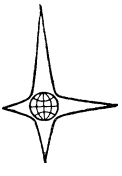
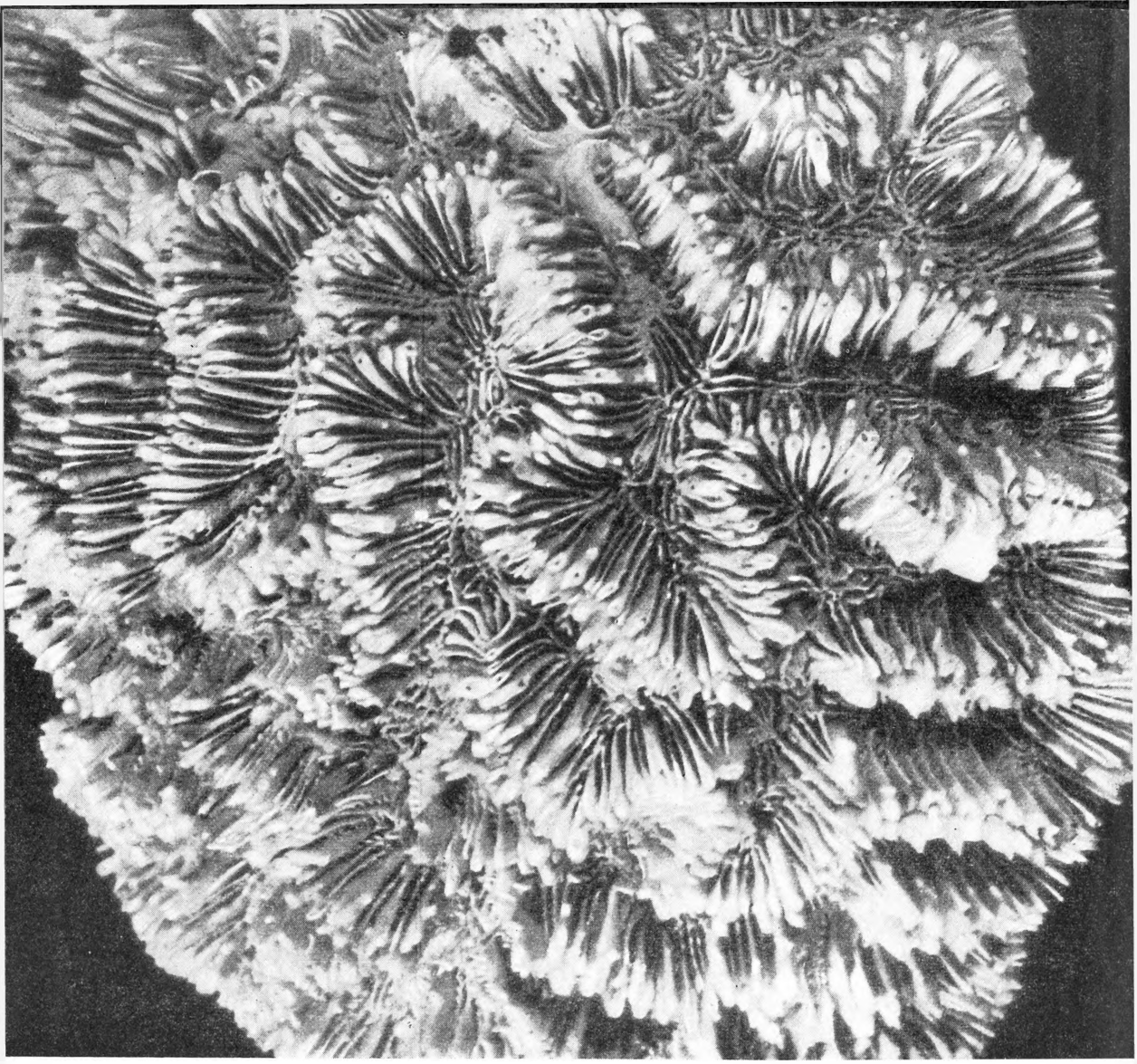
НАУКИ О ЗЕМЛЕ

КАРБОНАТНЫЕ ПОРОДЫ

КАРБОНАТНЫЕ ПОРОДЫ



ИЗДАТЕЛЬСТВО
«МИР»



КАРБОНАТНЫЕ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

DEVELOPMENT IN SEDIMENTOLOGY 9B

CARBONATE ROCKS

Physical and Chemical Aspects

Edited by
George V. Chilingar, Harold J. Bissell, Rhodes W. Fairbridge

ELSEVIER PUBLISHING COMPANY
AMSTERDAM LONDON NEW YORK
1967

НАУКИ О ЗЕМЛЕ

Фундаментальные труды зарубежных ученых по геологии, геофизике и геохимии

ПОРОДЫ
И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Том II

Под редакцией
ДЖ. ЧИЛИНГАРА, Г. БИССЕЛЛА, Р. ФЭЙРБРИДЖА

Издательство
«МИР»
Москва
1971

УДК 552; 552.1; 552.54

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО

П. П. Смолина и С. С. Чекина

ПОД РЕДАКЦИЕЙ И С ПРЕДИСЛОВИЕМ

канд. геол.-мин. наук ***В. Н. Холодова***

Второй том капитальной сводки служит неотъемлемым продолжением тома 1. Он посвящен элементарному составу карбонатных органических остатков, минералов и осадков, физической химии карбонато- и доломитообразования, распределению устойчивых изотопов в карбонатных породах, влиянию давления и температуры на образование известняков, происхождению углеводородов в карбонатах, методам исследования и анализа карбонатных органических остатков, минералов и осадков, свойствам и использованию карбонатов.

Книга рассчитана на широкий круг геологов, литологов, петрологов. Она может служить учебным пособием для студентов геологических вузов и геологических факультетов университетов и представляет несомненный интерес для геологов и геохимиков — работников научно-исследовательских институтов.

Редакция литературы по вопросам геологических наук

Инд. 2-9-2; 2-9-3

ПРЕДИСЛОВИЕ

Второй том «Карбонатных пород» посвящен геохимии, физико-химии, вторичным преобразованиям, методам исследования и использованию известняков и доломитов. Он состоит из 7 глав-статей, совершенно различных по объему и содержанию.

В главе 1 Уолф, Чилингар и Билес характеризуют элементарный состав карбонатных пород и осадков; среди карбонатных образований эти исследователи предлагают различать минералы, органические остатки и хемогенные карбонаты. На основании анализа обширного литературного материала авторы пытаются установить общие закономерности распределения породообразующих (Mg, Ca) и редких элементов (Sr, Ga, Te и др.) среди этих трех главных составных частей карбонатных отложений и наметить связи между соотношениями разных элементов и средой осадконакопления. Делается попытка показать роль вторичных преобразований карбонатных илов в процессах концентрации и рассеяния элементов-примесей; в завершение раздела приводятся отдельные примеры литолого-геохимических исследований карбонатных отложений конкретных районов главным образом из практики советских геохимиков.

В целом эта часть книги представляет интерес как сводка литературных данных. Формально-петрографическая классификация составных частей карбонатных пород, некритическое отношение авторов к использованным литературным данным, а также недооценка роли процессов диагенеза и катагенеза сильно снижают научную ценность главы.

Принципиальное значение имеет то обстоятельство, что авторы теоретически признают огромную роль процессов «диагенеза — эпигенеза» в концентрации и рассеянии химических элементов, но на деле при характеристике их распределения в органических остатках или в хемогенных составляющих сформированных пород рассматривают любые концентрации как седиментационные и относят к особенностям осадконакопления древнего водоема. Такой подход до некоторой степени связан с отсутствием объективных критериев, позволяющих различать сингенетические и эпигенетические концентрации элементов, а также с использованием главным образом литературных данных, в результате чего геохимические обстановки прошлого иногда ошибочно реконструируются по заведомо вторичным скоплениям элементов.

Глава 2 (Тафт), «Физико-химия карбонатообразования», не совсем точно отражает круг рассматриваемых в ней проблем. Содержание этого раздела у́же — он посвящен физико-химической характеристике устойчивости арагонита. Автор описывает эксперименты по изучению устойчивости арагонита в разных средах и показывает, что повышение температуры или присутствие кальция, натрия и калия увеличивают скорость перекристаллизации арагонита в кальцит, а добавление стронция и растворов с высоким pH замедляют ее. Полученные сведения интересны для понимания процессов современного и древнего доломитообразования.

В главе 3 Хсу освещает химизм процессов образования доломита. Автор анализирует эксперименты получения доломита, выполненные различными исследователями, рассматривает физико-химическую обстановку опытов,

оценивает устойчивость и растворимость доломита, а также возможность замещения карбоната кальция доломитом в разных средах. Хсу считает, что в нормальных условиях доломитообразование проходит через стадию осаждения метастабильных минералов из перенасыщенных растворов при возможном воздействии катализаторов — микроорганизмов.

К сожалению, при составлении этой главы из поля зрения автора выпали весьма интересные эксперименты по получению доломита в лабораторных условиях, выполненные Бароном и сотрудниками (G. Baron, I. Favre, Etat actuel des recherches en direction de la syntése de la dolomite. Revue Inst. franc. du petrole, 1958, 13, № 7—8; G. Baron, Sur la synthese de la dolomite application au phenomene de dolomitisation, Revue Inst. franc. au petrole, 1960, 15, № 1). Возможно, именно поэтому автор несколько недооценил значение парциального давления CO_2 в рассмотренном процессе.

Следующий раздел (глава 4), написанный Дегенсом, посвящен распределению устойчивых изотопов углерода, кислорода, калия и магния в карбонатных минералах. Поскольку по содержанию эта статья дополняет некоторые разделы I тома и невелика по объему, было решено ее оставить, хотя значительная часть ее была опубликована в монографии того же автора (Дегенс, Геохимия осадочных образований, «Мир», 1967, стр. 102, «Изотопная геохимия карбонатов»).

В главе 5 Мамет и д'Альбиссин характеризуют вторичные преобразования известняков, происходящие при повышении температуры и давления. В ней оцениваются качественные результаты диагенеза, гидростатического и тангенциального давлений, регионального метаморфизма; по существу это продолжение гл. 7 I тома (Гарбаух), где описаны различные типы пористости карбонатных коллекторов и процессы, приводящие к ее изменению. Этот раздел, несомненно, интересен для советских литологов, петрографов и нефтяников, поскольку, за исключением нескольких работ М. Д. Залесского и его группы, а также П. П. Смолина, вопросы катагенеза и метаморфизма карбонатных отложений в советской литературе отражены явно недостаточно.

Проблеме происхождения нефти в карбонатных породах посвящена статья Ханта (глава 6). Автор выступает в ней как убежденный сторонник гипотезы органического происхождения нефти; возможность иного пути нефтеобразования он даже не рассматривает. Основная мысль Ханта состоит в том, что карбонатные породы, так же как и глинистые образования, могут быть нефтепроизводящими; в разрезах нефтеносных провинций, где преобладают карбонатные породы и отсутствуют глинистые толщи, нефть возникла in situ в тех же отложениях, которые в настоящее время содержат ее промышленные скопления.

Этот раздел интересен тем, что в известной степени отражает современное состояние проблемы происхождения нефти в США.

Наконец, в главе 7 Уолф, Истон и Уорн описывают методы изучения карбонатных пород, минералов и фаунистических остатков. Здесь кратко охарактеризованы методы полевых наблюдений, травления, окрашивания пород и минералов, получения пленочных отпечатков, разделения карбонатного и некарбонатного материала с выделением нерастворимого остатка, определение карбонатных минералов оптическими методами, электронно-микроскопические исследования карбонатов, рентгенографический анализ. Подробно описаны различные способы химического анализа карбонатных пород и минералов, методики определения гигроскопической влаги, двуокиси углерода и главных компонентов. В заключение приводится общая схема химического анализа, в которой скомбинированы некоторые из этих раздельных операций.

В целом глава может служить важным дополнением к соответствующим разделам книг «Методы изучения осадочных пород» под редакцией Н. М. Стра-

хова (Госгеолтехиздат, 1957), «Справочное руководство по петрографии осадочных пород» под редакцией В. Б. Татарского (Гостоптехиздат, 1958) и пособия А. И. Пономарева «Методы химического анализа минералов и горных пород» (Изд-во АН СССР, 1951).

При переводе книги сознательно опущена глава, посвященная промышленным требованиям в США к некоторым видам карбонатного сырья и возможности использования карбонатных пород для различных производственных нужд, поскольку это вряд ли заинтересует наших читателей — литологов и нефтяников.

Можно надеяться, что выход в свет книги «Карбонатные породы» послужит делу развития науки об осадочных породах в СССР и установлению взаимопонимания между советскими и американскими учеными.

В. Холодов

ГЛАВА 1

Элементарный состав карбонатных органических остатков, минералов и осадков

К. Х. Вольф, Дж. В. Чилингар, Ф. У. Билес

ВВЕДЕНИЕ

Карбонатные минералы и породы образуются в самых разнообразных природных обстановках, а их состав зависит в основном от способа образования. Карбонатные отложения составляют около 10—15% всех осадочных пород; карбонатные минералы встречаются в некоторых изверженных и метаморфических породах. Поэтому среди карбонатных минералов различаются высоко- и низкотемпературные разновидности. В настоящей главе рассматриваются почти исключительно низкотемпературные карбонатные минералы и породы, образующиеся при низких давлениях. Поскольку совсем недавно были опубликованы детальные сводки, в которых осадочные карбонаты рассматриваются под различными аспектами (например, [243] и [122]), авторы ограничились рассмотрением только некоторых вопросов элементарного составе карбонатов. В свете быстрого прогресса в накоплении данных по определению состава и в разработке генетических концепций сводку количественных данных по химическим элементам следует оценивать как предварительную.

Поэтому авторы не претендуют на полноту приведенных ими сведений и ко многим из них следует относиться как к схематическим и не вполне точным. В тех случаях, когда предстояло сделать выбор между краткими цитатами или более полным разбором немногих примеров, авторы предпочитали приводить ссылку на такое количество различных публикаций, какое допускалось размерами главы.

Наши современные знания страдают некоторыми пробелами. Так, А. Б. Ронов и Г. А. Корзина [248] считают, что почти ничего не известно об образованиях, занимающих промежуточное положение между рудными скоплениями минералов и элементов и образованиями с малым количеством этих же минералов и элементов.

ФАКТОРЫ И ПРОЦЕССЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ СОСТАВ КАРБОНАТОВ

Детальные описания компонентов, условий среды и процессов, влияющих на состав карбонатных минералов, карбонатных органических остатков и пород, приведены в других главах. Однако, чтобы предварительно ознакомить читателя и показать ему всю сложность этой проблемы, приводим некоторые из этих факторов и процессов.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ:

1) состав раствора (тип присутствующих ионов);
2) концентрация ионов;
3) ионный потенциал (свойство ионов);
4) pH (свойство растворов);
5) Eh (свойства растворов и ионов);
6) температура и давление;
7) скорость реакций;
8) растворимость различных соединений, которые могут образоваться;
9) осаждающая способность воды и других флюидов [121].

БИОЛОГИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СОСТАВ КАРБОНАТОВ:

1) метаболические процессы, непосредственно влияющие на состав карбонатов (например, процессы, контролирующие составы карбонатных скелетов и тканевого вещества организмов);

2) факторы, косвенно влияющие на состав карбонатов путем изменения условий окружающей среды (процессы метаболизма у животных и растений могут изменить pH, Eh и концентрацию ионов водной среды);

3) переработка ила организмами (например, илоеды могут изменить химический состав карбонатного осадка при прохождении его через пищеварительный тракт, прежде чем он выделится в виде фекальных комочков);

4) бактериальные процессы (они вполне могут быть отнесены к пунктам 1 и 2, однако процессы растворения, отложения и преобразования карбонатов и растворов бактериями имеют настолько большое значение, что заслуживают специального упоминания); (например, разложение органического вещества после образования гумуса (в результате такого разложения в окружающую среду выделяются газы, флюиды и ионы), восстановление сульфата и т. д.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

1) химическое осаждение (например, осаждение арагонита, низкомагнезиального кальцита и т. д. при испарении);

2) растворение (например, селективное удаление наиболее легко растворимых карбонатов);

3) выщелачивание (например, селективное выщелачивание ионов из карбонатных минералов и скелетов без полного растворения);

4) окисление и восстановление;

5) адсорбция — диффузия — абсорбция (например, дифференциальное поглощение ионов глинистыми минералами, живой и отмершей органической тканью);

6) замещение (например, замещение одних карбонатных минералов другими карбонатными или некарбонатными минералами);

7) «перекристаллизация» (ряд процессов, относящихся к «перекристаллизации», может привести к изменению химического состава карбонатов);

8) привнос вещества извне (например, терригенного, вулканического и космического).

При рассмотрении химического состава осадков всегда должны учитываться два существенных момента: во-первых, ограничения используемых методов и приборов и, во-вторых, неизбежный субъективизм при подборке образцов и других процессах исследовательской работы [187].

Равновесие, определяющее образование карбонатных пород, четко контролируется многочисленными чувствительными пределами устойчивости и геохимическими порогами. Известны распространенные примеры полного изменения карбонатных пород и многих обратимых реакций. В наши дни особенно заметно отсутствие знаний о связи органических и чисто физических процессов, происходящих при образовании карбонатных пород. Органические процессы, несомненно, преобладали при накоплении тех осадков, из которых образовалась основная масса последокембрийских известняков. Диагенетические изменения этих осадков были обусловлены в основном физическими процессами. Несомненно, что в последующие годы будут обнаружены многие другие факторы, прямо или косвенно влияющие на генезис карбонатов. Надеемся, что эта небольшая сводка по химизму карбонатов поможет в оценке современного состояния знаний и дальнейших путей исследования.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ СОСТАВ КАРБОНАТНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСТАТКОВ, МИНЕРАЛОВ И ПОРОД

Различные химические компоненты, встречающиеся в карбонатах, в количественном отношении обычно разделяются на главные, второстепенные и редкие. Если катионы обладают способностью образовывать твердые растворы, можно рассчитывать, что они встретятся в виде главных, второстепенных или редких минералов. При рассмотрении конкретных рядов твердых растворов было замечено, что элементы, обнаруженные в качестве примесей при одних условиях, могут встретиться в виде второстепенных и даже главных в других физико-химических или биохимических условиях. В то же время, как будет показано, некоторые элементы встречаются в карбонатных органических остатках, минералах и породах только в виде примесей, что обусловлено геологическими и химическими причинами. Авторы воздерживаются от проведения четких границ между главными, второстепенными и редкими элементами, поскольку эти границы не имели бы самостоятельного значения в настоящей работе, особенно ввиду неопределенности во многих случаях химических свойств компонентов.

Химизм осадочных карбонатов в общем можно рассматривать в следующих аспектах:

1) изоморфизм (твердые растворы) карбонатных минералов;
2) второстепенные и редкие элементы в карбонатных минералах;
3) включения флюидов в карбонатах;
4) некарбонатные компоненты.

Кратко рассмотрим каждый из перечисленных аспектов.

ИЗОМОРФИЗМ КАРБОНАТНЫХ МИНЕРАЛОВ

Полная низкотемпературная изоморфная смесимость возможна между следующими минералами:

Кальцит ($CaCO_3$) — родохрозит ($MnCO_3$)
Доломит ($CaMg(CO_3)_2$ — анкерит ($CaFe(CO_3)_2$
Магнезит ($MgCO_3$) — сидерит ($FeCO_3$)
Родохрозит ($MnCO_3$) — сидерит ($FeCO_3$)
Стронцианит ($SrCO_3$) — витерит ($BaCO_3$); в последнем случае известен изоморфизм только в искусственных минералах.

Высокотемпературные твердые растворы (которые ниже не рассматриваются) встречаются среди следующих соединений:

$MgCO_3$—$FeCO_3$ и $MnCO_3$—$FeCO_3$	[252]	$BaCO_3$—$SrCO_3$, $SrCO_3$—$CaCO_3$ и $BaCO_3$—$CaCO_3$	[41]
$CaCO_3$—$FeCO_3$	[252]	$MgCO_3$—$CaCO_3$	[116]
$CaCO_3$—$MgCO_3$	[134]	$CaCO_3$—$CaMg(CO_3)_2$ (низкотемпературный)	[42]
$CaCO_3$—$MgCO_3$, $CaCO_3$—$MnCO_3$ и $CaCO_3$—$FeCO_3$	[114]	Zn и Mn соосажденные с кальцитом	[140]
$CaCO_3$—$MgCO_3$—$FeCO_3$	[117]	Sr в кальцитах и других карбонатах	[140]

Работы, в которых обобщены вопросы, освещающие изоморфизм карбонатов: [64, 121, 122, Lamar, 1955].

В настоящей главе не рассматриваются редкие карбонатные минералы, хотя они, несомненно, будут иметь определенный интерес в дальнейших петрологических исследованиях, особенно в связи с проблемой диагенеза осадков. Например, Олдермен [6] считает, что хантит ($CaMg_3(CO_3)_4$), который обычно образуется как продукт выветривания доломита и магнезита, может оказаться значительно более распространенным, чем это обычно допускают.

ВТОРОСТЕПЕННЫЕ И РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В КАРБОНАТНЫХ МИНЕРАЛАХ

Согласно Диру, Хауи и Зусману [64], помимо главных элементов в вышеприведенных формулах, в карбонатных минералах обнаружены следующие элементы: в кальците — Mg, Mn, Fe^{2+}, Sr, Ba, Co, Zn; в арагоните — Sr, Pb, Ba, Mg (?), Mn (?); в доломите — Fe^{2+}, Mn, Pb, Co, Ba, Zn, Ca, замещаю-

щие Mg, реже встречаются Mn, Fe, Pb и Mg, замещающие Ca; в анкерите — Fe^{2+}, Mn; в сидерите — Mn, Mg, Ca, Zn, Co; в магнезите — Fe^{2+}, Ca, Mn, Ni, Co, Zn; в родохрозите — Ca, Fe^{2+}, Mn, Zn, Co, Cd; в стронцианите — Ca; в витерите — Ca, Mg. Однако следует отметить, что многие из перечисленных второстепенных и (или) редких элементов встречаются в высокотемпературных карбонатных минералах. Вероятно, в дальнейшем в этих минералах будут обнаружены другие элементы.

Логвиненко и Космачев [196] отмечают, что в литературе приводятся преимущественно описания бинарных изоморфных рядов, тогда как о таких поликомпонентных системах, как, например, (Fe, Ca, Mg, Mn) CO_3, сведений почти нет. Во многих случаях минералы определялись с помощью оптического, рентгеновского, термического методов, методами окрашивания и другими; таким образом, если бы они имели простой химический состав, никакие другие элементы не обнаруживались бы, хотя их содержания могли быть большими. Поэтому бинарная номенклатура (например, железистый кальцит, брейнерит) неправильно отражает состав минералов. Например, Логвиненко и Космачев [196] определили, что диагенетические карбонатные конкреции имеют состав $Fe_{82,24-88,52}$, $Ca_{7,39-12,96}$, $Mn_{2,45-3,10}$, $Mg_{0,34-5,26}CO_3$ (подобный пример приведен в главе, посвященной методам анализа карбонатных органических остатков, минералов и пород).

ВКЛЮЧЕНИЯ ФЛЮИДОВ В КАРБОНАТАХ

Межкристальные и внутрикристальные включения флюидов в кальцитах и доломитах описаны Ламаром и Шродом [186] и Шоджи и Фолком [270]. Первые два автора изучали воднорастворимые соли в карбонатных породах-они заключили, что «большая часть кальция и сульфата (исключая кальций, выщелоченный из кальцита и доломита), вероятно, присутствует в виде межзерновых включений твердого сернокислого кальция наряду с сернокислым магнием». Однако как изучение пород в шлифах, так и декрипитация позволяют говорить о том, что «натрий, калий и хлориды вместе с некоторым количеством кальция, магния и сульфатов, вероятно, содержатся в первично растворенном виде в межзерновых включениях флюидов».

Шоджи и Фолк [270] обнаружили включения флюидов в кальците при электронно-микроскопическом исследовании карбонатов. Кальциты часто бывают губчатыми из-за многочисленных пузырьков. Шоджи и Фолк предположили, что кальциты с обильными включениями образовывались при отсутствии частиц карбонатов пелитовых размеров и в относительно чистой морской воде. Губчатость кальцита, возможно, оказывает влияние на его доломитизацию. По-видимому, эти включения флюидов оказывают влияние и на другие диагенетические процессы. Будущие исследования покажут, насколько можно применить эти флюиды для реконструкции палеообстановок образования карбонатов [335].

НЕКАРБОНАТНЫЕ КОМПОНЕНТЫ

В известковых осадках присутствуют различные неорганические и органические некарбонатные компоненты. Общая сумма органического вещества оказывает существенное влияние на катионный состав осадков. Одни авторы [60] классифицируют неизвестковые компоненты по генетическому принципу — на сингенетические, диагенетические или эпигенетические, другие — на обломочные и аутигенные. При выделении некарбонатной фракции из карбонатных образований необходимо иметь в виду, что не все некарбонатные компоненты «нерастворимые» (Wolf et al., 1966).

Граф [122] привел список аутигенных минералов карбонатных отложений. В него вошли: флюорит, целестин, цеолиты, гётит, барит, глинистые минералы, фосфат, пиролюзит, гипс, полевой шпат, слюды, кварц. сфен,

рутил, глауконит — хлорит, турмалин, пирит — марказит, редкие карбонатные минералы и множество других, которые образуются на поверхности или внутри карбонатных отложений.

Вообще говоря, наиболее существенная и широко распространенная примесь в карбонатах представлена глинистыми минералами. Способность глин к адсорбции и ионному обмену делает их ценными индикаторами условий осадконакопления и позволяет различать пресноводные и морские известняки. Дегенс и др. [70] показали, что глинистые минералы из этих двух типов известковых осадков значительно различаются по содержаниям бора и галлия [1]; определения генетического типа известняков по содержаниям этих элементов и по ископаемым организмам совпали в 80% случаев. Уолкер [328] выполнил подобную работу по определению содержания бора в глинах. Гуляева и Иткина [129] обнаружили, что глины и аргиллиты пресноводных фаций отличаются от глин морских фаций более низкими содержаниями галоидов и низкими соотношениями Cl/Br и Br/I (табл. 1).

Таблица 1

Отношения Br/I и Cl/Br в глинах морского происхождения и пресноводных бассейнов [129]

Отношение	Глины морского происхождения	Глины морского происхождения, богатые органическим веществом	Глины пресноводных бассейнов
Br/I	8,8—16,3	5—6	2,2—2,7
Cl/Br	75—170	45—64	5,1

Предстоит выяснить, до какой степени данные о галоидах могут быть применимы к глинистым компонентам карбонатных отложений.

Как органогенные, так и неорганогенные карбонатные осадки обычно включают органическое вещество, особенно на ранних стадиях осадконакопления. На стадиях жизнедеятельности организмов и после их погребения органическое вещество, как отмечалось выше, сильно влияет на характер распределения второстепенных и редких элементов в карбонатных органических остатках и породах. Например, Голдшмидт [112], Голдшмидт и др. [113] и Краускопф [169] считают, что карбонатные отложения, богатые органическим веществом, могут содержать в повышенном количестве Mo, V, Ni, Pb, Cu, Ag, As, Ge, I и Br. Краускопф [169] предположил, что Pb, Zn, Ni и Cu могут реагировать с H_2S, выделяемым из разлагающегося органического вещества, и осаждаться в виде сульфидов.

Наличие элементов-примесей тесно связано с присутствием неорганических компонентов. Например, известно, что отложения, включающие окислы марганца, должны быть обогащены Co, Mo и Ba, а фосфоритовые известняки часто включают F и Cl, входящие в структуру фосфатных минералов.

Белл [20] считал, что те карбонатные породы, которые состоят почти нацело из карбонатных минералов и включают только небольшие количества других компонентов, обычно содержат около 0,0001% или менее сингенетического химически осажденного урана. Однако загрязненные карбонаты могут содержать 0,000n —0,00n% урана. Этот элемент ассоциируется преимущественно с фосфатными, органическими и обломочными компонентами; Белл считает, что в собственно карбонатных фракциях вряд ли можно обнаружить уран в заметных количествах.

Из-за включений флюидов и разнообразных некарбонатных компонентов, перечисленных выше, очень трудно определить формы нахождения главных, второстепенных и редких элементов в органических остатках, минералах и породах. Для этой цели стали разрабатывать специальные методы выделения различных фракций. Поэтому данные, приведенные в табл. 2 и 3,

[1] Более поздние исследования Е. С. Иткиной, опубликованные в статье «К вопросу о геохимии галлия в осадочных породах» (Сб. «Микроэлементы в каустобиолитах и осадочных породах», «Наука», 1965), показали, что использование галлия как индикатора условий осадконакопления глин возможно не во всех случаях; это поставило под сомнение выводы Дегенса и др.— *Прим. ред.*

Таблица 2

Элементарный состав карбонатных и некарбонатных компонентов

	Ag	Al	As	Au	B	Ba	Be	Bi	Br	C	Ca
Известняки	*p* [122] 0,0004%		*p* [122] 0,0015%		*p* [122] 0,02%	*p* [122] 1,0%			*p* [122] 0,001%		
Доломиты	*p* [122] 0,00005%				*p* [122] 0,0065%	*p* [122] 0,2%			*p* [122] 0,0015%		
«Карбонаты»	*p* [122] 0,002%			*p* [122] $9 \cdot 10^{-7}$%	*p* [122] 0,6%	*p* [122] 0,8%	*p* [122] 0,0003%				
«Нерастворимые»					*p* [122]	*p* [122]	*p* [122]				
Глины					*p* [122]	*p* [122]					
«Тяжелые фракции»					*p* [122]						
Органическое вещество									*p* [122]		
Битумы											
Algae	*p* [318]		s [94] $1{,}2 \cdot 10^6$ *г/г*	s [94, 321] $2 \cdot 10^8$ *г/г*	*p* [321]	*p* [321]	*p* [321]	*p* [321]			
Phaeophyceae		*p* [321] 8% Al_2O_3 в золе	*p* [321] 10 *мг* 100 *г* dm						s [321] 0,044% lm	*p* [321] 43% dm	*p* [321] 64% CaO в золе
Phodophyceae		*p* [321] 10% Al_2O_3 в золе	*p* [318] 1,2 *мг* в 100 *г* dm						s [321] 0,7% lm	*p* [321] 28% dm	*p* [321] 89% CaO в золе
Chlorophyceae		*p* [321] 19% Al_2O_3 в золе	*p* [321] 0,08 *мг* в 100 *г*						s [321] 0,02% lm	*p* [321] 46% dm	*p* [321] 60% CaO в золе
Corallinaceae											*h* [167, 321] 99,3% $CaCO_3$
Bryozoa						*p* [318]					*p* [321] 97% $CaCO_3$ в золе
Protozoa											
Foraminifera	*p* [259] 0,01%	*p* [143, 259] 1%				*p* [143, 259] 0,01%					*p* [321] 94% $CaCO_3$ в золе
«Globigerina ooze»					*p* [122, 321] 0,05	*p* [326] 0,03 BaO в золе					
Porifera	*p* [321]	*p* [321]	*p* [321]	*p* [321]	*p* [321]			*p* [321]			
Calcarea										*p* [321] 20,6 dwt	*p* [321] 87% $CaCO_3$ в золе
Coelenterata					*p* [33, 122] 0,045%						
Hexacoralla					*p* [122, 321] 0,03% dm						*p* [321] 99,95% $CaCO_3$ в золе

Octocoralla					*p* [122, 321] 0,015% dm				*p* [122, 321] 4,2% dwt		*p* [321] 99% $CaCO_3$ в золе
Hydrocorallina											*p* [321] 99,6% $CaCO_3$ в золе
Medusae	*p* [321] 0,0006% dm		*p* [321] 0,005% dm	*p* [321] $0,7 \cdot 10^{-7}$% dm							
Brachiopoda											
Inarticulata		*p* [321]			*p* [122, 321] 0,01% B_2O_3	*p* [321]					*p* [318] 12,2% $CaCO_3$ в золе
Articulata					*p* [321]						*p* [321] 98,6% $CaCO_3$ в золе
Mollusca		*s*, *h* [321]	*s* [321]		*s*, *h* [321] 0,01% dm	*s*, *h* [122, 321] 0,25% dm				*s* [321] 46,02% dm	*s*, *h* [321] 99,96% $CaCO_3$ в остатке
Pelecypoda			*s* ,[94] $36 \cdot 10^{-9}$ г/г dm	*s* [94] $5,7 \cdot 10^{-9}$ г/г dm	*h* [122] 0,00027%	*h* [122, 236, 237, 308, 309] 14,15 0,1%					
Gastropoda		*p* [174] 0,23% wt				*h* [122, 237, 239, 311, 312] 0,2%					
Cephalopoda					*h* [122] $5,45 \cdot 10^{-4}$	*h* [312] 0,25%					
Arthropoda											
Trilobita											
Crustacea	*s* [321]	*s* [321] 0,20% lm	*s* [94, 321] $n \cdot 10^{-4}$% lm	*s* [94] $2,8 \cdot 10^{-4}$ г/г dm	*s* [321]	*h* [321]			*s* [321] 0,01% lm	*s* [321] 53% dm	*s*, *h* [321] 8,7% CaO dm 99,1% $CaCO_3$
Echinodermata	*h* [321]		*s*, *h* [321]	*h* [318]	*s* [321] $5,7 \cdot 10^{-3}$ dm	*p* [321] 0,5% в золе		*h* [321]	*s* [321] 0,008% dm	*s* [321]	*s*, *h* [321] 92,7% $CaCO_3$
Echinoidea	*h* [122] $1,5 \cdot 10^{-4}$% dwt		*h* [122] 0,0008% dwt	*h* [122] $7 \cdot 10^{-7}$ dwt	*h* [122] 0,01% B_2O_3						
Crinoidea											
Annelida	*s* [321]	*s* [321]	*s* [321]		*s* [321]				*s* [321] 0,32% dm	*s* [321] 47% dm	*s*, *h* [321] 2,8% 99,6% $CaCO_3$ в золе

	Cd	Ce	Cl	Co	Cr
Известняки	*p* [122] 0,0001%		*p* [122] 0,2%	*p* [122] 0,0034%	*p* [122] 0,0061%
Доломиты			*p* [122] 0,1%	*p* [122] 0,0017%	*p* [122] 0,2%
«Карбонаты»				*p* [122] 0,03%	*p* [122] 0,02%
«Нерастворимые»			*p* [122] (в виде галита в жидких включениях)	*p* [122]	*p* [122]
Глины			*p* [122]		
«Тяжелые фракции»			*p* [122]		
Органическое вещество			*p* [122]		
Битумы					
Algae	*p* [321]	*p* [321]		*p* [321]	*p* [321]
Phaeophyceae			*p* [321] 39%		
Rhodophyceae			*p* [321] 24% в золе		
Chlorophyceae			*p* [321] 21% в золе	–	
Corallinaceae			*p* [122, 321] 0,6% в золе		
Bryozoa			*p* [321]		
Protozoa					
Foraminifera					*p* [259] 0,01%
«*Globigerina ooze*»	*p* [122] $0,5 \cdot 10^{-4}$				
Porifera	*p* [321]		*p* [321] 21,4% в золе	*p* [321]	*p* [321]
Calcarea					
Coelenterata		*p* [263] 0,0003% wt	*p* [122] 0,14%		

Продолжение табл. 2

Cs	Cu	Er	Eu	F	Fe
p [122] 0,0009%	*p* [122] 0,0088% *p* [122] 0,026% *p* [122] 0,05%			*p* [122] 0,178% *p* [122] 0,025% *p* [122] 0,07% *p* [122]	
p [122]				*p* [122] *p* [122]	
p [122] *p* [321]	*p* [321]			*p* [321]	*p* [321] 3% Fe_2O_3 в золе *p* [321] 0,9% Fe_2O_3 в золе *p* [321] 4,5% Fe_2O_3 в золе
	h [122] $1{,}5 \cdot 10^{-4}$%			*p* [122] (в виде флюорита)	*p* [321] 4% Fe_2O_3 + + Al_2O_3 в золе
	p [321]				*p* [321] 5% Fe_2O_3 + + Al_2O_3 в золе
	p [143, 259] 0,001%				*p* [259, 321] 5% Fe_2O_3 в золе
p [122] 0,002% Cs_2O	*p* [122] 0,0094% *p* [321]			*p* [122] 0,055%	*p* [321] 10,2% Fe_2O_3 + + Al_2O_3
		p [263] $0{,}02 \cdot 10^{-4}$	*p* [263] $0{,}06 \cdot 10^{-4}$		

Hexacoralla					
Octocoralla			*p* [321] 0,86% dm		
Hydrocorallina					
Medusae	*p* [321] 0,0011% dm		*p* [321] 5,6%	*p* [321] 0,0007% dm	*p* [321] $1,3 \cdot 10^{-4}$ dm
Brachiopoda Inarticulata					
Articulata					
Mollusca	*h* [122] $0,82 \cdot 10^{-5}$		*s*, *h* [321] 1,74% lm	*s*, [321] 0,006% dm	
Pelecypoda					
Gastropoda					
Cephalopoda					
Arthropoda Trilobita					
Crustacea			*s* [321] 1,2% lm	*s* [321]	*s* [321]
Echinodermata	*s*, *h* [321]		*s* [321]	*s*, *h* [321]	*s*, *h* [321]
Echinoidea	[122] $3 \cdot 10^{-6}$ dwt			*h* [122] 0,0002% dwt	*h* [122] $2 \cdot 10^{-6}$% dwt
Annelida	*s* [321]			*s* [321]	*s* [321]

					p [321] 0,75% Fe_2O_3 + + Al_2O_3 *p* [321] 1% Fe_2O_3 + + Al_2O_3 *p* [321] 0,6% Fe_2O_3 + + Al_2O_3 в золе
	p [321] $6,8 \cdot 10^{-3}$% dm				*p* [321] 0,062% dm
p [122]	*p* [321]			*p* [321] 6,3% Ca_2F в золе	*p* [321] 3,6% Fe_2O_3 + + Al_2O_3 в золе *p* [321] 0,48% Fe_2O_3 + + Al_2O_3 в золе
	s, *h* [321] 1,02% lm *h* [122] 0,00018% *p* [174] 0,002% wt *h* [122] 0,0002%			*s*, *h* [321] 3% в остатке	*s*, *h* [321] < 2% *p* [236, 237] 0,106% *p* [236, 237] 0,333% *h* [312] 1,1%
p [122] 0,008%					
	s [321] 0,4% dm				*s*, *h* [312] 8,8% Fe_2O_3 + + Al_2O_3
	s, *h* [321] 0,0045% dm				*s*, *h* [321] 11% Fe_2O_3 + + Al_2O_3 в золе
	h [122] 0,0025%				*h* [122] 0,057% dwt
	s [321]				*s*, *h* [321] 2,3% Fe_2O_3

	Ga	Gd	Ge	H	Hg
Известняки	*p* [122] 0,0004%		*p* [122] $0{,}1 \cdot 10^{-4}$		*p* [122] $0{,}1 \cdot 10^{-4}$
Доломиты	*p* [122] 0,0004%		*p* [122] $1{,}7 \cdot 10^{-5}$%		
«Карбонаты»	*p* [122] 0,001%		*p* [122] $5 \cdot 10^{-5}$% (сидерит)		
«Нерастворимые»					
Глины	*p* [122] 0,012%		*p* [122]		*p* [122]
«Тяжелые фракции»					
Органическое вещество					
Битумы					
Algae	*p* [321]		*s* [321]		*p* [321]
Phaeophyceae				*s* [321] 5,5% dm	
Rhodophyceae				*s* [321] 7,2% dm	
Chlorophyceae				*s* [321] 6% dm	
Corallinaceae					
Bryozoa					
Protozoa					
Foraminifera					
«*Globigerina ooze*»	*p* [122] 0,0018%	*p* [122] 0,00014%			
Porifera	*p* [321]		*p* [321]		
Calcarea					
Coelenterata		*p* [263] $7{,}2 \cdot 10^{-6}$% wt			
Hexacoralla					
Octocoralla					
Hydrocorallina					
Medusae	*p* [321] $6 \cdot 10^{-5}$% dm		*p* [321] $2{,}2 \cdot 10^{-4}$ dm		
Brachiopoda					
Inarticulata					
Articulata					

Продолжение табл. 2

Ho	I	In	K	La	Li
	p [122] 0,0007%	Не обнаружено [122]	*p* [122] 1%	*p* [122] 0,0018%	*p* [122] 0,0018%
		Не обнаружено [122]	*p* [122] 0,3%	*p* [122] 0,001% La_2O_3	
		p [122] (сидерит)		*p* [122] 0,005%	*p* [122] 0,1%
			p [122]		*p* [122]
	p [122]				
	p [321] 1,7% dm		*s* [321] 44,7% K_2O в золе	*p* [321]	*p* [321]
	s [321] 0,7% dm		*p* [321] 23,4% K_2O в золе		
	s [321] 0,05% dm		*p* [321] 11,3% K_2O в золе		
			p [321] 1% K_2O в золе		
	p [321]		*p* [321]		
		Не обнаружено [122]	*p* [122] 4,5% K_2O		*p* [122] 0,028% Li_2O
	p [321]		*p* [321] 3,4% K_2O в золе		
[263] $0,6 \cdot 10^{-6}$% wt				*p* [263] $8 \cdot 10^{-6}$% wt	
		p [122, 321] 7,8% dw			
	p [321] 0,013% dm		*p* [321] 0,092% lm		
			p [321]		

Mollusca	*h* [122] 0,1·10⁻⁴%		*h* [122] 4,1·10⁻⁵	*s* [321] 6,8% dm			*s*, *h* [321] 0,9 *мг*/100 *г* lm		*s* [321] 1,32% lm		*s* [321]
Pelecypoda							*s* [321] 12 *мг*/100 *г* lm				
Gastropoda							*s* [321] 2,4 *мг*/100 *г* lm				
Cephalopoda							*s* [321] 0,02 *мг*/100 *г* lm				
Arthropoda Trilobita											*p* [122] 0,0025%
Crustacea				*p* [321] 7,7% dm			*s* [321] 0,0016% lm		*s* [321] 0,52% lm		
Echinodermata			*p* [321]				*s* [321] 0,05% dm		*s* [321]		
Echinoidea			*h* [321] 7·10⁻⁵% dwt								
Crinoidea											
Annelida				*s* [321] 6,73% dm			*s* [321] 0,651% dm		*s* [321] 2,22% K_2O dm		*s* [321]

	Mg	Mn	Mo	N	Na	Nd	Ni	P	Pb	Pr	Ra
Известняки		*p* [122] 0,32%	*p* [122] 0,0022%		*p* [122] 0,015%		*p* [122] 0,007%		*p* [122] 0,01%		*p* [33] 5,8·10⁻¹⁴ *г*/*г*
Доломиты		*p* [122] 0,41%	*p* [122] 1,2·10⁻⁴%		*p* [122] 0,024%		*p* [122] 0,0014%		*p* [122] 0,00008%		
«Карбонаты»		*p* [122] 0,28%	*p* [122] 0,007%				*p* [122] 0,01%		*p* [122] 0,02%		
«Нерастворимые»							*p* [122] 0,019		*p* [122]		
Глины		*p* [122]			*p* [122]				*p* [122]		*p* [122]
«Тяжелые фракции»											
Органическое вещество			*p* [122]								
Битумы							*p* [122] 0,012%		*p* [122]		

