

Р. В. ТЕИС

ИЗОТОПНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУР ОБРАЗОВАНИЯ КАРБОНАТНЫХ МИНЕРАЛОВ

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 12 V 1951)

В статье (1) обсуждалась возможность применения изотопного метода к определению температур образования карбонатных минералов различного происхождения. Было указано, что, повидимому, изотопный метод может быть применен в тех случаях когда образование минерала связано с осаждением его из водного раствора. Вопрос о применимости исследования изотопного состава карбонатных раковин к изучению морской климатологии был подробно исследован McCrea (2).

Для практического применения изотопного метода к определению температур образования карбонатных минералов (а также к определению климатических условий различных отдаленных геологических эпох) требуется разработка эмпирической температурной шкалы, которая получается путем измерения изотопного состава кислорода карбонатов, осажденных из вод определенного изотопного состава при различных, точно известных температурах.

Была сделана попытка найти в природе такие карбонатные отложения, для которых сохранились связанные с ними воды, температура которых точно известна. В качестве таких карбонатов были взяты отложения вод некоторых пятигорских источников с различными температурами. Таким образом было получено только 3 точки. Для более высоких же температур точки были получены искусственным осаждением карбоната кальция из обычной стандартной (водопроводной) воды при двух различных температурах. Зная точно изотопный состав вод углекислых источников, можно было путем пересчета нанести все эти точки на один график.

Осаждение производилось из карбонатного раствора. Этот раствор получался путем пропускания углекислоты через раствор карбоната кальция, содержащий значительный избыток этого последнего в виде твердой фазы, и дальнейшего фильтрования этого раствора в атмосфере углекислоты. Раствор сохранялся в холодном месте для предотвращения потери углекислоты и выпадения карбоната кальция. Непосредственно перед осаждением раствор вновь фильтровался. Осаждение производилось при температурах 86,5 и 100°. До достижения этих температур через раствор все время продувалась углекислота для предотвращения осаждения карбоната кальция при более низких температурах. Когда достигалась требуемая температура, начиналось продувание азота, проходящего предварительно через воду того же изотопного состава, что и вода раствора. Этим путем выдувалась углекислота и ускорялось осаждение карбоната. Во избежание потери в виде пара весь прибор был снабжен большим обратным холодильником.

Образование небольшого осадка на стенках и на дне сосуда происходило в течение 1,5—2 час. Вода из сосуда спускалась сифоном при температуре опыта, с вытеснением ее азотом для полноты удаления

воды. Затем колба с осадком подсушивалась и выделение углекислоты производилось в том же сосуде путем прибавления кристаллической фосфорной кислоты. Такая операция повторялась многократно, так как измерение делалось денсиметрическим методом (при помощи кварцевого поплавка), требующим достаточного (не менее 10—12 мл) количества воды для каждого измерения.

Вода из кислорода карбонатов получалась на никелевом катализаторе, через который углекислота проводилась вместе с нормализованным водородом. Для вымораживания воды бралась смесь ацетона с сухим льдом. Из природных карбонатов углекислота выделялась тоже при помощи фосфорной кислоты. Вода, образовавшаяся из карбоната, очищалась обычным в изотопном анализе методом с особенно тщательным

