

Р. В. ТЕИС

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КИСЛОРОДА КАРБОНАТОВ И ЕГО ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 15 II 1950)

Вследствие распространенности кислорода в земной коре и хорошо измеримой разницы в изотопном составе кислорода природного происхождения, изотопы кислорода нередко использовались в качестве индикаторов при изучении механизма природных процессов (¹⁻⁵).

Наиболее обогащен тяжелым изотопом кислород углекислоты; в зависимости от этого значительно обогащен им и кислород природных карбонатов. Исследованию изотопного состава природных карбонатов были посвящены две работы. В работе А. П. Виноградова и Е. И. Донцовой (⁴) определен изотопный состав двух кальцитов. Dole и Slobod (⁶) исследовали четыре образца кальцитов и доломитов, из которых наиболее точно определен, по мнению авторов, изотопный состав кислорода гренвильского мрамора. Эти минералы, кроме одного магматического кальцита в работе А. П. Виноградова и Е. И. Донцовой, представляют собой карбонаты, образовавшиеся при обычных температурах, не превышающих 25°. Найденное в этих работах обогащение кислорода кальцита тяжелыми изотопами приблизительно равно 7,8—7,9 ‰. Такое обогащение обусловлено тем, что при кристаллизации карбоната из воды в равновесных условиях тяжелый изотоп кислорода распределяется так, что концентрация его в карбонате превышает концентрацию в воде, из которой он осаждается.

Степень этого обогащения зависит от температуры, при которой совершается осаждение: она тем меньше, чем выше температура образования карбоната. Таким образом, при соблюдении некоторых условий (постоянство изотопного состава воды, из которой происходит осаждение, и подбор для анализа достаточно компактного материала, исключающего возможность вторичных процессов обмена с кислородом вод иного изотопного состава) изотопный состав кислорода карбонатного минерала позволяет делать выводы о температуре его образования.

На основании этого температурного коэффициента обогащения Urey (⁷) определял температуру существования моллюсков (belemnites) с известковым скелетом, относящихся к верхнему меловому периоду, и таким образом установил климатические условия этого периода.

Табл. 1—3 имеют целью выяснить возможность приложения метода изотопного анализа к определению температур образования карбонатов в широких температурных пределах.

В табл. 1 приводится изотопный состав кислорода карбонатов с температурой образования не выше 25°.

Метод работы заключался в следующем. Углекислота, выделяемая соляной кислотой из минерала, превращалась в воду на никелевом ка-

тализаторе с водородом ($Zn + HCl$). Образующаяся вода вымораживалась при помощи смеси сухого льда с ацетоном. После обычной в изотопном анализе очистки воды плотность ее измерялась по методу определения флотационной температуры кварцевого поплавка по отношению к стандартной воде, синтезированной из электролитически выделенного кислорода речной воды и водорода, тоже полученного при реакции $Zn + HCl$. Разность плотности измеряемой воды и стандарта зависела, таким образом, только от кислорода.

Данные табл. 1 довольно близко сходятся с результатами двух упомянутых работ; расхождение между собой величин, полученных для минералов, приведенных в табл. 1, обусловлено различным изотопным составом вод, из которых они осаждались. Однако эти различия несравненно меньше отличия этих величин от соответствующих величин для кислорода гидротермальных карбонатов с высокими температурами образования, что видно из сравнения данных табл. 1 и табл. 2.

Таблица 1

Минерал	Из какой воды осажден	Месторождение	Обогащение кислорода в γ
Кальцит	Натечный (сталактит)	Подольск	+6,8
Известняк	Осажден из воды соляных озер	Кулундинская степь. Соляноозерный район, оз. Б. Петуховское	+7,0
Известняк	Морские отложения	Московский	+8,1