	Mg	Mn	Mo	N
Algae			*p* [94, 321] $1 \cdot 10^{-6}$ *г/г* dm	
Phaeophyceae	*p* [321] 15% MgO в золе	*p* [321] 0,015% dm		*p* [321] 4,8% dm
Rhodophyceae	*p* [321] 15% MgO в золе	*p* [321] 0,036% dm		*p* [321] 6,6% dm
Chlorophyceae	*p* [321] 9,7% MgO в золе	*p* [321] 0,008% dm		*p* [321] 5,6% dm
Corallinaceae	*p* [122, 321] 11% MgO в золе	*p* [122, 321] 0,02% dm		
Bryozoa	*h* [122, 321] 11% $MgCO_3$ wt	*p* [321]	*p* [321]	
Protozoa				
Foraminifera	*p* [29, 122, 259, 321] > 25 мол.%	*p* [122, 143, 259] 0,1%		
«*Globigerina ooze*»		*p* [122] 0,26%	*p* [122] 0,0003%	
Porifera	*h* [122, 321] 14,1% $MgCO_3$ wt	*p* [321]	*p* [321]	*p* [321] 8,4% dwt
Calcarea	*p* [321] 14,1% $MgCO_3$ в золе			
Coelenterata	*h* [274] 0,31%		*s* [321] 13,7% dm 2,2% lm	
Hexacoralla Octocoralla	*h* [122, 321] 16,7% $MgCO_3$ wt			
Hydrocorallina	*h* [122, 321] 8,5% $MgCO_3$ в золе			
Medusae	*p* [321] 0,118% dm	*p* [321] 0,0055% dm	*p* [321] 0,0018% dm	*p* [321] 0,2% lm
Brachiopoda				

Продолжение табл. 2

Na	Nd	Ni	P	Pb	Pr	Ra
	p [321]	*p* [321]		*p* [321]	*p* [321]	*p* [321]
p [321] 34% Na_2O в золе			*p* [321] 5,9% P_2O_5 в золе			
p [321] 27% Na_2O в золе			*p* [321] 4,8% P_2O_5 в золе			
p [321] 22,2% Na_2O в золе			*p* [321] 4,85% P_2O_5 в золе			
p [321] 2,8% Na_2O в золе			*h* [122, 321] 0,5% $Ca_3(PO_4)_2$ wt	*p* [122] $0{,}8 \cdot 10^{-4}$%		
			h [122] 8,5% $Ca_3(PO_4)_2$ wt	*p* [321]		
p [259] < 10%			*p* [122]	*p* [122, 259] 0,01%		
p [122] 5,5% Na_2O		*p* [122] 0,0006%		*p* [122] 0,036%		*p* [122] $8{,}25 \cdot 10^{-12}$ г/г
p [321] 16,7% Na_2O в золе		*p* [321]	*h* [122, 321] 9,1% P_2O_5 в золе	*p* [321]		
	p [263] $7{,}1 \cdot 10^{-5}$ wt				*p* [263] $2{,}8 \cdot 10^{-6}$% wt	*p* [33] $105 \cdot 10^{-14}$ г/г
			p [321] 8,6% P_2O_5 в золе			
			p [321] 1,2% P_2O_5 в золе			
p [321] 1% lm		*p* [321] 0,003% dm	*p* [321] 0,33% lm	*p* [321] 0,0043% dm		

Inarticulata	*p* [122] 6,7% $MgCO_3$ wt	*p* [122, 321] 0,26% Mn_3O_4 в золе			
Articulata	*p* [122, 321] 8,6% $MgCO_3$ в золе				
Mollusca	*s*, *h* [321] 38% $MgCO_3$ в остатке	*p* [321] 2,5% dm	*s* [321]	*s* [321] 11,6% dm	*s* [321] 1,34% lm
Pelecypoda	*p* [122, 236, 237, 311, 312] 2,8% $MgCO_3$ wt	*p* [122, 321] 0,044%			
Gastropoda	*p* [122, 236, 237] 2,4% $MgCO_3$	*p* [122, 321] 0,059% wt	*p* [174] 0,0438%		
Cephalopoda	*p* [122, 312] 7% $MgCO_3$ wt	*p* [312] $> 0,7\%$			
Arthropoda					
Trilobita					*p* [122] 0,27%
Crustacea	*s*, *h* [122, 321] 1% MgO dm 16% $MgCO_3$ в золе	*s* [321] 0,025% dm	*s* [321]	*s* [321] 16,9% dm	*s* [321] 0,65% lm
Echinodermata	*s*, *h* [321] 15% $MgCO_3$ в золе	*s*, *h* [321] 0,0028% dm	*s*, *h* [321]	*s* [321]	*s* [321]
Echinoidea	*h* [122] 16% $MgCO_3$ wt	*h* [122] 0,053% dwt	*h* [122] $1 \cdot 10^{-5}$% dwt		
Crinoidea	*h* [122] 20,23% $MgCO_3$ wt				
Annelida	*h* [122, 321] $> 16,5\%$ $MgCO_3$ wt	*s* [321] 0,0444% dm		*s* [321] 15,44% dm	

	p [122, 321] 93,7% $Ca_3(PO_4)_2$ в золе			
	p [122, 321] 0,61% $Ca_3(PO_4)_2$ в золе			
s [321] 0,004% lm	*s*, *h* [321] 5,9% P_2O_5 в остатке	*s* [321] 0,015% dm		
	h [122] 0,4% wt $Ca_3(PO_4)_2$	*h* [122] 0,00014%		*p* [33] $78 \cdot 10^{-14}$ *г/а*
	h [122] 0,85% wt $Ca_3(PO_4)_2$			
	h [122] следы	*h* [122] 0,0001%		
	s [321] 1,3% lm			
	s [321] 20% P_2O_5			
s [321]	*p* [122, 321] 50% $Ca_3(PO_4)_2$ wt	*s*, *h* [321]		*s* [321]
s, *h* [321]	*s*, *h* [321] 1,12% в зольном остатке	*s*, *h* [321] 0,0021% в ткани		*s* [321] $6,1 \cdot 10^{-13}$ dm
h [122] $2,1 \cdot 10^{-4}$ dwt		*h* [122] 0,0005% dwt		
s [321]	*s*, *h* [122, 321] 22,6% в остатке	*s* [321]		

	Rb	Re	S	Sb	Sc
Известняки	*p* [122] 0,022%				
Доломиты					
«Карбонаты»	*p* [122] 0,08%				
«Нерастворимые»	*p* [122]				
Глины	*p* [122]				
«Тяжелые фракции»					
Органическое вещество					
Битумы					
Algae	*p* [321]	*s* [321]		*p* [94] $1{,}6 \cdot 10^{-8}$ *г/г* dm	
Phaeophyceae			*p* [321] 34,5% SO_3 в золе		
Rhodophyceae			*p* [321] 44,2% SO_3 в золе		
Chlorophyceae			*p* [321] 39% SO_3 в золе		
Corallinaceae			*p* [321] 6,9% SO_3 в золе		
Bryozoa			*p* [321] 8,5% $CaSO_4$ в золе		
Protozoa					
Foraminifera					
«*Globigerina ooze*»	*p* [122] 0,05% Rb_2O				
Porifera			*p* [321] 8,6% SO_3 в золе	*p* [321]	
Calcarea			*p* [321] 1,97% $CaSO_4$ в золе		
Coelenterata					

Продолжение табл. 2

Se	Si	Sm	Sn	Sr	Tb
p [122] $2 \cdot 10^{-5}$%			*p* [122] 0,001% *p* [122] 0,002% *p* [122] 0,02%	*p* [122] 0,16% *p* [122] 0,3% *p* [122] 0,6% *p* [122]	
		p [321]	*p* [321]	*s* [33] 0,124% dwt	
	p [321] 19,5% SiO_2 в золе *p* [321] 16,4% SiO_2 в золе *p* [321] 26,7% SiO_2 в золе				
	p [321] 8,4% SiO_2 в золе *p* [321] 16,7% SiO_2 в золе		*h* [122] $7 \cdot 10^{-5}$	*h* [122] 0,22% *h* [122] 0,31%	
p [321] < 0,0001%	*p* [259, 321] 94,7% SiO_2 в золе		*h* [259] 0,01% *p* [321] 0,016%	*h* [259] 10%	
	p [321] 92,2% SiO_2 в золе		*p* [321]	*h* [122] 0,15%	
		p [263] $8 \cdot 10^{-6}$ wt		*p* [33, 122] < 1,2%	*p* [263] $5,8 \cdot 10^{-7}$% wt

Hexacoralla			*p* [321] 0,9 $CaSO_4$ в золе		
Octocoralla			*p* [321] 5,4% $CaSO_4$ в золе		
Hydrocorallina			*p* [321] 2,14% $CaSO_4$ в золе		
Medusae			*p* [321] 0,19% lm	*p* [321] $0{,}2 \cdot 10^{-4}$ dm	
Brachiopoda					
Inarticulata			*p* [321] 8,37% $CaSO_4$ в золе		
Articulata			*p* [321] 2,4% $CaSO_4$ в золе		
Mollusca			*s*, *h* [321] 2,82% $CaSO_4$ в остатке		
Pelecypoda		*s* [94] $4{,}6 \cdot 10^{-9}$ г/г dm			
Gastropoda					
Cephalopoda					
Arthropoda					
Trilobita	*p* [122] 0,01%				
Crustacea		*s* [94] $< 3{,}1\ 10^{-10}$ г/г dm	*s*, *h* [321] 5,3% $CaSO_4$		
Echinodermata			*s*, *h* [321] 4,17% $CaSO_4$ в золе	*p* [321]	
Echinoidea					
Crinoidea					
Annelida	*s* [321]		*s*, *h* [321] 6,06% SiO_3 в золе		

	p [321] 1,25 SiO_2 в золе			*p* [321] 0,87%	
	p [321] 1,7% SiO_2 в золе			*p* [122] 0,62%	
	p [321] 0,63% в золе			*p* [122] 0,93%	
		p [321] 0,003% dm			
	p [321] 0,9% SiO_2 в золе			*p* [321]	
	p [321] 0,6% SiO_2 в золе			*h* [122] 0,13%	
				s, *h* [33, 321] 0,6% в остатке	*s*, *h* [321] 92,9% SiO_2 в остатке
			h [122] $0{,}8 \cdot 10^{-4}$	*p* [236, 237, 311, 312] 1% *p* [174, 236, 237, 311, 312] 0,43% *p* [122, 312] $> 0{,}8\%$	
	s, *h* [321] 6% SiO_2 dm *p* [321] 8,7% SiO_2 в золе		*s*, *h* [321]	*s*, *h* [321] 0,2% в золе	
			h [122] $2{,}6 \cdot 10^{-4}$% dwt	*h* [122] 0,25%	
	s, *h* [321] 28% SiO_2 в остатке		*s* [321]	*h* [122] 0,145% *s*, *h* [122, 321] 0,6%	

	Th	Ti	Tl	Tm
Известняки	*p* [122] 0,0007%	*p* [122] 0,24%		
Доломиты		*p* [122] 1%		
«Карбонаты»	*p* [122] $7 \cdot 10^{-4}$%	*p* [122] 0,6%		
«Нерастворимые»	*p* [122]	*p* [122]		
Глины				
«Тяжелые фракции»				
Органическое вещество				
Битумы				
Algae	*p* [321]	*s* [321] $9,2 \cdot 10^{-3}$% в золе	*p* [321]	
Phaeophyceae				
Rhodophyceae				
Chlorophyceae				
Corallinaceae				
Bryozoa				
Protozoa				
Foraminifera		*p* [143, 259] 0,01%		
«*Globigerina ooze*»	*p* [122] $1,5 \cdot 10^{-5}$	*p* [122] 0,15%		
Porifera		*p* [321]		
Calcarea				
Coelenterata	*p* [127] $1,3 \cdot 10^{-5}$			*p* [122, 263, 297] $5,5 \cdot 10^{-4}$%
Hexacoralla				
Octocoralla				
Hydrocorallina				*p* [122] $4,2 \cdot 10^{-5}$%
Medusae	*p* [321] $3 \cdot 10^{-6}$% dm	*p* [321] $7 \cdot 10^{-4}$% dm		
Brachiopoda				
Inarticulata		*p* [321]		
Articulata				
Mollusca		*s* [321] 0,0006% lm		

Продолжение табл. 2

U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr
p [33, 122] 0,15%	*p* [122] 0,535%	*p* [122] $7 \cdot 10^{-5}$%			*p* [122] 0,07%	
p [122] $5 \cdot 10^{-4}$%	*p* [122] 0,016%		*p* [122] 0,0001% V_2O_3		*p* [122] 0,02%	
p [122] $7 \cdot 10^{-4}$%	*p* [122] 0,3		*p* [122] 0,008%		*p* [122] 0,05%	*p* [122] 0,034%
p [122]					*p* [122]	*p* [122]
p [122]	*p* [122]					*p* [122]
p [122]	*p* [122]					*p* [122]
p [122] 0,015%	*p* [122] 0,025%					
	s [94, 321] $2 \cdot 10^{-5}$ *г/г* dm	*s* [94, 321] $4 \cdot 10^{-8}$ *г/г* dm	*p* [321]		*p* [321]	
p [122] $4 \cdot 10^{-5}$%					*p* [122] 0,0004%	
h [297] $5 \cdot 10^{-5}$%	*p* [321]				*p* [321]	
	h [259] 0,01%					
	p [122] 0,001%		*p* [321] $< 0,001$%		*p* [321] 0,018%	*p* [122] (в нераств. остатке)
	p [321]				*p* [321]	
p [33] $3,3 \cdot 10^{-6}$ *г/г*			*p* [263] $1,25 \cdot 10^{-5}$% wt	*p* [263] $1,8 \cdot 10^{-6}$% wt	*p* [122] 0,0013%	
	p [321] 0,004% dm				*p* [321] 0,155% dm	
						p [321]
						p [321]
					s, h [321] 0,44% lm	

Pelecypoda					*p* [33, 297] $21 \cdot 10^{-6}$%	*s* [94] $1{,}1 \cdot 10^{-6}$ г/г dm	*s* [94] $3{,}3 \cdot 10^{-8}$ г/г dm				*s*, *h* [122] 0,0001%
Gastropoda											
Cephalopoda					*p* [122, 297] $32 \cdot 10^{-6}$%						*p* [122] 0,0002%
Arthropoda											
Trilobita											
Crustacea	*p* [321]	*p* [321]				*s* [94, 321] $6{,}8 \cdot 10^{-8}$ г/г	*s* [94] $<3{,}1 \cdot 10^{-10}$ г/г dm				*p* [321] 0,12% dm
Echinodermata	*h* [321]	*h* [321]				*s*, *h* [321] 0,123% dm					*s*, *h* [321] 0,018% dm
Echinoidea	*h* [122] $1 \cdot 10^{-7}$% wt	*h* [122] $48 \cdot 10^{-5}$% wt			*h* [297] $18 \cdot 10^{-6}$%	*h* [122] 0,0005% wt					*h* [122] 0,0016% dwt
Crinoidea											
Annelida											*s*, *h* [122, 321] 0,0012%

Содержания элементов в карбонатных органических остатках, породах и в ассоциирующихся компонентах приведены по литературным данным, причем из нескольких данных выбиралась максимальная величина. Будущие исследователи внесут коррективы в эту таблицу и заполнят многие пробелы. Читателей, заинтересованных в более подробных данных, отсылаем к оригинальным работам.

p — присутствует, но никаких других детальных сведений не приводится;
s — присутствует в мягких частях организмов;
h — присутствует в твердых (скелетных) частях организмов;
dm — в сухом веществе
lm — в живом веществе
dwt — вес сухого вещества
wt — вес

Таблица 3

Содержание элементов-примесей в карбонатных породах по данным различных авторов (ч. на 1 млн.)

Элемент	[238]	[166]	[254]		[226]		[122, табл. 38]	[122, табл. 19]	
			пределы (от — до)	среднее	пределы (от — до)	среднее	среднее	пределы (от — до)	среднее
Ag	0,2	0,2 (?)	0,1—2,0	0,9			0,7±0,4 (?)		
As							2,5±1,0 (?)		
Au	0,005—0,009	0,005—0,009					0,005—0,009		
B	3		5—300	21	1—200	18	12±8 (?)	< 1—6000	320
Ba	120	20—200	10—3000	390	10—10000	260	150±110	< 5—8000	220
Be	0	< 1					1		
Br							7		
Cd							0,1—0,2 (?)		
Cl	200						460		
Co	0	0,2—2					2,3	< 5—35	4,3±1,8
Cr	2	5 (?)	1—200	13	3—61	11	9±4	< 2—100	13
Cs							4±2		
Cu	2,50	5—20	0,13—500	5	4—70	18	14±9		
F	2,50						320	200—700	320
Fe			не записано	не записано	3200—46000	11 300			
Ga	3,7	3 (?)					2,5±1,5	3—10	2,2±1,2
Ge							0,09		
Hg	0,03	0,03 (?)					0,07		
I							2,8		
In		0,02 (?)							
K			не записано	не записано	300—7500	1 600			
La							14±11 (?)	< 25—50	14±11
Li	26	2—20 (?)					20±17	< 1—1000	37
Mn	385		20—6000	850	400—3700	1 400	500 (?)		
Mo		0,1—0,5 (?)	0,1—70	44	не обнаружено — 20	1	1,1±0,7 (?)		
Na					Следы — 3300	700			
Ni	0	3—10	0,5—100	10	не обнаружено — 70	15	12±4	< 5—60	11±1
Pb	5—10	5—10	1—200	16	6—100	26	8±4	< 10—80	7,2±4,2
Ra	$0{,}42 \cdot 10^{-6}$								
Rb	0	< 100 (?)					70±40	< 30—800	60±11
Sb							0,2±0,1 (?)		
Sc	0						0,3 (?)		
Se	< 0,1	0,1—1 (?)					0,1—1 (?)		
Sn			1—200	19			4	10; 10; 20; 20 (4 образца)	
Sr	425—765	400—800	14—> 2000	470	240—810	490	475±50	< 10—6000	420
Sr	Анализы с MgO < 10%							< 10—6000	484
Sr	Анализы с MgO > 10%							10—6000	134
Th	1,1						1,9±0,8		
Ti			10—6000		Следы — 2400	400	300±150 (?)		
U	1,3						2,1±0,2		
V	< 10	2—20 (?)	5—3000		Не обнаружено — следы		15±8 (?)	< 10—150	12±3
W							0,5 (?)		
Y	0						13±8	< 20—80	13±8
Zn	< 50	4—20	0,5—500	35	Не обнаружено — 700	40	26±5		
Zr							17±4	< 10—200	16

можно использовать только в качестве ориентировочных сведений об элементарном составе карбонатов; необходимо накопить значительно большее количество данных, чтобы можно было продемонстрировать и предсказать действительное распределение всех элементов.

СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ И ОРГАНОГЕННЫХ ИЗВЕСТНЯКОВ

Было показано, что между химическими элементами, с одной стороны, и живыми организмами — с другой, существует определенная взаимосвязь: органические процессы влияют на характер распределения элементов, а элементы, присутствующие в окружающей среде, влияют на развитие фауны и флоры. Как органическая ткань или основа, так и известковые скелеты обладают свойством накапливать элементы, которые, как оказалось, представляют или могут представлять значительный теоретический или практический интерес. Некоторые из этих элементов неотъемлемы от самих процессов жизнедеятельности, тогда как другие, по-видимому, вовлекаются в эти процессы случайно, насколько это можно представить на основании имеющихся данных. Даже после стадии образования гумусовых соединений органический материал влияет на диагенетические процессы, о чем будет сказано ниже в этой главе.

В организмах установлены высокие концентрации даже таких компонентов, как цирконий, титан и таллий. Эти факты представляются особенно примечательными, если учесть, что некоторые из таких элементов до сих пор не обнаружены в морской воде [106]. Согласно данным А. П. Виноградова [321], элементы, содержания которых в морской воде больше 10^{-4} %, накапливаются организмами в количестве, превышающем эту величину в 10—100 раз. Некоторые элементы, содержание которых не превышает 10^{-5} %, также используются организмами. Радиоактивность планктона в озере Квирк-Лейк в Онтарио в 100 раз больше радиоактивности озерной воды.

Мейсон [208] рассмотрел работу Уэбба и Фирона [333] и дал более обоснованную информацию относительно элементов, найденных в органическом веществе, которые он разделил на структурные элементы (C, H, N, O, P, S,

Таблица 4

Распределение элементов в общей массе организмов (%) [333] с дополнениями по работе [208][1]

Постоянно присутствует элемент			Элемент присутствует не всегда		
главный (60—1)	второстепенный (1—0,05)	микрокомпонент (0,05)	второстепенный	микрокомпонент	примесь
H	Na	B	Ti	Li	He
C	Mg	Fe	V	Be	A
N	S	Si	Br	Al	Se
O	Cl	Mn		Cr	Au
P	K	Cu		F	Hg
	Ca	I		Ni	Bi
		Co		Ge	Tl
		Mo		As	
		Zn		Rb	
				Sr	
				Ag	
				Cd	
				Sn	
				Cs	
				Ba	
				Pb	
				Ra	

[1] Названные авторы считают, что данная классификация в отношении некоторых элементов схематична.

Cl, Na, K, F, Mg, Si, Ca) и биологические катализаторы (Fe, Cu, B, Mn, I). Роль элементов, присутствующих в организмах, отражена в табл. 4 и 5.

Таблица 5

Содержания элементов (%) в сухом органическом веществе морских организмов (вес сухого вещества составляет около 10% веса живого вещества) [338, табл. 8]

Элемент	9 типов организмов, Гулмарфиорд (юго-западная Швеция) [216]	[153]	Планктон [321]	Водоросли [28]	Планктон [218]	Планктон ([93, 94] и др.)
Fe	$6{,}9\cdot10^{-2}$	1 (Phytoplankton) $4\cdot10^{-2}$ (Zooplankton)	5 (10^{-2}—10^{-1}) (Cyanophyceae) 1 (Peridiniaceae) 1 (2—10^{-1}) (Diatomaceae)	$6{,}9\cdot10^{-2}$ (Phytoplankton)		
Zn	$4{,}5\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-2}$		$8\cdot10^{-3}$		
Mn	$1{,}2\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-3}$	$4\cdot10^{-5}$ (Cyanophyceae) $4\cdot10^{-5}$—$2\cdot10^{-2}$ (Diatomaceae)	$9\cdot10^{-3}$		
V	$8{,}5\cdot10^{-3}$	$3\cdot10^{-3}$	$3{,}3\cdot10^{-2}$ (Cyanophyceae)	$2\cdot10^{-4}$	10^{-3}	$2{,}5\cdot10^{-4}$
Cu	$3{,}0\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-3}$		10^{-3}	$2{,}8\cdot10^{-2}$	
Ni	$3{,}0\cdot10^{-3}$			$3{,}7\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-3}$	
Pb	$1{,}3\cdot10^{-3}$			$8{,}4\cdot10^{-4}$	10^{-2}	$5\cdot10^{-5}$—$2\cdot10^{-3}$ Pb [206] $1{,}2\cdot10^{-3}$ (микропланктон) [187]
As	$1{,}1\cdot10^{-3}$	10^{-4}		Не определялось		$7\cdot10^{-5}$
Sn	$8{,}2\cdot10^{-4}$			$1{,}1\cdot10^{-4}$	$7{,}7\cdot10^{-4}$	
Ti	$5\cdot10^{-4}$	10^{-1}		$3\cdot10^{-3}$	$4\cdot10^{-4}$	
Ag	$3{,}3\cdot10^{-4}$			$3\cdot10^{-5}$		
Mo	$3{,}3\cdot10^{-4}$			$3{,}9\cdot10^{-5}$	$3{,}9\cdot10^{-4}$	$8\cdot10^{-5}$.10^{-4} (микропланктон) [289]
Co	$2{,}1\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-5}$ (?)		$7{,}1\cdot10^{-5}$	$9{,}5\cdot10^{-4}$	
B					$9{,}4\cdot10^{-3}$	
C		30	30 (Peridiniaceae, Cyanophyceae) 11—25 (Diatomaceae)			

Если эти данные нанести на периодическую таблицу [205, фиг. 37], станет ясно, что все эти элементы (исключая иод) имеют небольшой атомный номер. Как показал Гатчинсон [145], организмы поглощают элементы с определенным ионным потенциалом [208, фиг. 38].

Сводку представительных данных по элементам-примесям в карбонатных минералах составить весьма трудно по разным причинам. Во многих случаях в работах не указывается, что именно анализировалось — известковые скелеты, органическая ткань или то и другое. Кроме того, часто нам

остается неизвестным, в какой степени примеси и адсорбированные компоненты могли повлиять на результаты определения элементов-примесей.

Для детальных исследований данные валового состава организмов и карбонатных осадков малоприменимы, они могут служить лишь в качестве ориентировочных. Поэтому приводимые здесь таблицы следует рассматривать лишь как приблизительные. В ряде случаев особенно чувствуется недостаточная точность результатов анализов, так как они получены всего лишь по одной, двум или трем пробам.

В следующих разделах сборника рассматриваются факторы, определяющие состав органических остатков и органогенных известняков: 1) биогенные факторы, оказывающие прямое или косвенное влияние на состав скелетов; 2) арагонит в сравнении с кальцитом и другие минералы скелетов; 3) магний в органических остатках; 4) содержание стронция в органических остатках; 5) прочие элементы в скелетах и в защитных постройках организмов; 6) органическое вещество, ассоциирующееся с карбонатами; 7) бактериальная деятельность, непосредственно влияющая на состав карбонатов. Ряд других факторов описан также в разделе, посвященном применению данных о составе карбонатных образований для решения геологических вопросов.

БИОГЕННЫЕ ФАКТОРЫ, ОКАЗЫВАЮЩИЕ ПРЯМОЕ ИЛИ КОСВЕННОЕ ВЛИЯНИЕ НА СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСТАТКОВ

Несмотря на то что детальное описание процессов жизнедеятельности, прямо или косвенно влияющих на состав карбонатов, дано в других разделах, здесь необходимо подчеркнуть различную роль этих процессов. Если главная часть карбонатных осадков представлена различимыми органическими остатками, то в этом случае мы имеем дело с прямым погребением организмов. Но оценить вклад тканевых частей организмов в общем количество элементов-примесей в карбонатных осадках весьма трудно, если это вообще возможно. Еще менее ясен характер косвенного влияния биологических процессов, например процессов жизнедеятельности водорослей и бактерий. Большинство исследователей считает, что известняки своим происхождением обязаны главным образом организмам. Вполне возможно, что до возникновения жизни в самом раннем докембрии карбонаты не осаждались и что впоследствии глобальные запасы CO_2 и карбоната образовались преимущественно в результате процессов жизнедеятельности организмов. Следовательно, извлечение и потребление элементов в любой обстановке отложения карбонатов зависело от этого всеподавляющего фактора.

Некоторые неизвестковые водоросли (т. е. водоросли, не образующие карбонатного скелета) изменяют химические условия водной среды таким образом, что может происходить «неорганическое» осаждение карбонатов. Олдермен и Скиннер [7] пишут: «Наши наблюдения показали, что химическое осаждение карбоната может происходить в водах, соленость которых в два раза меньше солености морской воды. Химическое осаждение карбонатов из таких растворов могло бы произойти вследствие увеличения pH. Обильная растительность в воде может оказывать большое влияние на pH раствора... . Извлечение CO_2 из озерных вод растениями в процессе фотосинтеза может привести к увеличению pH до 9,3 в условиях интенсивного солнечного освещения. Ночью pH может опускаться ниже 8 по мере того как вода поглощает CO_2 из воздуха».

Многие древние строматолиты, вероятно, образованные водорослями, представляют собой, по-видимому, не продукты непосредственного неорганического и (или) органического осаждения карбоната кальция, а продукты цементации мелких известковых (и других) обломков водорослевыми нитями и ячейками. Независимо от способа образования известкового детритуса метаболические процессы жизнедеятельности водорослей должны были при-

водить к накоплению или выносу химических элементов в этих ассоциирующихся обломках. Следовательно, первичный состав агрегированных частиц будет изменяться. Кроме того, на этот сложный процесс накладывается влияние бактерий, которые потребляют водорослевые ткани в качестве пищи.

АРАГОНИТ В СРАВНЕНИИ С КАЛЬЦИТОМ И ДРУГИМИ МИНЕРАЛАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСТАТКОВ

Известковые органические остатки сложены в основном арагонитом и (или) кальцитом. Так как эти полиморфные разновидности карбоната кальция отражают влияние биологических факторов и условий среды образования, а особенности строения кристаллической решетки каждой разновидности определяют тип присутствующих элементов и степень замещения кальция, то при рассмотрении химического состава карбонатов следует

Таблица 6

Распределение минералов по классам организмов, см. также таблицу минерального состава органических остатков в работе [46]; о составах продуктов бактериальной деятельности см. [318] и [127]

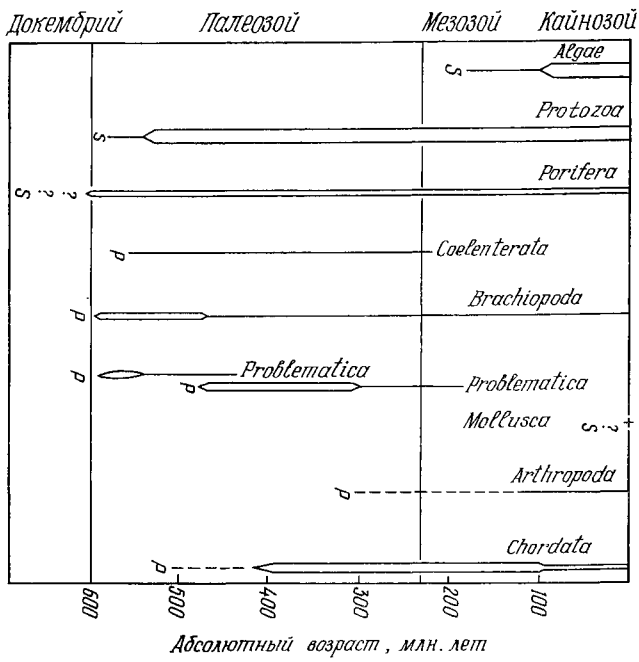
	Bacteria	*Algae*	*Protozoa*	*Porifera*	*Coelenterata*	*Bryozoa*	*Brachiopoda*	*Annelida*	*Mollusca*	*Arthropoda*	*Echinodermata*	*Hemichordata*	*Chordata*
Карбонаты													
Арагонит	?	+	+		+	+		+	+	+	+	+	+
Кальцит	?	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Арагонит + кальцит	?			?	+	+		+	+	+	+		
«Аморфные»	?				+			+	+	+			
Силикаты													
«Опал»		+	+	+					?				
Фосфаты													
Гидроксилапатит							+						
Неустановленные + кальцит									+	+ +			
Окислы													
Магнетит									+				
Гётит									+				
Магнетит + гётит									+				
Аморфные окислы + арагонит			+						+ +				
Сульфаты													
Целестин			+										
Барит			?										

с должным вниманием отнестись к явлению полиморфизма. Можно выделить четыре главные полиморфные разновидности: высокостронциевый и низкостронциевый арагониты и высокомагнезиальный и низкомагнезиальный кальциты. В современных известковых образованиях может также присутствовать фатерит (подробный обзор по этому вопросу см. [148]).

На фиг. 1 и в табл. 6, заимствованных из работы [202], показано, что некоторые скелеты, помимо различных форм карбоната кальция, включают

кремнезем, фосфаты, окислы железа и сульфаты. Эти некарбонатные компоненты важны не только сами по себе, но и как возможные адсорбенты элементов-примесей.

Приблизительное геологическое распространение важнейших кальцит- и (или) арагонитвыделяющих организмов показано на фиг. 2. Большая часть арагонита и высокомагнезиального кальцита, которые образовались



Фиг. 1. Геологическое распределение кремнезем- и фосфатвыделяющих организмов. Шириной полос отмечено относительное значение группы. *S* — кремнезем, *P* — фосфат [202].

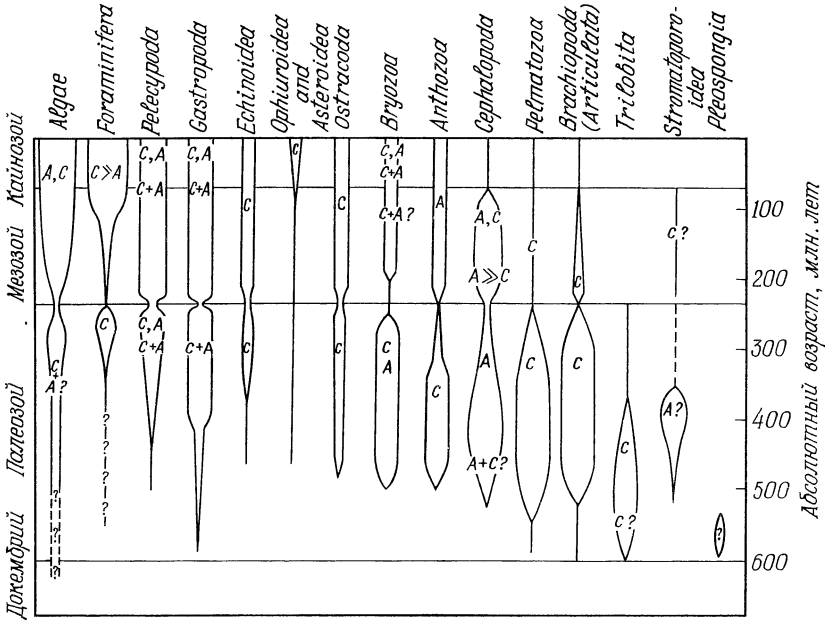
в течение некоторого отрезка палеозоя и находились в составе более молодых известняков, превратилась в кальцит. Преимущественное развитие арагонита по сравнению с кальцитом обусловливается многочисленными сложными факторами. Лоуэнстам [198, 199, 202] обратил особое внимание на зависимость величины отношения арагонит/кальцит от температуры.

Организмы, выделяющие известковые раковины, Лоуэнстам [198] разделил на четыре группы: 1) отряды (порядки) организмов, выделяющих скелеты, состоящие нацело из арагонита; однако среди них значительно больше теплолюбивых видов, чем холоднолюбивых; 2) классы или подклассы, среди которых все виды данного отряда выделяют либо кальцит, либо арагонит; отряды же с арагонитвыделяющими видами приурочены к более теплым водам; 3) промежуточная группа организмов, сходная с группой 2, но отличающаяся от нее наличием видов, выделяющих небольшие количества кальцита в более холодных водах — в пограничных областях их ареала географического распространения, и 4) роды с видами, скелеты которых состоят из смеси арагонита и кальцита; относительное содержание арагонита с повышением температуры возрастает, а содержание кальцита уменьшается, причем воздействие температуры проявляется в зависимости от вида.

«Влияние вида» на состав раковин особенно ярко выражено среди моллюсков. Минеральный состав и характер реакции на изменение температуры различны для разных родов и даже в пределах одного рода для разных видов. У некоторых организмов арагонит, например, выделяется в определенных

участках скелета. Стензел [284] описал устрицы, раковины которых состояли в основном из конхиолина и кальцита и включали пять небольших четко выраженных участков из арагонита (внутренняя связка и четыре мускульных следа).

Особый интерес представляют наблюдения Уотабе и Уилбёра [331], проведших опыты с органическим веществом in vivo и in vitro. Эти авторы показали, что осаждение в моллюсках арагонита в отличие от кальцита зависит от наличия протеинового вещества. При дальнейших исследованиях Уилбёр и Уотабе [341] обнаружили, что рост кристаллов и образование органического вещества раковин происходит из тонкого слоя внемантиевого



Ф и г. 2. Геологическое распространение важнейших известьвыделяющих организмов. Шириной полос отмечено относительное значение организмов в составе осадка. *C* — кальцит; *A* — арагонит [202].

флюида, заключенного между мантией и внутренней поверхностью раковины. Состав этого флюида, по-видимому, оказывает влияние на характер субмикроскопического вещества, который в свою очередь влияет на осаждение той или иной полиморфной разновидности $CaCO_3$. В опытах in vitro было показано, что образованию арагонита способствуют соответствующие концентрации неорганических ионов и некоторых аминокислот и что аминокислоты и гликопротеин благоприятствуют осаждению витерита (Y. Kitano, личное сообщение). Температура оказывала заметное влияние на относительные содержания полиморфных разновидностей $CaCO_3$. В регенерируемой раковине *Viviparus* и в одном штамме *Coccolithus* при более низкой температуре осаждалось довольно много фатерита, тогда как при более высокой содержание его уменьшалось и увеличивалось содержание арагонита. Дефицит азота оказывал двустороннее влияние на *Coccolithus* (водоросли): в одном штамме образовывались пластинки $CaCO_3$, хотя в обычной среде никаких пластинок не было, а в другом отлагалось очень много витерита, арагонита и кальцита в условиях дефицита азота, тогда как в обычных условиях осаждался только кальцит (см. также [82]). К подобному заключению о влиянии условий среды на состав органогенных карбонатов пришел Симкисс [276], обнаруживший в некоторых моллюсках и морских водорослях (т. е. кокколитофоридах) кальцит, арагонит и витерит.

Приведенные примеры иллюстрируют влияние живого и отмершего органического вещества на образование полиморфных разновидностей карбоната кальция. Однако остается неясно, в какой мере полиморфизм углекислого кальция оказывает влияние на распределение второстепенных и редких элементов. Чейв [43] отмечал, что различные части скелета одного организма, даже если он может быть полностью сложен либо кальцитом (например, морские ежи), либо арагонитом, могут иметь разный состав. Вероятно, это может быть обусловлено различиями в составе органического вещества.

МАГНИЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ ОСТАТКАХ

В своей монографии по элементарному химическому составу организмов А. П. Виноградов [321] выделил три близкие по составу группы кальцитовых органических остатков: 1) группу с небольшим содержанием $MgCO_3$ (Cirripedia, Mollusca), 2) группу с переменными количествами $MgCO_3$ (Foraminifera, Bryozoa) и 3) группу с высоким содержанием $MgCO_3$ (все Echinodermata, Corallinaceae и Alcyonaria). Так как большие концентрации $MgCO_3$ обнаружены особенно в известковых скелетах организмов, обитающих в теплых морях, А. П. Виноградов предположил, что осаждение $MgCO_3$— вторичный процесс, протекающий более интенсивно при более интенсивном обмене кальция.

А. П. Виноградов считает, что беспозвоночные с кальцитовыми скелетами, содержащие много $MgCO_3$,— типичные морские организмы и не встречаются в пресноводных бассейнах, как, например Echinodermata, Alcyonaria, Calcarea и Corallinaceae. Этих организмов также нет в таких соленых озерах, как Каспийское море; однако некоторые из них были описаны в Красном море; они могут существовать и в более соленых водах, чем считалось до сих пор. Если организмы, такие, как кальцитовые магнийсодержащие фораминиферы, мигрируют в пресные воды, они теряют свои известковые скелеты (исключая редкие случаи). Некоторые беспозвоночные при адаптации в пресноводных условиях теряют из своей морской «крови» в первую очередь магний.

Чейв [43] обнаружил, что арагонитовые скелеты, если не считать нескольких холодноводных кальцитовых форм, содержат меньше магния, чем кальцитовые, и что для всех групп кальцитовых организмов существует линейная или почти линейная зависимость между содержанием магния и температурой (см. также [48, 54]). Этот автор показал, что общее содержание магния в скелетах уменьшается с повышением филогенетических уровней; хотя изменение содержания магния может быть обусловлено другими факторами, например соленостью, глубинностью вод, возрастом или размерами отдельного организма, Чейв не может с уверенностью привести ни одного факта, который бы служил подтверждением этого явления. Однако его последующие исследования привели к изменению вышеприведенных обобщенных представлений.

Так, Чейв [43] считал, что сложность минерального состава органических остатков обусловлена способностью некоторых организмов выделять и кальцит и арагонит. Так как арагонитовые разновидности редко содержат более 1% $MgCO_3$, а кальцитовые — редко менее 1%, а в некоторых случаях содержание в них $MgCO_3$ достигает 20—30%, валовый состав скелетов в значительной мере зависит от соотношения арагонита и кальцита. Например, наличие нескольких процентов кальцита в гастроподах и пелециподах сказывается на заметном увеличении содержания магния. Подобная зависимость установлена у аннелидов, серпулидовые трубки которых сложены кальцитом или арагонитом или обоими этими минералами. Содержание арагонита возрастает с увеличением температуры [196]. Поэтому в более теплых средах содержание магния в трубках в целом повышается до определенной величины

вследствие возрастания содержания магния в кальцитовой составляющей. После этого содержание магния уменьшается, по мере того как количество арагонита увеличивается, хотя с повышением температуры количество магния в кальците продолжает увеличиваться. Чейв [43, 44] приводит пример трубки *Serpula*, состоявшей из кальцита (70%) и арагонита (30%), причем первый минерал содержал 13%, а второй — менее 1% $MgCO_3$. Валовый анализ показал около 9,4% $MgCO_3$.

Другие факторы, влияющие на содержание магния, поддаются только предварительной оценке. Например, Чейв [43, 44] отмечал, что у кальцитовых водорослей зависимость между температурой воды и содержанием магния выражена менее четко, чем в любом другом классе или типе организмов. Возможно, этот факт отражает частично иное таксономическое положение водорослей. На основании наблюдений Чейв пришел к выводу, согласно которому наличие магния нельзя рассматривать в качестве типичного признака при выделении групп организмов; однако различные группы характеризуются разной степенью изменения содержания магния с изменением температуры. Хотя эти закономерности могут быть у некоторых типов организмов, более поздние исследования показали, что не всегда отношение полиморфных разновидностей $CaCO_3$ и их составы находятся в прямой зависимости от температуры.

Блэкмон и Тодд [29] показали, что в фораминиферах кальцит и арагонит одновременно не встречаются; иначе говоря, эти раковины сложены или тем, или другим минералом. Это несколько упрощает изучение колебаний валового содержания элементов-примесей. Кроме того, было установлено, что одни роды имеют арагонитовые скелеты как в арктических, так и в тропических водах, у других же скелеты всегда кальцитовые независимо от среды обитания и что роды с кальцитовыми и арагонитовыми скелетами обитают в одних и тех же местах. Следовательно, образование кальцитовых или арагонитовых раковин подчиняется филогенетическому контролю, а не физико-химическим условиям окружающей среды. Выделение той или иной полиморфной разновидности $CaCO_3$ определяет в свою очередь количество магния в скелете. Однако конкуренция и отбор приводят в конечном счете к образованию устойчивого сообщества организмов, в котором этот филогенетический контроль может оказаться подчиненным физико-химическим условиям среды.

Эти моменты весьма затрудняют интерпретацию аналитических данных. В большинстве случаев содержание магния в кальцитовых раковинах фораминифер оказывается либо низким (0—5 мол.%), либо высоким (10 мол.% или более); лишь у немногих органических остатков содержание магния промежуточное. Эти данные, приведенные в таблицах Блэкманом и Тоддом [29], наводят на мысль, что относительное содержание магния в кальцитовых раковинах зависит в основном от филогенетических факторов. Однако эти же авторы показали, что на содержание магния оказывают значительное влияние холодные воды. Роды из обычных высокомагнезиальных семейств, обитающие в арктических или глубоких тропических водах, содержат различное количество магния, хотя для них не устанавливается его равномерное уменьшение с понижением температуры. Разные роды характеризуются различной интенсивностью изменения содержания магния в зависимости от температуры. Обычно в каждом виде высокомагнезиальной группы будет меньше магния, если температура воды ниже 20°. Знаменательно, что обратной закономерности нет. Так, если для группы характерно низкое содержание магния, то при более высокой температуре количество магния не увеличится более 5 мол.%. Кроме того, для некоторых семейств фораминифер установлена зависимость между толщиной раковины и количеством магния.

