивалентных количествах, в то время как изотопные эффекты при противоположной направленности по абсолютной величине приблизительно равны (5-й столбец таблицы).

Говоря о возможном механизме наблюдаемого фракционирования изотопов, следует сразу отвести предположение о термодинамическом изотопном эффекте, так как величина коэффициента разделения в системе CH_4 —Салмаз при температуре 1050°C , при которой ведется синтез, становится пренебрежимо малой [3]. Уже при 325°C эта величина равна 1,006 и продолжает уменьшаться с увеличением температуры, в то время как наблюдаемый на опыте коэффициент разделения равен приблизительно 1,025. К тому же при синтезе из метана термодинамические изотопные эффекты для алмаза и графита должны иметь одинаковый знак.

Несомненно, что рассматриваемые изотопные эффекты имеют кинетическую природу. Прежде всего следует отметить, что по абсолютной величине наблюдаемые эффекты соизмеримы с кинетическим изотопным эффектом по связи $\text{C}-\text{C}$ при $T \rightarrow \infty$. Учитывая высокую температуру опыта ($T = 1327^\circ\text{K}$), можно считать, что последнее условие выполняется с хорошим приближением. В этом случае кинетический изотопный эффект описывается весьма простым выражением:

$$\Delta_{\text{C-C}} = \frac{k_{13}}{k_{12}} = \frac{s_{13}s_{12}^{\#}}{s_{12}s_{13}^{\#}} \left(\frac{\bar{m}_{12}}{\bar{m}_{13}} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

где k_{12} — константа скорости реакции с участием легкого изотопа углерода; k_{13} — то же с участием тяжелого изотопа углерода; s_{12} и s_{13} — числа симметрий изотопных форм реагирующего соединения; $s_{12}^{\#}$ и $s_{13}^{\#}$ — тоже для переходного комплекса, \bar{m}_{12} и \bar{m}_{13} — так называемые эффективные массы изотопных форм переходного комплекса вдоль координаты разложения. Последние, согласно Слэтеру, могут быть заменены приведенными массами атомов, образующих разрываемую связь, например $m_{13} = m_{\text{C}^{12}} \cdot m_{\text{C}^{13}} / m_{\text{C}^{12}} + m_{\text{C}^{13}}$. Отношение чисел симметрии изотопных форм для соединений, содержащих по одному обменивающемуся атому, к числу которых относится CH_4 , равно единице, т. е. $s_{12} : s_{13} / s_{12}^{\#} : s_{13}^{\#} = 1$. Отсюда кинетический изотопный эффект диссоциации (образования) связи

С—С, как легко подсчитать, определяется величиной $\Delta_{\text{C-C}} = 0,980$. Следовательно, если исходным реагирующим соединением является CH_4 , то углерод в конечной форме, т. е. присоединенный углерод кристаллической решетки должен обедняться приблизительно на 2% изотопом C^{13} , что по порядку величины совпадает с наблюдаемыми изотопными эффектами на графите. Если для случая с графитом это могло бы служить удовлетворительным объяснением, то возникает вопрос, почему углерод алмаза не только не обогащался легким изотопом, но, напротив, существенно обеднялся им.

Совершенно очевидно, что рассмотрение изотопного фракционирования в данном случае только как следствия необратимого образования С—С-связей в процессе наращивания оказывается неадекватным.

Рассмотрим следующую модель (рис. 1). Пусть на поверхности кристалла имеется адсорбированный слой, часть молекул которого слабо связана с поверхностью, что соответствует молекулярному или ван-дер-ваальсовскому типу адсорбции (слой *a*), другая