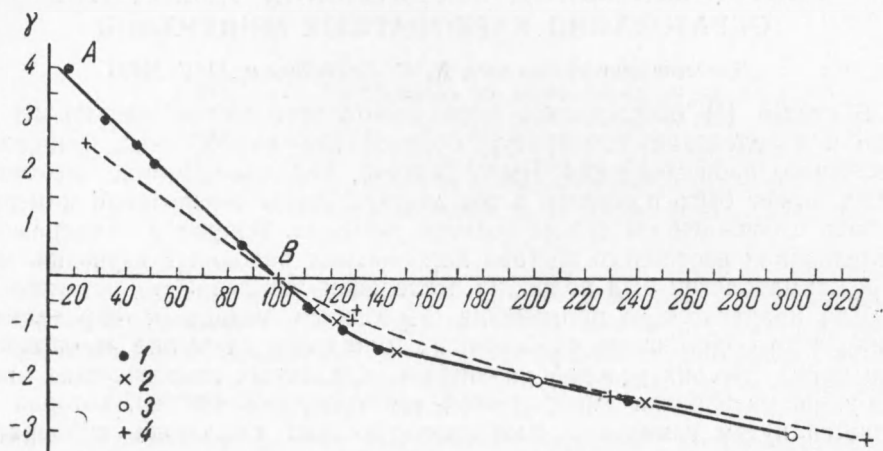


Рис. 1. 1 — точки, полученные изотопным методом; 2 — точки, полученные пузырьковым методом; 3 — точки, полученные при помощи парагенезиса; 4 — расчетные точки (пунктирная кривая). По оси абсцисс — температура в °C

соблюдением полной одинаковости очистки всех проб, особенно в смысле точности отброса головной и хвостовой фракций при отгонке после первого окисления и в смысле всегда одинакового добавления марганцевокислого калия.

Точность измерения плотности была увеличена (ошибка равна 0,04 γ) с полной возможностью дальнейшего уточнения. Однако увеличение точности измерения нецелесообразно, так как точность определения в целом лимитируется, главным образом, очисткой воды. Чтобы выяснить влияние очистки, сравнивались взаимные отклонения параллельных определений одних и тех же образцов. Результаты параллельных определений давали колебания от 0,07 до 0,20 γ , что в температурном интервале наших измерений соответствует колебаниям в температуре образования в 4—5°.

Вследствие того, что в каждом случае как природных карбонатов, так и карбонатов, осажденных в лаборатории, нам известны все 3 величины: изотопный состав кислорода карбоната, изотопный состав кислорода воды, из которой они осаждены, и температуры их осаждения, результаты этих измерений легко могут быть сопоставлены и нанесены на один график. В табл. 1 и на рис. 1 приведены данные, отнесенные к стандартной воде и представляющие собой избыток плотности кислорода карбоната (в γ), осажденного при данной температуре, относительно плотности кислорода карбоната, осажденного при 100°.

Как видно из рис. 1 (участок AB), в данном температурном интервале получаемая кривая температурного изменения обогащения карбонатов очень близка к прямой. Вообще же температурная кривая не

является прямой, что становится особенно ясным при продолжении ее до более высоких температур. Эти данные вполне позволяют производить определение температур образования осадочных карбонатов, если известен изотопный состав воды, из которой они произошли.

Возможность определения этим способом температур образования гидротермальных карбонатов вызывает ряд вопросов.

С некоторым основанием можно думать, что изотопный состав перегретых вод, с которыми связано образование гидротермальных минералов, не отличается от состава той же воды в обычном состоянии. Однако нет никаких данных об изотопном составе подземных вод. Для выяснения этого изотопного состава были взяты подземные воды из двух разных районов: из термальных источников Таджикистана и из некоторых источников Пятигорска. Плотность одной части этих проб после обычной очистки измерялась денсиметрическим методом. Другая часть подвергалась электролизу и полученный кислород регенерировался в воду с нормализованным водородом на палладиевом катализаторе. Плотность образовавшейся воды определялась относительно воды, полученной из электролитического кислорода стандарта и того же водорода, как и в первом случае, причем в обоих случаях для электролиза бралось совершенно одинаковое количество воды и разлагалась совершенно одинаковая часть от взятого количества.

Результаты определения приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что воды этих двух районов при близкой плотности существенно различаются по изотопному составу. Подземные воды Таджикистана почти не имеют отличия от поверхностных речных вод; во всяком случае, никогда не наблюдается увеличения плотности за счет кислорода и очень незначительна тенденция к увеличению ее за счет дейтерия. Гораздо ярче выражена эта черта для вод пятигорских источников. Из табл. 2 можно заключить, что подземные воды иногда могут значительно различаться по изотопному составу. Возможно, что это связано с различным химическим составом этих вод.

Для выяснения вопроса о возможности получения температурной шкалы для гидротермальных карбонатов были взяты 4 гидротермальных кальцита с восточного склона Сихотэ-Алиня (Тетюхе). Температуры образования этих кальцитов были ранее определены при помощи пузырькового метода Н. П. Ермакова (3). При попытке составить температурную шкалу для этих образцов было сделано допущение, что вода, из которой они образовались, по изотопному составу близка к стандартной.