Турекян и Армстронг [311] наблюдали, что «...роды моллюсков, включающие виды с некоторым количеством кальцита в раковинах, обычно имеют

много магния; много магния даже в тех видах того же рода, в которых кальцита вообще нет». Эти данные заставляют предполагать, что родовой контроль оказывает большее влияние на присутствие магния, чем относительные количества арагонита и кальцита. Эти авторы заключили, что содержания элементов-примесей (помимо магния, стронция и бария) также, по-видимому, зависят от филогенетических факторов, хотя эти зависимости и затушевываются индивидуальными различиями.

В противоположность выводам Чейва [43] Турекян и Армстронг [312] сообщили, что улитки как группы характеризуются бо́льшим содержанием магния, чем моллюски (*clams*) (дополнительные сведения о зависимости присутствия магния от температуры приведены в этой же главе в разделе об экологических аспектах).

Интересную корреляцию между элементами установил А. П. Виноградов [321], показавший, что чем больше фосфата в червях, брахиоподах, Bryozoa и Crustacea, тем больше в них магния.

Ньюэлл и Ригби [217] указывают: «Точно установлено, что выходы известняков, расположенные между низким и высоким уровнями воды, обогащены магнием; это явление, несомненно, не ограничивается прибрежными участками сверхсоленых морей... также нет данных о том, что это обогащение обусловлено дифференциальным выщелачиванием более растворимого карбоната кальция». Эти авторы показали, что на острове Андрос (Багамские острова) близповерхностные участки оолитовых известняков в приливной зоне слабо, но повсеместно, обогащены магнием (3,9—9,4% $MgCO_3$). Это количество магния можно сравнить с количеством в илах приливной зоны западной части Андроса, в известковых илах пресноводных озер (5,7—9,5% $MgCO_3$), в глубоководных органогенных илах Тихого океана (5,4—7,2% $MgCO_3$), в полигональных обломках ила, связанных нитями сине-зеленых водорослей (5,2—19,4% $MgCO_3$) и в тонкослоистых известняках (6,9—8,3% $MgCO_3$). Относительно высокое содержание магния во всех этих разновидностях осадков может быть обусловлено одной и той же причиной. Все они характеризуются тесной ассоциацией с сине-зелеными водорослями, которые, согласно Ньюэллу и Ригби [217], по-видимому, извлекают углекислый магний из пресных и морских вод.

Каррол и Гринфилд [40] изучали роль бактерий и показали, что «...эти организмы способны создавать такие концентрации кальция и магния, которые в 10 раз превышают концентрации этих элементов в эквивалентном объеме морской воды... Щелочные земли частично адсорбируются, частично приобретают водородные связи и частично образуют комплексы в оболочке бактериальной ячейки или на ее поверхности».

СОДЕРЖАНИЕ СТРОНЦИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ ОСТАТКАХ

Изучению распределения стронция в органических остатках уделяется очень большое внимание, поэтому о содержании этого элемента накоплены многочисленные данные. В табл. 7—9 приведены отношения Sr/Ca по некоторым выборочным работам. Калп и др. [180] и Одам [224], а также другие авторы считают, что величина отношения Sr/Ca в организмах зависит главным образом от отношения Sr/Ca в воде, от солености, от филогенетических факторов, от температуры и типа кристаллической решетки (полиморфизма), который, как некоторые предполагают, имеет подчиненное значение, и от возможных других, еще недостаточно выясненных факторов.

Калп с соавторами [180] изучили очень много окаменелостей из одного горизонта миоценовой формации Колверт. Они отобрали 23 вида окаменелых организмов, представляющих 23 современных рода, и показали, что для миоценовых родов типично довольно постоянное содержание стронция.

Таблица 7

Отношение Sr/Ca в организмах (количество атомов стронция на 1000 атомов кальция)

	[243]	[303] (см. работу [122], табл. 3—14)	[223, 227] (см. работу [122], табл. 3—17), средние величины	[180], разные формации: протерозойские и более молодые	Формация Колверт (миоцен)	[227], современные виды
Морские водоросли			Кальцитовые водоросли 3,96 Арагонитовые водоросли 10,82 Кальцитовые пресноводные водоросли 0,52	0,14—1,80 (указаны как водоросли)		0,49—13,0 (указаны как водоросли)
Chlorophyta (зеленые)	14—16					
Phaeophyta (бурые)	Не обнаружено					
Rhodophyta (красные)	Не обнаружено					
Nemalionales						
Cryptonemiales (corallines)	2,93—3,45	2,93—3,45(3,20)				
Chrysophyta (золотистобурые)						
Coccolithophores	Не обнаружено					
Foraminifera	2,78—3,28	2,78—3,28(3,07)	Литоральные фораминиферы 2,07			1,86—2,77
Protozoa	2,30—3,34	2,30—3,34(2,99)	Морские кальцитовые губки 3,82			1,1—12,90
Poripera Calcarea				Кораллы 0,12—1,62 (0,22)		
Coelenterata						
Hyarozoa	6,83—11,2	2,73—11,2(8,69)	Арагонитовые 11,02			2,0—11,40
Alcyonaria		2,64—7,57(4,04)	Кальцитовые арагонитовые 4,10 8,06			
Coenothecalia (Heliopora)	7,57					
Все прочие	2,64—3,78		Арагонитовые 10,80			
Zoantharia (madreporaria)	8,85—10,7	8,85—10,7(9,86)				
Annelida Serpulidae	3,86—8,24	3,86—8,24(5,87)	Арагонитовые морские 3,10		12,0	3,10
Bryozoa	3,00—3,94	3,00—3,94(3,41)	Кальцитовые морские 3,96			3,10—5,46

Продолжение табл. 7

	[243]	[303] (см. работу [122], табл. 3—14)	[223, 227] (см. работу [122], табл. 3—17), средние величины		[180], разные формации: протерозойские и более молодые	Формация Колверт (миоцен)	[227], современные виды
Brachiopoda			Кальцитовые морские	1,81	0,36—0,78 (0,66)		
					Inarticulata		
(Articulata)	1,20—1,57	1,20—1,57(1,36)					
Echinodermata					0,21—0,22		2,56—4,50
Crinoidea	2,56	2,56	Кальцитовые морские	3,38	0,20—0,80 (0,45)		
Asteroidea	2,60—2,89	2,60—2,89(2,73)	Кальцитовые морские	3,71			
Ophiuroidea	2,63—2,78	2,63—2,78(2,69)	Кальцитовые морские	3,47			
Echinoidea	2,46—2,89	2,46—2,89(2,70)	Кальцитовые морские	3,06			
Holothuroidea		2,72—2,78(2,74)	Кальцитовые морские	2,60			
Mollusca	7,32—9,35	7,32—9,25(8,06)	Арагонитовые морские	9,01			
Amphineura		1,01—2,98(1,85)					
Pelecypoda			Арагонитовые морские	2,63			
			Арагонитовые пресноводные	0,87	0,81—2,95	1,6—7,4	0,21—3,6
			Кальцитовые морские	1,65			
Pectinidae							
Ostreidae							
Anomiidae	1,01—1,33		Арагонитовые пресноводные	0,75	0,12—0,16	1,8—3,5	0,02—6,74
Все прочие	1,19—2,91						
Gastropoda	1,25—2,48	Prosobranchia 1,25—2,48(1,68)	Арагонитовые морские	2,31			
		Opistobranchia 9—11(10)	Арагонитовые морские	2,35		3,8—3,9	2,00—2,32
Scaphopoda	2,35	2,35	Арагонитовые морские	4,86	0,7—1,0 (*Belemnites*)		3,87—6,70
Cephalopoda	3,74	3,74					
			Кальцитовые морские	4,60	1,7—2,5		0,62—7,30
Arthropoda							
Cirripedia	3,77—5,28	3,77—5,28(4,45)					
Crustacea (Decapoda)	6,00—6,69	6,00—6,69(6,17)	Морские (кальцитовые и из аморфного $CaCO_3$)	6,03			
Crustacea (Ostracoda)	Не обнаружено	Не обнаружено	Пресноводные	0,62			

Кроме того, результаты, полученные Калпом и соавторами, приводят к выводу, согласно которому отдельные классы (за исключением некоторых частных случаев) характеризуются постоянным содержанием стронция в период от мела до настоящего времени (табл. 8). Этот вывод соответствует

Таблица 8

Отношение Sr/Ca в некоторых гастроподах и пелециподам разного возраста [177]
(количество атомов стронция на 1000 атомов кальция)

Образец	Мел	Эоцен		Миоцен		Плиоцен	Современный период
		нижний	верхний	нижний	верхний		
Turritella	1,67	2,01 4,15	1,60	1,72 1,69	2,58	2,48	2,52
	Разные формации (от мелового до протерозойского возрастов)			Формация Колверт, миоцен			
Различные гастроподы	0,12—0,16			1,8—3,5			
Различные пелециподы	0,81—2,95			1,6—7,4			

результатам исследования Одама [223] других типов животных. Однако данные Калпа и др. [180] не совсем согласуются с этой закономерностью, когда дополняются материалом по изучению древних образцов протерозойского возраста (табл. 8). Эти авторы не смогли также обнаружить какой-либо годичной закономерности в осаждении организмами стронция. По-видимому, в конкретной обстановке окаменелости имеют одну и ту же величину отношения Sr/Ca. В то же время одни организмы селективно выделяют стронций, а в других его содержание понижено. Например, в трубках червей отношение Sr/Ca значительно выше, чем в моллюсках.

Таблица 9

Содержание стронция в карбонатах [177]
(количество атомов стронция на 1000 атомов кальция)

	Ссылка	Sr/Ca
Среднее по 155 анализам известняков	[180]	0,71
Среднее по 40 анализам известняков	[223]	1,21
Пределы по 78 анализам палеозойских известняков	[180]	0,11—3,90
Среднее по 78 анализам палеозойских известняков	[180]	0,76
Пределы по 25 анализам палеозойских известняков	[223]	0,3—1,4
Среднее по 25 анализам палеозойских известняков	[223]	0,9
Среднее по 155 анализам окаменелостей из миоценовой формации Колверт		3,10
Среднее по 103 анализам неперекристаллизованных окаменелостей		2,76
Среднее по 198 анализам всех изученных окаменелостей (включая много перекристаллизованных разновидностей)		1,88
Глубоководный морской известковый органогенный ил	[307]	2,8—вычислено, 24,0(Sr/Ca)
Современные карбонатные образования Северной Америки	[272]	8,3—13,6

Боуэн [30], напротив, считает, что в современных кораллах количество стронция намного больше, чем в ископаемых. Отношение Ca/Sr почти равномерно изменяется со временем вплоть до девонского периода; однако данные для силура аномальны. Боуэн предположил, что стронций постепенно накапливался в морской воде. Однако такой интерпретации противоречат результаты многих других работ по геохимии стронция, т. е. интерпретация результатов анализов — дело нелегкое. Разумно предположить, что современные арагонитовые кораллы впоследствии потеряют стронций при перекристаллизации арагонита в кальцит. Кроме того, если учесть, что палеозойские кораллы-ругозы строили кальцитовые скелеты, как считают многие авторы, данные по силурийскому периоду, возможно, отражают таксономические вариации в более мелких подразделениях организмов, чем классы.

Сопоставив содержания стронция в образцах древних и миоценовых организмов, Калп и соавторы (1952) показали, что между ними существуют четкие различия. Анализы современных и плейстоценовых кораллов, выполненные Сиджелом (Siegel, 1960), указывают на несколько меньшее среднее содержание стронция в плейстоценовых образцах.

В какой же мере вторичные процессы изменяли состав? Связанные с этим проблемы мы рассмотрим в разделе, посвященном диагенезу.

Далее следует рассмотреть влияние на содержание стронция состава водной среды, полиморфизма карбоната кальция и филогенетического положения организмов, и, наконец, влияние солености и температуры — в разделе, посвященном палеонтологическому и экологическому аспектам.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ВОД НА СОДЕРЖАНИЕ СТРОНЦИЯ

Как было показано некоторыми исследователями и подтверждено анализами редких элементов, раковины могут захватывать много стронция и отношения Sr/Ca в скелетах животных и растений находятся почти в прямой зависимости с отношением Sr/Ca в окружающей среде (см. сводки [180, 223, 227]. Однако степень поглощения стронция по сравнению с кальцием меньше, вследствие чего отношение Sr/Ca в раковинах обычно ниже окружающей среды.

Извлечение стронция из вод может сильно влиять на химический состав мелководных участков. Лоуэнстам [198] считает, что стронций, особенно в больших количествах фиксируется арагонитовыми склерактинальными (внутрискелетными) кораллами и арагонитвыделяющими водорослями в рифах тропических районов, и предполагает, что это обусловливает относительное уменьшение содержания стронция в омывающих рифы водах по сравнению с водами умеренных и арктических зон. В результате перемешивания вод стронций, по-видимому, удаляется быстрее, чем восстанавливается. Поэтому возникает вопрос, до какой степени уменьшается его содержание и в какой степени это сказывается на других организмах и содержании его в хемогенных карбонатах в пределах рифов.

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМОРФИЗМА УГЛЕКИСЛОГО КАЛЬЦИЯ НА СОДЕРЖАНИЕ СТРОНЦИЯ

Одам [227] писал, что вопросы, касающиеся связи между полиморфизмом органогенных карбонатов и содержанием стронция остаются в основном нерешенными, так как в некоторых случаях арагонитовые раковины пресноводных моллюсков могут содержать его значительно меньше, чем кальцитовые скелеты морских видов. Поэтому Одам [227] заключает, что хотя среднестатистические подсчеты показывают, что большее содержание стронция связано с арагонитовым типом кристаллической решетки, чем с кальцитовым, в любом конкретном случае эта зависимость может нарушаться

под воздействием других факторов. Калп и соавторы [180] также считают, что тип кристаллической решетки выступает в этих случаях только как второстепенный фактор. Однако, как показано в табл. 10, устанавливаются весьма общие тенденции в распределении стронция в связи с полиморфизмом углекислого кальция.

ФИЛОГЕНЕТИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СОДЕРЖАНИЕ СТРОНЦИЯ

В результате наблюдений исследователи пришли к выводу, что «видовой», «родовой» или «филогенетический» фактор наиболее важный, если не самый главный, фактор, определяющий содержание стронция в органогенном карбонате кальция [308] и др. Например, в арагонитовых пелециподах содержание стронция обычно изменяется очень широко. Хотя в кальцитовых типах раковин количество стронция меньше, оно все же выше чем в арагонитовых моллюсках. Это свидетельствует о важном значении родового контроля над выделением раковин у этих животных. Кроме того, моллюски как группа характеризуются бо́льшим содержанием стронция, чем улитки. Турекян и Армстронг обращают внимание на этот «родовой» контроль над содержанием стронция и в то же время указывают, что он часто затушевывается другими факторами.

Таблица 10

Средние отношения Sr/Ca в кальцитовых и арагонитовых органических остатках [300]
(количество атомов стронция на 1000 атомов кальция)

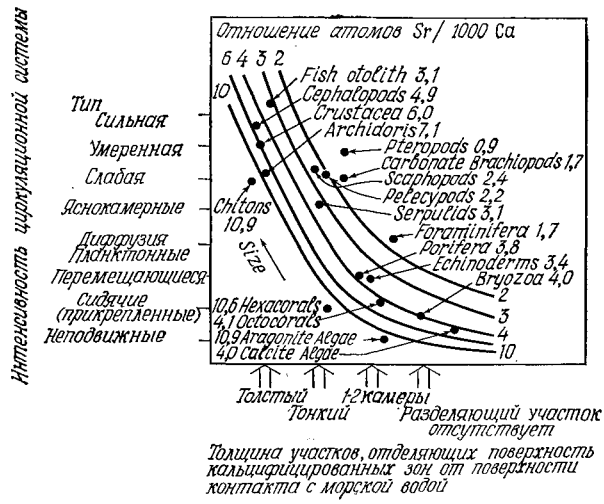
Кальцитовые (исключая арагонит-выделяющие скелеты)		Кальцит-арагонитовые смеси (исключая полностью кальцитовые скелеты)		Арагонитовые (исключая кальцитовые скелеты)	
Algae, Corallinaceae	3,20	Mollusca		Coelenterata	
Protozoa, Foraminifera	3,07	Pelecypoda	1,94	Hydrozoa	9,49
Porifera, Calcarea	2,99			Zoantharia	9,86
Coelenterata, Alcyonaria	3,16	Gastropoda		Mollusca	
Arthropoda, Cirripedia	4,45	Prosobranchiata	1,68	Amphineura	8,06
Mollusca				Gastropoda	
Pelecypoda				Nudibranchia	10
Anomiidae	1,22			Scaphopoda	2,35
Ostreidae	1,22			Cephalopoda	3,74
Pectinidae	1,37				
Bryozoa, Ectoprocta	3,41				
Brachiopoda, Articulata	1,36				
Echinodermata	2,71				

Одам [227] считает, что существует четкое различие в отношениях Sr/Ca арагонитовых пелеципод, гастропод и немногочисленных кальцитовых водорослей в пресных водах в противоположность тем же самым организмам в морских. В некоторых случаях морские животные содержат в шесть раз больше стронция. Следовательно, отношение не является таксономической константой для больших групп, однако картина распределения содержаний может служить таксономической характеристикой [227]. Только там, где внешние условия сохраняются относительно постоянными, как, например, в некоторых морских обстановках, отношение Sr/Ca можно предсказать только на основании таксономического положения. Однако, как сейчас установлено, некоторые роды, семейства, отряды и типы характеризуются определенными пределами величин отношения Sr/Ca.

Одам [227] предположил, что помимо состава питательных веществ на состав тканей и скелетов [1], по-видимому, влияют и другие факторы, кон-

[1] Разные организмы потребляют различные типы питательных веществ, из которых они извлекают элементы-примеси для создания своих тканей и скелетов.

тролирующие, например, высокое отношение Sr/Ca в рифовых кораллах и низкое — в пелагических фораминиферах, пелециподах и брахиоподах. Одам писал в разделе о круговороте стронция и изоляции поверхности осадка, что частично ответ на этот вопрос может быть найден в сходстве геохимических циклов стронция внутри организмов и в изолированных обстановках. В обоих случаях осаждение углекислого кальция, бедного стронцием, будет увеличивать отношение Sr/Ca в окружающей среде осадконакопления. В отношении организмов Одам [227] писал: «Исключение стронция из сферы образования кристаллов ведет к увеличению отношения Sr/Ca в окружающих тканях. Если отложение происходит при постоянных условиях, при которых



Ф и г. 3. Зависимость отношения Sr/Ca в скелетах организмов различных групп от скорости круговорота веществ в тканевых частях, накапливающих карбонат кальция.

На вертикальной оси отмечены интенсивность выделения извести и степень циркуляции, начиная от систем замкнутых до систем с сильной циркуляцией. На горизонтальной оси показана толщина тканей оболочки, отделяющей поверхность известьосаждающего участка от поверхности контакта с морской водой. Нанесены линии примерно равных отношений Sr/Ca. Видно, что виды с плохим обменом вследствие плохой циркуляции и толстой промежуточной зоны, отделяющей участки осаждения от поверхности контакта организма с морской водой, в левом нижнем углу диаграммы имеют более высокие отношения Sr/Ca. Виды с омываемыми водой поверхностями обизвесткованных участков и с хорошей циркуляцией, обусловленной интенсивным внутренним обменом или планктонным образом жизни, располагаются вверху с правой стороны диаграммы и характеризуются более низкими отношениями Sr/Ca.

осуществляется небольшой обмен ионами с внешней средой, то отношение Sr/Ca будет более высоким как в тканях, окружающих кристаллический осадок, так и в самом осадке. В случае свободного обмена с окружающей средой отношение ближайшей химической обстановки осаждения почти не изменится в результате осаждения, а постоянные условия приведут к более низкому отношению Sr/Ca в органическом осадке и окружающей ткани. Быстрое осаждение или медленный обмен вызовет, как отмечал Суон [291], увеличение отношения Sr/Ca в тканях. Можно ожидать поэтому, что системы с быстрым обменом, эффективные выделяющие системы и планктонные условия существования будут характеризоваться пониженными отношениями Sr/Ca. В то же время твердые вещества в закрытых глубоких участках тканей, не связанных тесно с обменными мембранами, будут характеризоваться более высокими отношениями Sr/Ca». График (фиг. 3), построенный Одамом [226] по экспериментальным данным, по-видимому, подтверждает эту «гипотезу обмена», который контролирует величину отношения Sr/Ca.

Ликинс и соавторы [195] провели интересные опыты, продемонстрировавшие различие между живым органическим (метаболическим) и неорганическим (например, физико-химическим поверхностным обменом) захватом

стронция в арагоните. Эти эксперименты осуществлялись на: 1) живых пресноводных улитках (*Australorbis glabratus*) с арагонитовыми раковинами; как со старыми (прежними) раковинами, так и с новым метаболически осажденным раковинным материалом (осаждение индуцировалось путем удаления части первоначальной раковины), 2) арагонитовых раковинах (без улиток) мертвых улиток и порошкообразном материале раковин этих же улиток и 3) искусственно осажденных арагоните и кальците. Эти три группы образцов подвергались воздействию растворов с различными концентрациями стронция и кальция. На основании полученных результатов Ликинс и др. [195] заключили, что «...стронций ведет себя совершенно иначе, чем кальций, в новообразованных раковинах; это различие уменьшается по мере того как отношение Sr/Ca в растворе увеличивается. Ранее образованные раковины также хуже, но в меньшей степени поглощают стронций. Напротив, раковины, не содержавшие улиток, более легко поглощали стронций, как и порошкообразный раковинный материал в одном опыте по изучению обмена in vitro. Арагонит и кальцит, осажденные из кальциевых растворов, содержащих ^{89}Sr и ^{45}Ca, увлекали примерно равные количества этих изотопов». Очевидно, более слабое извлечение стронция по сравнению с кальцием в живых улитках определяется главным образом метаболическим процессом, возможно некоторой кристаллографической дифференциацией, тогда как в случае мертвых улиток происходит в основном обмен ионов между раствором и материалом раковин, сопровождаемый, возможно, слабо выраженной перекристаллизацией или инверсией [195].

В своих работах по исследованию зависимостей между содержаниями стронция, магния и соотношениями $^{18}O/^{16}O$ Лоуэнстам [201, 202] показал, что изученные им брахиоподы хуже поглощают стронций и магний и что средние величины отношений Sr/Ca и Mg/Ca в раковинах значительно меньше величины этих отношений в морской воде.

ДРУГИЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СОДЕРЖАНИЕ СТРОНЦИЯ

Помимо упомянутых выше факторов, есть и другие, также влияющие на величину содержания стронция. Хотя в общем эти факторы могут быть несущественными, в отдельных случаях они оказывают значительное влияние. Например, Калп и соавторы [180] предположили, что высокое содержание стронция в *Lingulepis* связано с большим количеством фосфатного материала в раковинах.

При рассмотрении валовых составов органогенных известняков может оказаться, что на составе элементов-примесей сильно сказываются количество и разновидности некарбонатных примесей. Хёрст [138] показал, что характер кривых отношения Sr/Ca некоторых современных осадков свидетельствует о том, что стронций концентрируется в основном в осадках, содержащих значительные количества арагонитовых скелетов. Что касается зависимости отношения Sr/Ca от содержания кальция, то здесь полагают некоторый дополнительный фактор, возможно адсорбцию на глинистых минералах.

СОДЕРЖАНИЕ СТРОНЦИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ ОСТАТКАХ ПО СРАВНЕНИЮ С СОДЕРЖАНИЕМ В ОСНОВНОЙ МАССЕ ИЗВЕСТНЯКОВ

Калп и соавторы [180] установили интересную зависимость между содержаниями стронция в основной массе и в органических остатках. Наиболее знаменательным оказалось то, что в окаменелостях стронция содержится больше, чем в карбонатной основной массе. Средние величины отношения Sr/1000 Ca для органических остатков и основной массы составляют 1,03 и 0,51 и находятся примерно в соотношении 2 : 1. Калп и соавторы [180] изучили ископаемые брахиоподы и образцы основной массы из общего гори-

зонта с тем, чтобы избежать каких-либо возможных посторонних влияний. Они обнаружили, что в брахиоподах содержание стронция сохраняется постоянным, несмотря на то что в основной массе оно изменяется. Концентрация стронция в основной массе возможно контролировалась частично относительными содержаниями органогенных обломков и неорганогенного карбоната и частично — типом органогенной фракции. Однако это не означает, что в тех случаях, когда содержание стронция у окаменелостей и основной массы одно и то же, основная масса сложена преимущественно органическими остатками и состоит в основном из тех же самых окаменелостей, которыми сложен остов породы. Различия в первичном осадке могут быть уменьшены (или полностью сглажены) в результате дифференциального растворения, перекристаллизации, замещения или других процессов.

ДРУГИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В СКЕЛЕТНЫХ ИЛИ ЗАЩИТНЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ ОРГАНИЗМОВ

Помимо магния и стронция с известковыми органическими остатками ассоциируются многие другие второстепенные и редкие элементы. Например, Вайсман [345] писал, что кокколитофориды могут концентрировать никель, кобальт и медь в бóльших количествах, чем планктонные фораминиферы.

Чтобы избежать загрязняющих примесей, следует как можно тщательнее отбирать образцы для анализов. Интересные наблюдения провел Грейсон [126]: когда он попытался отделить кремнеземный и известковый материал с помощью плавиковой кислоты, то $CaCO_3$ различных компонентов полностью заместился фтористым кальцием (CaF_2) с сохранением всех тончайших деталей строения. Это замещение сопровождалось изменениями концентраций элементов-примесей.

Эмилиани [79] выполнил спектральный анализ пелагических фораминифер и обнаружил в них немного Ti, Al, Si, Fe, Mn, Mg и Sr. Он установил, что если анализы расположить в порядке уменьшения содержания алюминия (допустив, что такое расположение будет отражать уменьшение терригенной примеси в образцах), то содержания Mg, Fe и Al_2O_3 уменьшаются одновременно почти до нулевого значения, тогда как количества Si и Mn не уменьшаются, и, следовательно, магний и железо не входят в состав органогенного материала, Si и Mn, возможно, присутствуют в скелетах или тканях. Как считает Эмилиани, Si не замещает Ca, и поэтому неясно, каким образом он может ассоциировать с материалом раковин. Хотя Mn может замещать Ca, считают, что он, возможно, присутствует в виде поверхностных корочек MnO_2 на раковинах, которые нельзя удалить отмучиванием. Согласно Эмилиани, содержание Sr в фораминиферах не изменялось с изменением содержания Al, а оставалось постоянным, указывая тем самым на то, что этот элемент входит в структуру карбоната кальция.

В отношении региональных изменений Эмилиани писал, что «содержание элементов, типичных для терригенных осадков (Ti, Al, Si), по-видимому, обычно наибольшее в карибских и наименьшее в тихоокеанских пробах. Возможно, тихоокеанские пробы были более тщательно отмучены, либо этих элементов в них содержится меньше, чем в карибских и атлантических пробах. В любом случае анализы можно распределить в порядке уменьшения содержания Al при допущении, что такой порядок соответствует уменьшению количества терригенной примеси».

Турекян и Армстронг [312] указывали, что низкое содержание Ba в современных раковинах моллюсков обусловлено низкой концентрацией Ba в океане. Среди трех элементов Sr, Ba и Mg — концентрации бария характеризуются наибольшим разбросом. В целом в моллюсках содержится больше Ba, чем в улитках. «Это можно объяснить условиями среды обитания, в которых наиболее часто встречаются эти две группы. Улитки в большей степени

принадлежат эпифауне, тогда как моллюски составляют значительную часть инфауны. Низкое содержание Ba в морской воде по сравнению с высоким содержанием этого элемента в морских илах и раковинах может обусловливать различные условия роста раковин моллюсков и улиток...» Как указывает Одам [224], илоядные организмы особенно сильно обогащаются элементами осадка в результате его переработки в пищеварительном тракте.

Сравнительно высокие содержания урана в кораллах (2,9—5,5 ч. на 1 млн.) отмечали Татсумото и Голдберг [297]. В противоположность стронцию, который наиболее легко размещается в арагоните, чем в кальците в биологических образцах, уран в ограниченном числе изученных примеров не показал какой-либо явной минералогической приуроченности, исключая упомянутый случай высокого его содержания в кораллах.

Гото [121] разработал метод определения скорости роста кораллов, основанный на введении в их скелеты радиоактивного изотопа ^{45}Ca.

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО, АССОЦИИРУЮЩЕЕСЯ С КАРБОНАТАМИ

Органические вещества и ткани оказывают небольшое или значительное влияние на содержание второстепенных и редких элементов. У. Д. Эванс [82], как и другие исследователи до него, считает, что органическое вещество может влиять на такие диагенетические процессы, как растворение, переотложение, перекристаллизация и т. д. как карбонатных, так и других минералов. Лонг и др. [197] рассмотрели роль органического вещества в осадках как возможного индикатора для палеогеографических реконструкций при разведке нефти. Джиман [102] приводит следующие данные по содержаниям органического вещества: в известняках содержится 0,24%, а в глинистых сланцах — 1,14% органического вещества и соответственно 98 и 96 ч. на 1 млн. углеводородов. Джиман полагает, что современные известняки богаче органическим веществом, чем древние.

Содержание органического вещества в осадках обычно близко к указанным цифрам и, вероятно, оно оказывает большое влияние на диагенетические процессы. Например, разложение органического вещества может приводить к освобождению ассоциирующихся с ним катионов. Бергер [22] предложил следующую классификацию процессов по роли участвующего в них органического вещества (см. также Оппенгеймер [228]):

A) концентрация элементов посредством метаболических процессов: C, N?, P, S, Fe, Si, Ca, Ba, Mn, I (Cu, V геохимически не активные) Zn?

B) посмертная концентрация:

1) химическая

а) захват молекулами органического вещества: *V*, Ga, Ge?

б) осаждение сульфидов: Fe, Cu, Pb, Zn и т. д.

в) восстановление: Ag

2) физическая адсорбция: V, Ag, Th, U и т. д.

Обзор, выполненный Абельсоном [1], показал почти повсеместное присутствие протеинов в современных органогенных образованиях; он свидетельствует также о том, что, по всей вероятности, многие (если не большинство) ископаемые организмы первоначально содержали протеины. Абельсон вскрывал различные слои современных раковин путем послойного растворения в разбавленной кислоте и определял таким образом места концентрации протеина внутри скелетов. Он установил, что многие раковины имеют компактное сложение, что предотвращает от проникновения внутрь бактерий, следовательно, в ископаемых организмах протеины вполне могли сохраниться. Сообщалось, что многие окаменелости содержат аминокислоты, которые, возможно, частично адсорбировались на карбонатных скелетах. Опыты Абельсона [1] показали, что аспаргиновая и глутаминовая кислоты

легко адсорбируются на $CaCO_3$, тогда как аланин — один из главных аминокислотных компонентов ископаемых организмов — почти не связывается с $CaCO_3$. Это заставляет предполагать, что по крайней мере последнее вещество не представляет собой просто адсорбированную примесь на карбонатных остатках. Кроме того, Абельсон [2, 3] показал, что порфирины относятся к наиболее устойчивым органическим материалам и, возможно, будут обнаружены в ископаемых организмах.

Почти ничего не известно об истории существования различных металлов, первоначально содержавшихся в мягких тканях организмов или адсорбированных на них, как отмечал Граф [122], приведший список соответствующих работ. М. А. Глаголева [104] изучала влияние донных организмов на распределение элементов-примесей и заключила, что некоторые элементы поступают из известковых скелетов, тогда как другие элементы, вероятно, поступали из иного источника, возможно из мягких тканей организмов. Однако М. А. Глаголева не подтвердила последнее положение фактическим материалом. Худ и др. [142] в [148] идентифицировали карбаминово-карбоксильные кислотные комплексы, которые использовались, например, некоторыми видами морского фитопланктона в процессе фотосинтеза. Эти соединения могут комплексировать с Ca, Sr и, возможно, с Mg в неионной форме. Согласно Абельсону [2, 3], гемалин и хлорофилл (порфириновые пигменты) легко теряют Fe и Mg и освобождаются от металлов, пока V и Ni не занимают положения, которые раньше удерживались Fe и Mg. Образующиеся устойчивые комплексы гидрофобны и легко растворяются в нефти, они представляют собой разновидности порфиринов, обычно встречающихся в осадках и нефти (см. обзор литературы у Графа [122]; часть II, III).

Голдберг [106] отмечал, что трудно сопоставить биохимическую и палеобиохимическую роль элементов-примесей, так как только в очень редких случаях проводилось определение многих элементов. Однако в общем установлено, что концентрация тяжелых металлов в морских организмах больше, чем в гидросфере. Кроме того, организмы, находящиеся на более низких филогенетических уровнях, по-видимому, в большей степени концентрируют металлы-примеси, чем позвоночные. Концентрации элементов в организмах, как для семейств, так и для видов, отличаются от концентраций в морской воде; металлы-примеси удерживаются в организмах очень сильными химическими связями.

Голдберг [106] пишет, что «в общем факторы относительной концентрации металлов в морской биосфере по сравнению с морской водой соответствуют порядку устойчивости связи ионов металлов с органическими лигандами». Шуберт [265] показал, что для серии двухвалентных проходящих сквозь воду металлов (по существу независимых от того, воздействуют ли на металлы атомы кислорода, водорода или серы) имеется следующий ряд устойчивости в комплексных соединениях: $Pd > Cu > Ni > Pb > Co > Zn > Cd > > Mg$. Видно, что устойчивость понижается по мере возрастания основности металлов. Шуберт также отметил, что для щелочноземельных металлов обычно наблюдается ряд устойчивости $Zn \gg Mg$, $Ca > Cr > Ba > Ra$, в котором положение Mg часто меняется. Для некоторых трехвалентных ионов металлов часто наблюдается следующая последовательность: $Tl > Fe > Ga \gg > In > Al \gg Cr > Sc >$ редкие земли. Для редких земель последовательность $Y > Sm > Nd > Pr > La$ опять-таки характеризуется возрастанием основности. В случае группы двухвалентных катионов металлов первой переходной серии устойчивость комплексов увеличивается до максимальной (для меди) и затем понижается: $Mn < Fe < Co < Ni < Cu > Zn$. Необходимо отметить, что относительная устойчивость может меняться. Например, ионы Mn^{2+} образуют более прочные комплексы с лигандами кислородного типа, а Co^{2+} — с лигандами азотного типа; эти различия еще более ярко выражены у ионов Co^{3+} и Mn^{3+} [265].

Голдберг [106] отмечает, что отношение концентрации элементов в организмах к концентрации в морской воде, например, для губок составляет: Cu — 1400; Ni — 420; Co — 50; Mg — 0,07 и Ca — 3,5. Биохимическое фракционирование может привести к экстенсивному уменьшению количества некоторых элементов в окружающей морской воде, как это уже отмечалось в отношении стронция в водах, омывающих коралловые рифы [271] и при концентрации ионов радиоактивного иттрия красными водорослями и диатомеями.

В отношении поглощения элементов-примесей, связанных с конкретным веществом, представителями морской биосферы Голдберг [106] отмечал, что «эти частицы могли входить в морскую биосферу через фильтрующие организмы и поедающих их существ, а также в результате адгезии на поверхности растений и животных». Так как все эти вещества, исключая углекислый кальций, могут находиться в виде коллоидно-диспергированных частиц, можно ожидать, что эти частицы будут ассоциироваться с разноименно заряженными адсорбированными ионами.

Ленингер [191] считает, что биологическая спецификация ионов металлов для таких органических веществ, как протеины, зависит от: 1) массы ионов, 2) заряда ионов, 3) радиуса ионов, 4) окислительно-восстановительных потенциалов ионов и 5) доступности и химического состояния одних элементов по сравнению с другими.

Установлено, что некоторые энзимы содержат магний и способствуют осаждению фосфата кальция. Ингерсон [148] предположил, что сходные энзимы в известьвыделяющих организмах могут участвовать в осаждении углекислого кальция и, возможно, даже доломита. Дальнейшее выяснение этой проблемы активного металла в энзимах, вероятно, представляет особый интерес.

Как полагает Ингерсон [148], несмотря на крайне ограниченные сведения, работы А. П. Виноградова [321] и других исследователей свидетельствуют о том, что некоторые группы организмов характеризуются относительно высокими содержаниями определенных элементов. Если в карбонатных осадках имеются высокие концентрации конкретных элементов, не осаждающихся химическим путем, это может означать, что в накоплении данных осадков активное участие принимают соответствующие организмы.

Следует соблюдать большую тщательность в отборе и приготовлении образцов древних осадков для определения элементов-примесей в органических соединениях. Например, во время приготовления нерастворимых осадков следует учитывать, что грибные гифы, ассоциирующиеся с лишайниками, растущими на поверхности пород, проникают в породу на глубину в несколько сантиметров. Свежеотобранный материал из карьера и керна может быстро прорасти грибными гифами и загрязниться.

НЕПОСРЕДСТВЕННОЕ ВЛИЯНИЕ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Едва ли можно переоценить огромную роль бактерий в: 1) осаждении и растворении карбонатов, 2) превращении и разложении неорганических и органических материалов, 3) контролировании pH и Eh водной среды, 4) продуцировании газов и переработке осадков и 5) высвобождении и концентрации второстепенных и редких элементов. Перечень бактериальных процессов и вопросы их влияния на химический состав осадков рассмотрены во многих работах: А. П. Виноградова [321], Зобелла [362], Оппенгеймера [228], Клауда [62] и С. Кузнецова [181].

А. П. Виноградов [321] приводит следующий список элементов, которые потребляются или вовлекаются в процессы бактериями; C, H, O, N, P, As, S, Se, Fe, Mn, Al, Ca, Si и Mg. Вероятно, в будущем этот список будет расширен.

Еще раньше было обнаружено явление концентрации Mg и Ca, отмеченное Карролом и Гринфилдом [40]. Эти наблюдения представляют особый интерес; возможно, бактерии образуют зародыши, индуцирующие химическое осаждение карбоната кальция. Тафт и Гарбаух [295] предположили, что темное вещество, заключенное в некоторых доломитовых кристаллах из современных карбонатных осадков, имеет органогенную природу. Если придерживаться данных Лало [185] и Ниира и Рорера [216], согласно которым бактерии могут образовывать доломит или по крайней мере способны воздействовать в качестве зародышей на химическое осаждение карбонатов, можно допустить, что темные компоненты, описанные Тафтом и Гарбаухом, имеют бактериальную природу.

Проблемы, с которыми встретился Брокер [33] при оценке урановых неравновесных рядов как средства определения абсолютного возраста морских карбонатов, свидетельствуют о практической ценности дальнейших исследований диагенетических процессов, которые, вероятно, стимулировались и контролировались бактериями.

ПРИМЕНЕНИЕ ДАННЫХ О МИНЕРАЛЬНОМ И ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВАХ ОРГАНОГЕННЫХ КАРБОНАТОВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ

Данные о минеральном и химическом составах известковых остатков и органогенных известняков во многих работах рассматривались с целью их применения для решения практических задач. Некоторые из этих применений описаны в последующих разделах, где кратко освещается значение данных о составе для определения роста скелетов и захвата и сохранения элементов при различных экологических и диагенетических условиях.

СПОСОБ И СКОРОСТЬ РОСТА РАКОВИНЫ И ЗАХВАТ ЭЛЕМЕНТОВ

На основании экспериментов по выращиванию известковых раковин были получены некоторые данные о механизме и скорости роста органогенных образований и роли в этом процессе химических элементов и некоторых изотопов. Повсюду в этой главе приводятся ссылки на экспериментальные работы, такие, как работа Ликинса и соавторов [195]. Дополнительные литературные источники можно найти в главе, посвященной методам анализа карбонатов. Для изучения образования коралловых скелетов Т. Ф. Горо и Н. И. Горо [119] применили метод внедрения радиоактивных изотопов.

ТАКСОНОМИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

В общем сведения о минералогических и химических критериях для классификации растений и животных почти отсутствуют. Исключение представляет упомянутая работа Блэкмона и Тодда [29], предложивших учитывать минералогический состав скелетов фораминифер, когда рассматриваются их родословные линии. Лоуэнстам [201] считает, что в качестве типичных признаков видов, родов и отрядов замковых брахиопод можно использовать неодинаковое отношение брахиопод к Sr и Mg и средние величины отношений Sr/Ca и Mg/Ca.

А. П. Виноградов [321] отмечает, что химический состав скелетов водорослей, рассматриваемый в пределах только одной группы, характерен для данного вида и рода и что этот состав также отражает условия среды обитания организмов.

ПУТИ И ИНТЕНСИВНОСТЬ ДИАГЕНЕТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Темпы изучения диагенетических превращений все более нарастают в связи с разработкой более усовершенствованных приспособлений для петрографического микроскопа, позволяющих изучать мельчайшие измене-

ния. Естественно, что эти исследования проводить очень трудно. Изучение современных органических остатков, оолитов, пеллетов, различных известковых илов и т. д. вместе с искусственным получением минералов позволит в итоге установить пределы концентрации элементов в органогенных и неорганогенных образованиях при данных условиях. Любое отклонение от этих «стандартных пределов» свидетельствует о соответствующих превращениях, что в свою очередь поможет понять сущность диа- и эпигенетических изменений.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И СОЛЕНОСТИ ВОД

Минералогический и химический составы известковых остатков зависят от многих факторов; однако наибольшее внимание уделялось изучению влияния температуры на минералогический состав, содержание магния, стронция и изотопов кислорода и влияния солености на минералогический состав и содержание стронция. Влияние температуры и солености на содержание других ассоциирующихся элементов изучалось в меньшей степени. Ниже рассматриваются перечисленные зависимости.

Влияние температуры на минералогический состав. Лоуэнстам [198, 199] опубликовал данные, не оставляющие сомнения в том, что температура — один из факторов, влияющих на минералогический состав органических остатков. Однако более подробное изучение узких таксономических групп — родов или видов — показывает многочисленные отклонения от этой закономерности. Например, Лоуэнстам обнаружил, что слабо выраженная зависимость минералогического состава скелетов от температуры и даже отсутствие этой зависимости в некоторых видах, по-видимому, связаны с приспособлением организмов к полуназемным условиям обитания. Было показано, что в некоторых крайних случаях раковины образуются только при повышенных температурах. Лоуэнстам приводит также данные по двум видам, живущим почти в одной и той же обстановке, причем минеральный состав раковины одного вида зависит от температуры, а другого — не зависит. Влияние температуры также проявляется в зависимости от условий существования организмов, как, например, в случае пелеципод, среди которых температура оказывает влияние на минеральный состав только передвигающихся бентонных раковин и, по-видимому, не влияет на прикрепленные или цементирующие разновидности. Лоуэнстам полагает также, что наряду с температурой и другими возможными факторами образование арагонитовых или кальцитовых скелетов зависит от величины солености вод.

Додд [72] считает, что минералогический состав раковин небольших мидий *Mytilus californianus* не зависит от температуры, тогда как содержание арагонита в крупных раковинах увеличивается с возрастанием температуры. Содержание арагонита в раковине *Mytilus edulis* уменьшается с увеличением температуры. Поэтому Додд считает, что *Mytilus* в исследованном им районе можно использовать для определения палеотемператур и палеосолености.