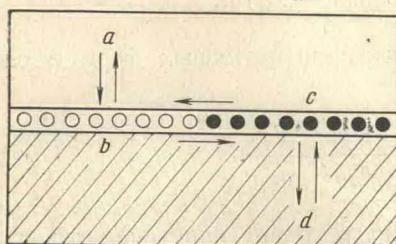


Рис. 1

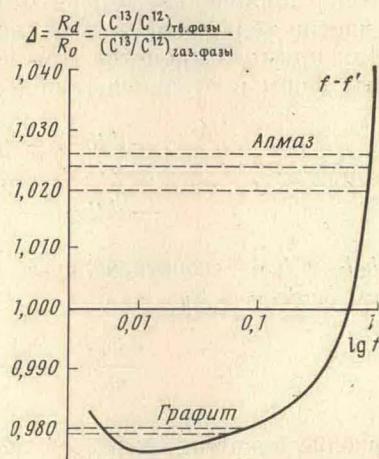


Рис. 2

Рис. 1. Обсуждаемая модель гетерогенного фракционирования изотопов
Рис. 2. Расчетная кривая зависимости величины гетерогенного изотопного эффекта от коэффициента *f* для принятой модели. Пунктиром показаны линии, отвечающие экспериментально наблюдавшимся изотопным эффектам при синтезе алмаза и графита

часть образует с поверхностью прочные С—С-связи, что отвечает представлению о химической или активированной адсорбции (слой *c*).

Примем, что процесс наращивания на подложке протекает через последованные стадии: перехода молекул из газовой фазы в молекулярно адсорбированное состояние (*a*—*b*-переход), далее в химически связанное состояние (*b*—*c*-переход) и, наконец, присоединение атома углерода к кристаллической решетке (*c*—*d*-переход).

Посмотрим какого типа изотопное фракционирование может встретиться на каждой из этих стадий. В процессе ван-дер-ваальсовской адсорбции, как это следует из теоретических и имеющихся экспериментальных данных, изотопный эффект отсутствует, или по крайней мере очень мал. Если обозначить изотопный состав молекул в газовой фазе (т. е. изотопный состав исходного метана) R_a , а в молекулярно-адсорбированном слое — R_b , то $R_a=R_b$.

Процесс активированного перехода *b*—*c*, сопровождающийся образованием С—С-связи, характеризуется, как указывалось выше, существенным кинетическим изотопным эффектом, т. е. $R_b \neq R_c$, где R_c — изотопный состав хемосорбированных молекул.

Наконец, при переходе углерода из хемосорбированного слоя в решетку (*c*—*d*-переход) происходит потеря водородных атомов, т. е. разрыв связей С—Н, что также порождает кинетический изотопный эффект, но

значительно меньшей величины, чем для случая С—С-связи. Пользуясь приведенной выше формулой (1), можно показать, что изотопный эффект в этом случае характеризуется величиной $\Delta_{\text{C-H}} = k_{\text{C}^{13}-\text{H}}/k_{\text{C}^{12}-\text{H}} = 0,9983$, т. е. на порядок меньше, чем $\Delta_{\text{C-C}}$. Полагая, что переход $c \rightarrow d$ необратим, можем записать $R_d = \Delta_{\text{C-H}} R_c$, где R_d —изотопный состав углерода, присоединенного к решетке.

Наблюдаемый в эксперименте изотопный эффект между газовой фазой (R_a) и наращенной частью кристаллической фазы (R_d) должен, следовательно, определяться главным образом характером изотопного фракционирования в процессе $b \rightarrow c$ -перехода.

Представим дело таким образом, что лишь некоторая часть f молекул слоя b переходит в активированный слой c . Одновременно протекает обратный процесс ($c \rightarrow b$ -переход), при котором часть f' хемосорбированных частиц теряет валентную связь с поверхностью.