Высокотемпературные карбонаты никогда не исследовались с точки зрения их изотопного состава. Между тем, наличие температурного коэффициента обогащения указывает, что карбонаты с высокими температурами образования должны быть беднее тяжелым изотопом, чем образовавшиеся при низких температурах. Вопрос о гидротермальных карбонатах осложняется тем, что неизвестен изотопный состав вод, из которых они выкристаллизовались. До настоящего времени в литературе имеется полный изотопный анализ лишь поверхностных вод. Для подземных вод имеются лишь определения суммарной плотности, которые не дают никакого материала для заключения об изотопном составе кислорода. Некоторые анализы подземных вод (в частности, минеральных вод Кавказа) дают значения величин обогащения их кислорода от 1,3 до 2,0 γ ⁽⁸⁾. Анализ термальной воды с температурой 70° дал для изотопного состава ее кислорода значение 2,4 γ . Допуская, что значение изотопного состава термальных вод при более высоких температурах близко к указанной цифре, можно сказать, что по содержанию изотопа O^{18} эти воды незначительно отличаются от поверхностных, причем они ближе к морской воде, изотопный состав кислорода которой в среднем принимали за 1,5 ⁽¹⁾ — 2,0 γ ⁽⁶⁾. Это дает нам право производить сравнение цифр табл. 1 и 2.

В табл. 2 температуры образования всех минералов, за небольшим исключением, почти одинаковы и почти одинаков их изотопный состав. Исключением является кальцит из Таджикской ССР, который заметно беднее тяжелым изотопом, т. е. образован при более высокой температуре.

В табл. 3 дается изотопный состав кислорода для двух кальцитов из Иркутска (р. Слюдянка), предположительно магматического происхождения, с температурой образования значительно более высокой, чем приведенные в табл. 2.

Таблица 2

Минерал	Генезис	Месторождение	Предполагаемая т-ра в °С	Обогащение для параллельных проб в γ	Среднее обогащение в γ
Кальцит розовый	Горячие термы	Подольск	~200	4,2 3,9	4,0
Кальцит		Крым, Кастель	~200	3,4 3,8 3,4	3,5
Кальцит		Таджикская ССР. Мандантаг	200—300	2,6 2,1	2,3
Кальцит		Урал, Шишимские горы	~200	3,4 3,9	3,6
Доломит			~180	3,4 3,6	3,5

Таблица 3

М и н е р а л	Обогащение для параллельных проб в γ	Среднее обогащение в γ
Кальцит голубой	5,7 5,5	} 5,6
Кальцит желтый	6,0 6,0	

С этими цифрами следует сравнить величину для кальцита такого же происхождения с Урала, приведенную в работе А. П. Виноградова и Е. И. Донцовой (6,5 γ).

Из табл. 1—3 можно сделать следующие выводы.

Высокотемпературные гидротермальные карбонаты значительно отличаются по изотопному составу своего кислорода от карбонатов, осажденных при обычных температурах: они содержат значительно меньше тяжелого изотопа O^{18} .

Гидротермальные кальциты из различных месторождений, имеющие приблизительно одинаковую температуру образования, имеют сходный изотопный состав.

Таким образом, изотопный метод определения температур образования вполне приложим к карбонатам, осажженным из воды.

Подбор образцов с точно известными температурами образования для получения эмпирической температурной шкалы, параллельно с уточнением метода измерения, даст возможность определять температуры образования карбонатов с вполне удовлетворительной точностью (7—8° для низкотемпературных минералов и 12—13° для высокотемпературных).

Для высокотемпературных кальцитов табл. 3 ход изменения изотопного состава с температурой нарушается: несмотря на более высокую температуру образования, они содержат больше изотопа O^{18} , чем гидротермальные кальциты. Более подробное исследование карбонатов этого типа покажет, чем обусловлен изотопный состав их кислорода, и

выяснит возможность приложения изотопного анализа к определению температур их образования.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии Наук СССР

Поступило
2 II 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. П. Виноградов, Изв. АН СССР, сер. биол., № 3, 409 (1947).
² А. П. Виноградов и Р. В. Тейс, ДАН, 33, 497 (1941). ³ А. П. Виноградов и Р. В. Тейс, ДАН, 56, 57 (1947). ⁴ А. П. Виноградов и Е. И. Донцова, ДАН, 56, 391 (1947). ⁵ А. П. Виноградов и Е. И. Донцова, ДАН, 58, 83 (1947). ⁶ M. Dole and R. L. Slobod, Journ. Am. Chem. Soc., 62, 471 (1940).
⁷ H. C. Urey, Science, 108, 489 (1948). ⁸ Р. В. Тейс, ДАН, 53, 139 (1946).