Последующие работы Додда [73] показали, что раковина *Mytilus californianus* сложена четырьмя слоями, представленными либо органическим веществом, либо кальцитом, либо арагонитом. Предполагается, что особенности строения и структуры роста некоторых слоев отражают летние периоды образования раковины и поэтому могут быть использованы для определения ее возраста. Соответственно можно определить скорость роста раковины, которая частично зависит от температуры; таким путем можно получить дополнительные сведения о палеотемпературах. Позднее Додд [74, 75] предположил, что состав раковин в большой степени зависит от их филогенетического положения; минеральный состав раковин различных видов одного и того же рода по-разному зависит от температуры, что, несомненно, сви-

детельствует и о влиянии других факторов. Для *Mytilus californianus* существуют корреляции между толщиной раковины и минералогическим составом, тогда как для *Mytilus edulis diegensis* минералогический состав сопоставляется с длиной раковины. Однако минеральный состав, возможно, не зависит от толщины раковины; по-видимому, и минералогический состав и толщина известковой раковины контролируются каким-то неизвестным фактором. Состав раковин некоторых видов на ранних стадиях роста не зависит от температуры, тогда как для других видов такой особенности отмечено не было. Было установлено, что состав некоторых раковин *Mytilus californianus* длиной менее 20 *мм* не зависит от температуры. Содержание арагонита в раковинах обоих подвидов *Mytilus edulis* уменьшается при увеличении солености. Для *Mytilus californianus* такую закономерность нельзя установить, поскольку по своей природе они станогалинные. В связи с этим следует отметить, что все пресноводные моллюски, за одним исключением (Додд [75]), имеют арагонитовые раковины. Додд [74] заключил, что изменения в составе раковин видов и подвидов *Mytilus* необъяснимы полностью на основании какого-либо фактора, так как содержание арагонита, вероятно, контролируется какими-то неизвестными факторами. Однако вполне очевидно, что *Mytilus californianus* можно использовать для определения палеотемператур, если для этого применяются крупные целые неистертые раковины хорошей сохранности. Минералогический состав раковин двух подвидов *Mytilus edulis diegensis* и *Mytilus edulis eduli*, вероятно, можно использовать для определения палеосолености.

Зависимость содержания магния от температуры. Как показали Чейв [43] и Чилингар [48, 54], содержание магния и величина отношения Mg/Ca в известковых раковинах, несомненно, отражают температуру окружающей среды. Выше в разделе, посвященном магнию в органических остатках, упоминались случаи, которые выпадают из этой «идеальной» зависимости содержания магния от температуры. Ниже описаны примеры, показывающие возможность применения содержаний магния в скелетах для определения палеотемператур.

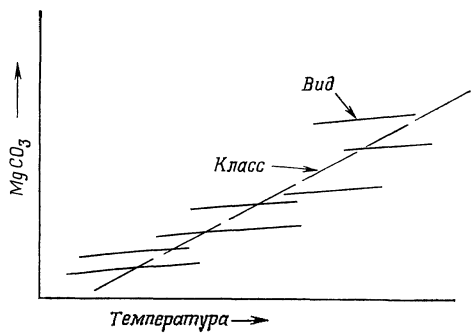
Чилингар [54] построил график отношений Ca/Mg для различных групп организмов и подтвердил данные Чейва [43], согласно которым между величиной отношения Ca/Mg и температурой среды имеется обратная (гиперболическая) зависимость. Чилингар показал, что в некоторых случаях даже небольшие различия температуры (0,5 °C) сказываются на величине отношения Ca/Mg в организмах. Отношение Ca/Mg в искусственно осажденных карбонатах также обратно пропорционально температуре. Поэтому Чилингар заключил, что «сходство кривых зависимости отношения Ca/Mg от температуры для беспозвоночных организмов и химических осадков свидетельствует о том, что отношение Ca/Mg в этих организмах до некоторой степени контролируется влиянием температуры на растворимость $CaCO_3$, $MgCO_3$, $Mg(OH)_2$ и т. д. Различия в величинах отношения Ca/Mg в разных организмах могут обусловливаться особенностями механизма роста раковин, состава и величиной pH тканевых флюидов».

Додд [74] отмечает, что содержание Mg во внешнем кальцитовом слое раковины *Mytilus* увеличивается с повышением температуры, хотя это увеличение менее закономерно, чем для Sr.

Чейв [43] показал, что содержание магния в отдельных видах и в целом в классе морских ежей примерно одинаково зависит от температуры. Однако Пилки и Говер [238] пришли к выводу, что кривые содержания $MgCO_3$ в зависимости от температуры для отдельных видов и для класса в целом имеют различные тенденции: «содержание $MgCO_3$ в отдельных видах морских ежей с увеличением температуры нарастает значительно меньше, чем в классе в целом...» Эти авторы считают, что со временем, возможно, выявится ступенчатоподобная картина расположения кривых зависимости содержания

магния от температуры (фиг. 4). Основываясь на данных своей работы, Пилки и Говер утверждают, что, хотя Лоуэнстам [198, 199] и обнаружил положительную корреляцию содержаний магния с температурой воды для замковых брахиопод как подкласса, эта зависимость для отдельных видов, возможно, не выдерживается. В заключение отметим, что, очевидно, почти нет сомнения в том, что общая зависимость содержания магния от температуры имеет определенный характер, однако во многих конкретных случаях она оказывается более сложной. По-видимому, причина этого заключается во влиянии как чисто органо-метаболических, так и чисто физико-химических процессов. Поэтому требуется проводить тщательное изучение видов и подвидов, чтобы их можно было использовать для определения палеотемператур.

Зависимость содержания стронция от температуры. Лоуэнстам [198, 199] показал, что величина отношения арагонит/кальцит во многих организмах возрастает при повышении температуры; известно также, что содержание



Ф и г. 4. Кривые зависимости содержания магния от температуры для отдельных видов морских ежей и класса в целом [238].

Sr в арагоните выше, чем в кальците. Учитывая эти данные, можно ожидать, что существует определенная зависимость содержания Sr от температуры. Действительно, Лоуэнстам отмечал увеличение содержания Sr в *Serpulidae* при повышении температуры. Однако еще раньше Калп и др. [180] и Одам [223, 224] сообщили, что между отношениями Sr/Ca и температурой никакой корреляции нет или имеется очень слабая, даже для тех образцов минералов, кристаллическая структура которых не изменяется в зависимости от температуры. Для родов и видов, характеризующихся широкими температурными отклонениями от нормы, отношения Sr/Ca в теплых и холодных водах близки между собой. Например, для известковых красных водорослей и арагонитовых гастропод, приведенных у Одама в таблице, закономерного изменения отношения Sr/Ca с температурой не наблюдается. Калп и др. [180] и Чейв [43, 44] приводят сходные данные; Чейв считает, что в иглокожих организмах, например, Sr ведет себя совершенно иначе, чем Mg.

Турекян [307] проанализировал осадки из Атлантической экваториальной эупелагической зоны на Ca и Sr и обнаружил, что «если исключить части Sr и Ca, присутствующие в *Globigerina*, то характер изменения отношения Sr/Ca в тонкой фракции сходен с температурной кривой Эриксона — высокое отношение Sr/Ca совпадает во времени с высокой температурой поверхностных вод океана». Этот факт лучше объясняется ответной вариацией количества целестиновых раковин, выделяемых акантариевыми радиоляриями. «Если скорость осаждения карбоната и лютита постоянна, продуктивность *Acantharia* зависит от температуры». Однако последующие исследования, по-видимому, показали, что целестин отлагался с постоянной скоростью и что наблюдаемые изменения обусловлены изменением скорости осаждения углекислого кальция.

Пилки и Говер [238] установили, что зависимость отношения Sr/Ca от температуры наблюдается для отдельных видов, но не для классов в целом. В последующей работе (Pilkey, Hower, 1961) они писали, что содержание Sr в некоторых видах арагонитовых моллюсков имеет положительную корреляцию со среднегодовой температурой; содержание Sr в некоторых кальцитовых моллюсках имеет слабо выраженную отрицательную корреляцию с температурой и в то же время хорошо выраженную обратную зависимость от солености. Для одного вида установлена плохая корреляция со всеми изученными параметрами среды обитания.

Додд [74] определял содержание Sr в слое призматического кальцита в раковине *Mytilus* и установил, что оно прямо пропорционально связано с температурой, тогда как содержание Sr в арагонитовом перламутровом слое связано с температурой обратной зависимостью.

Комплексное изучение в органических остатках содержаний стронция, магния и изотопов кислорода. Противоречивость многих результатов, полученных при изучении химизма карбонатов и палеореконструкциях, обусловлена тем, что в этих исследованиях определяли только ограниченное число компонентов — один или два; такой подход не позволял вскрыть возможные причины различных отклонений. Лоуэнстам [200, 201] привел данные по определению содержаний Sr и Mg и отношений $^{18}O/^{16}O$ в современных и ископаемых брахиоподах. Он показал, что содержание $SrCO_3$ и $MgCO_3$ и отношение $^{18}O/^{16}O$ в современных брахиоподах, обитающих в водах с нормальной соленостью или близкой к ней (33,5—36,5‰), зависят от температуры. Однако приведенные результаты позволяют сделать вывод, что содержания Sr и Mg в брахиоподах изменяются не только от температуры, но и от вида и других факторов. Ниже, в соответствующих разделах рассматривается метод установления и определения степени диагенетических изменений по содержаниям $SrCO_3$ и $MgCO_3$ и отношению $^{18}O/^{16}O$.

Зависимость содержания других элементов от параметров окружающей среды. Как пишут Пилки и Гуделл [236], были предприняты лишь немногие попытки определить зависимости содержаний главных и редких компонентов от параметров среды, если не считать работы по Mg и Sr. Эти авторы определили содержания Mg, Mn, Ba, Sr и Fe и минеральный состав раковин семи видов моллюсков и изучили их изменение в зависимости от температуры и солености. Результаты этого исследования показали, что в четырех видах не происходит никаких изменений состава при изменении температуры окружающей среды. Отношения Mg/Sr(Mn + Mg + Ba + Fe)/Sr и (Mn + Mg + + Ba)/Sr и процентное содержание кальцита коррелируются с температурой в трех видах, тогда как другие отношения или содержания коррелируются с температурой только в очень немногих (двух или менее) случаях. Исключая содержание Sr и кальцита, характер зависимости любого отдельного компонента от температуры один и тот же, причем корреляция всегда бывает либо обратной, либо прямой. Однако корреляции этих компонентов с температурой обычно плохо выражены, а различия в солености обусловливают бо́льшие изменения в составе скелетов, чем различия температуры. Так, Пилки и Гуделл [236] заключили, что зависимости состава от параметров окружающей среды выражены слишком слабо, чтобы их можно было использовать для экологических реконструкций в изученных ими случаях.

Зависимость состава органических остатков от солености. Как отмечал Турекян [306], соленость еще не рассматривалась по существу как возможный независимый фактор, влияющий на отношение Sr/Ca в раковинах и осадках. Калп и др. [180] также считали, что главный фактор, контролирующий состав этих образований,— отношение Sr/Ca в воде, связанное в свою очередь с соленостью. Согласно этим авторам, температура в данном случае влияет незначительно.

Сэйд [259] приводит результаты анализов видов из двух удаленных районов, составы скелетов которых различаются качественно и количественно. В *Amphistegina radiata* из Красного моря почти все редкие элементы содержатся в бóльших количествах, чем в раковинах тихоокеанских видов. Кроме того, раковины из Красного моря содержат олово, тогда как в тихоокеанских образцах его нет. Согласно Сэйду, эти различия, вероятно, обусловлены наряду с другими возможными факторами большей соленостью вод Красного моря.

Более поздние исследования показали, что соленость сильно влияет на минеральный состав раковин и их элементарный состав, однако и здесь эти зависимости оказались сложными [238], что иллюстрируется несколькими примерами.

Так, Пилки и Гуделл [235] установили, что среди нескольких видов моллюсков для некоторых характерна положительная корреляция содержания стронция с температурой, тогда как для других — плохо выраженная отрицательная корреляция с соленостью. За исключением одного вида, для всех изученных моллюсков в той или иной мере характерна обратная зависимость между соленостью и содержанием стронция. В последующей работе [236] эти авторы показали, что различия в солености приводят к бóльшим изменениям состава раковин моллюсков, чем различия в температуре, хотя соленость более $25^0/_{00}$ не оказывает заметного влияния на состав скелетов. В то же время Пилки и Гуделл показали, что зависимости состава от солености выражены слишком слабо, чтобы их можно было использовать для палеоэкологических реконструкций.

Ракер и Валентайн [254] определили содержания Mg, Sr, Mn, Na, Cu и Ba в 71 раковине современной *Crassostreavirginica*. Они установили, что содержания Mg + Sr и Mn статистически обратно пропорционально связаны с соленостью. Содержание Na в общем увеличивается с возрастанием солености; однако предполагается, что натрий входит не в состав вещества раковины, а присутствует в виде интерстициальных солей, отложенных из морской воды и захваченных раковиной. Ракер и Валентайн [254] заключили, что «комплексно-регрессионный метод, основанный на изучении распределения концентраций Mn, Na и Mg + Sr, позволяет определить соленость среды роста *Crassostreavirginica* в пределах относительно большой стандартной ошибки (5,3%)».

Додд [74] отметил значительное увеличение содержания во внешнем слое призматического кальцита раковины *Mytilus* с уменьшением солености.

Ландергрен и Мангейм [188] привели данные, свидетельствующие о том, что Ba нельзя рассматривать как индикатор солености, как это обычно принято, за исключением, возможно, редких случаев. Согласно данным Леутвейна [194], в пресных водах отношение Ba/Ca увеличивается, тогда как отношение Sr/Ca уменьшается. Однако описано много случаев, когда эти зависимости не соблюдаются.

В превосходных работах Лоуэнстама [201, 202], упомянутых ранее в разделе, посвященном влиянию температуры на содержания элементов, указывается, что изменения содержания Sr и Mg в замковых брахиоподах частично зависят от температуры, однако количество этих элементов, по-видимому, контролируется и другими факторами. Поэтому Лоуэнстам изучил образцы из обстановок с сильно- и слабосолеными водами и сравнил их с образцами из нормально-морских обстановок с близкими отношениями $^{18}O/^{16}O$ в водах. Было установлено, что на содержании $SrCO_3$ и отношении Sr/Ca в скелетах сказываются изменения концентрации Sr и отношения Sr/Ca в водах и что в сильносоленых и слабосоленых водах амплитуды колебания этих величин различны. Кроме того, Лоуэнстам показал, что, несмотря на то что в слабо- и сильносоленых водах отношение Mg к Ca одинаково, содержание Mg в скелетах брахиопод изменяется. Этот автор предположил, что

количество Mg в раковинах определяется в первую очередь абсолютной концентрацией Mg в водах, хотя оно зависит также и от других факторов.

Одам [227] заключил, что «...вероятно, можно использовать отношение Sr/Ca для отличия морских и пресноводных ископаемых организмов в тех случаях, если их скелеты не подверглись замещению. Более высокое отношение Sr/Ca в окаменелостях, чем в морских видах, свидетельствует об их континентальных условиях существования; если отношения Sr/Ca почти совпадают, требуется привлечение независимых аргументов для надлежащей интерпретации...» Так как в замкнутых озерах может возникнуть такая же высокая концентрация Sr, как и в океанах, отношение Sr/Ca не всегда можно использовать для отличия континентальных замкнутых бассейнов и океанических обстановок. Одам [227] в табличной форме показал применимость отношения Sr/Ca в скелетах для определения природы палеообстановок. По величине отношения Sr/Ca он выделил две группы окаменелостей: 1) окаменелости с высокими отношениями Sr/Ca, которые, возможно, указывают на морские и аридно-озерные обстановки, на подток грунтовых или вулканогенных вод и 2) окаменелости с низким отношением Sr/Ca. Однако эти две группы настолько широкие, что они почти неприменимы для точных геохимических интерпретаций. Одам писал, что в спорных случаях следует применить независимый критерий, например тип ассоциации ископаемых организмов.

Кюблер [178] изучил характер распределения Sr в двух осадочных толщах, сложенных морскими и озерными отложениями, и установил, что содержание этого элемента изменяется от 0,1 до 0,5%. Однако он не обнаружил четких вариаций, которые можно было бы приписать изменению солености.

Приведенные примеры заставляют согласиться с Одамом [227] в том, что величина отношения Sr/Ca не дает полной информации о солености вод; однако во многих случаях это отношение наряду с другими данными оказывает помощь в определениях такого рода.

Наши современные знания позволяют проверить другими способами правильность определения специфических обстановок с помощью отношений Sr/Ca. Эти данные можно использовать для интерпретации древних обстановок, однако слишком мало известно об участии Sr и Ca в диагенезе или об изменении этого отношения в течение диагенеза, чтобы только с его помощью делать определенные выводы.

Связь состава органических остатков с условиями среды и «Закон минимума в экологии и геохимии». Некоторые успехи были достигнуты в изучении факторов, которые прямо или косвенно, взятые в отдельности или вместе, влияют на минералогический и элементарный составы известковых скелетов растений и животных. К этим факторам относятся полиморфизм карбонатов, температура, соленость, филогенетическое положение, скорость роста раковин, сезонные и географические изменения их состава и способов развития, биохимия тканевых флюидов, адсорбированные и абсорбированные примеси, растворимость продуктов и другие условия среды осадконакопления, неодинаковая степень влияния изменений физико-химических условий (например, в некоторых случаях соленость более $25^0/_{00}$ не оказывает влияния, тогда как более низкая существенно влияет на состав), способ существования (например, планктонный или бентонный; ползающий или роющий и сверлящий способ обитания) и многие другие факторы.

Опубликованные к настоящему времени данные свидетельствуют о том, что если состав органических остатков используется для точных палеоэкологических реконструкций, то это может быть сделано с уверенностью только до определенного предела. На один многообещающий метод указывает работа Пилки и Гуделла [235], обнаруживших, что определенные виды моллюсков невосприимчивы к колебаниям температуры и солености в различной

степени. Путем одновременного использования раковин более чем одного из этих видов, по-видимому, можно определить палеотемпературы и палеосоленость. Там, где это возможно, следует изучать раковины, сложенные либо кальцитом, либо арагонитом, чтобы избежать влияния полиморфизма. В больших пробах следует определять более чем один параметр, чтобы повысить надежность интерпретаций.

В связи с увеличением количества данных о взаимоотношении организмов и минерального состава со средой осадконакопления известный «Закон минимума в экологии» можно распространить на второстепенные и редкие элементы, хемогенные и органогенные минералы и назвать его законом «Минимума в экологии и геохимии» [348]. Короче говоря, геохимическое явление, отражающее условия среды, можно использовать в совокупности с биологическими данными в качестве критерия для определения этих условий. Применение этого закона частично было продемонстрировано Вольфом [347] при изучении девонских рифов.

РЕКОНСТРУКЦИЯ ОСАДОЧНЫХ ОБСТАНОВОК ПО РЕГИОНАЛЬНЫМ ИЗМЕНЕНИЯМ МИНЕРАЛЬНОГО И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСТАТКОВ

Как показал Чейв [46], региональные особенности минерального и химического состава органогенных карбонатных осадков зависят не только от наличия конкретных организмов, присутствовавших в различных обстановках, но также и от размера этих организмов, селективного физического разрушения, транспортировки и дифференциального растворения. Кроме того, работа Максвелла и др. [209] наводит на мысль о том, что значительное влияние оказывают селективное удаление различных компонентов ветром и дифференциальные транспортировки и аккумуляция.

Как показал Чейв [46], в изученном им современном рифовом комплексе в Северной Америке наибольшее отношение высокомагнезиального кальцита к низкомагнезиальному отмечается в окрестностях рифа вследствие наличия кораллиновых водорослей *Lithothamnion* и *Lithophyllum* и инкрустирующих фораминифер *Homotrema*. Наименьшая величина этого отношения отмечена в более глубоководных осадках, так как в них присутствует много планктонных фораминифер, например *Globigerina*. Наибольшее содержание арагонита установлено в мелководных осадках, что обусловлено обильным развитием арагонитовых кораллов, моллюсков и арагонитовых водорослей *Halimeda* в лагунах. Эти данные, по-видимому, согласуются с более ранними наблюдениями Чейва [43, 44], Стели и Говера [283], показавшими, что кальцит преобладает только в осадках спокойных глубоких вод. Главные компоненты современных осадков других участков представлены арагонитом и высокомагнезиальным кальцитом.

Минералогический состав скелетов, по-видимому, контролируется также неорганическими процессами, о чем свидетельствуют следующие наблюдения Чейва [46]: 1) осадки, примыкающие к рифу, содержат меньше арагонита, чем соседние лагунные осадки, 2) минералогический состав изменяется с изменением размера зерен. Чейв заключил, что, поскольку живущий риф сложен в основном арагонитовыми мадрепоровыми кораллами и моллюсками и поскольку кальцитовые альционариевые кораллы, кораллиновые водоросли и фораминиферы в количественном отношении играют небольшую роль (впрочем, иногда они обусловливают локальные концентрации высокомагнезиального кальцита), наиболее вероятно, что арагонитовые обломки удаляются путем неорганического процесса или процессов. Чейв предположил, что здесь главным фактором, возможно, является различие в устойчивости арагонитового и кальцитового материалов. Изменение минералогического состава в зависимости от размера зерен отражается в равномерном

увеличении устойчивости минералов с соответствующим уменьшением их растворимости от более крупных к более тонким фракциям карбонатных осадков [46]. Согласно Чейву, в более тонких фракциях по сравнению с более крупными уменьшаются содержание арагонита и отношение высокомагнезиального кальцита к низкомагнезиальному. Такое закономерное изменение установлено в широком спектре осадочных обстановок. По этой причине и потому, что глубоководные осадки сложены преимущественно кальцитом, очевидно, что для района, изученного Чейвом [46], дифференциальные удаления путем отмучивания и переотложение в более благоприятные места накопления осадка неприменимы. Однако в других случаях, подобных описанным Максвеллом и др. [209], на первое место может выступать процесс дифференциального отмучивания. Чтобы интерпретировать результаты своих наблюдений, Чейв наряду с другими возможностями рассмотрел инверсию арагонита в кальцит и удаление арагонита путем растворения. Инверсия была исключена как маловероятный механизм на основании того положения, что она, вероятно, не контролировалась размером зерен в противоположность растворению. Поэтому Чейв заключил, что растворение — наиболее правдоподобная причина равномерного повышения устойчивости минералов с уменьшением размера зерен. Однако следует отметить, что в общем наличие зависимости между размером зерен и степенью инверсии нуждается в подтверждении по ряду причин, изложенным в данной главе. Другие самостоятельные исследования современных карбонатных осадков свидетельствуют о том, что селективное удаление путем растворения, по-видимому, представляет редкое явление в теплых мелководных морских обстановках.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗРАСТА

Барнс и др. [18] полагают, что ураново-ониевым (ториевым) методом можно определять возраст кораллов не старше 300 000 лет, так как продукты разложения ^{238}U в современных морских кораллах систематически выбывают из радиоактивного равновесия. Последующие исследования Татсумото и Голдберга [297] выявили наличие существенных количеств урана в оолитах и поэтому они заключили, что возраст оолитов, по-видимому, можно установить путем определения количества ония (тория-230), образовавшегося из урана. Брокер [33] же привел данные, которые показали, что в ископаемых моллюсках содержится больше урана, чем в живущих формах. Некоторые соображения заставили Брокера отвергнуть влияние видов и изменения отношения U/Ca в морской воде в геологическое время. Он заключил, что избыточный уран имеет вторичное и очень раннее происхождение. Одно возможное объяснение образования избыточного количества урана, привнесенного вскоре после смерти организмов, когда они находились еще в контакте с морской средой, заключается в бактериальном разложении органического вещества, что приводит к созданию микросред, благоприятных для химического осаждения урана. Здесь необходимо отметить, что происхождение урана в организмах должно быть точно известно, чтобы можно было оценить пригодность этих материалов для определения абсолютного возраста.

Брокер [33] также обнаружил, что ^{226}Ra в любых органогенных карбонатах можно разделить на пять генетических типов, из которых только два пригодны для определения абсолютного возраста. Так, например, применение отношения $^{226}Ra/^{238}U$ для определения абсолютного возраста морских карбонатов приводит к очень запутанным результатам. Брокер заключил, что необходимо разрабатывать критерии, основанные на внутреннем соответствии данных изотопных анализов (т. е. ^{234}U, ^{230}Th, ^{226}Ra и, там, где это возможно, ^{231}Pa), на других диагностических параметрах (микроскопиче-

ские исследования содержания арагонита, $^{13}C/^{12}C$, $^{18}O/^{16}O$, содержание ^{232}Th, содержание ^{238}U, $^{234}U/^{238}U$ и т. д.) и на типе материала (например, кораллы и оолиты, очевидно, более пригодны для определения, чем моллюски).

КОРРЕЛЯЦИЯ НА ОСНОВАНИИ СОСТАВА

Кудимов [179] в своей книге «Спектральный каротаж» показал, что можно проводить надежную корреляцию на основании второстепенных и редких элементов, присутствующих в карбонатных и некарбонатных осадках. Чилингар и Бисселл [57] для целей корреляции применили отношение Ca/Mg при изучении миссисипских известняков Джоана Кордильерской миогеосинклинали. (Некоторые стороны этой проблемы рассмотрены в настоящей главе в разделе «Региональные аспекты геохимии карбонатов».)

ПРИМЕНЕНИЕ ГЕОХИМИИ КАРБОНАТОВ ДЛЯ ПРАКТИЧЕСКИХ ЦЕЛЕЙ

Гарлик [97] и Малан [205] описали характер распределения металлов в рифовых комплексах. Малан показал, что медь концентрируется в основном в межрифовых аргиллитах.

Были проведены другие исследования, главным образом промышленными компаниями, с целью применения элементов-примесей или других геохимических показателей для поисков месторождений нефти и газа или руд металлов. Эти исследования до настоящего времени либо не увенчались заметными успехами, либо, если они и были, результаты их сохраняются в секрете. Несмотря на трудности в исследованиях такого рода, поиски индикаторов необходимо продолжать до тех пор пока они успешно не завершатся. Сейчас необходимо разработать критерии, достаточно диагностические для того, чтобы сократить число разведочных буровых скважин, необходимых для реконструкции палеообстановок, и чтобы обеспечить разработку стандартной методики стратиграфической корреляции. Современное состояние этих работ, по-видимому, характеризуется накоплением данных, подтверждающих уже известные факты, а не разработкой метода поисков. Однако авторам известно (конфиденциальное сообщение), что на некоторых площадях для поисков карбонатных коллекторов большую помощь оказало применение отношения Ca/Mg (путем графического изображения линий равных отношений Ca/Mg и прослеживания направлений уменьшения этого отношения).

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ И ПРОЦЕССЫ В СВЯЗИ С ЭЛЕМЕНТАРНЫМ СОСТАВОМ КАРБОНАТОВ

Вопросы, связанные с минеральным и элементарным составами карбонатов, образовавшихся неорганическим путем, для удобства можно рассмотреть в следующих аспектах: 1) неорганическое физико-химическое осаждение карбонатов кальция, 2) механические, вулканогенные и космогенные примеси, 3) магний в хемогенных карбонатах, 4) стронций в хемогенных карбонатах, 5) другие элементы и ассоциирующиеся примеси в хемогенных карбонатах, 6) элементарный состав среды, контролирующей химическое осаждение и устойчивость витерита, арагонита, кальцита и доломита, 7) влияние среды на форму частиц хемогенных карбонатных осадков и 8) влияние химического состава среды осадконакопления на организмы.

НЕОРГАНИЧЕСКОЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ КАРБОНАТОВ КАЛЬЦИЯ

Ряд параметров и процессов, которые приводят к неорганическому обогащению, рассеянию и миграции химических компонентов, в этой главе не рассматривается, так как они обсуждаются в других главах и подробно описаны во многих опубликованных работах [98, 121, 169, 241] и др.

Наибольшего интереса в петрологическом отношении заслуживает недавняя работа Ангино и др. [10], свидетельствующая о том, что неорганические процессы, которые обычно протекают в теплых и умеренных климатических зонах, возможны и в необычных условиях. Ангино и соавторы наблюдали осаждение гипса ($CaSO_4$), арагонита ($CaCO_3$) и мирабилита (Na_2SO_4) в постоянно покрытом льдом антарктическом озере Бонни, температура вод которого изменяется от —3,5 до +7° С. Эти авторы считают, что «анализ ионных отношений свидетельствует о том, что озерные воды могут представлять собой захваченные морские воды, сильно изменившие свой состав в результате последующей концентрации при испарении, привноса ионов из окружающих почв и добавления теплых подземных вод».

МЕХАНИЧЕСКИЕ, ВУЛКАНОГЕННЫЕ И КОСМОГЕННЫЕ ПРИМЕСИ

В карбонатах можно обнаружить любые отдельные обломочные частицы, встречаемые в осадочных породах. Многие из этих механически привнесенных компонентов слагают «нерастворимые остатки», в состав которых входят глинистый материал и различные типы алевритовых и песчаных зерен. Однако в некоторых случаях карбонатные осадки могут оказаться разбавленными известковыми и доломитовыми обломками, образовавшимися из более древних пород. При точных геохимических исследованиях эти примеси следует четко различать, так как обломки более древних карбонатных пород могут отражать иные физико-химические условия среды осадконакопления.

Вулканические эманации, как на континентах, так и в океанах, могут поставлять твердые частицы, а также газы и флюиды в участки накопления карбонатов. Некоторые геохимические стороны этих процессов рассмотрены Страховым [287], полагавшим, что почти ничего не известно о роли вулканического материала в осадках вообще или о химических примесях, образующихся за счет этого материала.

Космогенные примеси в мелководных карбонатах могут быть незаметными вследствие высокой скорости осадконакопления и возможного быстрого удаления их в результате переработки. Однако в участках с очень низкой скоростью накопления осадков космогенный материал следует учитывать как источник некоторых химических компонентов. Например, Вайсман [345] отмечает, что компоненты глубоководных осадков в срединной части Атлантического океана имеют литогенное, биогенное, гидрогенное (т. е. они образовались из окружающей массы воды) и космогенное происхождение. Однако и в этом случае Вайсман предположил, что происхождение элементов-примесей в осадке можно объяснить, не прибегая к космогенному источнику.

МАГНИЙ В ХЕМОГЕННЫХ КАРБОНАТАХ

Ранее упоминалось, что максимальное содержание $MgCO_3$ в химически осажденном карбонате кальция достигает приблизительно 4%, тогда как в органогенных карбонатах — 30%. Положение Чейва [43, 44] об образовании высокомагнезиального кальцита в поверхностных условиях химическим путем, по-видимому, справедливо, хотя при этом следует принять небольшие оговорки, особенно в отношении раннедиагенетического изме-

нения хемогенных карбонатов. При изучении природных осадков очень трудно определить, каким путем попал в них Mg: либо в виде одновременно осадившихся минералов ($MgCO_3$, $Mg(OH)_2$, $x\,MgCO_3 \cdot y\,Mg(OH)_2 \cdot z\,H_2O$ или других), либо путем диагенетического перераспределения, например в результате процессов адсорбции — диффузии — абсорбции. Поэтому в сомнительных случаях невозможно оценить полностью возможные пределы захвата Mg (или любого другого элемента) без точного знания механизмов этого захвата.

В карбонатах магний может встречаться в виде: 1) магнезита или гидромагнезита (см., например, [8]); 2) доломита (см., например, [8, 9, 232, 279, 295]); 3) анкерита (см., например, [38, 316]); 4) высокомагнезиального кальцита (например, Кюблер [178] приводит кальцит с 40% $MgCO_3$; Фюхтбауэр и Голдшмидт [92] изучили кальцит, содержащий 18% $MgCO_3$; другие проявления этого минерала отмечены в работах [267, 283, 295]); 5) низкомагнезиального кальцита (см., например, [267, 295, 315]). Скиннер [279] отмечала, что магний в осадочной породе может присутствовать более чем в одной фазе; изученные ею преимущественно неорганогенные карбонатные породы Южной Австралии состоят из магнезиального кальцита, кальциевого доломита, доломита, магнезита и гидромагнезита.

СТРОНЦИЙ В ХЕМОГЕННЫХ КАРБОНАТАХ

Вопросы концентрации стронция в хемогенных карбонатах следует рассмотреть с двух сторон: 1) в отношении возможного его соосаждения с карбонатами и 2) в отношении возможного более позднего вхождения стронция в карбонаты. Одам [227] считает, что в большинстве случаев отношение Sr/Ca-карбоната, по-видимому, меньше этого отношения в растворе, из которого осаждается карбонат. Однако отмечались очень высокие отношения Sr/Ca, свидетельствующие о том, что некоторые осадочные процессы могли привести к образованию осадка с почти таким же или даже несколько большим отношением Sr/Ca, чем в водной среде. В одном случае эти отношения оказались почти равными: отношение Sr/Ca в оолитовых осадках Большого Соленого озера в Юте составляло 4,23/1000 атомов, а в воде — 4,20/1000 атомов. Одам отмечает, что если растворимые продукты находятся в большом избытке и если для растворов не имеется возможности обмена с крупным водным резервуаром, то химическое осаждение происходит в закрытой системе и отношения Sr/Ca в осадке и растворе становятся равными. Например, в пяти опытах, в которых к морской воде (Sr/Ca = 9,0/1000 атомов) добавлялись различные количества углекислого натрия, отношение Sr/Ca в образующихся осадках во всех случаях изменялось от 4,9/1000 до 13,3/1000 атомов. Сходные результаты были получены Зеллером и Вреем [360], обнаружившими, что в последующих порциях осадка отношение Sr/Ca возрастает. Уоттенберг и Тиммерманн ([332] *в* [290]) сообщили, что растворимость Ca и Sr карбонатов в морской воде примерно одинакова, тогда как в дистиллированной воде растворимость стронциевого карбоната ($0{,}3 \cdot 10^{-9}$) намного меньше растворимости кальциевого карбоната ($5 \cdot 10^{-9}$). Следовательно, в хемогенных карбонатах, осадившихся из слабосоленых вод, отношения Sr/Ca будут выше.

При изучении соосаждения стронция с карбонатом кальция из водных растворов Оксберг и др. [230], согласно данным многих других исследователей, обнаружили, что ионы Sr^{2+} значительно легче соосаждаются с арагонитом, чем с кальцитом. Они показали также, что можно вычислить отношение Sr^{2+}/Ca^{2+} в растворе, из которого происходило осаждение.

Голдберг [106] утверждает, что изучение химически осажденного карбоната кальция из морской воды в лабораторных условиях и изучение искусственно полученных оолитов показывает, что в арагонитовых образо-

ваниях содержится больше Sr по отношению к Ca, чем в морской воде. В то же время отношение Sr/Ca в морской воде выше, чем в большинстве арагонитосаждающих организмах. Холланд и др. [140] рассмотрели химический состав морской воды и его влияние на соосаждение Sr в оолитах. Эти авторы считают, что, исходя из соотношения средних концентраций Sr и Ca, следует ожидать около 0,906% Sr в арагоните, осажденном из морской воды при 25° С. Холланд и соавторы отмечают, что эта цифра находится в пределах концентраций стронция, обнаруженных в оолитах из Кэт-Кэйя на Багамской банке.

Одам показал [227], что трудно оценить применимость правила, согласно которому быстрое или ограниченное во времени хемогенное осаждение приводит к возникновению высоких отношений Sr/Ca, так как физико-химические механизмы этого процесса еще неясны полностью. Например, некоторые авторы полагали, что скопления арагонитовых иголок образовались из известковых водорослей, тогда как другие утверждали их бактериальное или физико-химическое происхождение. Дальнейшие исследования отношений Sr/Ca, возможно, позволят в какой-то мере решить эти проблемы. Как установил Одам, эти вопросы несколько осложняются из-за наличия рифовых кораллов и арагонитовых зеленых водорослей, отношение Sr/Ca в которых составляет соответственно 9—12/1000 атомов и 10—13/1000 атомов или более этого. В трех районах на Багамской банке (в Ки-Уэсте и в карбонатных породах Майами, содержащих окаменелости), там, где некоторые авторы предполагают прямое химическое осаждение, отношения Sr/Ca очень высокие (9/1000 атомов или более): 1) неконсолидированные и консолидированные оолиты (9/1000 атомов), 2) дрюит (9,3/1000 атомов) и 3) консолидированные и цементированные породы, сложенные обломками организмов, первоначально не имевших повышенного содержания Sr.

Высокое отношение Sr/Ca в дрюите сравнимо с этим отношением в известковых зеленых водорослях, однако оно также близко к отношениям Sr/Ca в некоторых разновидностях хемогенных осадков из морской воды. Поэтому отношение Sr/Ca не позволяет дать точную оценку условий осадконакопления.

Механизм, который приводит к цементации пляжной породы, все еще остается неясным; в обзорной работе Чилингара и др. [60] показано, что предлагались разнообразные гипотезы как хемогенной, так и органогенной цементации. Одам [227] ссылается на предположение Клауда, что сине-зеленые водоросли в верхних зонах обусловливают растворение и переотложение вследствие больших суточных колебаний величины pH в связи с метаболизмом водорослей. Возможно, что высокие отношения Sr/Ca рифовых кораллов обязаны тому, что колонии, слагающие скелетные постройки, включают симбиотические *Zooxantellae* и зеленые водоросли, обусловливающие сходные изменения величины pH. Следовательно, величины отношения Sr/Ca цементированных пляжных песков, известковых водорослей и рифовых кораллов, возможно, обязаны жизнедеятельности водорослей. Следовательно, изучение второстепенных и редких элементов цемента пляжных пород может оказать помощь при расшифровке механизма его осаждения. Структурные особенности девонских и современных рифовых известняков свидетельствуют в пользу гипотезы цементации пляжных песков водорослями [348, 350]. Одам [227] предположил, что если для образования оолитов требуется быстрое химическое осаждение, то оно может быть частично обусловлено очень интенсивной жизнедеятельностью организмов (фотосинтезом) в мелководных и рифовых обстановках. Высокие отношения Sr/Ca (более 9/1000 атомов), возможно, служат палеоэкологическими индикаторами процессов фотосинтеза в водорослях. Однако следует провести дополнительные исследования, чтобы эту гипотезу можно было принять как окончательную.

В вышеприведенных описаниях допускалось, что Sr входит в решетку карбонатов. Однако при благоприятных условиях в карбонатных осадках в виде акцессорного минерала может образоваться целестин. Скиннер [279] считает, что в недавно образованных осадках, сложенных в основном кальцитом и доломитом, Sr присутствует в виде целестина, причем содержание этого элемента меняется от 0,28 до 1,12%.

Залежи стронцианита, описанные Хардером [132], некоторые исследователи рассматривают как продукты латерально-секреционных процессов растворения, которые привели к извлечению Sr из известняков и скелетов организмов. Так как гидротермальные залежи стронцианита обычно включают Ba, Cu, Pb, Zn и другие элементы и так как Хардер обнаружил эти элементы только в виде примесей или совсем не обнаружил их, он заключил, что гидротермальный генезис этих залежей также маловероятен. Поэтому он предположил, что стронцианиты осаждались из растворов, поднимавшихся из нижележащих пород Zechsteinsalzen (отложения, богатые эвапоритами). Тот факт, что кальцит отложился раньше стронцианита, указывает на то, что Sr привносили растворы NaCl, так как из пресных вод стронцианит осаждался бы первым, т. е. Sr привнесен из нижележащих эвапоритов.

ДРУГИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ХЕМОГЕННЫХ КАРБОНАТАХ И АССОЦИИРУЮЩИЕСЯ С НИМИ ПРИМЕСИ

В хемогенных карбонатных фракциях известен ряд элементов, помимо Sr и Mg, содержащихся в виде примесей. Рассматривая валовый состав карбонатов, часто бывает очень трудно отличить карбонатные примеси и некарбонатные «загрязнения». Например, Дегенс и др. [68] установили, что в нефтьсодержащих пресноводных карбонатных конкрециях присутствуют следующие элементы (в%): B (0,029—0,042), Mn (0,035—0,04), Ni ($<2\cdot10^{-4}$—$8{,}9\times10^{-4}$), Ti (0,0065—0,104), Cu ($4{,}8\cdot10^{-4}$—$25\cdot10^{-4}$), Zr ($<$0,0010—0,0092), Cr ($3{,}7\cdot10^{-4}$—$9{,}2\cdot10^{-4}$), *V* ($11\cdot10^{-4}$—$38\cdot10^{-4}$), Ba (0,009—0,085) и Sr (0,011— $>$0,3). Совершенно неясно, в какой степени некоторые элементы в этих конкрециях могли быть адсорбированы и абсорбированы из нефти.

Остром [229] считает, что «среднее содержание бария, марганца и стронция и средние пределы содержаний бария и марганца в известняковых образцах выше, чем среднее содержание и пределы содержаний этих элементов в глинистых сланцах, т. е. эти элементы более тесно ассоциируются с минералами, слагающими известняки, чем с минералами глинистых сланцев».

Средние содержания и пределы содержаний других двенадцати элементов-примесей (B, Cr, Cu, Fe, Pb, Mo, Ni, K, Na, Ti, V, Zn), изученных Остромом, были наибольшими в глинистых сланцах.

Таблица 11

Распределение Ba и Sr в осадках Тихого океана [188] (*г/тонна*)

	Глинистые осадки	Известковые осадки
Содержание Ba (среднее)	1170	1070
Содержание Ba (пределы)	300—2500	800—1350
Отношение Ba/Ca	0,12	0,0035
Содержание Ca (среднее)	9600	306 000
Содержание Sr (среднее)	200	1480
Содержание Sr (пределы)	85—580	940—2000
Отношение Sr/Ca	0,021	0,0048

Данные Острома по содержаниям бария отличаются от данных Ландергрена и Мангейма [188]. Как показано в табл. 11, для бария не отмечается

никакого обогащения. В то же время содержание стронция в известковых осадках в 7 раз выше, чем в глинистых; эти данные в общем согласуются с наблюдениями Острома.

В связи с этим интересно отметить, что в водорослевых биогермах, изученных Маланом [205], медь концентрируется не в карбонатных отложениях, а в межрифовых аргиллитах. Малан считает, что эти данные свидетельствуют в пользу гипотезы сингенетического происхождения рудных залежей, так как наложенные вторичные процессы скорее всего приводили бы к осаждению меди в карбонатах. Последние значительно легче подвергаются растворению и замещению, чем аргиллиты.

Эти данные позволяют противопоставить гипотезу сингенетического происхождения гипотезам диагенетического и эпигенетического происхождения химических компонентов в карбонатных скелетах, минералах и породах, которые несколько детальнее рассматриваются дальше в этой главе. К. Дж. Белл [20] отмечает, что среднее содержание сингенетического урана в карбонатах составляет $<0{,}0001$—$0{,}021\%$, тогда как среднее содержание эпигенетического урана 0,0005—1,19%.

Татсумото и Голдберг [297] приводят следующие средние содержания сингенетического урана (в %) в хемогенных и органогенных карбонатах: 1) в оолитах $(0{,}83$—$5{,}8)\cdot 10^{-4}$; 2) в известковых скелетах до $3{,}2\cdot 10^{-4}$; 3) в арагоните, искусственно осажденном из морской воды, $(2{,}6$—$4{,}6)\cdot 10^{-4}$ и 4) в марганцевых желваках $(3{,}6$—$5{,}0)\cdot 10^{-4}$.

Голдберг [106] считает, что содержания урана в оолитах вполне сравнимы с его содержаниями в искусственных химических осадках, но резко отличаются от содержаний урана в органических остатках.