Ввиду новизны пузырькового метода точки, полученные при его помощи, не были приняты за основу для вычерчивания температурной кривой. Она была получена пересечением экстраполированной до температур выше 100° прямой рис. 1 с прямой, проходящей через 2 температурные точки, найденные по парагенезису для двух высокотемпературных гидротермальных карбонатов. Откладывая на полученной кривой разности плотностей кислорода карбонатов с той же плотностью при 100°, можно было найти искомые температуры (см. рис. 1). На той же кривой для сравнения отложены и цифры пузырькового метода.

Рис. 1 и данные табл. 3 показывают степень совпадения результатов двух новых методов — пузырькового и изотопного. На рис. 1 для пузырькового метода нанесены точки, соответствующие средним из указанных в табл. 3 температур образования кальцитов, определенных

Таблица 1

№№	Т-ра осаднения карбоната в °	Избыток плотности относительно кислорода карбоната, осадившегося при 100° (Δγ)
1	18,5	+3,7
2	34,0	+3,0
3	46,0	+2,5
4	86,5	+0,6
5	100	0

Таблица 2

Источник и дата взятия пробы	Т-ра воздуха в °	Т-ра воды в °	Изотопный состав в γ		
			суммарная плотность	прирост плот- ности за счет D	прирост плот- ности за счет O ¹⁸
Воды Таджикистана					
Источник № 831, 23 I 1950	+1,0	92	+1,0	+1,0	
Источник 9а, 23 II 1949	+0,5	75	0	0	0
Хаджи-Мирл, скважина № 11, 24 XII 1949	—	58	0	0	0
Оби-Гарм, источник № 1, 15 XI 1949	-1,6	39	+0,5	+1,0	-0,5
Холодный источник № 456	+3,75	8,6	0	+0,5	-0,5
Воды пятигорских источников					
Лермонтовский, 10 X 1950	—	46	+1,0	+3,9	-2,9
Пировский, 10 X 1950	—	34	+1,0	+4,6	-3,6
Буровая № 10, X 1950	—	18,5	0	+3,2	-3,2

пузырьковым методом. Температуры образования, найденные изотопным и пузырьковым методом, довольно близко сходятся, а иногда и совпадают. Наряду с полученной экспериментально кривой, на рис. 1 приведена кривая, пересчитанная из данных для обмена кислорода карбонатов из статьи Urey (4). Как можно видеть, в области высоких температур обе кривые почти совпадают.

Таблица 3

Различие плотности по сравн. с кислородом карбоната, осажденного при 100° (γ)	Т-ры образования кальцитов, определен. пузырьковым методом, в °	Т-ры образования, найденные по парагенезису, в °	Т-ры образования, найденные изотопным методом, в °	Макс. возможная ошибка изотопного метода в °
-0,60	90—140	—	115	От 7—10° (в пределах температур до 150°) до 30°
-0,82	120—125	—	123	
-1,13	140—150	—	138	
-2,00	—	200	200	
-2,35	220—265	—	235	
-3,20	—	300	300	

На графике рис. 1 вполне применимым к определению температур образования является участок кривой АВ для температур ниже 100°. В части кривой для более высоких температур сделан ряд допущений. Наибольшим затруднением в применении метода в этой области является найденное различие в изотопном составе подземных вод. Дальнейшее исследование этого состава покажет, насколько часто встречается состав, подобный составу пятигорских вод, и от каких причин он зависит.

Однако близкое совпадение результатов двух методов и сходство экспериментальной кривой с расчетной позволяют надеяться на хорошую применимость изотопного метода и для гидротермальных минералов.

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

Поступило
16 IV 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Р. В. Тейс, ДАН, 72, № 1 (1950). ² J. M. McCrea, Journ. Chem. Physics, 18, № 6, 849 (1950). ³ Н. П. Ермаков, Минерал. Сборн. № 3, прил. 1, изд. Львовск. геолог. об-ва. ⁴ Н. С. Урей, Journ. Chem. Soc. (London), 562 (1947); Химия изотопов, 1, 1948, стр. 86.