Для прямого процесса можно записать кинетические уравнения изотопных форм в следующем виде:

$$\begin{aligned} -d(b_{\text{C}^{13}} - x_{13}) &= k_{13}(b_{\text{C}^{13}} - x_{13}) dt, \\ -d(b_{\text{C}^{12}} - x_{12}) &= k_{12}(b_{\text{C}^{12}} - x_{12}) dt, \end{aligned} \quad (2)$$

где $b_{\text{C}^{12}}$ и $b_{\text{C}^{13}}$ — первоначальные концентрации изотопных форм в слое b , причем $b_{\text{C}^{13}}/b_{\text{C}^{12}} = R_b$

$$\frac{d(b_{\text{C}^{13}} - x_{13})}{b_{\text{C}^{13}} - x_{13}} = \frac{k_{13}}{k_{12}} \frac{d(b_{\text{C}^{12}} - x_{12})}{b_{\text{C}^{12}} - x_{12}}. \quad (3)$$

Отношение констант скоростей определяет величину кинетического изотопного эффекта в процессе $b \rightarrow c$ -перехода, который, как указывалось, равен $\Delta_{\text{C-C}} = 0,980$. Обозначим через b_0 —общую начальную концентрацию молекул в слое b , т. е. $b_0 = b_{\text{C}^{12}} + b_{\text{C}^{13}}$, и проинтегрируем последнее уравнение в пределах от b_0 до величины $b_0(1-f)$, которая характеризует часть молекул, не переходящую в хемосорбированное состояние.

В результате интегрирования и последующих преобразований, придем к выражению

$$\frac{1}{\Delta_{\text{C-C}}} = \frac{\ln(1-f)}{\ln(1-f') \frac{R'}{R_b}}, \quad (4)$$

где R' —изотопный состав оставшейся части молекулярно-адсорбированного слоя. Если обозначить через R_x —изотопный состав новообразованного слоя, то из очевидных соображений изотопного баланса имеет место соотношение

$$R_b = R'(1-f) + R_x f. \quad (5)$$

Аналогичным образом для обратного процесса ($c \rightarrow b$ -перехода)

$$\frac{1}{\Delta_{\text{C-C}}} = \frac{\ln(1-f')}{\ln(1-f') \frac{R_c}{R_x}}, \quad (6)$$

где R_c —изотопный состав оставшейся после завершения акта обмена части молекул слоя c (которые затем присоединяются к кристаллической решетке). Кинетические изотопные эффекты образования и разрыва С—С-связей равны (т. е. равны $\Delta_{\text{C-C}}$ в процессах $b \rightarrow c$ - и $c \rightarrow b$ -перехода).

Решая совместно (4), (5) и (6) придем 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 скоростей 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 (torr)	$\delta C^{13}, \%$	$\Delta C^{13} = \delta C_{графит}^{13} - \delta C_{CH_4}^{13}$	Скорость роста (% новой фазы/час)	Давление (torr)	$\delta C^{13}, \%$	$\Delta C^{13} = \delta C_{графит}^{13} - \delta C_{CH_4}^{13}$
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	-1,436
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. Наращивался 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 предсказанный (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 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 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. Осаджение 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.

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

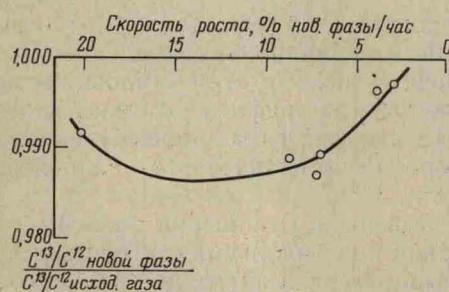


Рис. 3. Экспериментальная зависимость изотопного состава новообразованного графита от скорости его наращивания

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. Осаджение 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 катаклиза, по которым порода подвергалась интенсивной гидротермальной переработке. Графит образует тонкие прожилки, иногда секущие отдельные зерна измененного нефелина. Изотопный состав этого графита в различных образцах колебается в диапазоне от $\delta C^{13} = -1,37$ до $-1,54\%$. Между тем источником углерода гидротермальных растворов, по всей вероятности, были карбонаты осадочно-эфузивной кондомской свиты и сложенной мраморизованными известняками усинской (C_m) 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

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. Петерслье). 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 споновидно-волокнистом кианитовом сланце из Шуурурта (Центральные Кайвы) 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, карбонаты, 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. PROKHOРОV, 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.