В отношении двухвалентных ионов кадмия, олова и марганца Голдберг [106] придерживается той точки зрения, что они могут замещать Ca наподобие Sr. Определение содержания этих элементов может оказать пользу при характеристике среды осадконакопления, так как они резко различны, например, для пресноводных и морских обстановок.

Таблица 12

Сопоставление химического состава основной массы и ооидов [315], %

	Mg^{2+}	Fe^{3+}	Mn	Sr	Cl^-
Основная масса	1,43—2,02	0,39—2,20	0,1726—0,3675	0,038—0,0676	0,011—0,012 (0,26)
Ооиды	0,46—0,79	0,16—0,18	0,0744—0,1314	0,0189—0,0381	0,0276—0,0383 (0,321)

Изучение геохимии осадка, например, в связи с его генезисом и диагенезом, требует выполнения точных химических анализов определенных компонентов осадка, а не валового опробования. Необходимость такого подхода к изучению осадков проиллюстрировал Усдовски [315], представивший данные химического анализа ооидов и основной массы одной карбонатной породы (табл. 12).

Дальнейшие исследования, возможно, покажут применимость некарбонатных минералов известковых осадков для интерпретации палеообстановок. Например, Раккер и Валентайн [254] предположили, что содержание Na в некоторых раковинах (несмотря на то что Na может присутствовать в виде захваченных интерстициальных солей, а не в виде компонента кристаллической решетки карбоната) может оказать помощь при определении палеосолености.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ СОСТАВ СРЕДЫ, КОНТРОЛИРУЮЩЕЙ ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ И УСТОЙЧИВОСТЬ ВИТЕРИТА, АРАГОНИТА, КАЛЬЦИТА И ДОЛОМИТА

Большая часть плейстоценовых и современных известковых осадков сложена арагонитом и высокомагнезиальным и низкомагнезиальным кальцитами, из которых два первые минерала рассматриваются как неустойчивые. Многие исследователи считают, что они либо превращаются в низкомагнезиальный кальцит, либо замещаются доломитом. Хотя уже имелись обобщающие теории, отсутствовали точные сведения о 1) многочисленных факторах, обусловливающих генезис этих минералов; 2) относительной устойчивости вновь образовавшихся карбонатных минералов. Ниже приведен краткий обзор литературных данных, имеющих отношение к этим вопросам.

При проведении опытов по осаждению карбоната кальция в карстовых пустотах Муррей [214] обнаружил следующее:

1. Воды, из которых осаждается арагонит, обычно имеют более высокое отношение Mg/Ca, чем воды, из которых выпадает кальцит.

2. Добавление $Mg(HCO_3)_2$ к раствору $Ca(HCO_3)_2$ или замещение ионов Ca ионами Mg приводит к увеличению содержания арагонита в хемогенном осадке карбоната кальция. В тех случаях, когда концентрации Mg и Ca примерно равны, арагонит преобладает над кальцитом.

3. Арагонит, по-видимому, менее распространен среди кристаллов, выпавших первыми.

4. Значительно меньшие концентрации Sr и Pb, чем Mg, требуются для осаждения арагонита.

5. Содержания ионов Ba, Mn и SO_4, значительно преобладавшие над содержаниями других использованных ионов, оказались неэффективными при осаждении арагонита в опытных цилиндрах. (Ba не обусловил осаждения арагонита и это противоречит данным рассматриваемых ниже работ.)

6. Небольшое повышение температуры приводит к увеличению содержания арагонита.

Результаты работы Зеллера и Врея [360] показали, что образование той или иной разновидности карбоната кальция в большой степени зависит от содержания примесей в кристаллах. Это содержание примесей в свою очередь зависит от концентрации и типа редких ионов в первоначальном растворе, от величины pH, температуры, растворимости полиморфных разновидностей, размера кристаллов и длительности воздействия растворов на кристаллы. Выше названные авторы считают, что между этими факторами существует тесная взаимосвязь; они показали также, что высокие pH и температура, низкая концентрация Mn^{2+} и высокие концентрации Sr^{2+}, Ba^{2+} и Pb^{2+} способствуют осаждению арагонита из раствора $Ca(NO_3)_2$ при добавлении к нему Na_2CO_3. Образованию кальцита способствуют более низкие pH и температура и высокая концентрация Mn^{2+} и низкие концентрации Sr^{2+}, Ba^{2+} и Pb^{2+}.

Исследования, проведенные Вреем и Даниэлсом [356], показали следующее:

1. Путем довольно легкого регулирования температуры, pH и продолжительности опытов можно получать либо арагонит, либо кальцит, либо оба минерала одновременно.

2. Пределы температуры — небольшие и оказывают решающее влияние на тип осадка.

3. Арагонит может довольно быстро превратиться в кальцит, если он находится в контакте с определенными растворами; скорость этого превращения неопределенно низка в сухой фазе.

4. Кристаллическая структура арагонита благоприятствует вхождению более крупных ионов, чем ион Ca (например, Sr, Ba, Pb).

5. Образование арагонита индуцируется Sr, Ba и Pb при высоких pH и других параметрах, благоприятствующих их соосаждению с карбонатом кальция; следовательно, эти ионы входят в кристаллическую решетку арагонита.

6. При низких pH карбонаты Sr, Ba и Pb не осаждаются, а первичные коллоидальные частицы карбоната кальция не включают эти более крупные ионы; такие условия способствуют осаждению кальцита.

7. При благоприятных условиях и невысоких концентрациях Sr в растворе его ионы входят в первичную массу коллоидальных частиц; это создает высокую концентрацию в этих частицах.

8. Коллоидные агрегаты впоследствии подвергаются ориентации, что приводит к кристаллизации.

9. Образованию арагонита способствует следующее: уменьшение со временем способности ионов Sr, Ba и Pb диффундировать с коллоидальных частиц обратно в раствор, а также факторы, сокращающие этот период свободной диффузии. Факторы же, благоприятствующие увеличению этого периода до наступления кристаллизации, способствуют образованию кальцита.

10. Более высокие температуры повышают скорость кристаллизации и поэтому ионы почти не переходят обратно в раствор; такие условия обеспечивают образование арагонита.

11. Чем больше концентрация осаждающихся ионов, тем больше выражена тенденция к образованию коллоидального осадка и поэтому тем больше период существования осадка перед его кристаллизацией. Поэтому более высокая концентрация ионов способствует образованию кальцита, если все прочие условия остаются постоянными.

12. Арагонит в контакте с водой переходит в раствор и переотлагается в виде кальцита вследствие потери Sr в воде, бедной ионами этого элемента.

13. После того как создавались минимальные концентрации Sr и других критических примесей, дальнейшие увеличения концентраций почти или совсем не оказывали влияния.

Гото [121] провел большие экспериментальные исследования, результаты которых позволили ему прийти к следующим выводам:

1. Наиболее важное влияние на предпочтительный или выборочный генезис арагонита или кальцита оказывает сольватация молекулами воды. Эти молекулы воздействуют на поверхностные ионы частиц и вызывают заметное ослабление атомных связей, так как более плотная структура арагонита менее устойчива, чем открытая кальцитовая структура под воздействием сольватации молекул воды, то генезису арагонита благоприятствуют растворы с уменьшенным воздействием сольватации. Это может быть осуществлено путем смешивания воды с некоторыми полярными жидкостями, имеющими низкие диэлектрические постоянные, такими, как спирты. Гото считает, что секреционные флюиды большинства организмов, по-видимому, состоят из таких полярных жидкостей и таким образом можно объяснить образование арагонита (см. ранее приведенный раздел о генезисе органогенного арагонита в сравнении с генезисом кальцита). К интересным результатам могут привести дальнейшие исследования по воздействию сольватации флюидов различных организмов и природных обстановок, например озер, лагун и т. д.

2. Так как сольватационному воздействию значительно препятствует термическое возбуждение молекул воды, то образованию арагонита благоприятствуют более высокие температуры (от 60 до 100° C) по сравнению с более низкими.

3. Вследствие низкой энтропии структуры арагонита теоретически можно представить, что высокая скорость реакции не благоприятствует осаждению арагонита. Гото [121] считает, что, хотя низкая скорость реакции имеет главное значение при образовании арагонита, этого недостаточно, так как низкая скорость реакции в такой же мере благоприятствует образованию структуры кальцита с высокой энтропией. Однако если рассматривать этот вопрос только в отношении скорости реакции, то всегда более трудно получить арагонит, чем кальцит, и трудности получения арагонита возрастают с увеличением скорости реакции. Это приводит к заключению о более непосредственной связи генезиса этих минералов с элементарным составом растворов.

4. Как относительно большая величина pH, так и сбалансированное соотношение Ca^{2+} и CO_3^{2+} в растворе могут помочь, по Гото [121], осаждению арагонита. Высокие концентрации ионов H^+, по-видимому, напротив, способствуют образованию более открытых структур кальцита и витерита. Гото считает, что нестехиометрическое соотношение Ca^{2+} и CO_3^{2-} в растворе, очевидно, вызывает абсорбцию чуждых ионов на зародышах каждой разновидности $CaCO_3$, что обычно не благоприятствует образованию арагонита.

5. Результаты экспериментов Гото свидетельствуют о том, что ионы Mg^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{2+} не облегчают получение арагонита. Mg^{2+} способствует генезису кальцита, тогда как Ba^{2+} обусловливает образование витерита (μ — — $CaCO_3$). Гото пишет: «Принимая во внимание эти факты, вполне уверенно можно говорить о том, что замещение кальция магнием делает кальцит более устойчивым по сравнению с арагонитом и витеритом, а замещение кальция барием делает более устойчивым витерит по сравнению с двумя другими модификациями. Весьма интересным при этом оказалось то, что арагонит не образовывался даже в присутствии Sr^{2+}, тогда как при тех же самых условиях мог образовываться кальцит, в котором значительная часть кальция была замещена стронцием. Эти факты доказывают химически недоступную природу арагонита, что может быть отнесено на счет низкой энтропии арагонитовой структуры» (см. главу в настоящей книге, посвященную методам анализа и изучения карбонатов; Гото [121], возможно, неправильно определил витерит, кальцийсодержащий стронцианит и арагонит).

Клауд [62] считает, что «Врей и Даниэлс [356] явно, а Зеллер и Врей [360] неопределенно связывают влияние предполагаемых контролирующих ионов с pH; однако... та же самая связь арагонита с более высоким pH и кальцита с более низким pH, по-видимому, более удовлетворительно объясняет концентрацию карбонат-ионов и свободной энергии реакции». Клауд не смог показать, что только наличие Sr или Ba, даже в высоких концентрациях, обусловливает образование арагонита (см. также [148]).

Китано [161, 162] определил также влияние многочисленных ионов неорганических веществ на содержание химически осажденного арагонита.

Тафт [293] считает, что так как арагонит термодинамически менее устойчив, чем кальцит, в условиях давления и температур, преобладающих на земной поверхности, то должны существовать какие-то другие факторы, которые обусловливают устойчивость арагонита и высокомагнезиального кальцита даже в позднепалеозойских карбонатных образованиях. Экспериментальным путем Тафт обнаружил, что «химически осажденный арагонит в контакте с дистиллированной водой и растворами, содержащими ионы Ca и Sr, медленно превращался в кальцит, причем скорость этого превращения зависела от концентрации ионов и температур. Однако при наличии более $5 \cdot 10^{-4}$% магния перекристаллизация не происходила. Высокомагнезиальный кальцит и витерит в контакте с растворами, содержащими соответственно 0,13 и 0,024% Mg, не перекристаллизовывались. В другой серии опытов кальцит погружался в раствор, содержащий 0,133% Mg (что соответствует его концентрации в морской воде), и добавлялся CO_2 для растворе-

ния части кальцита. Когда осуществлялось выделение CO_2, осаждались арагонит и высокомагнезиальный кальцит даже в том случае, если оставалось немного нерастворенного кальцита. Ионы магния, очевидно,— важный фактор, обусловливающий осаждение и устойчивость именно арагонита и высокомагнезиального кальцита, а не кальцита в морских обстановках». Пока имеется по крайней мере один ион Mg на каждую элементарную ячейку арагонита, находящуюся в непосредственном контакте с интерстициальными водами, превращение арагонита в низкомагнезиальный кальцит, согласно Тафту, не произойдет. Величина этого «критического отношения концентраций» для арагонита равна 1, но она еще не определена для высокомагнезиального кальцита. Интересно сопоставить выводы Тафта с вышеупомянутыми заключениями Гото [121].

Недавние исследования Тафта и Гарбауха [295] также подтвердили, что присутствие достаточного количества ионов в интерстициальных водах предотвращает превращение метастабильных карбонатов в более устойчивые формы (см. также [294]).

Симкисс [276] приготовлял искусственную морскую воду (без элементов-примесей) и добавлял к ней различные растворы, чтобы изучить влияние конкретных ионов на минералогию химического осадка углекислого кальция. Он считает, что если из морской воды удаляется CO_2, то осаждается арагонит. Результаты опытов Симкисса показали следующее: 1) добавление растворов с NaCl и $CaCl_2$ приводило к образованию чистого кальцита; 2) раствор $CaCl_2$, $MgCl_2$ плюс NaCl осаждал арагонит; 3) при отсутствии Mg и наличии NaCl, KCl, Na_2SO_4 плюс $CaCl_2$ осадок состоял из кальцита и витерита, а в некоторых случаях отмечалась также примесь арагонита. Образование витерита было неожиданным. Симкисс пишет, что японский исследователь Китано [160, 161] обнаружил, что образованию витерита благоприятствует высокая температура и большая концентрация ионов бария. Симкисс заключил, что в опытах японского исследователя pH, по-видимому, не оказывало какого-либо заметного влияния на генезис витерита. Возможно, что образованию его будет способствовать увеличение скорости осаждения. Однако, как отмечает Симкисс, это положение требует экспериментального подтверждения.

Джонстон и др. [152] предполагали, что наличие в морской воде ионов SO_4^{2-} вызывает осаждение углекислого карбоната в виде арагонита. Данбар и Роджерс [77] пишут, что метеорные воды, содержащие, как правило, очень мало солей, обычно разрушают арагонит и что если погребенные флюиды, богатые SO_4^{2-}, находятся в осадках вместе с арагонитом, то арагонит может оставаться неизменным в течение миллионов лет. В то же время Монаган и Литл [212] сообщают, что сульфат в искусственном растворе хлористого кальция и углекислого натрия индуцирует осаждение кальцита, тогда как ионы Mg^{2+} вызывают образование арагонита.

Сиджел [274] не смог прийти к определенному выводу относительно влияния стронция на образование арагонита по сравнению с кальцитом в известняковых карстовых пустотах, так как даже кальцит, изученный им, содержал определимые количества Sr. Однако Сиджел отмечает, что Sr преимущественно ассоциирует с арагонитом. Концентрации Mg, определенные Сиджелом, были заметно выше в арагонит-кальцитовых смешанных образованиях, чем в чисто кальцитовых. Эти данные не позволили выяснить, способствует ли магний образованию арагонита, как предполагал Муррей [214] в своей работе по изучению пещерных карбонатов. (Дополнительные сведения о роли магния читатель может найти в работе Усдовски [316], а также в ссылках на эту работу, приведенных в нижеследующем разделе.) Сиджел заключил, что температура имеет первостепенное значение при образовании карбонатов (в пещерах), однако для подтверждения этого положения необходимо провести дальнейшие исследования.

При изучении влияния химизма осадкообразующих флюидов на возникновение различных полиморфных разновидностей карбоната кальция, помимо неорганических ионов, весьма важная роль отводится органическому веществу живых и отмерших организмов, что было показано в разделе по органогенным карбонатам. Поэтому получение противоречивых результатов может быть связано с влиянием органического вещества, накладываемым на процессы, вызываемые физическими и химическими факторами.

Не считая многочисленных публикаций, в которых приводятся данные о параметрах, определяющих генезис витерита, арагонита и кальцита, немногое известно о подобных зависимостях для других карбонатных минералов. Шерман и др. [269] при изучении древних карбонатных пород пришли к выводу, что загипсованные растворы могли вызвать дедоломитизацию. Теодорович [300, 301] теоретически показал, что в результате возрастания концентрации NaCl до определенного уровня растворимости кальцита и доломита сближаются и это приводит к выпадению доломита. Согласно Медлину [210], присутствие в растворе NaCl также увеличивает температурный интервал химического осаждения доломита. Хардер [132] отмечает, что в растворах, содержащих NaCl, первым осаждается $CaCO_3$ и затем $SrCO_3$, тогда как в чистой воде эти вещества выпадают в обратном порядке.

Влияние условий среды на форму частиц хемогенных карбонатных осадков

Было показано, что изменение многочисленных параметров приводит к образованию минералогически различных осадков в пределах карбонатной системы. Сходное с этим, например, образование гелеподобного карбоната, арагонитовых игл, сферолитов или оолитов, по-видимому, отражает изменение физико-химических и биохимических параметров. Хотя в этой области необходимо еще провести большие экспериментальные работы, два приведенных здесь примера иллюстрируют некоторые положения.

Монаган и Литл [212] считают, что концентрация в растворе карбонат-иона более 0,002 *мол/л* способствует образованию сферолитов, а концентрация менее 0,002 *мол/л* — иглоподобных кристаллов [1]. Это означает, что, когда растворенные продукты присутствуют в большом избытке, как в случае быстрого выпадения в осадок, углекислый кальций осаждается в виде сферолитов. Напротив, более медленное выпадение в осадок благоприятствует образованию частиц игольчатой формы. Эти авторы также обнаружили, что образование «оолитов» могут вызывать сульфатредуцирующие бактерии. Монаган и Литл установили, что ромбоэдрические кристаллы кальцита осаждались из растворов, содержащих или только Ca^{2+}, или Ca^{2+} и Na^+, или Ca^{2+} и K^+, или Ca^{2+} и SO^{2-}. В растворах, содержащих Ca^{2+} и Mg^{2+}, напротив, осаждался аморфный гель, из которого при отстаивании развивались сферолитовые кристаллы арагонита и моногидрата углекислого кальция ($CaCO_3 \cdot H_2O$).

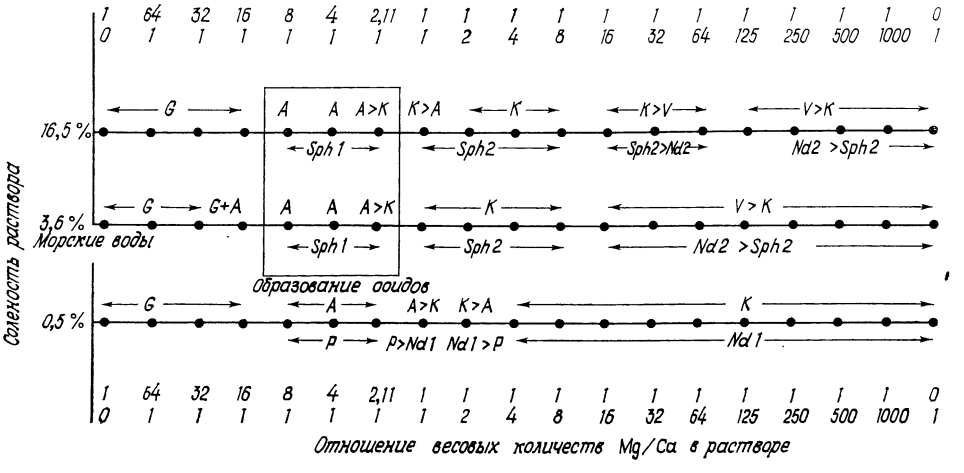
Исследования Усдовски [317] показали, что образование аморфного углекислого кальция, витерита, кальцита и арагонита и их морфологических разновидностей (сферолитов, оолитов с радиально-лучистым или концентрическим строением и призматических кристаллов или зерен) зависит, помимо других факторов, от величины отношения Mg/Ca и солености.

Как изображено на фиг. 5, эти эксперименты свидетельствуют о том, что витерит, кальцит, арагонит и, наконец, аморфный гель углекислого кальция (перечисленные в порядке одновременного выпадения двух сосед-

---

[1] Влияние концентрации исходных реагентов и температуры раствора на образование оолитов и сферолитов было также рассмотрено в работах Е. В. Рожковой и Н. В. Соловьевой (1937).— *Прим. ред.*

них фаз) осаждались с возрастанием величины отношения Mg/Ca из растворов с содержанием солей 16,5 и 3,6%. Витерит выпадал в виде мелкозернистого или кристаллического осадка, кальцит — в виде сферолитов без различимого радиально-волокнистого строения, а арагонит — в виде оптически отрицательных сферолитов с ясной радиально-волокнистой структурой. Из раствора, содержавшего 0,5% солей, при увеличении количества Mg углекислый кальций выпадал в виде кальцита, арагонита и геля, однако сферолиты не возникали. Кальцит выпадал в виде тонкозернистого или кристаллического осадков, в котором отмечались немногие ромбоэдрические кристаллы.



Фиг. 5. Характер выпадения $CaCO_3$ из растворов с различными содержаниями солей и отношениями Mg/Ca.

Точками отмечены результаты опытов по осаждению. Отношение Mg/Ca в морской воде = 2,11, G — аморфный гель (по данным рентгеновского анализа); A — арагонит, K — кальцит, V — витерит, Sph1 — ооидоподобные образования, оптически отрицательные сферолиты с различными радиально-волокнистым строением (диаметр 30—40 *мк*); Sph2 — оптически отрипательные сферолиты без различимого волокнистого строения (диаметр 5—10 *мк*), P — призматические кристаллы (диаметр около 15 *мк*); Nd1 — зернистый осадок, частично ромбоэдрические кристаллы (диаметр зерен около 10 *мк*); Nd2 — очень тонкозернистый осадок (диаметр зерен около 1 *мк*). Двумя одинаковыми рядами цифр вверху и внизу графика показаны отношения Mg/Ca, например, 1/0, 64/1, 32/1, 16/1 и т. д. [317].

Арагонит осаждался в виде кристаллов с гранями призмы и пирамиды. В этом случае образования витерита не происходило.

Итак, эксперименты Усдовски заставляют предполагать, что величина отношения Mg/Ca, определяет возникновение той или иной полиморфной разновидности $CaCO_3$, а соленость контролирует габитус или структуру частиц карбонатного осадка. Ооиды и сферолиты возникали тогда, когда отношение Mg/Ca находилось между 2/1 и 8/1. Самое низкое содержание солей, необходимое для образования ооидов, находится где-то между 3,6% и 0,5%.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СРЕДЫ ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ НА ОРГАНИЗМЫ

Было отмечено, что химические элементы среды осаждения оказывают влияние на жизнь организмов и что организмы прямо или косвенно контролируют характер распределения элементов. До сих пор мы не упоминали возможности того, что специфические элементы или некоторые концентрации элементов могут быть пагубными для органической жизни и могут приводить к развитию карликовых форм фауны и флоры и, возможно, даже к массовой гибели организмов. В смысле геохимии карбонатных осадков сведения по этим вопросам почти отсутствуют и большинство данных основывается на предположениях и гипотезах.

Таш [296] считает, что наличие карликовой фауны в черных сланцах, по-видимому, обусловлено пышным ростом водорослей. Катастрофическая гибель организмов, нормально существующих в верхних горизонтах вод, может произойти в результате поднятия придонных ядовитых вод, а ядовитые красные воды возникают благодаря присутствию некоторых фитопланктонных организмов.

Селективная токсичность вод, поскольку рассматриваются животные и растения, будет изменять экологическое равновесие и, следовательно, состав какого-либо образующегося карбонатного осадка. Подобно этому, такие важные экологические факторы, как соленость, концентрации питательных веществ и так далее, будут влиять на состав сообщества организмов. Вследствие селективной концентрации некоторых ионов, отражающей различные процессы жизнедеятельности, на элементарный состав какого-либо образующегося карбоната будут в свою очередь влиять фаунистические и флористические различия.

Здесь интересно отметить, что Чилингар и Бисселл [58] на основании теоретических и экспериментальных исследований показали, что высокое отношение Mg/Ca в докембрийских морских водах, по-видимому, предотвращало развитие твердых защитных и скелетных структур организмов или в основном сдерживало их развитие. Фэйрбридж [84] считает, что, хотя щелочность вод в докембрии была высокой, большое p_{CO_2} могло удерживать все карбонаты в растворе, за исключением части изолированных лагун или литоральных обстановок. Почти *во всех* докембрийских карбонатах находят реликты водорослей (литорального типа) *Collenia*.

Вполне возможно допустить, что не все организмы в одинаковой мере восприимчивы к одним и тем же элементам или к одним и тем же концентрациям. В то время как некоторые организмы оказывают предпочтение специфическим элементам, для других эти же элементы будут вредными. Некоторые концентрации химических элементов могут быть губительными для одних групп организмов, тогда как другие окажут предпочтение высоким концентрациям конкретных элементов. Наибольшую помощь для расшифровки условий осадкообразования оказало бы продолжение экспериментов по изучению факторов (включающих влияние элементов), которые стимулируют или препятствуют развитию различных организмов.

ДИАГЕНЕЗ — ЭПИГЕНЕЗ В СВЯЗИ С СОСТАВОМ КАРБОНАТОВ

Диагенез — эпигенез карбонатов охватывает многочисленные факторы и механизмы, которые изменяют содержания главных, второстепенных и редких элементов, а также структуры и текстуры отдельных карбонатных частиц и осадочных толщ. Чтобы избежать противоречивых толкований и в основном потому, что здесь мы имеем дело с «вторичными» изменениями, безотносительно к тому, когда они произошли, термины *диагенез* и *диагенез — эпигенез* мы понимаем в более широком смысле по сравнению с тем, который в них вкладывают Чилингар и др. [60]. Под диагенезом — эпигенезом подразумеваются все вторичные процессы, исключая метаморфизм. В этой связи следует подчеркнуть, что современное выветривание древних осадков приводит к таким изменениям, которые можно легко спутать с диагенетическими или эпигенетическими.

Здесь мы не будем подробно рассматривать многочисленные вторичные процессы, поскольку они освещаются в разных разделах этой и других глав настоящей книги и детально описаны Чилингаром и др. [60]. В общем можно согласиться с тем, что почти ничего не известно ни об одном механизме, перечисленном в следующем абзаце; это особенно относится к уменьшению размера зерен [350], так как данные о влиянии этого процесса на изменение химического состава практически отсутствуют. Во многих работах для объяс-

нения полевых и лабораторных данных привлекают более чем один процесс. Например, потеря элементов-примесей не совсем уверенно объясняется либо «выщелачиванием, либо перекристаллизацией», а обогащение элементами — либо «адсорбцией, либо диффузией, либо захватом в виде твердого раствора». Ни один из этих терминов не может отражать определенного явления до тех пор, пока не будут точно поняты и геохимически обоснованы обозначаемые ими явления и процессы. Еще многое предстоит сделать в области применения химических и металлургических закономерностей и концепций к геологическим проблемам и определения возможностей такого подхода к изучению минералов и горных пород в поле. Например, сходные признаки, наблюдаемые в искусственных металлах и древних карбонатных осадках, по-видимому, не обязательно возникают в результате одних и тех же или близких причин, как это считал Фолк [87].

К многочисленным диагенетическим процессам, с которыми связаны химические изменения карбонатов, относятся: 1) инверсия арагонита в кальцит, 2) превращение высокомагнезиального кальцита в низкомагнезиальный, 3) псевдоморфные замещения одного карбоната другим, 4) рост зерен, 5) уменьшение размера зерен (грануляция) (все перечисленные процессы от 1 до 5 обычно объединяют в один —«перекристаллизация»), 6) генезис некарбонатных компонентов, 7) растворение, выщелачивание и обесцвечивание, 8) адсорбция—диффузия—абсорбция и 9) химическое осаждение карбонатных цемента и желваков.

ИНВЕРСИЯ АРАГОНИТА В КАЛЬЦИТ

Выше упоминались некоторые факторы, вызывающие или предотвращающие инверсию арагонита в кальцит. Здесь также важно отметить, что Фюхтбауэр и Голдшмидт [92] описали скелеты, инверсия в которых была предотвращена окружающим их глинистым и нефтяным веществом.

Самого пристального внимания заслуживает проблема удаления и захвата элементов в связи с перекристаллизацией, т. е. выступают ли эти события как причина или как следствие вторичных изменений. Например, Сиджел [271] заключил, что Sr выщелачивается из карбоната кальция еще до инверсии, тогда как другие авторы полагают, что именно перекристаллизация (см. следующий раздел) способствует выделению элементов-примесей. Вполне возможно, что в зависимости от ситуации и типов элементов справедливым может оказаться то или другое толкование или одновременно оба. В то же время Спотс [282] полагает, что в ходе перекристаллизации существует возможность захвата магния из погребенных флюидов.

Краускопф [169] отмечает, что в течение инверсии арагонита в кальцит высвобожденные Pb, Zn, Ni и Co могут соединяться с S органического вещества с образованием мелких зернышек галенита, сфалерита, миллерита и миннеита.

Лоуэнстам [199] обнаружил, что в трубках *Serpulidae* начальное содержание арагонита 53—96% после годичного выдерживания уменьшалось до 45—78%. Поэтому не следует об этом забывать, если для минералогических и химических анализов используются старые музейные образцы.

Предполагалось, что помол арагонита может привести к его инверсии в кальцит. Однако Кринсли [173] не обнаружил такого явления.

ПРЕВРАЩЕНИЕ, ПСЕВДОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ, РОСТ ЗЕРЕН И ГРАНУЛЯЦИЯ

Как отмечалось, когда речь шла о хемогенных карбонатах, Тафт [293] и Тафт, Гарбаух [295] обнаружили, что высокие концентрации магния в морской воде или интерстициальных флюидах предотвращают превращение арагонита и высокомагнезиального кальцита в более устойчивые низкомагне-

зиальный кальцит и кальциты с дефицитом магния. Стели и Говер [283] отмечают, что, хотя известно, что высокомагнезиальный кальцит наименее устойчив среди карбонатов, присутствующих в изученных ими современных осадках, конечное положение высвобожденного магния еще не совсем ясно. Не достигается ли критическая концентрация некоторых ионов в интерстициальных флюидах, при которой не может произойти дальнейшего превращения неустойчивых форм в устойчивые до тех пор, пока флюиды не будут разбавлены? Было показано, что скорости перекристаллизации контролируются концентрацией определенных катионов, например, перекристаллизация на контакте с растворами, содержащими ионы Ca^{2+} и Sr^{2+}, и с дистиллированной водой происходит с различными скоростями. Следовательно, один из главных факторов, контролирующих перекристаллизацию,— несомненно, степень насыщения и скорость миграции морской воды и интерстициальных флюидов.

Почти нет сомнения в том, что перекристаллизация приводит к миграции элементов, хотя сам процесс весьма сложный. Например, Усдовски [315] показал, что в оолитовом известняке содержится примерно столько же Mg, Fe, Mn, Sr и Cl, сколько в известняках в среднем. Однако особое значение имеет характер распределения этих элементов. Mg, Fe, Mn и Sr концентрируются в кальцитовой основной массе (межзерновые обломки плюс яснокристаллический кальцитовый цемент), тогда как оолиты обогащаются хлором.

Более высокие содержания элементов в основной массе Усдовски объяснял их выделением из оолитов при перекристаллизации. Хлор, по-видимому, присутствует во включениях в оолитах. Циркулирующие растворы были способны выборочно удалить хлор из высокопористой и проницаемой межзерновой основной массы, тогда как в оолитах они не затронули этих включений. Перекристаллизация, по-видимому, также не повлияла на эти хлорсодержащие включения. Разумеется, что для выяснения поведения различных элементов необходимы дальнейшие исследования.

Одам [227] показал, что перекристаллизованные и неизмененные окаменелости заметно различаются по содержанию Sr. Он графически определил отклонение (в%) величины отношения Sr/Ca в скелетах от величины этого отношения в основной массе как функцию отклонения (в %) величины отношения Sr/Ca ископаемых организмов от величины этого отношения в современных близких представителях [227]. Характер распределения точек на графике свидетельствует о том, что ископаемые организмы и основная масса обычно имеют близкие отношения Sr/Ca, когда они малы. Если же отношения Sr/Ca в окаменелостях столь же высоки, как и в неперекристаллизованных скелетах современных организмов, то отношение Sr/Ca в раковинах обычно больше, чем в основной массе. Одам полагает, что морские ежи и кораллы, по-видимому, значительно легче подвергаются изменениям, чем брахиоподы и моллюски. Он заключил, что нет ясности в том, имеются ли ископаемые морские ежи, которые не подверглись изменениям, хотя внешне они все вполне сохранились. Одам приводит пример трех хорошо сохранившихся пенсильванских урхин, в которых отношение Sr/Ca = 0,89/1000 атомов, тогда как в трех современных урхинах это отношение составляло 3,06/1000 атомов. В противоположность этому Одам не обнаружил резких различий между пенсильванскими и современными моллюсками. Этот автор предположил, что очень низкая величина отношения Sr/Ca (порядка менее 1/1000 атомов) некоторых скелетных остатков, возможно, свидетельствует об их изменении. Однако, как отмечал Чилингар [55], рассматривая изменение содержания Mg, химический состав океана возможно изменялся во времени.

Калп и др. [180] провели сходные исследования скелетных остатков организмов и выявили четкое соотношение между перекристаллизованными

и неизмененными окаменелостями; оказалось, что первые всегда имеют более низкие отношения Sr/Ca. Эти исследователи предположили, что высвобождение Sr в течение перекристаллизации могло приводить к возникновению целестина ($SrSO_4$), который был встречен в тех же осадках. Усдовски [316] также привел данные о том, что текстуры («конус-в-конус») могли образоваться в результате перекристаллизации известковой глины (мергеля) и что этот процесс сопровождался потерей ионов Sr и Mg.

Баннер и Вуд [14], а также другие авторы установили, что перекристаллизация органогенных скелетов осуществляется дифференцированно и в определенной последовательности. Следовательно, в равной степени можно определить потерю элементов-примесей этими скелетами. Помимо того, что перекристаллизация воздействует на неорганические компоненты, она приводит, как предположил Абелсон [1], к удалению и потере аминокислот и других растворимых органических соединений. Эти вещества, ранее изолированные от интерстициальных флюидов, после перекристаллизации становятся подвижными.

ГЕНЕЗИС НЕКАРБОНАТНЫХ КОМПОНЕНТОВ (НАПРИМЕР, ЦЕЛЕСТИНА)

Одам [227] (частично в ссылках на [118]) отмечает, что просачивающиеся воды обогащаются, а карбонатные осадки обедняются Sr. Целестин ($SrSO_4$) образуется тогда, когда флюиды, богатые Sr, вступают в контакт с сульфатами либо в растворе, либо в минеральной фазе. Так как растворимость $SrCO_3$ в морской воде ($5 \cdot 10^{-7}$) меньше растворимости $SrSO_4$ (10^{-5}), стронцианит будет замещать целестин, который в свою очередь заместит гипс. О такого рода замещениях свидетельствуют результаты изучения кристаллических псевдоморфоз. Одам пишет также, что некоторые исследователи предполагали, что целестин, ассоциирующийся с доломитовыми породами, включает Sr, высвобожденный при инверсии арагонита в кальцит и (или) при доломитизации известняка. Одновременно следует учитывать возможность того, что химическое осаждение арагонита и (или) образование доломита происходило в осолоненной среде и что целестин выпадал непосредственно из морской воды.

РАСТВОРЕНИЕ, ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ И ОБЕСЦВЕЧИВАНИЕ

Процессы удаления элементов из карбонатных минералов и пород для удобства можно разделить на: 1) процессы, в результате которых весь материал удаляется в растворе, и 2) процессы, ведущие к селективному удалению элементов из материала. Отбеливание карбонатов может быть обусловлено удалением компонентов и (или) химическими изменениями in situ. Например, превращение высокомагнезиального кальцита и высокостронциевого арагонита в кальцит и арагонит, лишенные (или содержащие только следы) соответственно Mg и Sr, объяснялось как результат «выщелачивания».

В ряде случаев приводятся противоречивые сведения о том, может ли элемент удаляться из кристалла, находящегося в контакте с флюидом или для его удаления из кристаллической решетки требуется полное растворение или перекристаллизация. Зеллер и Брей [360] считают, что Sr не может извлекаться селективно без полного растворения или перекристаллизации карбоната. Сиджел же [271] отмечает, что Sr способен выщелачиваться из карбоната еще до перекристаллизации. Если рассматривать поведение магния при соответствующих условиях (pH и т. д.), то этот элемент обычно переходит в раствор и поэтому, вероятно, селективно извлекается из карбонатной породы.

Чилингар [55] отмечает разногласия среди исследователей по вопросу о возможной потере магния из органогенных скелетов в морской воде в течение и вскоре после седиментации. Этот автор выдерживал скелеты органи

мов в морской воде, обновлявшейся периодически, в течение 4 месяцев и не обнаружил каких-либо изменений величины отношения Ca/Mg.

Чейв [43, 44] отмечает, что удаление Mg циркулирующими водами можно наблюдать в плейстоценовых формациях в южной части Флориды. Повсеместно выщелоченные оолитовые известняки, изученные им, содержат в настоящее время только 0,37% $MgCO_3$, хотя они включают 15% морских ежей, фораминифер и мшанок, вероятно богатых первоначально магнием. Однако здесь опять-таки было возможно растворение и химическое переотложение материала.

Исследование современных карбонатных осадков Пилки [234] ограничил изучением фракций <62, <31 и <4 *мк* «на том основании, что любые постседиментационные изменения наиболее выразительными были бы в более тонких фракциях». Он обнаружил, что фракция <4 *мк* обычно более неустойчива (арагонит плюс высокомагнезиальный кальцит), чем фракция <64 *мк*. Пилки заключил, что селективные минералогические изменения, обусловленные растворением и перекристаллизацией, играют второстепенную роль, если они вообще возможны на стадии раннего диагенеза материала близ поверхности раздела вода—осадок. Однако против положения Пилки следует выдвинуть некоторые возражения. Как отмечалось выше в этой главе, степень застойности и степень насыщения интерстициальных флюидов в значительной мере контролируют устойчивость так называемых неустойчивых карбонатных минералов (арагонита и высокомагнезиального кальцита). Так как в более тонкозернистых осадках интерстициальные флюиды перемещаются очень медленно (или вообще не мигрируют), воды, богатые магнием, могут предотвращать изменение тонкозернистых неустойчивых минералов. Напротив, в более крупнозернистых осадках без тонкозернистой основной массы интерстициальные воды могут быстрее обновляться, при этом условия для поступления в область контакта с арагонитом и высокомагнезиальным кальцитом вод, не способствующих повышению их устойчивости, более благоприятны. Тем не менее в этих условиях возможно селективное изменение более тонких фракций.

Так как различные по размеру фракции карбонатных осадков могут содержать специфические второстепенные и редкие элементы, из этого следует, что в случае селективного удаления определенных фракций в результате растворения возможно и селективное извлечение химических элементов.

АДСОРБЦИЯ — ДИФФУЗИЯ — АБСОРБЦИЯ

Адсорбция возможна, если чуждые ионы или молекулы фиксируются на поверхности твердого вещества. Как считает Файф [95] (см. также [247]), абсорбция включает предварительную адсорбцию, которая сменяется последующей диффузией в твердое вещество. Молекулы, адсорбированные на поверхности, часто деформируются и вступают в химические реакции. Согласно Краускопфу [169], адсорбция ионов на зернах образующегося химического осадка происходит в результате соосаждения, окклюзии, ионного обмена и изоморфного замещения. Автор приводит ссылки на оригинальные работы и рассматривает трудности, связанные с разработкой общих правил, предсказывающих поведение ионов.

Тейчерт [299] рассмотрел некоторые вопросы, связанные с адсорбцией; в ряде статей приводится описание опытов по адсорбции ионов на карбонатных минералах. Однако, как пишет Граф [122] на основании обзора литературы, в общем знания в этой области скудны, а некоторые данные и неполноценны. Например, Бисселл и Чилингар [25] рассмотрели диагенетическую доломитизацию и миграцию ионов Ca и Mg путем диффузии. Экспериментальные данные по этому вопросу приведены в работах Гаррелса и др. [100] и Гаррелса и Дрейера [99].

Исследования Турекяна и Армстронга [312] показали, что известковые скелеты моллюсков в сравнении с морской водой несколько обогащены барием по отношению к кальцию. Моллюски же несколько обеднены стронцием и значительно обеднены магнием. Согласно Турекяну и Армстронгу, эти явления свидетельствуют о том, что «адсорбционные свойства ионов на поверхности фронта роста раковин или в течение комплексирования в крови организмов оказывают сильное влияние на конечные концентрации элементов-примесей в раковине моллюска. Если бы это явление заключалось в простом замещении в кристаллической решетке, действовали бы обычно приводимые правила Голдшмидта, и Ba по сравнению с Ca и Sr должен был бы исключаться, так как ионный радиус у него значительно больше. Однако, если адсорбция и комплексирование играют важную роль, можно ожидать, что в растущей раковине бария будет накапливаться больше, чем стронция».

Голдберг [105, 106] описывает поверхностную адсорбцию или «очистку» второстепенных элементов и примесей. Этот процесс зависит от размера и заряда адсорбируемого иона и характера рельефа и заряда адсорбирующей поверхности. Например, гидроокислы Mn, Al и Fe^{3+} весьма эффективно адсорбируют ионы. Голдберг [105] предположил, что некий электрохимический процесс приводит к созданию отрицательного или положительного заряда морского дна. В случае положительного заряда притягиваются отрицательно заряженные мицеллы гидроокислов марганца, накапливаются положительно заряженные мицеллы железа, если он отрицательный. Гидроокислы марганца будут адсорбировать никель и медь, а гидроокислы железа, как предполагают,— кобальт.

Голдберг предположил также, что «накопление второстепенных элементов морскими организмами биосферы объясняется либо непосредственным захватом элементов, либо захватом окислов железа или марганца с ассоциирующимся адсорбированным элементом». Лоуэнстам [202] считает, что некоторые известковые раковины включают незначительные количества фосфата, окисла железа и сульфата, по-видимому, органогенного происхождения, и что на этих неизвестковых включениях возможно адсорбируются элементы-примеси.

Голдшмидт [112] и Мэзон [208] наряду с другими авторами считают, что глинистые минералы, особенно монтмориллонит, обладают большой способностью к адсорбции ионов (преимущественно положительно заряженных) из растворов. Количество элементов (например, меди, свинца, мышьяка, ртути, селена), привнесенных из первичных пород в океаны в течение прошлых геологических периодов, оказалось бы достаточным для существенного отравления океана, если бы они не удалялись из вод. Голдшмидт полагает, что ряд вредных элементов, таких, как селен, мышьяк, свинец, сурьма и висмут, удаляются путем адсорбции на гидроокислах железа. Точно так же можно было бы предположить, что даже если бы вредные элементы не удалялись, вполне вероятно, что организмы в течение эволюции приспособились бы к новой среде.

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ КАРБОНАТНЫХ ЦЕМЕНТА И ЖЕЛВАКОВ

Исследование элементарного и изотопного составов в совокупности со структурными исследованиями типов карбонатного цемента могут быть полезны в определении времени образования цемента по отношению ко времени становления осадочной породы и способа его возникновения. Поэтому можно показать, что типы цемента являются полезными индикаторами палеообстановок [347—349]. Следует также учитывать влияние живого и отмершего органического вещества на химическое осаждение карбонатного цемента [331]. Дальнейшие исследования, возможно, позволят разрешить спорный вопрос о генезисе пляжных пород. Например, если скрытокристаллический

цемент, описанный Чилингаром и др. [60] и Волфом [351], действительно имеет водорослевое происхождение, то содержания Sr и Mg в этом цементе должны были бы коррелироваться (поскольку диагенез не обусловил вторичные изменения) с содержаниями этих элементов в продуктах, возникающих за счет водорослевого метаболизма.

Было показано, что при изучении распределения элементов в карбонатных конкрециях получают данные по относительной подвижности некоторых элементов в течение диагенеза — эпигенеза. Например, Логвиненко и Космачев [196] изучили карбонатные (Mg, Ca, Fe, Mn) конкреции и обнаружили, что характер распределения содержаний Co, Sr, Ba, V, Ni, Cr и Ti в конкрециях и вмещающих породах свидетельствует о том, что доля участия различных элементов в образовании конкреций резко меняется. Например, между Co и Mn имеется прямая корреляция, хотя зависимости среди других элементов намного сложнее. Названные авторы выделяют две группы элементов: 1) элементы, мигрирующие в стадию диагенетического перераспределения материала в осадках (Co и Sr), и 2) элементы, которые, по-видимому, не подвергаются перераспределению (Ba, V, Ni, Cr, Ti).

Наиболее интересный пример регионального распределения карбонатных цементов и конкреций различных типов, описанный Бровковым [38], приведен в разделе, посвященном региональным аспектам геохимии карбонатов.

ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ, ВЫЗЫВАЕМЫЕ ДИАГЕНЕЗОМ — ЭПИГЕНЕЗОМ

Физические и химические процессы, сопровождающие диагенез — эпигенез, могут приводить к следующим изменениям:

1. Химическим: а) изменению минералогии (например, инверсия арагонита в кальцит), б) удалению элементов-примесей, в) привносу элементов-примесей, г) изменению содержания изотопов, д) разложению органической основной массы и органического вещества, способного изменяться химически или физически.

2. Физическим — изменению структуры и текстуры.

Многочисленные механизмы диа-эпигенетических изменений уже рассматривались в нашей работе. Здесь же мы ограничимся несколькими вспомогательными примерами, иллюстрирующими перечисленные изменения.

Некоторые проблемы диагенетических процессов рассмотрены Турекяном и Армстронгом [312], предложившим количественную модель в «поддержку точки зрения, что ископаемая раковина любого возраста представляет собой сложный продукт изменения». В случае изученных ими моллюсков были выделены три «крайних члена»: 1) первоначальные неизмененные раковины, сложенные чистым арагонитом, 2) полностью перекристаллизованный материал либо замещающий первоначальную раковину, либо заполняющий интерстиции, и 3) «реакционный слой», в котором элементы-примеси адсорбированы на раковинном арагонитовом материале, неизмененном в других отношениях.

Этот реакционный слой, возможно, возникает вследствие присутствия около 3% органического вещества в виде сетки в твердых скелетах. После его разложения могут оставаться вакантные интерстиции, которые обеспечивают реакционную среду для процессов адсорбции. Турекян и Армстронг считают, что так как изменения, приводящие к возникновению фаз 2 и 3, протекают при различных скоростях в разных средах, относительные количества этих трех фаз трудно предсказать на основании содержания кальцита. Допуская, что каждая из этих фаз характеризуется определенным набором элементов-примесей, концентрация данного элемента в скелете моллюска будет равна

$$C_{im} = a_m x_i + b_m y_i + c_m z_i,$$

где C_{im} — измеренная концентрация элемента m в пробе раковин i; x_i — доля первичного арагонитового материала в пробе раковин i; y_i — доля кальцита в пробе раковин i; z_i — доля «реакционного слоя», арагонитового по составу, в пробе раковин; $x_i + y_i + z_i = 1$; a_m, b_m, c_m — концентрации примесного элемента соответственно в фазах x_i, y_i и z_i. Аналогичные модели можно построить и для других типов скелетов, например для скелетов, состоявших первоначально только из кальцита или из высоко- и низкомагнезиальных кальцитов и т. д.

Турекян и Армстронг [312] обнаружили, что сходные раковины ископаемых моллюсков содержат 1—10% кальцита в противоположность близким современным типам, в которых кальцит отсутствует и состоящим из арагонита. Они допустили, что кальцит возник в результате вторичных процессов, и использовали содержание кальцита как показатель степени диагенетического изменения. Кроме того, Турекян и Армстронг установили, что арагонитовые кристаллы в окаменелостях имеют несколько большие размеры, чем в современных представителях; это различие может быть связано с влиянием видов или диагенетических процессов.

На графике распределения элементов-примесей в зависимости от содержания кальцита [312] видно, что содержания Mg, Fe, Mn и Ba в общем возрастают с увеличением содержания кальцита. Труднее понять характер распределения содержания Sr. Наибольшие количества Sr отмечаются при содержании кальцита 2—10%, причем они намного превышают содержания, характерные для раковин современных моллюсков (в среднем 0,16%). После этих максимальных величин содержание Sr падает по мере возрастания количества кальцита до 100%. Содержание Mg увеличивается в 100 раз в кальцитовом крайнем члене по сравнению с арагонитовым. Содержание Mn также заметно возрастает с увеличением количества кальцитовой составляющей, о чем свидетельствует концентрация Mn 0,05% в слабокальцитовых раковинах. Это количество примерно в 100 раз больше содержания Mn в раковинах современных моллюсков [172]. Для Ba отмечается слабое увеличение содержания при возрастании количества кальцита. Три очень высоких цифры, приводимых Турекяном и Армстронгом [312], по-видимому, обусловлены присутствием барита.

Однако даже в тех случаях, когда раковины были почти полностью сложены арагонитом, среднее содержание Ba в них составляло 0,013%, что более чем в 10 раз превышает среднее содержание бария в современных моллюсках. Содержание железа также увеличивается с возрастанием количества кальцита, хотя разброс величин в этом случае большой. Кроме того, ископаемые арагонитовые моллюски содержат намного больше железа, чем их современные эквиваленты.

Рассмотрев две альтернативы: 1) состав раковин с наименьшим содержанием кальцита наиболее близок к первоначальному составу или 2) состав отражает сложное воздействие процессов диагенеза и выветривания, Турекян и Армстронг выбрали вторую. Вследствие необычно высоких концентраций Fe и Mn и двух- и десятикратного увеличения содержания Sr и Ba, изменение состава наиболее легко объяснить диагенетическими явлениями.

Для будущих исследований важное значение имеют два дополнительных вывода Турекяна и Армстронга [312]: 1) внешний облик раковинного материала не всегда свидетельствует о действительной степени их изменения и 2) даже в тех случаях, когда не обнаруживается явного изменения минералогического состава, первичный химический состав раковин мог быть изменен. Можно ли химический состав наружных скелетов моллюсков использовать для палеоэкологических реконструкций, авторы сомневаются.

Калп и др. [180], Одам [227] и Сиджел [271] и др. описывают потерю стронция из карбонатных частиц в течение фоссилизации и диагенеза, тогда как Кринсли [172] обнаружил, что содержания Sr и Cu в изученных им образ-

цах остались неизменными. Кринсли также сообщил, что содержания Al, Mn и Mg выше в раковинах плеропод из керновых образцов, отобранных со дна моря, чем в раковинах планктонных образцов. Кринсли предположил, что более высокие концентрации были созданы в результате захвата элементов из донных океанических осадков. Так как содержания Sr и Cu не изменились, он предположил, что их можно использовать в качестве стандартов при изучении постседиментационных изменений. Однако вряд ли это возможно, если учесть, что для Sr были получены противоречивые данные разными исследователями. Турекян [308] обнаружил заметное увеличение содержания Ba, тогда как содержание Sr, по-видимому, почти не изменилось.

Пилки и Гуделл [237], сопоставив составы раковин ископаемых и современных моллюсков, определили, что арагонитовые раковины более древних представителей обычно содержат больше Ba, Sr и Fe и меньше Mn и Mg, чем раковины современных представителей. В одном кальцитовом виде средние концентрации Sr и Mg оказались меньше в ископаемых образцах, тогда как для других элементов не было обнаружено статистических различий между современными и ископаемыми образцами. Особенный интерес представляют «внутривидовая вариация» и «корреляция пар элементов» Пилки и Гуделла. Кривые, иллюстрирующие первую концепцию,[1] указывают на то, что межвидовые изменения в составе ископаемых и современных арагонитовых скелетов сходны только в отношении Mg и Sr, тогда как содержания Ba, Fe, Mn и кальцита в более древних скелетах иллюстрируют межвидовые изменения, отличаемые от изменений в современных раковинах.

При изучении корреляции пар элементов Пилки и Гуделл [237] установили, что в некоторых случаях содержания Ba и Mn в ископаемых, но не в современных раковинах, связаны прямой зависимостью, тогда как в других случаях четко сопоставляются содержания Fe и Mn. Опять-таки эти изменения объясняются диагенезом и, возможно, выветриванием. Пилки и Гуделл заключили, что имеющиеся данные свидетельствуют в пользу постседиментационных изменений, происходивших главным образом внутри кристаллических решеток, и что природа и свойства связей, образующихся или разрушающихся, играют бóльшую роль, чем близость их ионных радиусов к ионному радиусу кальция. Эти изменения увеличивают устойчивость кристаллической решетки. Поэтому содержания элементов, которые повышают устойчивость, будут возрастать, а содержания элементов, уменьшающих устойчивость кристаллической решетки, будут понижаться в течение вторичных процессов. На основании этой концепции Пилки и Гуделл дают ряд элементов в порядке увеличения степени «желательности их присутствия» в арагонитовой решетке при постседиментационных условиях: $Mn < Mg < Sr < Fe < Ba$. Знаменательно, что изменения составов в арагонитовых и кальцитовых образцах, изученных этими авторами, происходили без очевидной «перекристаллизации».

Контрасты, выражающиеся в обеднении элементами-примесями по сравнению с обогащением, могут быть частично обусловлены химическими изменениями, вызванными физико-химическими различиями между средой обитания организмов и обстановкой в осадках. Например, в диагенетически измененных интерстициальных флюидах концентрация элементов может увеличиться или уменьшиться по сравнению с концентрацией в первоначальной морской воде. В литоральных гастроподах может наблюдаться как уменьшение, так и увеличение содержания Mg [172, 173], что, по всей вероятности, связано с локальными изменениями условий обстановок осадконакопления. Одам [225, 227] считает возможной потерю Sr в течение перекристаллизации, когда карбонат находится в контакте с пресной водой. Особого внимания заслуживает метод, примененный Лоуэнстамом [201] для определения интенсивности диагенетических изменений. Как отмечалось, некоторые параметры

раковин могут зависеть от *одного* фактора: отношение арагонит/кальцит, содержание Sr, Mg и отношение $^{18}O/^{16}O$ весьма чувствительны по отношению к температуре среды. В то же время диагенетические изменения отношения $^{18}O/^{16}O$ и концентраций Mg и Sr несколько различаются между собой. Поэтому Лоуэнстам [201, 202] заключил, что сравнительное изучение этих трех параметров позволит более надежно интерпретировать диагенетические явления в противоположность изучению этих параметров раздельно вне связи с другими. Например, в результате диагенетического изменения пресных вод создаются такие величины отношения $^{18}O/^{16}O$, которые ложно характеризуют высокие температуры и такие концентрации Sr и Mg, которые неправильно характеризуют низкие температуры. Если же по отношению $^{18}O/^{16}O$ и по содержаниям Sr и Mg определяется одна и та же температура образования, возможно, никаких изменений не происходило. Лоуэнстам показал, что в диагенетически измененных ископаемых брахиоподах отношение величин $^{18}O/^{16}O$ к содержаниям $SrCO_3$ и $MgCO_3$ отличается от этого отношения в современных образцах как из нормальных морских вод, так и из изолированных. Поэтому, по-видимому, можно отличить неизмененные ископаемые скелеты организмов, обитавших в нормальных морских и изолированных водах, от диагенетически измененных раковин.

На графиках с координатами $SrCO_3$ и $^{18}O/^{16}O$ и $MgCO_3$ и $^{18}O/^{16}O$ Лоуэнстам показал, что кривые, построенные для ископаемых брахиопод, совпадают с кривыми для современных брахиопод из сходных обстановок; в этих случаях допускается, что никакого изменения не происходило. Некоторые ископаемые имеют такие параметры, которые при беглом изучении кажутся сходными с параметрами современных осолоненных обстановок. Однако соотношения $SrCO_3$ и $MgCO_3$ с $^{18}O/^{16}O$ оказываются не сопоставимыми с этими соотношениями в современных представителях из осолоненных вод. Они соответствуют диагенетическим преобразованиям в присутствии пресных вод с низкими содержаниями Sr, Mg и ^{18}O. Интересно отметить, что диагенетические преобразования происходят постепенно и выборочно, как это показано в табл. 13 (составлена по данным Лоуэнстама [201]). Приведенные цифры сопоставимы с данными неизмененных образцов.

Таблица 13

Диагенетические изменения отношения $^{18}O/^{16}O$ и содержаний $SrCO_3$ и $MgCO_3$ в брахиоподах [201]

Стадии диагенетических изменений	$^{18}O/^{16}O$, ‰	$SrCO_3$, мол.%, не более	$MgCO_3$, мол.%, не более
Начальная	Не изменилось	Не изменилось	45
Промежуточная	−0,8	15	50
Конечная	−1,2	20	50

Исследования Лоуэнстама показали, что из четырнадцати изученных образцов окаменелостей отношение $^{18}O/^{16}O$ осталось неизменным в девяти, содержание $SrCO_3$ осталось прежним в восьми образцах и содержание $MgCO_3$ — в двух. Эти результаты показывают, что отношение $^{18}O/^{16}O$ подвергается наименьшим изменениям, а содержание Mg — наибольшим. Путем сравнения отношений $^{18}O/^{16}O$ и содержаний $SrCO_3$ в скелетах ископаемых и современных организмов можно определить: было ли пониженным содержание $MgCO_3$ сначала или оно уменьшилось в течение диагенеза. По мере возрастания интенсивности диагенетических преобразований и образования вторичного кальцита отношения $^{18}O/^{16}O$ в окаменелостях обычно становятся меньше и значительно уменьшаются содержания $MgCO_3$ и $SrCO_3$.

Чилингар и Терри [59] и Чилингар [50, 51] показали, что имеется зависимость между отношением Ca/Mg, окремнением и доломитизацией (и пористостью).

В разделе по органогенным (скелетным) карбонатам отмечалось, что, если с приемлемой точностью определены химические составы современных раковин, они могут быть использованы в качестве «стандартов» при изучении окаменелостей. Сходные экстраполяции возможны, видимо, и при изучении хемогенных карбонатов, хотя чаще всего это оказывается трудным делом. Например, Скиннер [279] обнаружила, что состав современных хемогенных карбонатов лагуны Куронг в Южной Австралии изменяется от $Ca_{0,77}Mg_{0,23}(CO_3)_2$ до $Ca_{0,98}Mg_{0,02}(CO_3)_2$. При изучении более древних карбонатов в районе лагуны Куронг Скиннер собрала данные, доказывающие, что эти карбонаты, по-видимому, образовались в сходных условиях; однако состав этих более древних карбонатов изменяется от $Ca_{0,88}Mg_{0,12}(CO_3)_2$ до $Ca_{0,98}Mg_{0,02}(CO_3)_2$. Если эти породы имели тот же состав, что и современные карбонаты лагуны Куронг, он изменился в результате перекристаллизации и (или) выщелачивания.

РЕГИОНАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ ГЕОХИМИИ КАРБОНАТОВ

В предыдущих разделах мы не затрагивали вопросы региональных или фациальных изменений состава карбонатных отложений и химизм этих образований рассматривался лишь в отношении факторов и процессов местного значения. Региональные аспекты геохимии карбонатов выходят далеко за пределы чисто академических вопросов и представляют непосредственный интерес как для геологов-рудников, так и для специалистов по неметаллам.

Знакомясь с литературой, посвященной региональным изменениям химического состава карбонатных пород, мы обнаружили, что сведения по этому вопросу весьма скудны. Такое положение, по-видимому, создалось преимущественно вследствие отсутствия методов, позволивших бы быстро, но надежно, анализировать многочисленные образцы. Однако в литературе (особенно в советских работах) в связи с изучением древних пород приводятся многочисленные аналитические данные (см. ниже).

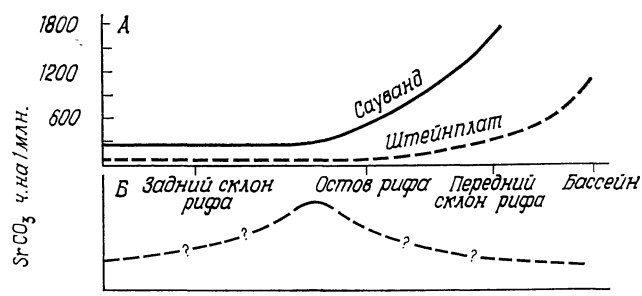
Как и во многих других отраслях геологии, можно довольно легко дать соответствующие определения ряда параметров, в данном случае — химических элементов, однако любые интерпретации, основанные на таких определениях, большей частью противоречивы. Проблемы реконструкции палеообстановок на основании химического состава, по Клейтону и Дегенсу [61], заключаются в следующем: «Дегенс и др. [69, 70] показали, что данные по содержанию элементов-примесей в целом образце породы менее удовлетворительны и чаще не имеют никакой ценности для интерпретации обстановки осадконакопления, чем анализы определенных минеральных фракций. Аналитические определения отдельных обломочных или химически обособленных компонентов, т. е. глинистого вещества, карбонатов, сульфидов, органических соединений, позволяют более удовлетворительно интерпретировать условия среды осадконакопления, чем валовые анализы пород. Кроме того, было установлено, что корреляция двух или более переменных величин оказывает бóльшую пользу для классификации осадков по условиям образования, чем абсолютные содержания одного элемента».

Согласно Клейтону и Дегенсу [61], «большой недостаток в геохимических исследованиях — отсутствие мировых стандартов морских и пресноводных обстановок. Это обусловлено в основном местными изменениями в поступлении элементов-примесей (т. е. влиянием источника материала). Хотя установлено, что некоторые элементы обычно служат индикаторами

пресноводных или морских обстановок, к изучению каждой геологической или географической провинции следует подходить индивидуально с вновь разработанными корреляционными стандартами».

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Sr, Mg И ОТНОШЕНИЕ Ca/Mg

Характер распределения содержаний стронция в рифовых комплексах изучали наряду с другими авторами Флюгел и Флюгел-Кахлер ([85], известняки Сауванд) и Штернберг и др. ([285], известняки Штейнплат). Эти исследователи показали, что содержание $SrCO_3$ постепенно увеличивается от заднего склона рифа к бассейновым известнякам (фиг. 6). Штернберг и др. [285] для осадков заднего склона рифа, переднего склона рифа и бассейновых приводят соответственно цифры 0,006—0,015%, 0,015—0,042% и 0,038—0,157%. Результаты их исследования свидетельствуют о том, что карбонаты, подвергшиеся перекристаллизации, содержат меньше стронция



Фиг. .

А. Распределение содержаний $SrCO_3$ в рифовых комплексах Сауванд и Штейнплат [85]. *Б.* Схематическая кривая (точный порядок величин не приводится) распределения содержания Sr, построенная по описаниям Сиджела [272], иллюстрирующая в противоположность верхней фигуре тенденцию уменьшения содержания этого элемента от фации рифового остова к фации переднего склона рифа.

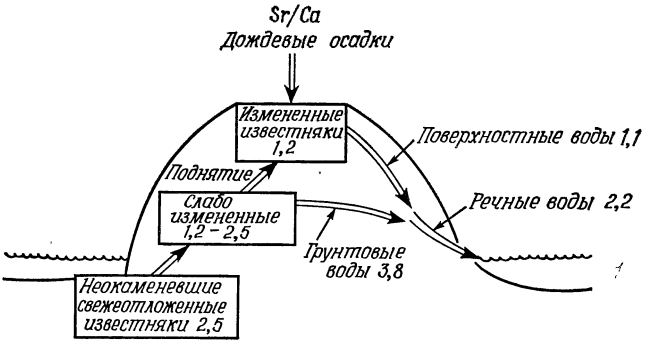
вследствие его выноса. Такое объяснение подтверждается существованием высоких содержаний стронция в неперекристаллизованных рифовых породах. Относительно высокое содержание стронция и хорошая сохранность организмов в бассейновых осадках доказывают, что вынос стронция здесь в процессе диагенеза и эпигенеза вследствие перекристаллизации был менее интенсивным.

Флюгел и Флюгел-Кахлер [85] пришли к выводу, что содержание стронция в известняках Сауванд уменьшилось в результате перекристаллизации. Они заключили, что содержание стронция уменьшается более или менее равномерно в направлении к заднему склону рифа и рифовым фациям, так что содержания стронция как бы представляют собой *пропорциональные* части первоначальных содержаний этого элемента. Однако в общем случае мы можем подозревать дифференцированную перекристаллизацию минералогических разновидностей карбонатов (например, арагонита, высоко- и низкомагнезиального кальцита) и разные обстановки осадконакопления (например, пресноводную, лагунную, рифовую, бассейновую). Поэтому конечная картина распределения примесного элемента после диа-эпигенетической перекристаллизации может оказаться очень сложной и трудной для интерпретации.

Флюгел и Флюгел-Кахлер [85] отмечают, что в изученных ими древних породах не наблюдалось систематических изменений в содержании $MgCO_3$ с изменением содержания $SrCO_3$. Сиджел [272], напротив, обнаружил, что в современных карбонатных осадках содержание Mg уменьшается по мере возрастания концентрации Sr и становится максимальным при минимальной

концентрации Sr. По линиям равных атомных отношений Sr/Ca, построенным на диаграмме Сиджелом, видно, что отношение Sr/Ca в осадках увеличивается по мере удаления от плейстоценового рифа в сторону открытого моря и по мере достижения живущего рифа. Наибольшее содержание стронция отмечается примерно на расстоянии одной морской мили с подветренной стороны рифа; содержание Sr уменьшается в самом рифе и в сторону открытого моря (см. фиг. 6). Так как рифогенные организмы имеют преимущественно арагонитовые скелеты с высоким содержанием Sr, эти данные наводят на мысль о том, что большая часть рифовых обломков отлагается с подветренной стороны на расстоянии около одной мили, что и обусловливает смещение максимума на кривой.

Распределения Mg и Sr в рифовом комплексе контролируются настолько многочисленными факторами, что весьма трудно сделать какие-либо обобщения и применить результаты изучения современных карбонатов для интерпретации древних рифовых комплексов. Если дифференциация карбонатов,



Фиг. 7. Изменение величины отношения Sr/Ca в течение осадочного цикла.
Цифры для различных фаз заимствованы из работы Одама [226]. В период консолидации осадков стронций легче удаляется растворами, чем кальций; этим частично объясняются более низкие величины отношения в известняках и более высокие — в грунтовых водах [226].

как описывали Максвелл и др. [209], обусловленная дифференциальным разрушением арагонитовых и кальцитовых скелетов, развита широко, то ряд других факторов будет определять возможность переотложения мелких обломков, богатых Sr, в лагуны или глубоководные участки моря. Поэтому максимальное содержание может быть обнаружено со стороны заднего или переднего склонов рифа. Многие древние рифы сложены в основном известковыми водорослями и в этом случае весьма трудно предугадать распределение максимальных концентраций Sr и Mg. Чилингар [53] обнаружил, что отношение Ca/Mg карбонатных осадков с удалением от берега возрастает, что может быть связано с обилием богатых Mg кораллиновых водорослей в прибрежных водах. Было показано [349], что девонский рифовый комплекс Навриджин в Новом Южном Уэльсе включает многочисленные водорослевые биогермы, некоторые лагунные отложения и водорослевые обломки, снесенные в противоположном направлении с образованием «турбидитовых» фаций соседнего бассейна. В тех местах, где фации полностью сложены водорослевыми компонентами, скелетный материал почти или совсем не отличается по содержанию Sr и Mg, если физико-химические процессы независимо от минералогического состава скелетов организмов не привели к *вторичной* дифференциации этих элементов в местах скопления осадков.

Одам [226] пишет, что знание геохимического цикла Sr важно для понимания особенностей регионального и локального распределения этого элемента. На фиг. 7 изображены изменения отношения Sr/Ca в течение цикла осадконакопления.

Одам [227] считает, что в осадках изолированных озер стронция содержится больше, чем в осадках открытых озер, за исключением тех случаев, когда химизмы дренажных систем близки. В общем осадки замкнутых бассейнов содержат много Ca; однако осадки открытых бассейнов также могут характеризоваться самыми различными содержаниями Ca. В изолированных или замкнутых озерах отношения Sr/Ca, вероятно, сравнимы с этими отношениями в водах впадающих рек. В открытых водных бассейнах скорость удаления Ca в результате химического осаждения может быть меньше скорости поступления этого элемента. Кроме того, если в таких озерах осаждение Sr задерживается по сравнению с осаждением карбоната кальция, то отношение Sr/Ca в образующихся осадках будет меньше, чем в притекающих водах. Следовательно, в замкнутых бассейнах будут создаваться более высокие концентрации Sr, тогда как в открытых озерах возможен обмен с водами других бассейнов. Было показано, что осадки Большого Соленого озера (Юта), озера Ист-Твин (Коннектикут) и озера Мендола (Висконсин) имеют меньшие отношения Sr/Ca, чем озерные воды. Это подтверждает концепцию о неполном осаждении стронция при отложении известковых осадков. Хотя в некоторых случаях можно применить вышеприведенные положения и данные, следует учитывать многие другие факторы, которые будут обусловливать отклонение от любой «нормы». Например, Турекян [306] пишет, что его работа показывает, что в эвапоритовых рукавах моря не должно быть очень большого увеличения отношения Sr/Ca. Однако Лоуэнстам (личное сообщение Одаму [227]) приводит данные, свидетельствующие о том, что участки моря с высокой соленостью характеризуются высокими отношениями Sr/Ca.

Согласно Одаму, карбонатные отложения в общем имеют более высокие отношения Sr/Ca, чем известковые осадки открытых пресноводных бассейнов. Однако вследствие больших размеров и неоднородности океана можно ожидать большие изменения величины отношения Sr/Ca. Одам заключил, что отношение Sr/Ca изменяется частично в зависимости от глубины вследствие дифференциального накопления известкового материала; это подтверждается работами выше упомянутых авторов. В некоторых участках отношение Sr/Ca, возможно, контролировалось в основном количеством нерастворимых компонентов. В тех районах, где отсутствует химическое осаждение карбонатов, величина отношения Sr/Ca определяется таксономическим составом известковых скелетов. В морских, а также в озерных осадках по мере уменьшения концентрации Ca отношение Sr/Ca достигает величины, характеризующей содержание нерастворимого в кислоте остатка; по мере увеличения содержания Ca отношение Sr/Ca все в большей степени отражает состав карбонатов.

Как отмечалось выше, диагенез — эпигенез может привести к мобилизации химических элементов. Фолк [86] считает, что солоноватоводные микриты перекристаллизовываются легче, чем нормально морские или озерные пресноводные микриты. На геохимических профилях карбонатной формации, отложенной в различных обстановках, в одном районе можно почти или совсем не обнаружить изменений первоначального состава, тогда как в других участках можно обнаружить резкие изменения химического состава пород. На эти моменты было обращено особое внимание в работах Флюгела и Флюгел-Кахлера [85] и Штернберга и др. [285]. Кюблер [177] обнаружил также, что пресноводные и морские известняки содержат одинаковые количества Sr, и заключил, что содержание Sr, возможно, не зависит от солености вод. Исследования Дегенса [65], напротив, показали, что современные пресноводные известняки содержат меньше Sr, чем морские карбонатные осадки; это, по-видимому, обусловлено меньшим содержанием Sr в пресных водах. Однако по мере увеличения возраста известняков различия в отношениях Ca/Sr между пресноводными и морскими типами, по-видимому,

сглаживаются; так, содержания Sr в палеозойских карбонатах независимо от их фациальной принадлежности незначительно отклоняются от средней цифры 0,05%. Следовательно, пресноводные известняки должны были обогатиться, а морские — относительно обедниться Sr в течение геологических периодов в результате диа-эпигенетических превращений.

Многообещающее положение мы находим в работе Кюблера [177], пришедшего к выводу, что содержание Sr может служить параметром условий среды осаждения. В общем в результате исследований Кюблер обнаружил, что максимальное содержание стронция отмечается в осадках, содержащих арагонит, и что в светлоокрашенных карбонатах в магнезиальном кальците и доломите содержится меньше стронция, чем в более темноокрашенных карбонатных породах. По-видимому, в некоторых случаях в течение диагенеза стронций высвобождался из карбонатов с образованием целестина.

Калп и др. [180] сообщили, что миссисипские карбонатные отложения отличаются по содержанию стронция от более древних известняков, и предположили, что это может быть связано с различной соленостью вод. В то же время в многочисленных образцах, отобранных на протяжении 144 миль по простиранию одной формации (известняки Гарродсберг, Индиана, США), отношение Sr/Ca оказалось постоянным, что указывает на однородные условия седиментации на изученной территории. Только для образцов из самой южной части формации результаты определения резко отличались от остальных.

При изучении современных карбонатов Клауд [62] обнаружил, что в кальцитовой фракции содержится либо очень много магния (11—19 мол.%), либо очень мало (0,5 мол.%). Низкомагнезиального кальцита особенно много в осадках прибрежных обстановок и в керновых образцах донных осадков-соседствующих с коренными породами. Содержание в осадках высокомагнезиального кальцита возрастает в направлении от побережья; Клауд предполагает, что этот минерал полностью входит в состав скелетных частей организмов.

Сравнительное изучение карбонатных провинций может показать, что в каждом из районов осадконакопления минералогический и химический составы осадков характеризуются определенными изменениями. В табл. 14,

Таблица 14

Пределы составов некоторых современных карбонатных осадков (по данным [295])

Район	Арагонит, %	Низкомагнезиальный кальцит, %	Высокомагнезиальный кальцит, %	Отношение Ca/Mg	Отношение Sr/Ca (×10⁻³)	Мол.% $MgCO_3$ в высокомагнезиальном кальците
Южная Флорида	0—89	1—100	0—54	6—151[1]	1,7—15,1	
Багамские острова[2]	2—91	0—6	8—98	16,8—93,0[1]		5,0—16,0
Остров Андрос	45—99	0—13	1—51	22,1—212,3		13,5—16,0
Нижняя Калифорния	38—90	1—42	3—58	16,0—37,0[1]		8,2—17,2

Примечание. [1] Анализировались не все образцы (для более детального ознакомления см. оригинальную работу).
[2] Остров Андрос и банка Йеллоу.

основанной на работе Тафта и Гарбауха [295], приведены пределы содержаний арагонита, низко- и высокомагнезиального кальцитов и отношений Ca/Mg и Sr/Ca.

Дегенс привел данные детального изучения пластов мезозойских и третичных известняков, содержащих окаменелости и лишенных их. Дегенс и его коллеги (личное сообщение Ингерсону [148]) заключили, что: 1) отношение Ca/Mg уменьшается по мере возрастания солености вод и 2) окаменелости встречаются только в формациях с отношением Ca/Mg более 50. Пред-

полагается, что отсутствие окаменелостей отражает наличие сильно осолоненных вод.

Кюблер [178] описал региональные фациальные изменения двух циклов осадочной толщи, богатой озерными (пресноводными), солоноватоводными и морскими карбонатами. Помимо других многочисленных особенностей, не рассматриваемых здесь, каждый цикл характеризуется определенным набором карбонатных минералов. Во всем профиле в целом преобладает кальцит. В пресноводных известняках первого цикла Mg присутствует в обломках доломита. Однако во втором цикле Mg присутствует в кальцитовой решетке магнезиального кальцита переменного состава. Карбонаты, переслаивающиеся с угольными пластами, содержат максимум магнезиального кальцита с наивысшим содержанием Mg. В любом штуфном образце часто присутствуют две разновидности магнезиального кальцита; в одной разновидности содержится $MgCO_3$ около 20%, в другой — до 40%.

В работах Скиннер [279], Олдермана и Борха [8] и других авторов описано образование в современных осолоненных лагунах осадков, богатых Mg. Скиннер описала осолоненную лагуну Куронг, которая представляет собой глубоко вдающийся в сушу залив, соединяющийся с морем у северного окончания. Она также описывает ряд изолированных неглубоких осолоненных озер — реликты древнего, более обширного залива Куронг. Оказалось, что количество Mg, осаждавшегося из соленых вод в виде карбонатов, увеличивается в южном направлении от устья лагуны Куронг и достигает максимума в изолированных озерах. Величина отношения кальцит/доломит характерна, по-видимому, для конкретного озера или определенного участка лагуны Куронг. По мере увеличения количества доломита в осадках содержание Mg в ассоциирующем кальците уменьшается. Условия замкнутых озер, по-видимому, наиболее благоприятны для образования доломита по сравнению с кальцитом. Отложение карбоната может смениться химическим осаждением хлоридов и сульфатов. Химическое осаждение карбонатов, очевидно, связано с жизнедеятельностью растений, которые контролируют химический состав вод посредством процессов фотосинтеза.

Олдерман и Борх [8] наблюдали четкую картину хода осадконакопления в лагуне Куронг и озерах. Так как озера изолировались от лагуны Куронг в результате регрессии моря, оказалось возможным определить относительный возраст озер или групп озер. Возраст в свою очередь, по-видимому, определяет тип и петрологические особенности карбонатных осадков. В табл. 15 приведены минеральные ассоциации, установленные вышеназванными исследователями. Принимается, что этот перечень ассоциаций составлен в порядке увеличения возраста осадков: тип 1 встречается в лагуне Куронг, тип 2 — осадки, образовавшиеся в наиболее молодых изолированных озерах, для которых примечательно отсутствие арагонита; тип 3 встре-

Таблица 15

Минеральные ассоциации в осадках лагуны Куронг и ассоциирующихся озерах в Южной Австралии [8]

Возраст озер	Минеральная ассоциация	Приблизительное отношение Mg/Ca в воде при максимальном pH
Увеличение ↓	1. Арагонит + магнезиальный кальцит	5
	2. Магнезиальный кальцит	6
	3. Магнезиальный кальцит + кальциевый доломит	8
	4. «Упорядоченный» доломит	10
	5. Доломит + магнезит	16
	6. Арагонит + гидромагнезит	20

чается в несколько более древних изолированных озерах, в которых содержание кальциевого доломита постепенно возрастает с увеличением возраста (в южных более древних озерах) и, наконец, типы 4, 5 и 6 встречаются в наиболее древних группах озер.

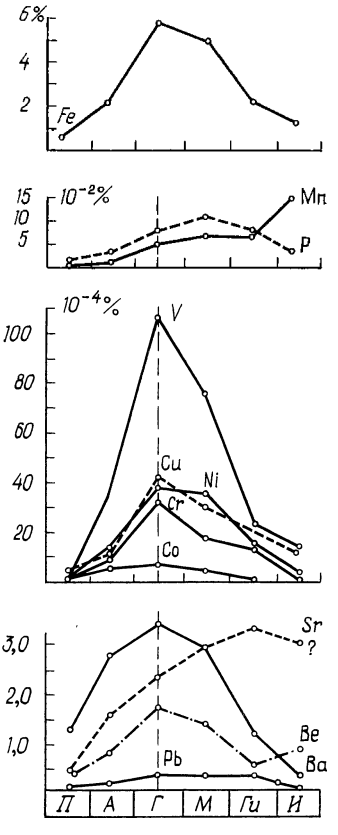
Рассмотрев разнообразные геохимические факторы, Олдерман и Борх [8] обнаружили, что относительные количества Mg и Ca имеют важное значение для понимания генезиса вышеописанных карбонатов. Они установили, что высокое отношение Mg/Ca в этих осадках ассоциируется с увеличением их возраста. Приблизительные значения отношения Mg/Ca в водах для каждой группы озер при максимальной величине pH приведены в табл. 15. Названные авторы предположили, что так как воды каждого озера достигают такой степени минерализации, при которой начинает кристаллизоваться NaCl, то концентрация Mg в водах становится необычно высокой и известковый материал реагирует таким образом, что в нем возрастает содержание Mg. Олдерман и Борх предполагают следующий ряд реакционных превращений: арагонит → магнезиальный кальцит → кальциевый доломит → «упорядоченный доломит» (однако совершенно непонятны соотношения между ассоциациями доломит + магнезит и арагонит + гидромагнезит, указанными в табл. 15).

Вебер [334] представил данные по элементарному составу большой группы доломитов (образцов пород и минералов). Интересно отметить, что его наиболее тонкозернистые, так называемые «первичные» доломиты неизменно содержат глинозема и некоторых элементов-примесей больше тех количеств, которые можно было бы связать с ассоциирующимися глинистыми минералами. Как отмечает Вебер, эти «первичные» доломиты в действительности представляют, вероятно, вторичные образования. Можно полагать, что большинство явных различий химического состава между группами «первичных» и «вторичных» доломитов Вебера в основном связано с энергетически различными обстановками осадконакопления и разными соотношениями между карбонатными и глинистыми компонентами в илах, отлагавшимися в виде первоначальных известковых осадков. Помимо резких различий, отмеченных Вебером, наблюдается сходство в ассоциациях элементов-примесей, что подтверждает генетическую близость большинства доломитов. Своим происхождением доломиты, вероятно, обязаны вторичному замещению первичного известкового материала.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Mn, Sr, P И Cu В ОСАДКАХ РУССКОЙ ПЛАТФОРМЫ [285]

Большинство последующих описаний основано на работах советских исследователей, собравших интересные данные для составления литохимических фациальных карт. При изучении фациальных изменений невозможно строго отделить карбонатные отложения от терригенных. Напротив, более выпукло особенности химизма осадков выступают при сравнительном изучении, которое позволяет оценить как синхронные вариации, так и вариации, происходившие в одном и том же бассейне осадконакопления в течение геологических периодов.

В случае отсутствия сравнительных аналитических данных, иллюстрирующих возможные равномерные изменения содержания элементов при изменении условий осадконакопления, Н. М. Страхов и др. [288] предложили косвенный метод, т. е. применять известный «идеальный фациальный профиль». Эти авторы в качестве основы принимают, что литологическая последовательность пески — алевролиты — глины — известняки отражает полный ряд постепенных фациальных переходов от прибрежных к бассейновым или пелагическим фациям. Некоторые возражения против такой схематизации выдвинуты в работе А. Б. Ронова и А. И. Ермишкиной [250] (см. следующий раздел).



Фиг. 8. Распространение элементов в пашийских морских отложениях Второго Баку:

П — пески; А — алевриты; Г — глинистые осадки; М — мергели; ГИ — глинистые известняки; И — известняки [288].

При изучении древних осадков, образовавшихся в гумидных условиях, Н. М. Страхов и др. [288] обнаружили, что в «идеальном фациальном» разрезе концентрации большинства элементов возрастают при переходе от песчаников к алевролитам и глинам и понижаются при переходе к чистым известковым отложениям. Однако концентрации Mn, P и Sr продолжают возрастать до максимальных в известковых глинах или глинистых известняках и иногда — в чистых карбонатах (фиг. 8). Названные авторы отметили также несколько повышенные концентрации в карбонатных отложениях для десяти других элементов. Таким образом, в обстановках платформенного типа многие элементы большей частью или в основном, по-видимому, минуют прибрежную зону. Н. М. Страхов и соавторы считают, что характер распределения элементов зависит от способа транспортировки материала и физико-географических условий и в меньшей степени — от свойств этого элемента.

Относительные количества элементов в суспензии и в растворе сильно различаются для разных элементов. Например, Н. М. Страхов отмечает, что Fe, Mn, P и ряд малых элементов, таких, как V, Cr, Ni, Co, Cu, Pb, Zn, Ga и другие, в течение транспортировки речными водами остаются преимущественно в суспензии и лишь незначительно присутствуют в истинных растворах. Кроме того, в самой суспензии одни элементы могут быть представлены более крупными фракциями, другие — более мелкими. Эти различия в способе миграции элементов в реках частично обусловливают их дифференциацию в седиментационном процессе. Миграция вещества в растворенном виде способствует его переносу в пелагические участки бассейна, так как максимальные содержания наиболее распространенных элементов, которые мигрируют преимущественно в растворе, встречаются в глинистых и известковых бассейновых осадках. Если вещество мигрирует преимущественно

в виде взвеси, то приуроченность элементов к частицам определенного размера становится более четкой, а максимальные концентрации их смещаются в сторону более крупнозернистых прибрежных осадков. Элементы, адсорбированные на коллоидальных частицах, обычно накапливаются в участках отложения глин, тогда как элементы, входящие в состав обломочных минералов, концентрируются в алевритах и песках. Если элемент мигрирует в составе более крупных обломков и в адсорбированном виде на коллоидальных частицах, то на кривой распределения концентраций может отмечаться два максимума — один относится к пескам, другой — к глинам.

Помимо относительных количеств вещества в суспензии и в растворе и особенностей распределения элементов по гранулометрическим фракциям, важную роль для концентрации элементов играют географические факторы. Так, например, решающее влияние на характер распределения элементов оказывают тип и интенсивность выветривания в районе источника и степень сортировки материала при транспортировке и осаждении.

Интенсивное химическое выветривание пород источника приводит к разрушению сложных силикатов, алюмосиликатов и сульфидов изверженных и метаморфических пород. Высвобожденные в результате выветривания элементы (Fe, Mn, P, V, Cr, Co, Cu, Pb, Zn, Be и др.) начинают мигрировать частично в растворе и частично в суспензии в виде адсорбированных катионов на таких коллоидных частицах, как зерна глинистых минералов. Чем интенсивнее выветриваются породы на континенте, тем более обедненными различными элементами становятся песчаные и алевритовые осадки. Соответственно более высокие концентрации элементов будут приурочиваться к мелкозернистым глинисто-известковым глубоководным осадкам.

На кривых распределения элементов в хорошо отсортированных осадках обычно виден четкий максимум. Плохая сортировка осадков дает распыление и более равномерное распределение элементов в различных обстановках. Интенсификация химического выветривания в районе источника материала, сопровождаемая лучшей сортировкой, приводит к более контрастному распределению элементов в литологически разнородных осадках и к большему сходству кривых распределения различных элементов по литологическим типам осадков. Иначе говоря, вариации в форме кривых распределения становятся незначительными, а сами кривые более сопоставимыми и однородными при наличии интенсивного выветривания и хорошей сортировки материала [285].

«Разбавление» осадков вдали от побережья карбонатами приводит к более низкому содержанию элементов в известковых глинах и карбонатных породах, чем в глинистых осадках. Однако содержание стронция, который ассоциируется в основном с карбонатами, должно возрастать с увеличением количества карбонатов.

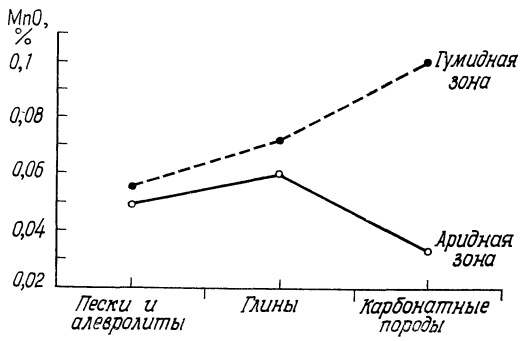
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Mn В ОТЛОЖЕНИЯХ РУССКОЙ ПЛАТФОРМЫ [247]

Некоторые возражения против применения «концепции идеальных фациальных профилей» [288] были выдвинуты в работе А. Б. Ронова и А. И. Ермишкиной [250]. Как было показано в предыдущих разделах, Н. М. Страхов и др. [288] обнаружили, что содержание Mn в нижнефранкских и нижнекаменноугольных породах Второго Баку возрастает от песков к известнякам. Поэтому они заключили, что содержание Mn увеличивается по мере удаления от берега, т. е. оно растет по мере удаления от рудных залежей Mn, которые, как пишут А. Б. Ронов и А. И. Ермишкина, располагались вдоль побережья древних мелководных морей.

Конечно, Н. М. Страхов и соавторы понимают, что могли иметься локальные отклонения от их «идеального профиля». Однако А. Б. Ронов и А. И. Ермишкина [250] показали, что дело заключается не только

в локальных вариациях и разработали иную концепцию. Они проанализировали 10 389 образцов и получили следующие результаты: в песках и алевритах содержится 0,063%, в глинах — 0,075% и в карбонатах — 0,068% Mn. Эти данные противоречат концепции о том, что содержание Mn постепенно возрастает в ряду песчаники — глины — карбонаты.

Предполагалось, что это противоречие связано в основном с различными типами пород, изученными Н. М. Страховым и др. [288] и А. Б. Роновым и А. И. Ермишкиной [250]. Два последних автора все типы анализированных отложений разделили на две группы по палеоклиматическим условиям образования: группу осадков, отложившихся в аридных, жарких и сухих климатических зонах, и группу осадков гумидных и теплых климатических зон. При такой группировке четко выделяются две различные



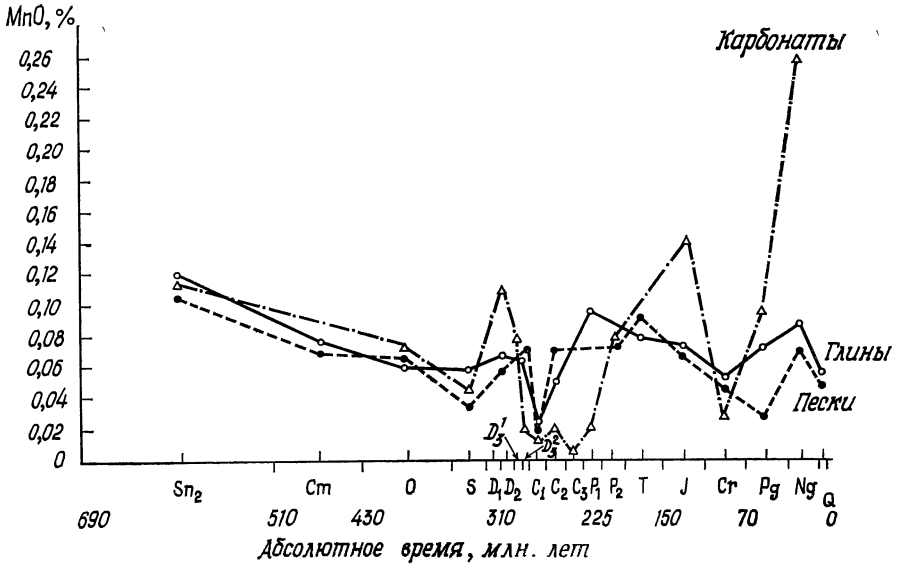
Ф и г. 9. Изменение содержания MnO в осадочных породах Русской платформы в зависимости от климатических условий их образования [250].

картины распределения Mn. В осадках гумидных зон, подобных изученным Н. М. Страховым и др. [288], содержания Mn неуклонно возрастают от песков к глинам и затем к известковым осадкам. Напротив, в осадках аридной зоны содержания марганца увеличиваются от песков и алевритов к глинам, а затем резко снижаются до минимума в карбонатных осадках (фиг. 9).

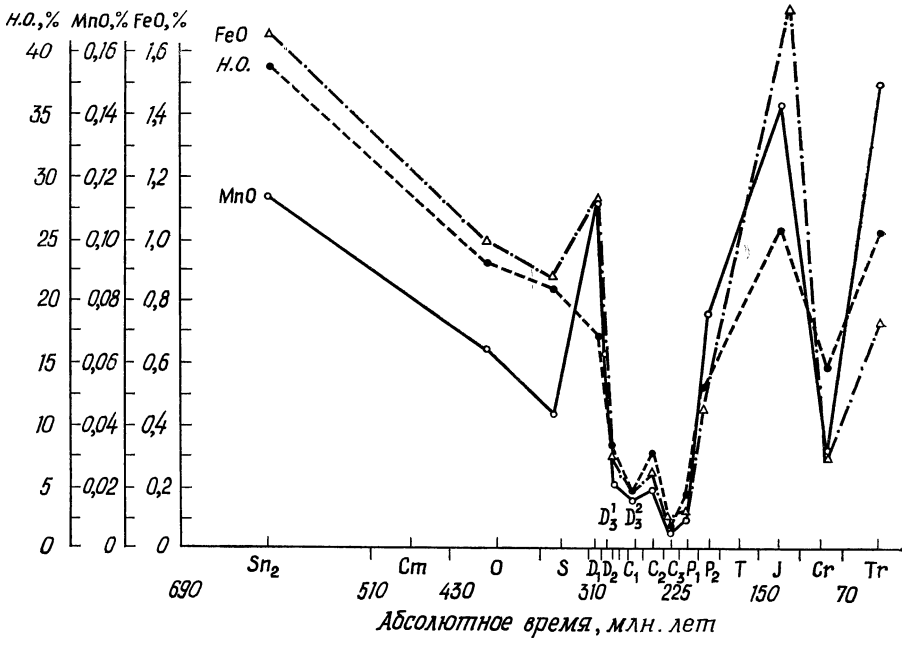
На фиг. 10 показано изменение содержания Mn в стратиграфической колонке Русской платформы. В отложениях одних периодов отмечается относительное обогащение Mn, тогда как в отложениях других — относительное обеднение Mn. Для всех типов пород эти изменения содержания Mn со временем более или менее совпадают, однако смещение максимумов и минимумов в некоторых интервалах связано с литологическим составом отложений (в связи с этим следует помнить о том, что в отложениях Русской платформы Mn содержится намного меньше, чем в геосинклинальных отложениях. В современных океанических осадках содержится примерно в 4 раза больше Mn, чем в отложениях Русской платформы).

Если сопоставить литологию и изменения в содержании Mn, станет очевидным, что в песчаниках и алевролитах Mn распределен более равномерно, тогда как в карбонатных породах содержание этого элемента изменяется прихотливо.

Как показано на фиг. 11, содержание MnO изменяется параллельно с содержанием FeO по разрезу, что свидетельствует о генетической связи между Fe и Mn; эту связь отмечает также Кудимов [179]. Отношение Mn/Fe остается более или менее постоянным в глинах и песках, тогда как в карбонатных породах оно обычно возрастает по сравнению с ассоциирующимися песками и глинистыми сланцами, т. е. в участках образования карбонатов протекает некоторый региональный геохимический процесс, приводящий к частичному разделению Mn и Fe. Локальные благоприятные условия pH и Eh в обстановках переноса и отложения материала благоприятствуют



Ф и г. 10. Изменение содержания MnO в песках, алевритах, глинах и карбонатных породах Русской платформы [250].

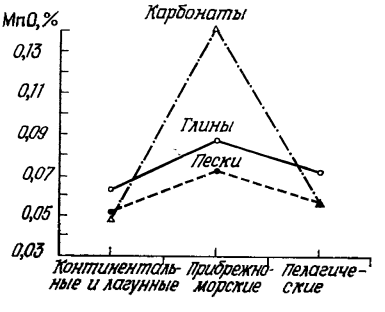


Ф и г. 11. Изменение содержания MnO, FeO и нерастворимого остатка (н. о.) в карбонатных породах Русской платформы [250].

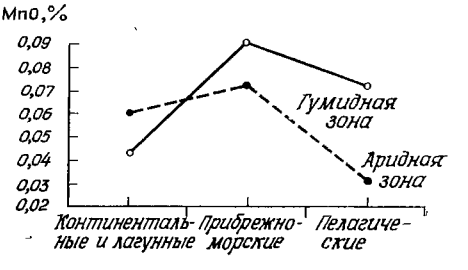
почти полному разделению Mn и Fe, что, вероятно, способствует образованию месторождений осадочных марганцевых руд.

Максимальные концентрации Mn, независимо от литологии, ассоциируются с прибрежными фациями. Как показано на фиг. 12, содержания Mn уменьшаются как для континентальных, так и для бассейновых осадков.

В то же время, если принять во внимание климатические условия, их влияние на фациальный профиль становится несомненным (фиг. 13). Прибрежные осадки гумидных районов содержат больше Mn, чем сходные в фациальном отношении осадки аридных районов. Уменьшение содержания Mn в направлении к континентальным фациям происходит более резко в осадках гумидных районов, чем в осадках аридной зоны. Напротив, уменьшение содержания Mn в пелагических или бассейновых осадках происходит более резко в аридной зоне, чем в гумидной. Эти различия связаны с различиями в интенсивностях физико-химических процессов, на что указывают разные климатические условия. Глубокое выветривание в районе источника осадочного



Фиг. 12. Изменение содержания MnO в осадочных породах в зависимости от фациальных условий их образования [250].



Фиг. 13. Изменение содержания MnO в отложениях Русской платформы в зависимости от фациальных и климатических условий их седиментации [250].

материала приводит к высвобождению большого количества двухвалентного Mn, который полностью окисляется. Воды, транспортирующие осадочный материал, богаты органическими кислотами, обеспечивающими сохранение Mn в растворенном виде в течение длительного времени и его миграцию за пределы континентальных фаций. Поэтому в последних осаждаются только небольшие количества Mn. Осаждение основного марганца происходит тогда, когда на пути его миграции встречаются щелочные морские воды. Так как мощные реки могут опреснить море на значительные расстояния от берега, обычно имеют место очень постепенные переходы от кислых к щелочным условиям. Поэтому Mn осаждается из раствора не весь сразу, а постепенно, причем по мере удаления от берега в осадок поступают все меньшие количества Mn.

В аридных районах условия осаждения Mn будут совершенно иными. При наличии небольшого растительного покрова химическое выветривание протекает медленно и проникает на небольшую глубину; вследствие отсутствия органических кислот поверхностные воды будут слабощелочными или нейтральными. Поэтому небольшие количества полностью окисленных двухвалентных ионов Mn с трудом переносятся в растворе [1]. Вследствие меньших количеств осадков в аридных районах морские воды не разбавляются пресными водами, поэтому весь Mn, достигающий моря в растворенном виде, осаждается сразу же в прибрежных щелочных обстановках.

А. Б. Ронов и А. И. Ермишкина [250] считают также, что скорость и высота поднятия континента контролируют количество и скорость поступления пресных вод, что в свою очередь изменяет ширину зоны осаждения Mn у побережья.

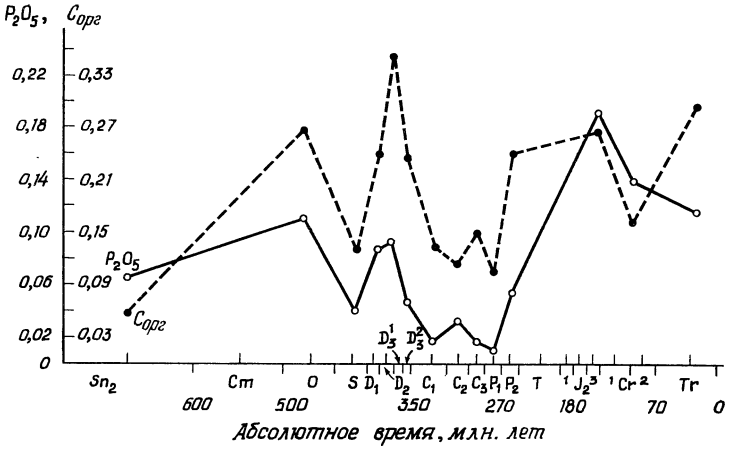
---

[1] Авторы имеют, по-видимому, в виду ионы четырехвалентного Mn.— *Прим. ред.*

С региональным распределением Fe, Mn и P в алевролитах, глинах и мергелях читатель может ознакомиться также в работе Е. С. Тихомировой [304].

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФАТА В ОТЛОЖЕНИЯХ РУССКОЙ ПЛАТФОРМЫ [251]

А. Б. Ронов и Г. А. Корзина [251] изучали распределение фосфата в отложениях Русской платформы и установили, что в геосинклинальных фосфоритах содержится больше P_2O_5 и карбонатов, чем в платформенных. Платформенные же фосфориты содержат больше терригенной примеси. В песчаниках, глинах и карбонатах Русской платформы содержится соответственно в среднем 0,104, 0,102 и 0,068% P_2O_5. Для выяснения генезиса

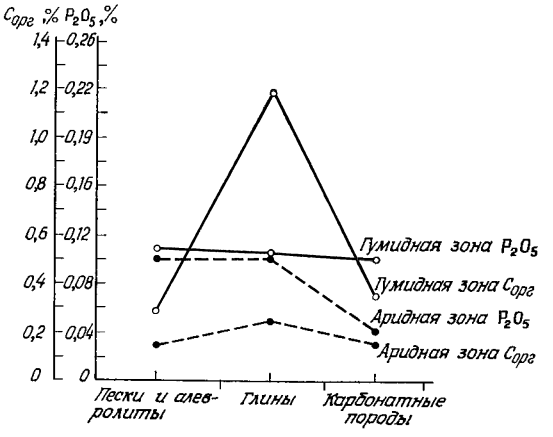


Ф и г. 14. Изменение среднего содержания P_2O_5 и $C_{орг}$ в карбонатных породах Русской платформы [251].

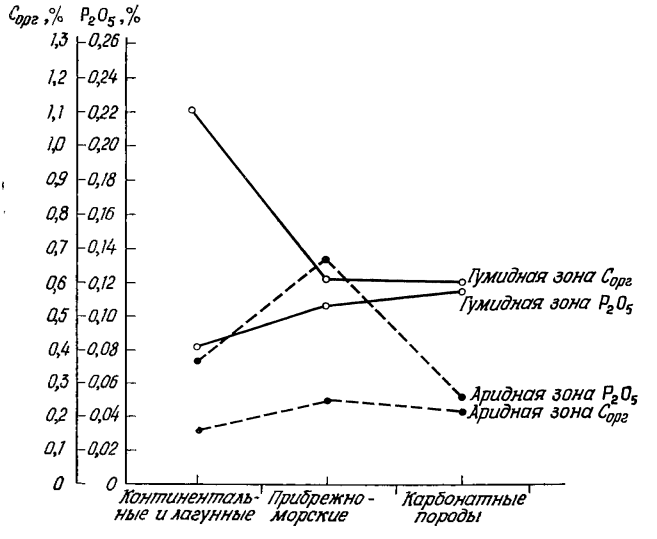
фосфоритов определенное значение имеет тот факт, что кривая распределения рассеянного P в карбонатных породах соответствует кривой распределения органического углерода. На кривых (фиг. 14) видно, что содержания P_2O_5 и $C_{орг}$ возрастают в отложениях ордовика, верхнего девона и верхней юры и понижаются в отложениях верхнего синия, силура, карбона, перми и верхнего мела.

Большинство живущих организмов — концентраторы фосфора; например, в морском планктоне P_2O_5 содержится в тысячу раз больше, чем в морской воде. После гибели организмов диагенетические процессы такого рода, которые обусловливаются бактериальным разложением, приводят к разложению фосфорсодержащего органического материала и переходу в раствор образующегося фосфата [251]. В результате перераспределения P_2O_5 в осадках фосфор осаждается из раствора на таких мельчайших зародышах, как скелеты с образованием желваков фосфорита. По-видимому, чем больше органического вещества, тем больше фосфора накапливается в известковом органогенном иле. Неясно, однако, высвобождается ли фосфор в результате разложения органического вещества или осаждается из раствора органическими реагентами, образовавшимися в течение процессов разложения, или возможны оба процесса.

А. Б. Ронов и Г. А. Корзина разделили песчаники, глинистые сланцы и карбонаты по условиям их образования на отложения аридной и гумидной зон и условиям их отложения — на континентальные и пелагические фации (фиг. 15 и 16).



Ф и г. 15. Изменение среднего содержания P_2O_5 и $C_{орг}$ в песках, глинах и карбонатных породах Русской платформы, отложенных в гумидных и аридных климатических условиях [251].



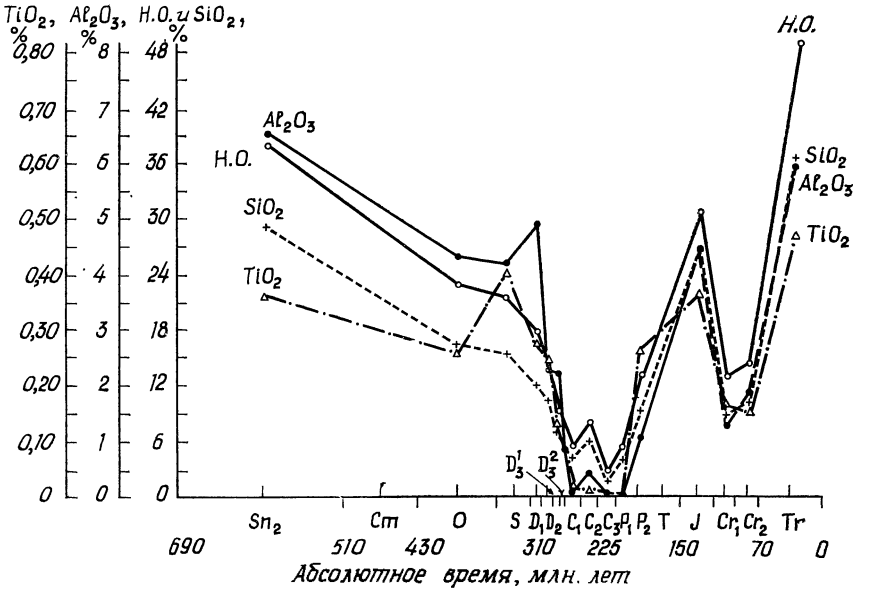
Ф и г. 16. Изменение среднего содержания P_2O_5 и $C_{орг}$ в осадочных породах Русской платформы в зависимости от фациальных и климатических условий их накопления [251].

Интересно отметить, что для песчаников и алевролитов не устанавливается явной корреляции между рассеянным фосфором и органическим углеродом. Присутствие фосфора определяется такими факторами, как 1) накопление обломочного «терригенного» апатита, привнесенного из изверженных пород из района источника материала, 2) цементация пористых песчаных осадков фосфатом, привнесенным в растворе восходящими водами из более глубоких участков бассейна, и 3) привнос таких фосфатсодержащих раковин, как раковины беззамковых брахиопод.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Al И Ti В ОТЛОЖЕНИЯХ РУССКОЙ ПЛАТФОРМЫ [208]

А. А. Мигдисов [211] изучал распределение Al и Ti в отложениях Русской платформы. Оказалось, что концентрации TiO_2 в карбонатных породах в стратиграфическом разрезе изменяются параллельно с содержаниями

Al_2O_3 и SiO_2 и нерастворимого остатка (фиг. 17). Как отмечает А. А. Мигдисов, глинистые отложения гумидных эпох в общем имеют более высокие средние содержания Al и Ti. Максимальные величины отношения TiO_2/Al_2O_3 соответствуют гумидным периодам, в течение которых происходило интенсивное химическое выветривание с образованием мощных толщ выветрелых пород и отложением каолинитовых глин, бокситов и чистых кварцевых



Ф и г. 17. Изменение во времени среднего содержания нерастворимого остатка (н. о.), SiO_2, Al_2O_3 и TiO_2 в карбонатных породах Русской платформы [211].

песков. В карбонатных породах Ti и Al связаны с нерастворимым остатком а их содержания зависят от интенсивности тектонических подвижек платформы. Максимальные концентрации TiO_2 отмечаются в осадках, образовавшихся в начале и в конце каждого тектонического цикла; это соответствует трансгрессивной и регрессивной стадиям и интенсивному поступлению обломочного материала.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПО ДАННЫМ Б. Я. КУДИМОВА [179]

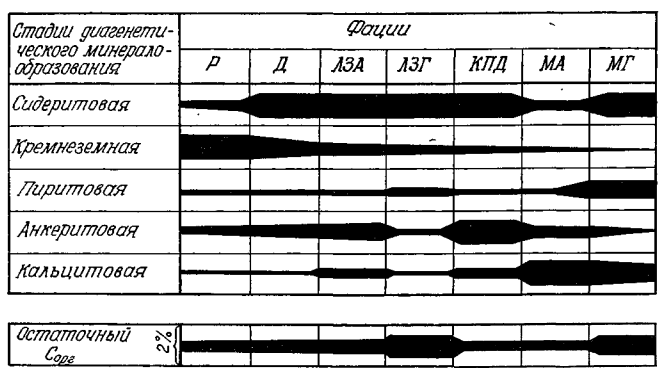
Региональное распределение малых элементов в геологическом разрезе Русской платформы [179] представляет особый интерес, так как эти данные могут быть использованы для корреляции разрезов и реконструкции палеообстановок. Так как результаты этой работы близко соответствуют данным, приведенным в предыдущих разделах, нет необходимости рассматривать их детально. Достаточно сказать, что кривые распределения Ca, Mg, Al и Si (по данным спектральных анализов), взятые вместе, отражают основные литологические разновидности; очень легко можно поэтому различать известняки, доломиты, песчаники, глинистые сланцы, мергели, глинистые известняки, кальциевые доломиты, доломитовые мергели и известковые или доломитовые глинистые сланцы. В общем переход от глинистых сланцев и песчаников к известковым породам отмечается уменьшением содержаний Na, B, Fe, Mn, Ti, Cr и P, хотя содержания Ca, Mg и Cu при этом не уменьшаются. Кроме того, V, Ni и Cu обычно ассоциируются с глинистыми осадками. Считают, что часть Cu в осадках образовалась за счет

организмов, способных концентрировать этот элемент. Cu и Ni генетически связаны, особенно в песчаниках и глинистых сланцах. По сравнению с Cu содержание Mn в среднем выше в карбонатах, чем в алевролитах и глинистых сланцах, т. е. эти два элемента генетически не связаны.

На основании результатов обширных исследований Б. Я. Кудимов [179] установил, что, как правило, литологически однородные толщи не бывают гомогенными в геохимическом отношении. Действительно, некоторые верхние части формаций спектрографически сходны с нижними частями перекрывающих осадочных толщ. Следовательно, выделенные литологические границы часто пересекаются геохимическими границами.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЦЕМЕНТА И КОНКРЕЦИЙ, ВЫЗВАННЫЕ ВЛИЯНИЕМ УСЛОВИЙ СРЕДЫ [1]

Г. Н. Бровков [38] описал диагенетически образованные типы карбонатного цемента и конкреций как продукты различных обстановок в юрских угленосных толщах. Эти толщи сложены в основном терригенными алевролитами, песчаниками, конгломератами и каменными углями и редкими небольшими линзами известняков с богатой фауной пелеципод.



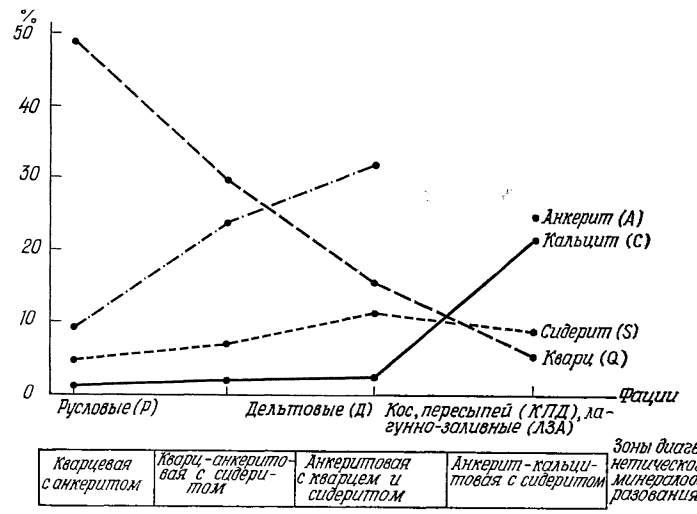
Ф и г. 18. **Степень развития отдельных стадий диагенетического минералообразования в породах различной фациальной принадлежности.**

Фации: Р — песчаные русловые; Д — дельтовые; ЛЗА — лагунно-заливные алевролитовые, ЛЗГ — лагунно-заливные глинистые; КПД — песчаных пересыпей и кос; МА — морские неглубоководные; МГ — морские умеренно-глубоководные глинистые [38].

Изучение образований кальцита, сидерита, сидероплезита, анкерита, доломита, аутигенного кварца, пирита и глауконита заставляет предполагать, что в течение диагенеза происходило направленное изменение pH и Eh в любой данной точке, а также при переходе от одной фации к другой. На фиг. 18 показан характер распределения ряда минеральных фаз, а на фиг. 19 — зоны аутигенеза и относительные количества диагенетически образованного кварца и карбонатного цемента в песчаниках и алевролитах различных фаций; на фиг. 20 отображен характер распределения конкреций различных минералогических типов в разнообразных фациях.

---

[1] Исследованию геохимии и минералогии карбонатных конкреций посвящены многочисленные публикации А. В. Македонова (1954, 1957 гг.), З. В. Тимофеевой (1956, 1959 гг.), П. В. Зарицкого (1956, 1957, 1959 гг.), Н. Г. Бродской (1959 г.) и др. авторов.— *Прим. ред.*



Ф и г. 19. Относительные содержания кварца и карбонатов в цементе песчано-алевролитовых пород различных фаций и аутигенно-минералогическая зональность [38].

Минералогические типы конкреции	Фации							
	Р	Д	ЗВ	ЛЗГ	ЛЗА	КПД	МА	МГ
Сидероплезитовые								
Сидероплезит-пиритовые								
Сидероплезит-кальцитовые								
Анкеритовые								
Сидероплезит-анкеритовые								
Анкерит-кальцитовые								
Кальцитовые								
Пиритовые (включая микроконкреции)								
Сидероплезит-кальцит-пиритовые								
Кальцит-пиритовые								

Ф и г. 20. Распространенность минералогических типов конкреций по фациальному профилю отложений.

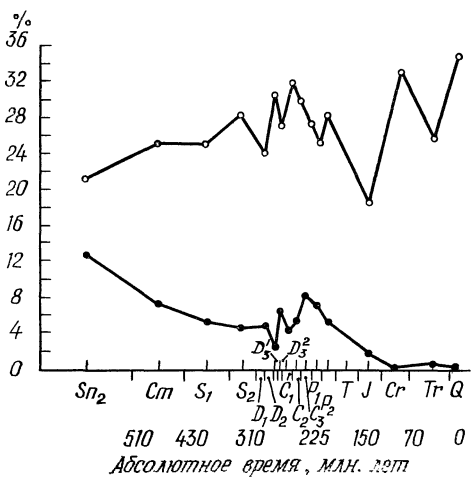
Фации: Р — песчаные русловые; Д — дельтовые; ЗВ — глинистых отложений заболоченных водоемов; ЛЗГ — лагунно-заливные глинистые; ЛЗА — лагунно-заливные алевролитовые; КПД — песчаных пересыпей и кос; МА — морские умеренно-глубоководные; МГ—морские глубоководные [38].

МЕТАМОРФИЧЕСКИ МОБИЛИЗОВАННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ [1]

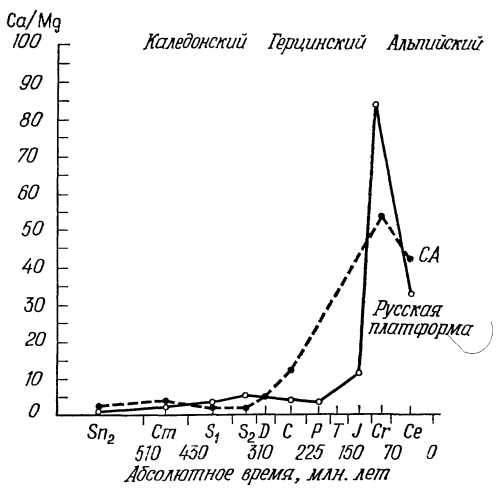
Б. А. Горлицкий и Г. И. Каляев [120], а также другие авторы предложили интересный метод использования данных по содержанию элементов-примесей в связи с изучением слабометаморфизованных осадков. Как только накопится достаточное количество данных по распределению сингенетических элементов в осадках, окажется возможным, хотя бы косвенно, проследить миграцию малых элементов в ходе метаморфизма. Б. А. Горлицкий и Г. И. Каляев отмечают: 1) четкое увеличение содержания элементов-примесей в кристаллических сланцах, которые, как они предполагают, образовались за счет глинистых осадков, 2) уменьшение содержания элементов-примесей в кварцитах и песчаниках и 3) еще большее уменьшение содержания элементов-примесей в доломитах. В этой связи особого внимания заслуживают Ba и Sr. Первоначально эти элементы, вероятно, отлагались с карбонатными осадками, хотя впоследствии они, по-видимому, мигрировали с частью карбонатов, образовавших цемент в песчаниках и кварцитах.

ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА КАРБОНАТНЫХ ПОРОД ВО ВРЕМЕНИ

В предыдущем разделе были даны примеры, иллюстрирующие изменение элементарного состава карбонатов в синхронных отложениях и в разрезе Русской платформы. Изменения в содержаниях элементов от докем



Ф и г. 21. Изменение во времени средних содержаний Ca и Mg в карбонатных породах Русской платформы [320].



Ф и г. 22. Изменение во времени отношения Ca/Mg в карбонатных породах Русской платформы и Северной Америки [323].

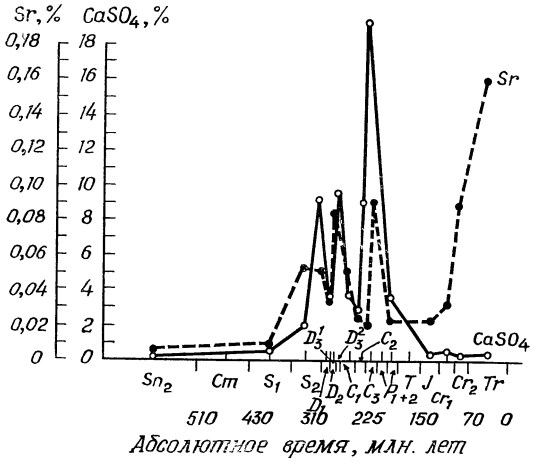
брия до настоящего времени никак не комментировались. Объяснения причин этого имеют характер гипотез и поэтому противоречивы.

А. П. Виноградов и А. Б. Ронов [323] изменение состава карбонатных отложений Русской платформы характеризуют периодичностью и определенной направленностью во времени, которые соответствуют наблюдаемым тенденциям на Североамериканском континенте. Как показано на фиг. 21, с уменьшением возраста отложений содержание Mg уменьшается в 25 раз

[1] Поведению элементов-примесей в процессах эпигенеза и метаморфизма посвящены работы А. В. Копелиовича (1959, 1960, 1965 гг.), Д. П. Сердюченко (1961, 1963 гг.) и др.— *Прим. ред.*

в четвертичных карбонатах (0,51%) по сравнению с протерозойскими (20,35%). На фиг. 22 на основе отношения Ca/Mg показаны сходные изменения в отложениях Северной Америки.

Согласно А. П. Виноградову и А. Б. Ронову [323], доломиты Русской платформы — сингенетические и (или) раннедиагенетические; поэтому содержания Ca и Mg отражают процессы, происходившие в непосредственной близости от морского дна. Здесь важно подчеркнуть следующие выводы Г. И. Теодоровича [301] [1]: 1) в течение докембрия и раннего палеозоя большинство доломитов осаждалось хемогенным путем из морской воды, 2) доломиты позднего палеозоя — первично хемогенные (первичные доломиты



Ф и г. 23. Изменение во времени средних содержаний $CaSO_4$ и Sr [323].

в осолоненных лагунах или солоноватоводных крупных заливах), а также диагенетические, 3) в течение мезозоя и кайнозоя образовывались преимущественно диагенетические доломиты.

Распределение Sr также имеет определенный характер. Как было показано, Sr может входить в арагонитовые скелеты организмов, и поэтому органогенные карбонатные осадки обогащены Sr. Стронций может осаждаться также химическим путем с морскими солями вместе с $CaCO_3$ либо независимо от $CaSO_4$, либо наряду с ним. Данные по концентрации Sr в карбонатных породах свидетельствуют о наличии определенного максимума, который совпадает с максимальным содержанием $CaSO_4$. Нижнепалеозойские отложения имеют невысокое содержание $CaSO_4$ и соответственно низкую концентрацию стронция. В средне- и верхнепалеозойских отложениях содержания $CaSO_4$ и Sr возрастают (фиг. 23). Однако такое параллельное изменение начиная с мезозоя отсутствует: в карбонатных породах почти отсутствует $CaSO_4$, тогда как содержание Sr резко увеличивается. Эти особенности хорошо видны на кривой изменения отношения Ca/Sr во времени (фиг. 24). На кривой для карбонатных пород Северной Америки отмечается сходное увеличение содержания Sr. В третичных отложениях содержание Sr возрастает в 50 раз по сравнению с протерозойскими породами (более подробно об этом смотри в работе Фэйрбриджа [84]).

---

[1] В статье С. Г. Вишнякова (1956 г.) было высказано предположение о возможном эпигенетическом происхождении некоторых палеозойских доломитов Русской платформы; последующие исследования А. И. Осиповой и Т. Н. Бельской (1970 г.) подтвердили эту гипотезу и заставили с новых позиций оценить подсчеты А. П. Виноградова, А. Б. Ронова и В. М. Ратынского (1952 г.).— *Прим. ред.*

Помимо наблюдаемых изменений содержаний Ca и Mg в карбонатных отложениях от протерозойского до третичного возраста, имеются сходные тенденции в глинистых отложениях и песчаниках. По мере уменьшения возраста отношение Ca/Mg заметно увеличивается. В песчаниках и глинах Ca и Mg, вероятно, в основном ассоциируются с карбонатной примесью. Увеличение отношения Ca/Mg в более молодых отложениях установлено для карбонатных фракций фосфоритов [251]. А. П. Виноградов и А. Б. Ронов [323] считают, что хотя между литологическим составом и содержанием некоторых главных элементов (например, Mg в доломите) существует четкая зависимость, изменения содержания элементов во времени также прослеживаются четко и тогда, когда элементы имеют подчиненное распространение, например в цементе отложений. Таким образом источник первичного материала осадочных пород, очевидно, был общим, и состав

Ф и г. 24. Изменение во времени отношения Ca/Sr в карбонатных породах Русской платформы и Северной Америки [323].

их отражает изменение химизма во времени. Они заключили, что общее увеличение отношения Ca/Mg со временем в глинах, песчаниках и карбонатах и, возможно, содержания Sr в карбонатах Русской платформы и Северной Америки, по-видимому, отражает эволюцию химического состава осадочной коры. (Дополнительные кривые, составленные на основании результатов работы А. П. Виноградова и др. [324], смотри в сводке Чилингара [52].)

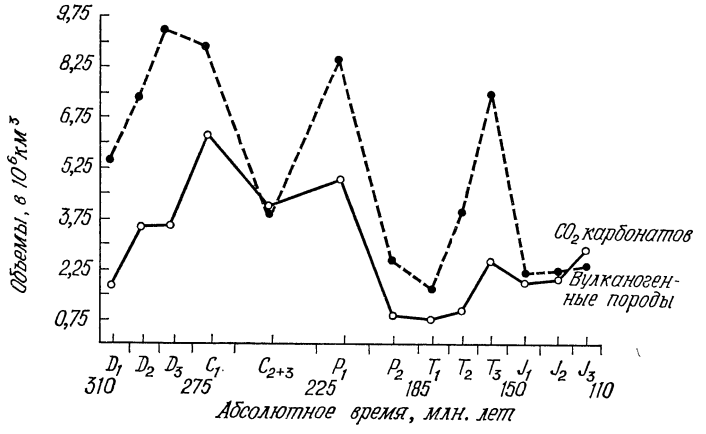
Ряд гипотез, объясняющих природу изменения отношения Ca/Mg во времени, был предложен Чилингаром [48, 49], Чейвом [43, 44] и Фэйрбриджем [83, 84]. Фэйрбридж рассмотрел некоторые вопросы интерпретации этих геохимических изменений.

А. Б. Ронов [248] полагает, что главные катионы в морской воде (Na, K, Mg, Ca, Sr и т. д.) и элементы осадочных пород (Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Mn и т. д.) были привнесены в прошлом в результате эрозии древних пород. Хотя воды океана включают главные анионы (Cl, SO_4, F, B и т. д.) и CO_2, те же самые компоненты в осадочных породах и значительная часть атмосферных газов (N_2, CO_2 и т. д.) должны быть привнесены из дополнительного источника, по всей вероятности из вулканических аппаратов [248].

Согласно А. Б. Ронову [248], если принять точку зрения Руби [253], что количество CO_2 в атмосфере и океане оставалось в течение большей части геологического прошлого относительно постоянным и что избыток летучих, поставляемых из вулканов, накапливался постепенно, «то неизбежен вывод: для соблюдения этих условий в системе атмосфера — океан должен был непрерывно действовать механизм удаления и связывания углекислоты...»

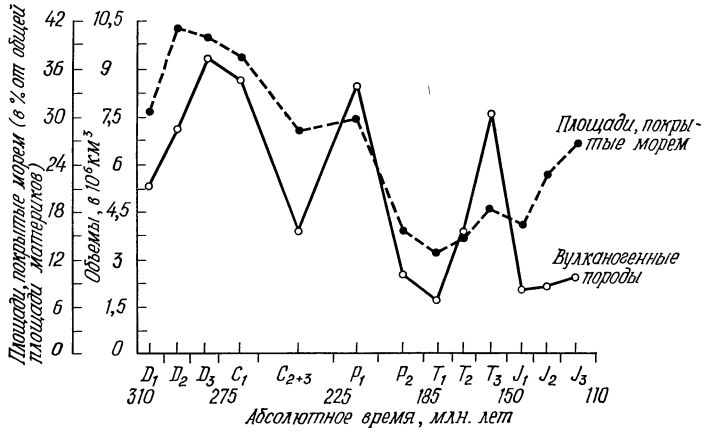
А. Б. Ронов сопоставил данные о вулканической деятельности в течение геологических эпох и периодов с количествами CO_2, зафиксированными в осадках в виде карбонатов.

На фиг. 25 показана зависимость между объемами вулканических пород и количествами CO_2, фиксированного в карбонатных отложениях. Вулканогенный CO_2, поступавший в атмосферу и морские воды, очевидно, почти



Ф и г. 25. Соотношение между объемами подводных и наземных вулканических излияний и объемами CO_2, заключенной в карбонатных породах на площади современных материков [248].

сразу же фиксировался карбонатными осадками. Отклонения от этой тенденции, вероятно, редки и недолговечны, так как увеличение содержания CO_2 приводило бы к растворению карбонатов. А. Б. Ронов [248] отмечает также, что эпохи интенсивной вулканической деятельности и крупных



Ф и г. 26. Соотношение между объемами вулканических излияний, трансгрессиями и регрессиями на площади современных материков [248].

накоплений карбонатов чередовались с периодами менее интенсивного вулканизма. Эти чередования хорошо соответствуют морским трансгрессиям и регрессиям (фиг. 26). А. Б. Ронов пришел к выводу: «...периодические изменения количества карбонатных осадков определялись соответствующими периодическими изменениями интенсивности согласованных друг с другом вулканических и тектонических (эпейрогенического) процессов.

Первые определяли количество, необходимое для карбонатонакопления углекислоты, вторые — площадь внутриматериковых морей...»

Вопрос о том, изменилось или не изменилось абсолютное количество CO_2 в атмосфере и океанах в течение послекембрийского (фанерозойского) времени, можно выяснить в какой-то мере косвенно путем изучения литологии и химического состава осадочных пород. Особенно отношения Ca/Mg в карбонатных породах могут служить индикатором природы CO_2 в системе атмосфера — океан [49, 248]. Это возможно в том случае, если прежде всего значительно большая концентрация Mg и высокое содержание CO_2 в воде, помимо условий климата и солености, приводили к образованию доломита. А. Б. Ронов заключил, что в течение палеозоя p_{CO_2} очень медленно уменьшалось. Однако в конце мезозоя p_{CO_2} понижалось значительно быстрее вследствие осаждения карбонатов в связи с повсеместным накоплением глобигериновых илов в верхнем мелу и палеоцене и вследствие фиксации CO_2 растениями и в результате фотосинтеза.

Помимо влияния вулканизма на резерв CO_2 можно рассмотреть влияние процессов жизнедеятельности организмов. Кроме возможных небольших катастрофических событий в жизни отдельных таксономических групп, вполне обоснованно можно допустить, что животные и растения постепенно оказывали все большее влияние на среду обитания. Например, маловероятно, чтобы в течение любого значительного периода содержание двуокиси углерода в атмосфере сильно изменялось. Простая мутационная вероятность определяет, что растения должны были постепенно становиться более эффективными в таком основном процессе жизнедеятельности, как фиксация двуокиси углерода. Более того, вероятно, что огромная масса медленно развивающегося океанического планктона в большей степени влияла на резерв CO_2, чем их более цветистые и разнообразные наземные сородичи. В конце концов окажется возможным связать состав осадков с органической эволюцией, а последнюю — с эволюцией Земли и космоса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Abelson P. H., Organic constituents of fossils, *in*: H. S. Ladd (Ed.), Treatise on Marine Ecology and Paleoecology, 2, Paleoecology, Geol. Soc. Am., Mem., **6**, 87—92, 1957.
2. Abelson P. H. (Ed.), Researches in Geochemistry, Wiley, New York, N.Y., 511 p., 1959a.
3. Abelson P. H., Geochemistry of organic substances, *in*: P. H. Abelson (Ed.), Researches in Geochemistry, Wiley, New York, N.Y., 79—103, 1959b.
4. Abelson P. H., Paleobiochemistry and organic geochemistry, Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe, **17**, 379—403, 1959c.
5. Adams J. E., Rhodes M. L., Dolomitization by seepage refluxion, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, **44**, 1912—1920, 1960.
6. Alderman A. R., Aspects of carbonate sedimentation, Journ. Geol. Soc. Australia, **6**, 1—10, 1959.
7. Alderman A. R., Skinner H. C., Dolomite sedimentation in the southeast of South Australia, Am. Journ. Sci., **255**, 561—567, 1957.
8. Alderman A. R., Von der Borch C. C., Occurrence of hydromagnesite in sediments in South Australia, Nature, **188**, 931 p., 1960.
9. Alderman A. R., Von der Borch C. C., A dolomite reaction series, Nature, **198**, 465—466, 1963.
10. Angino E. E., Armtage K. B., Tash J. C., Physico-chemical limnology of Lake Bonney, Antarctica, Limnol. Oceanog., **9**, 207—217, 1964.
11. Arper W. B., Effect of phosphates on limestone deposition, Geol. Soc. Am., Progr. Ann. Meeting, 5—6, 1964.
12. Audley-Charles M. G., A geochemical study of Cretaceous ferromanganiferous sedimentary rocks from Timor. Geochim. et Cosmochim. Acta, **29**, 1153—1173, 1965.
13. Baas-Becking A. V., Galliher G., Wall structure and mineralization in coralline Algae, Journ. Phys. Chem., **35**, 253—274, 1931.
14. Banner F. T., Wood G. V., Recrystallization in microfossiliferous limestones, Geol. Journ., **4**, 21—34, 1964.

15. Баранов В. И., Ронов А. Б., Кунашова К. Г., К геохимии рассеянного тория и урана в глинах и карбонатных породах Русской платформы, «Геохимия», № 3, 3—8, 1956 (перевод из журн. Изв. АН СССР, сер. геол., № 6, 1962).
16. Barghoorn E. S., Meinschein W. G., Schopf J. W., Paleobiology of a Precambrian shale, Sci., **148**, 461—472, 1965.
17. Barnes I., Geochemistry of Birch Creek, Inyo County, California, a travertine depositing creek in an arid climate, Geochim. et Cosmochim. Acta, **29**, 85—112, 1965.
18. Barnes J. W., Lang E. J., Potratz H. A., Ratio on ionium to uranium in coral limestone, Sci., **124**, 175—176, 1956.
19. Baxter J. W., Experimental replacement of oölitic limestone by fluorite, Trans. Illinois State Acad. Sci., **56**, 53—58, 1963.
20. Bell K. G., Uranium in carbonate rocks, U. S., Geol. Surv., Profess. Papers, 474A, 1—29, 1963.
21. Bell P. M., England J. L., Simmons M. G., Experimental observations of a fast reaction with $CaCO_3$, Geol. Soc. Am., Progr. Ann. Meeting, p. 9, 1964.
22. Berger W., The geochemical role of organisms, Mineral. Petrog. Mitt., **2**, 136—140, 1950.
23. Berner R. A., Dolomitization of the mid-Pacific atolls, Sci., **147**, 1297—1299, 1965.
24. Berner R. A., Chemical diagenesis of some modern carbonate sediments, Am. Journ. Sci., **264**, 1—36, 1966.
25. Bissell H. J., Chilingar G. V., Notes on diagenetic dolomitization, Journ. Sediment. Petrol., 28, 490—497, 1958.
26. Bitterli P., Aspects of the genesis of bituminous rock sequences, Geol. Mijnbouw., **42**, 183—202, 1963a.
27. Bitterli P., On the classification of bituminous rocks from western Europe, World Petrol. Congr., Proc. 6th, Frankfurt, Sect. 1, 155—165, 1963b.
28. Black W. A. P., Mitchell R. L., Trace elements in the common brown Algae and in sea water, Journ. Marine Biol. Assoc. U. K., 30 575—584, 1952.
29. Blackmon P. D., Todd R., Mineralogy of some Foraminifera as related to their classification and ecology, Journ. Paleontol., 33, 1—15, 1959.
30. Bowen H. J. M., Strontium and barium in sea water and marine organisms, Journ. Marine Biol. Assoc. U.K., **35**, 451—460, 1956.
31. Bradley W. F. Burst J. F., Graf D. L., Crystal chemistry and differential thermal effects of dolomite, Am. Min., 38, 207—218, 1953.
32. Brenda B. J., Brunfelt A. O., Distribution patterns of rare earth elements in terrestrial rocks, Norsk Geol. Tidsskr., **45**, 249—283, 1965.
33. Broecker W. S., A preliminary evaluation of uranium series inequilibrium as a tool for absolute age measurement on marine carbonates, Journ. Geophys. Res., **68**, 2817—2834, 1963.
34. Broecker W. S., Absolute dating and the astronomical theory of glaciation, Sci., **151**, 299—304, 1966.
35. Broecker W. S., Orr P. C., Radiocarbon chronology of Lake Lahontan and Lake Bonneville, Bull. Geol. Soc. Am., **69**, 1009—1032, 1958.
36. Brooks D. B., Replacement of sandstone by dolostone at Temple Mountain, Utah, Compass, **41**, 179—192, 1964.
37. Brooks R. R., Rumbsby M. G., The biogeochemistry of trace element uptake by some New Zealand bivalves, Limnol. Oceanog., **10**, 521—527, 1965.
38. Brovkov G. N., Main features of the diagenesis of the Aalenian coal measures of Dagestan, Intern. Geol. Rev., **6**, 912—919, 1964.
39. Campbell F. A., Lerbekmo J. F., Chemical composition of Mississippian carbonate rocks from Thornton Creek, Alberta, Bull. Can. Petrol. Geol., **13**, 229—237, 1965.
40. Carroll J. J., Greenfield L. J., Mechanism of calcium and magnesium uptake from the sea by marine Bacteria, Geol. Soc. Am., Progr. Ann. Meeting, Abstr., p. 30A, 1963.
41. Chang L. L., Subsolidus phase relations in the systems $BaCO_3$ — $SrCO_3$, $SrCO_3$ — $CaCO_3$, and $BaCO_3$ — $CaCO_3$, Geol. Soc. Am., Progr. Ann. Meeting, Abstr., p. 31, 1963.
42. Chave K. E., A solid solution between calcite and dolomite, Journ. Geol., **60**, 190—192, 1952.
43. Chave K. E., Aspects of the biogeochemistry of magnesium, 1, Calcareous marine organisms, Journ. Geol., **62**, 266—283, 1954a.
44. Chave K. E., Aspects of the biogeochemistry of magnesium, 2, Calcareous sediments and rocks, Journ. Geol., **62**, 587—599, 1954b.
45. Chave K. E., Evidence on history of sea water from chemistry of deeper subsurface waters of ancient basins, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, **44**, 357—370, 1960.
46. Chave K. E., Factors influencing the mineralogy of carbonate sediments, Limnol. Oceanog., **7**, 218—223, 1962.
47. Chave K. E., Deffeyes K. S., Weyl P. K., Garrels R. M., Thompson M. E., Observations on the solubility of skeletal carbonates in aqueous solutions, Sci., **137**, 33—34, 1962.

48. Chilingar G. V., Use of Ca/Mg ratio in limestones as a geologic tool, Compass, **30**, 203—209, 1953.
49. Chilingar G. V., Relationship between Ca/Mg ratio and geologic age, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, **40**, 2256—2266, 1956a.
50. Chilingar G. V., Use of Ca/Mg ratio in porosity studies, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, **40**, 2489—2493, 1956b.
51. Chilingar G. V., Distribution and abundance of chert and flint as related to the Ca/Mg ratio of limestones, Bull. Geol. Soc. Am., **67**, 1559—1562, 1956c.
52. Chilingar G. V., Variation in the chemical composition of carbonate rocks of Russian platform, by A. P. Vinogradov, A. B. Ronov, V. M. Ratynskiy, Geochim. et Cosmochim. Acta, **12**, 273—276, 1957.
53. Chilingar G. V., Ca/Mg ratios of calcareous sediments as a function of depth and distance from shore, Compass, **37**, 182—186, 1960.
54. Chilingar G. V., Dependence on temperature of Ca/Mg ratio of skeletal structures of organisms and direct chemical precipitates out of sea water, Bull. S. Calif. Acad. Sci., **61**, 45—60, 1962a.
55. Chilingar G. V., Possible loss of magnesium from fossils to the surrounding environment, Journ. Sediment. Petrol., **32**, 136—137, 1962b.
56. Chilingar G. V., Ca/Mg ratios of calcareous sediments as a function of depth and distance from shore, Journ. Sediment. Petrol., **33**, 236, 1963.
57. Chilingar G. V., Bissell H. J., Mississippian Joana limestone of Cordilleran miogeosyncline and use of Ca/Mg ratio in correlation, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, **41**, 2257—2274, 1957.
58. Chilingar G. V., Bissell H. J., Note on possible reason for scarcity of calcareous skeletons in invertebrates in Precambrian formations, Journ. Paleontol., **37**, 942—943, 1963.
59. Chilingar G. V., Terry R. D., Relationship between porosity and chemical composition of carbonate rocks, Petrol. Engr., **B-54**, 341—342, 1954.
60. Chilingar G. V., Bissell H. J., Wolf K. H., Diagenesis of carbonate rocks, *in*: G. Larsen, G. V. Chilingar (Eds.), Diagenesis in Sediments, Elsevier, Amsterdam, 1967.
61. Clayton R. N., Degens E. T., Use of carbon isotope analyses for differentiating fresh-water and marine sediments, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, **43**, 890—897, 1959.
62. Cloud P. E., Jr., Environment of calcium carbonate deposition west of Andros Island, Bahamas, U.S., Geol. Surv., Profess. Papers, **350**, 1—138, 1962.
63. Curl R. L., The aragonite-calcite problem, Journ. Natl. Speleol. Soc., **24**, 57—73, 1962.
64. Deer W. A., Howie R. A., Zussman J., Rock-forming Minerals, 5, Non-silicates, Longmans, London, 371 p., 1962 (см. русский перевод: Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж., Породообразующие минералы, 5, Несиликатные минералы, «Мир», М., 1966).
65. Degens E. T., Die Diagenese und ihre Auswirkungen auf den Chemismus von Sedimenten, Neues Jahrb. Geol. Paläontol., Monatsh., 72—84, 1959.
66. Degens E. T., Über biogeochemische Umsetzungen im Frühstadium der Diagenese, *in*: L.M.J.U. van Straaten (Ed.), Deltaic and Shallow Marine Deposits, Elsevier, Amsterdam, 83—92, 1964.
67. Degens E. T., Geochemistry of Sediments — a Brief Survey, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 342 p., 1965 (см. русский перевод: Дегенс Э. Т., Геохимия осадочных образований, «Мир», М., 1967).
68. Degens E. T., Pierce W. D., Chilingar G. V., Origin of petroleum-bearing freshwater concretions of Miocene age, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, **46**, 1522—1525, 1962.
69. Degens E. T., Williams E. G., Keith M. L., Environmental studies of Carboniferous sediments, I, Geochemical criteria for differentiating marine from fresh-water shales, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, **41**, 2427—2455, 1957.
70. Degens E. T., Williams E. G., Keith M. L., Environmental studies of Carboniferous sediments, II, Application of geochemical criteria, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, **42**, 981—997, 1958.
71. Degens E. T., Hunt J. M., Reuter J. H., Reed W. E., Data in distribution of amino acids and oxygen isotopes in petroleum brine waters of various geologic ages, Sedimentology, **3**, 199—225, 1964.
72. Dodd J. R., Paleoecological implications of shell mineralogy in two west coast pelecypod species, Geol. Soc. Am., Progr. Ann. Meeting, Abstr., Geol. Soc. Am., Spec. Papers, **68**, 163, 1961.
73. Dodd J. R., Environmentally controlled shell-structure variation in Mytilus californianus, Geol. Soc. Am., Progr. Ann. Meeting, Abstr., Geol. Soc. Am., Spec. Papers, **73**, 139—140, 1962.
74. Dodd J. R., Environmentally controlled strontium and magnesium variation in Mytilus, Geol. Soc. Am., Progr. Ann. Meeting, Abstr., Geol. Soc. Am., Spec. Papers, **76**, 46, 1963a.

75. D o o d J. R., Paleoecological implications of shell mineralogy in two pelecypod species, Journ. Geol., **71**, 1—11, 1963b.
76. D o d d J. R., Environmentally controlled variation in the shell structure of a pelecypod species, Journ. Paleontol., 38, 1065—1071, 1964.
77. D u n b a r C. O., R o d g e r s J., Principles of Stratigraphy, Wiley, New York, N.Y., 356 p., 1957 (см. русский перевод: Д а н б а р К. О., Р о д ж е р с Д ж., Основы стратиграфии, ИЛ, М., 1962).
78. E l W a k e e l S. K., R i l e y J. P., Chemical and mineralogical studies of deep-sea sediments, Geochim. et Cosmochim. Acta, **25**, 110—146, 1961.
79. E m i l i a n i C., Mineralogical and chemical composition of the tests of certain pelagic Foraminifera, Micropaleontology, **1**, 377—380, 1955.
80. E n g e l A. E. J., E n g e l C., Distribution of copper, lead, and zinc in hydrothermal dolomites associated with sulfide ore in the Leadville limestone (Mississippian, Colorado), Bull. Geol. Soc. Am., **67**, 1692 (Abstract), 1956.
81. E v a n s R. C., An Introduction to Crystal Chemistry, Cambridge Univ. Press, London, 388 p., 1948.
82. E v a n s W. D., The organic solubilization of minerals in sediments, *in*: U. Colombo, G. D. Hobson (Eds.), Advances in Organic Geochemistry, Pergamon, London, 263—270, 1964.
83. F a i r b r i d g e R. W., The dolomite question, *in*: R. J. Le Blanc, J. G. Breeding (Eds.), Regional Aspects of Carbonate Deposition, Soc. Econ. Paleontologists Mineralogists, Spec. Publ., **5**, 80—99, 1957.
84. F a i r b r i d g e R. W., The importance of limestone and its Ca/Mg content to paleoclimatology, *in*: A.E.M. Nairn (Ed.), Problems in Paleoclimatology, Wiley, New York, N.S., 431—530, 1964 (см. русский перевод: Ф э й р б р и д ж Р. В., Значение известняков и их Ca/Mg отношения для палеоклиматологии, в кн. «Проблемы палеоклиматологии», «Мир», М., 258—308, 1968).
85. F l ü g e l E., F l ü g e l - K a h l e r E., Mikrofazielle und geochemische Gliederung eines obertriadischen Riffes der nördlichen Kalkalpen, Mitt. Museums Bergbau, Geol. Technik Landesmuseum «Joanneum», Graz, **24**, 1—128, 1962.
86. F o l k R. L., Petrography and origin of the Silurian Rochester and McKenzie shales, Morgan County, West Virginia, Journ. Sediment. Petrol., **32**, 539—578, 1962.
87. F o l k R. L., Some aspects of recrystallization of ancient limestones, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, **48**, 525 (abstract), 1964.
88. F r e t t e r V., Experiments with radioactive strontium (^{90}Sr) on certain molluscs and polychaetes, Journ. Marine Bull. Assoc. U.K., **32**, 367—384, 1953.
89. F r i e d m a n G. M., Early diaganesis and lithification in carbonate sediments, Journ. Sediment. Petrol., **34**, 777—813, 1964.
90. F r i e d m a n G. M., Occurrence and stability relationships of aragonite, hith-Mg calcite, and low-Mg calcite under deep-sea conditions, Bull. Geol. Soc. Am., **76**, 1171—1196, 1965.
91. F ü c h t b a u e r H., Fazies, Porosität und Gasinhalt der Karbonatgesteine des norddeutschen Zechsteins. Z. Deut. Geol. Ges., **114**, 484—531, 1962.
92. F ü c h t b a u e r H., G o l d s c h m i d t H., Aragonitische Lumachellen im bituminösen Wealden des Emslandes, Beitr. Min. Petrog., **10**, 184—197, 1964.
93. F u k a i R., M e i n k e W. W., Trace analysis of marine organisms, Limnol. Oceanog., **4**, 398—408, 1959.
94. F u k a i R., M e i n k e W. W., Activation analysis of vanadium, arsenic, molybdenum, tungsten, rhenium, and gold in marine organisms, Limnol. Oceanog., **7**, 186—200, 1962.
95. F y f e W. S., Geochemistry of Solids, McGraw-Hill, New York, N.Y., 199 p., 1964.
96. F y f e W. S., B i s c h o f f J. L., The calcite-aragonite problem, *in*: L. C. Pray, R. C. Murray (Eds.), Dolomitization and Limestone Diagenesis, Soc. Econ. Paleontologists Mineralogists, Spec. Publ., **13**, 3—13, 1965.
97. G a r l i c k W. G., Association of mineralization and algal reef structures on Northern Rhodesian Copperbelt, Katanga, and Australia, Econ. Geol., **59**, 416—427, 1964.
98. G a r r e l s R. M., Mineral Equilibria at Low Temperature and Pressure, Harper and Row, New York, N. Y., 254 p., 1960 (см. русский перевод: Г а р р е л с Р., Минеральные равновесия при низких температурах и давлениях, ИЛ, М., 1962).
99. G a r r e l s R. M., D r e y e r R. M., Mechanism of limestone replacement at low temperatures and pressures, Bull. Geol. Soc. Am., **63**, 325—379, 1952.
100. G a r r e l s R. M., D r e y e r R. M., H o w l a n d A. L., Diffusion of ions through intergranular spaces in water-saturated rocks, Bull. Geol. Soc. Am., **60**, 1809—1828, 1949.
101. G a r r e l s R. M., T h o m p s o n M. E., S i e v e r R., Control of carbonate solubility by carbonate complexes, Am. Journ. Sci., **259**, 24—45, 1961.
102. G e h m a n J r., H. M., Organic matter in limestones, Geochim. et Cosmochim. Acta, **26**, 885—897, 1962.
103. G e r m a n K., Die Technik des Folienabzuges und ihre Ergänzung durch Anfärbemethoden, Neues Jahrb. Geol. Paläontol., Abh., **121**, 293—306, 1965.

104. Glagoleva M. A., The influence of bottom organisms on the distribution of the elements in Recent sediments of the Black Sea, Dokl. Earth Sci. Sect. (English Transl.), **135**, 1084—1087, 1961.
105. Goldberg E. D., Marine geochemistry, 1, Chemical scavengers of the sea, Journ. Geol., **62**, 249—265, 1954.
106. Goldberg E. D., Biogeochemistry of trace metals, *in*: J. W. Hedgpeth (Ed.), Treatise on Marine Ecology and Paleoecology, 1, Ecology, Geol. Soc. Am., Mem., **67**, 345—358, 1957.
107. Goldberg E. D., Marine geochemistry, Ann. Rev. Phys. Chem., **12**, 29—48, 1961a.
108. Goldberg E. D., Chemical and mineralogical aspects of deep-sea sediments, Phys. Chem. Earth, 4 (1960), 281—302, 1961b.
109. Goldberg E. D., The oceans as a geological system, Trans. N.Y. Acad. Sci., **27**, 7—19, 1964.
110. Goldberg E. D., Arrhenius G. O. S., Chemistry of Pacific pelagic sediments, Geochim. et Cosmochim. Acta, **13**, 153—212, 1958.
111. Goldman M., Proportions of detrital organic calcareous constituents and their chemical alteration in a reef sand from the Bahamas, Carnegie Inst. Wash., Papers, Tortugas Lab., **344** (23), 37—66, 1926.
112. Goldschmidt V. M., The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks, Journ. Chem. Soc., 655—673, 1937.
113. Goldschmidt V. M., Krejci-Graf K., Witte H., Spuren-Metalle in Sedimenten, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl., IIa, 35—52, 1948.
114. Goldsmith J. R., Some aspects of the geochemistry of carbonates, *in*: P. H. Abelson (Ed.), Researches in Geochemistry, Wiley, New York, N.Y., 336—358, 1959.
115. Goldsmith J. R., Exsolution of dolomite from calcite, Journ. Geol., **68**, 108, **1960**
116. Goldsmith J. R., Graf D. L., Joensuu O. I., The occurrence of magnesium calcites in nature, Geochim. et Cosmochim. Acta, **7**, 212—230, 1955.
117. Goldsmith J. R., Graf D. L., Witters J., Northrop D. A., Studies in the system $CaCO_3$ — $MgCO_3$ — $FeCO_3$: 1. Phase relations; 2. A method for major-element spectrochemical analysis; 3. Compositions of some ferroan dolomites, Journ. Geol., **70**, 659—688, 1962.
118. Goreau T. F., Problems of growth and calcium deposition in reef corals, Endeavour, **20**, 32—39, 1961.
119. Goreau T. F., Goreau N. I., The physiology of skeleton formation in corals, Biol. Bull., **119**, 416—427, 1960.
120. Горлицкий Б. А., Каляев Г. И., О связи распределения акцессорных элементов и условий образования верхней свиты Криворожской серии, «Геохимия», № 12, 1101—1105, 1962.
121. Goto M., Some mineralo-chemical problems concerning calcite and aragonite, with special reference to the genesis of aragonite, Journ. Fac. Sci., Hokkaido Univ., Ser. IV, **1** (4), 571—640, 1961.
122. Graf D. L., Geochemistry of carbonate sediments and sedimentary carbonate rocks, I—IV, Illinois State Geol. Surv., Circ., **297**, 298, **301**, 308, 250 p., 1960.
123. Graf D. L., Minor element distribution in sedimentary carbonate rocks, Geochim. et Cosmochim. Acta, **26**, 849—856, 1962.
124. Graf D. L., Goldsmith J. R., Carbonate mineralogy, Subsurface Eniwetok Atoll., U.S., Geol. Surv., Prof. Papers, 260-BB, 1048—1053, 1065—1066, 1963.
125. Graf D. L., Lamar J. E., Properties of calcium and magnesium carbonates and their bearing on some uses of carbonate rocks, Econ. Geol. 50th Anniv. Vol. 1905—1955, 639—713, 1955.
126. Grayson J. F., The conversion of calcite to fluorite, Micropaleontology, **2**, 71—78, 1956.
127. Greenfield L. J., Aragonite formation by marine Bacteria, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, **47**, 358 (abstract), 1963.
128. Gross M. G., Carbonate deposits on Plantagenet Bank near Bermuda, Bull. Geol. Soc. Am., **76**, 1283—1290, 1965.
129. Гуляева Л. А., Иткина Е. С., Галогены в морских и пресноводных отложениях, «Геохимия», № 6, 524—528, 1962.
130. Hagui R. D., Saadallah A. A., Alteration of host rock limestone adjacent to zinc-lead ore deposits in the Tri-State District, Missouri, Kansas, Oklahoma, Econ. Geol., **60**, 1607—1619, 1965.
131. Harder H., Inwieweit ist das Bor ein marines Leitelement? Fortschr. Geol. Rheinland Westfalen, **10**, 239—252, 1963.
132. Harder H., Geochemische Untersuchungen zur Genese der Strontianitlagerstätten des Münsterlandes, Beitr. Mineral Petrog., **10**, 198—215, 1964.
133. Harker R. I., The thermal dissociation of calcite, dolomite and magnesite, Am. Journ. Sci., **253**, 209—224, 1955.

134. Harker R. I., Tuttle O. F., Limits of solid solution along the binary join $CaCO_3$ — $MgCO_3$, Am. Journ. Sci., **253**, 274—282, 1955.
135. Harris R. C., Trace-element distribution in Mollusca skeletal material, I, Magnesium, iron, manganese, and strontium, Bull. Marine Sci. Gulf Caribbean, **15**, 265—273, 1965.
136. Hedgpeth J. W. (Ed.), Treatise on Marine Ecology and Paleoecology, 1, Ecology, Geol. Soc. Am., New York, N.Y., 1296 p., 1957.
137. Heide F., Christ W., Zur Geochemie des Strontiums und Bariums, Chem. Erde, **16**, 327—330, 1953.
138. Hirst D. M., The geochemistry of modern sediments from the Gulf of Paria, II, The location and distribution of trace elements, Geochim. et Cosmochim. Acta, **26**, 1147—1187, 1962.
139. Holland H. D., Borcsik M., Goldman E., Solubility of calcite in NaCl solutions between 50 and 200° C, Geol. Soc. Am., Progr. Ann. Meeting, p. 94, 1964.
140. Holland H. D., Bodine M. W., Borcsik M., Collins P., Kirsipu T. V., Rosenberg P. E., Sawkins F. J., Tsusue A., The coprecipitation of metallic ions with calcium carbonate, Ann. Rept. Princeton Univ., Princeton, N.J., Contract AT (30—), 1—2266, 57 p., 1963.
141. Honjo S., Fischer A. G., Garrison R., Geopetal pyrite in fine-grained limestones, Journ. Sediment. Petrol., **35**, 480—488, 1965.
142. Hood D. W., Park K., Smith J. B., $CaCO_3$ solubility equilibrium in sea water, Natl. Sci. Found., Final Rept., 1342 and 5038, Reference 59-13F, A, and M. Projects 109 and 171, 1959.
143. Hooper K., Electron probe X-ray microanalysis of Foraminifera: an exploratory study, Journ. Paleontol., **38**, 1082—1092, 1964.
144. Hsu K. J., Solubility of dolomite and composition of Florida groundwaters, Journ. Hydrol., **1**, 288—310, 1963.
145. Hutchinson G. E., The biogeochemistry of aluminium and certain related elements, Quart. Rev. Biol., **18**, 1—29, 129—153, 242—262, 331—363, 1943.
146. Illing L. V., Wells A. I., Taylor J. C. M., Penecontemporary dolomite in the Persian Gulf, *in*: L. C. Pray, R. C. Murray (Eds.), Dolomitization and Limestone Diagenesis, Soc. Econ. Paleontologists Mineralogists, Spec. Publ., **13**, 89—111, 1965.
147. Imbrie J., Quantitative lithofacies and biofacies study of Florena Shale (Permian) of Kansas, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, **39**, 649—670, 1955.
148. Ingerson E., Problems of the geochemistry of sedimentary carbonate rocks, Geochim. Cosmochim. Acta, **26**, 815—847, 1962.
149. Isenberg H. D., Lavine L. S., Weisfellner H., Spotnitz A., The influence of age and heterotrophic nutrition on calcium deposition in a marine coccolithophorid Proterozoa, Trans. N.Y. Acad. Sci., **27**, 530—545, 1965.
150. Jamieson J. C., Phase equilibrium in the system calcite-aragonite, Journ. Chem. Phys., **21**, 1385—1390, 1953.
151. Jamieson J. C., Goldsmith J. R., Some reactions produced in carbonates by grinding, Am. Min., **45**, 818—827, 1960.
152. Johnston J., Merwin H. E., Williamson E. D., The several forms of calcium carbonate, Am. Journ. Sci., **41**, 473—512, 1916.
153. Joudrey L. H., Studies on shell formation, III, Measurement of calcium deposition in shell and calcium turn-over in mantle tissue using the mantle shell preparation ^{45}Ca, Biol. Bull., **104**, 398—407, 1953.
154. Kahle C. F., Possible roles of clay minerals in the formation of dolomite, Journ. Sediment. Petrol., **35**, 448—453, 1965a.
155. Kahle C. F., Strontium in oölitic limestones, Journ. Sediment. Petrol., **35**, 846—856, 1965b.
156. Kalle K., Der Stoffhaushalt des Meeres, Akad. Verlag, Leipzig, 263 p., 1965b.
157. Катченков С. М., Корреляция нижнепермских отложений по химическим элементам, определяемым методом спектрального анализа, ДАН СССР, **82**, 961—964, 1952.
158. Keith M. L., Degens E. T., Geochemical indicators of marine and fresh-water sediments, *in*: P. A. Abelson (Ed.), Researches in Geochemistry, Wiley, New York, N.Y., 38—61, 1959.
159. King R. J., Polymorphous calcium carbonate, Bull. Peak District Mines Hist. Soc., **2**, 59—67, 1963.
160. Kinsman D. J. J., Coprecipitation of Sr^{2+} with aragonite from sea water at 15—95° C, Geol. Soc. Am., Progr. Ann. Meeting, 1965, Abstr., Geol. Soc. Am., Spec. Papers, p. 87, 1965.
161. Kitano Y., State of existence of magnesium contained in limestone in small amounts, **I, II, III**, Nippon Kagaku Zasshi, **77**, 212—220, 1956a.
162. Kitano Y., Polymorphism of calcium carbonate, Kogya Kagaku Zasshi, **59**, 1346—1350, 1956b.
163. Kitano Y., The behavior of various inorganic ions in the separation of calcium carbonate from a bicarbonate solution, Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 1973—1980, 1962a.

164. Kitano Y., A study of the polymorphic formation of calcium carbonate in thermal springs with an emphasis of the effect of temperature, Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 1980—1985, 1962b.
165. Kitano Y., Hood D. W., The influence of organic material on the polymorphic crystallization of calcium carbonate, Geochim. Cosmochim. Acta, **29**, 29—41, 1965.
166. Kocyz F. F., Titze H., Radium content of carbonate shells, Journ. Marine Res., **17**, 302—311, 1958.
167. Konishi K., Studies of Paleozoic Codiaceae and allied Algae, 1, Codiaceae (excluding systematic descriptions), Sci. Rept. Kanazawa Univ., **7** (1960), 159—261, 1961.
168. Kramer J. R., History of sea water, Constant temperature-pressure equilibrium models compared to liquid inclusion analyses, Geochim. et Cosmochim. Acta, **29**, 921—945, 1965.
169. Krauskopf K. B., Sedimentary deposits of rare metals, Econ. Geol., 50th Anniv. Vol. 1905—1955, 411—463, 1955.
170. Krauskopf K. B., Factors controlling the concentration of thirteen rare metals in sea water, Geochim. et Cosmochim. Acta, 9, 1—32, 1956 (см. русский перевод: Краускопф К. Б., Факторы, контролирующие концентрации тринадцати редких металлов в морской воде, в кн. «Геохимия литогенеза», ИЛ, М., 294—338, 1963).
171. Krauskopf K. B., Separation of manganese from iron in sedimentary processes, Geochim. et Cosmochim. Acta, **12**, 61—84, 1957 (см. русский перевод: Краускопф К. Б., Разделение марганца и железа в осадочном процессе, в кн. «Геохимия литогенеза», ИЛ, М., 259—293, 1963).
172. Krinsley D., Manganese in modern and fossil gastropod shells, Nature, **193**, 770—771, 1959.
173. Krinsley D., Manganese, strontium, and aragonite in the shells of certain littoral gastropods, Journ. Paleontol., **34**, 744—755, 1960.
174. Krinsley D., Bieri R., Changes in the chemical composition of pteropod shells after deposition on the sea floor, Journ. Paleontol., **33**, 682—684, 1959.
175. Krüger P., Geochemische Untersuchungen an Sedimenten des Oberen Zechsteins im Geraer Becken, Geologie, 8, (1959), 906—907, 1959.
176. Krüger P., Über ein Vorkommen eines syngenetisch-sedimentaren Fluorit im Plattendolomit des Geraer Beckens, Bergakademie, **14**, 742—750, 1962.
177. Kübler B., Calcites magnésiennes d'eau douce dans le Tertiare supérieur du Jura neuchâtelois (canton de Neuchâtel), Suisse, Eclogae Geol. Helv., **51**, 676—685, 1958.
178. Kübler B., Étude pétrographique de L'Oehningien (Tortonien) du Locle (Suisse occidentale), Beitr. Mineral. Petrog., 8, 267—314, 1962.
179. Kudymov B. Y., Spectral Well Logging, Elsevier, Amsterdam, 77 p., 1962.
180. Kulp J. L., Turekien K. K., Boyd D. W., Sr content of limestones and fossils, Bull. Geol. Soc. Am., **63**, 701—716, 1952.
181. Kuznetsov S. I. (Ed.), Geologic Activity of Microorganisms, Consultants Bur., New York, N.Y., 112 p., 1962.
182. Кузнецов С. И., Иванов М. В., Ляликова Н. Н., Введение в геологическую микробиологию, Изд-во АН СССР, 1962.
183. Kvenvolden K. A., Radiocarbon dating of size fractions of a sample of Bahama carbonate sediment, Journ. Sediment. Petrol., 35, 874—876, 1965.
184. Ladd H. S. (Ed.), Treatise on Marine Ecology and Paleoecology, 2, Paleoecology, Geol. Soc. Am., New York, N.Y., 1076 p., 1957.
185. Lalou C., Studies of bacterial precipitation of carbonates in sea water, Journ. Sediment. Petrol., **27**, 190—195, 1957.
186. Lamar J. E., Shrode R. S., Water-soluble salts in limestones and dolomites, Econ. Geol., **48**, 97—112, 1953.
187. Lamar J. E., Thompson K. B., Sampling limestone and dolomite deposits for trace and minor elements, Illinois State Geol. Surv., Circ., **221**, 18 p., 1956.
188. Landergren S., Manheim F. T., Über die Abhängigkeit der Verteilung von Schwermetallen von der Facies, Fortschr. Geol. Rheinland Westfalen, **10**, 173—192, 1963.
189. Langmuir D., Stability of carbonates in the system $MgO - CO_2 - H_2O$, Journ. Geol., **73**, 730—754, 1965.
190. Leavastu T., Thompson T. G., The determination and occurrence of nickel in sea water, marine organisms and sediments, Journ. Conseil, Conseil Perm. Intern. Exploration Mer, **21** (1956), 125—143, 1956.
191. Lehninger A. L., Role of metal ions in enzyme systems, Physiol. Rev., **30**, 393—429, 1950.
192. Le Riche H. H., The distribution of certain trace elements in the Lower Lias of southern England, Geochim. et Cosmochim. Acta, **16**, 101—122, 1959.
193. Lerman A., Paleoecological problems of Mg and Sr in biogenic calcites in light of recent thermodynamic data, Geochim. et Cosmochim. Acta, **29**, 977—1002, 1965.
194. Leutwein F., Spurenelemente in rezenten Cardien verschiedener Fundorte, Fortschr. Geol. Rheinland Westfalen, **10**, 283—292, 1963.

195. Likins R. C., Bergy E. G., Posner A. S., Comparative fixation of calcium and strontium by snail shell, Ann. N.Y. Acad. Sci., **109**, 269—277, 1963.
196. Logvinenko N. V., Kosmachev V. G., The redistribution of certain minor elements during the diagenesis of deposits of the Taurian Series of the Crimea, Dokl. Earth Sci. Sect. (English Transl.), **135**, 1084—1087, 1961.
197. Long G., Neglia S., Favretto L., Geochemical contribution to research for the reconstruction of the palaeogeography of sedimentary basin, *in*: U. Colombo, G. D. Hobson (Eds.), Advances in Organic Geochemistry, Pergamon, Oxford, 239—259, 1963.
198. Lowenstam H. A., Environmental relations of modification compositions of certain carbonate-secreting marine invertebrates, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., **40**, 39—48, 1954a.
199. Lowenstam H. A., Factors affecting the aragonite/calcite ratios in carbonate-secreting marine organisms, Journ. Geol., **62**, 284—322, 1954b.
200. Lowenstam H. A., Status of invertebrate paleontology, 1953, XI, Systematic paleontologic and evolutionary aspects of skeletal-building materials, Bull. Museum Comp. Zool. Harvard Coll., **112** (1954), 287—317, 1954c.
201. Lowenstam H. A., Mineralogy, $^{18}O/^{16}O$ ratios, and strontium and magnesium contents of recent and fossil brachiopods and their bearing on the oceans, Journ. Geol., **69**, 241—260, 1961.
202. Lowenstam H. A., Biologic problems relating to the composition and diagenesis of sediments, *in*: T. W. Donelly (Ed.), The Earth Sciences — Problems and Progress in Current Research. Univ. Chicago Press, Chicago, Ill., 137—195, 1963.
203. Machatschki F., Spezielle Mineralogie auf Geochemischer Grundlage, Springer, Wien, 378, 1953.
204. Mägdefrau F., Über die Ca- und Mg-Ablagerungen bei den Corallinacean des Golfes von Neapel, Flora (Jena), **128**, 50—56, 1933.
205. Malan S. P., Stromatolites and other algal structures at Mufulira, Northern Rhodesia, Econ. Geol., **59**, 397—415, 1964.
206. Малюга Д. П., Геохимия рассеянного никеля, I, Распределение никеля в организмах и биосфере, Тр. Биогеохимической лаборатории АН СССР, вып. 5, 9—98, 1939.
207. Manheim F. T., A geochemical profile in the Baltic Sea, Geochim. et Cosmochim. Acta, **25**, 52—70, 1961.
208. Mason B., Principles of Geochemistry, Wiley, New York, N. Y., 310 p., 1958.
209. Maxwell W. G. H., Jell J. S., McKellar R. G., Differentiation of carbonate sediments in the Heron Island Reef, Journ. Sediment. Petrol., **34**, 294—308, 1964.
210. Medlin W. L., Preparation of synthetic dolomite, Am. Min., **44**, 979—986, 1959.
211. Мигдисов А. А., О соотношении титана и алюминия в осадочных породах, «Геохимия», № 2, 149—163, 1960.
212. Monaghan P. H., Lytle M. L., The origin of calcareous oölites, Journ. Sediment. Petrol., **26**, 111—118, 1956.
213. Müller W., Unterschiede in den chemischen und physikalischen Eigenschaften von fluviatilen, brackischen und marine Sedimenten, *in*: L.M.J.U. Van Straaten (Ed.), Deltaic and Shallow Marine Deposits, Elsevier, Amsterdam, 293—300, 1964.
214. Murray J. W., The deposition of calcite and aragonie in caves, Journ. Geol., **62**, 481—492, 1954.
215. Muzii E. O., Skinner H. C. W., Calcite deposition during shell repair by the aragonite gastropod Murex fulvescens, Sci., **151**, 201—203, 1966.
216. Neher J., Rohrer E., Dolomitbildung unter Mitwirkung von Bakterien, Eclogae, Geol. Helv., **51**, 213—215, 1958.
217. Newell N. D., Rigby J. K., Geological studies on the Great Bahama Bank, *in*: R. J. Le Blanc, J. G. Breeding (Eds.), Regional Aspects of Carbonate Deposition, Soc. Econ. Paleontologists Mineralogists, Spec. Publ., **5**, 15—72, 1957.
218. Nicholls G. D. O., Curl H., Bowen V. T., Spectrographic analysis of marine plankton, Limnol. oceanog., **4**, 472—478, 1959.
219. Noddack I., Noddack W., Die Häufigkeiten der Schwermetalle in Meeres Tieren, Arkiv. Zool., **32A**, 1—35, 1939.
220. Noll W., Über die geochemische Rolle der Sorption, Chem. Erde, **6**, 552—577, 1931.
221. Noll W., Geochemie des Strontiums; mit Bemerkungen zur Geochemie des Bariums, Chem. Erde, **8**, 507, 1934
222. Oborn E. T., Intracellular and extracellular concentration of manganese and other elements by aquatic organism, U. S., Geol. Surv., Water Supply Papers, **1667-C**, 1—18, 1963.
223. Odum H. T., Biogeochemistry of Strontium, Thesis, Yale Univ., New Haven, Conn., 373 p., 1950a
224. Odum H. T., Strontium, biochemistry, ecosystems, and paleoecological tools, Natl. Acad. Sci., Natl. Res. Council, Comm. Marine Ecol. Paleoecol., Rept., **10**, 55—58, 1950b.
225. Odum H. T., Notes on the strontium content of sea water, celestite, Radiolaria and strontianite snail shells, Sci., **114**, 211—213, 1951.

226. Odum H. T., Strontium in natural waters, Texas Univ., Inst. Marine Sci., 4, 22—37, 1957a.
227. Odum H. T., Biochemical deposition of strontium, Texas, Univ., Inst. Marine Sci., 4, 39—114, 1957b.
228. Oppenheimer C. H., Bacterial activity in sediments of shallow marine bays, Geochim. et Cosmochim. Acta, 19, 244—260, 1960.
229. Ostrom M. E., Trace elements in Illinois Pennsylvanian limestones, Illinois State Geol. Surv., Circ., 243, 1—34, 1957.
230. Oxburgh U. M., Segnit R. E., Holland H. D., Coprecipitation of Sr with calcium carbonate from aqueous solutions, Geol. Soc. Am., Abstr., 60, 1653—1654, 1959.
231. Pantin H. M., The effect of adsorption on the attainment of physical and chemical equilibrium in sediments, New Zealand Journ. Geol. Geophys., 8, 453—464, 1965.
232. Peterson M. N. A., Bien G. S., Berner R. A., Radiocarbon studies of Recent dolomite from Deep Spring Lake, California, Journ. Geophys. Res., 68, 6493—6505, 1963.
233. Pflug H. D., Zur Ausdeutung anhydritischer Fazies, Neues Jahrb. Geol. Paläontol., Monatsh., 1961 (4), 212—229, 1964.
234. Pilkey O. H., Mineralogy of the fine fraction in certain carbonate cores, Bull. Marine Sci. Gulf Caribbean, 14, 126—139, 1964.
235. Pilkey O. H., Goodell H. G., Evaluation of the use of strontium as a paleoecological tool, Geol. Soc. Am., Spec. Papers, 68 (1961), 78—79 (abstract), 1962.
236. Pilkey O. H., Goodell H. G., Trace elements in Recent mollusk shells, Limnol. Oceanog., 8, 137—148, 1963.
237. Pilkey O. H., Goodell H. G., Comparison of the composition of fossil and Recent mollusk shells, Bull. Geol. Soc. Am., 75, 217—228, 1964.
238. Pilkey O. H., Hower J., The effect of environment on the concentration of skeletal magnesium and strontium in Dendraster, Journ. Geol., 68, 203—216, 1960.
239. Pray L. C., Murray R. C. (Eds.), Dolomitization and Limestone Diagenesis, Soc. Econ. Paleontologists Mineralogists, Spec. Publ., 13, 180 p., 1965.
240. Pytkowicz R. M., Rates of inorganic calcium carbonate nucleation, Journ. Geol., 73, 196—199, 1965.
241. Rankama K., Sahama T. G., Geochemistry, Univ. Chicago Press, Chicago, Ill., 912 p., 1950.
242. Rao M. S., Yoganarasimhan S. R., Preparation of pure aragonite and its transformation to calcite, Am. Min., 50, 1489—1493, 1965.
243. Revelle R., Fairbridge R., Carbonates and carbon dioxide, *in*: J. W. Hedgpeth (Ed.), Treatise on Marine Ecology and Paleoecology, 1, Ecology, Geol. Soc. Am., Mem., 67, 239—296, 1957.
244. Reynolds R. C., Geochemical behaviour of boron during the metamorphism of carbonate rocks, Geochim. et Cosmochim. Acta, 29, 1051—1062, 1965.
245. Rice T. R., The accumulation and exchange of strontium by marine planktonic Algae, Limnol. Oceanog., 1, 123—138, 1956.
246. Ritchie A. S., Chromatography in Geology, Elsevier, Amsterdam, 185 p., 1964.
247. Riviére A., Vernhet S., Contribution à l'étude de la sédimentologie des sédiments carbonatées, *in*: L.M.J.U. van Straaten (Ed.), Deltaic and Shallow Marine Deposits, Elsevier, Amsterdam, 356—361, 1964.
248. Ронов А. Б., К последокембрийской геохимической истории атмосферы, «Геохимия», № 5, 397—409, 1959.
249. Ронов А. Б., Общие тенденции в эволюции состава земной коры, океана и атмосферы, «Геохимия», № 4, 715—743, 1964.
250. Ронов А. Б., Ермишкина А. И., Распределение марганца в осадочных породах, «Геохимия», № 3, 206—225, 1959.
251. Ронов А. Б., Корзина Г. А., Фосфор в осадочных породах, «Геохимия», № 8, 667—687, 1960.
252. Rosenberg P. E., Synthetic solid solutions in the systems $MgCO_3$ — $FeCO_3$ and $MnCO_3$ — $FeCO_3$, Am. Min., 48, 1396—1401, 1963.
253. Rubey W. W., Development of the hydrosphere and atmosphere, with special reference to probable composition of the early atmosphere, Geol. Soc. Am., Spec. Papers, 62, 631—650, 1955.
254. Rucker J., Valentine J. W., Paleosalinity prediction using trace-element concentration on oyster shells, Geol. Soc. Am., Spec. Papers, 68, 257—258 (abstract), 1961.
255. Rüddiger G., Die Lagerstättenwässer des Meso- und Kanozoikums in Schleswig-Holstein, Erdöl Kohle, 16, 932—936, 1963.
256. Runnels R. T., Dubins I. M., Chemical and petrographic studies of the Fort Hays Chalk in Kansas, Geol. Surv. Kansas, Bull., 82 (1), 1—36, 1949.
257. Runnels R. T., Schleicher J. A., Chemical composition of eastern Kansas limestones, Geol. Surv. Kansas, Bull., 119 (3), 83—103, 1956.
258. Sackett W. M., The deposition history and isotopic organic carbon composition of marine sediments, Marine Geol., 2, 173—185, 1964.

259. Said R., Preliminary note on the spectroscopic distribution of elements in the shells of some recent calcareous Foraminifera, Contrib. Cushman Found. Foram. Res., 2, 11—13, 1951.
260. Sass E., Dolomite-calcite relationships in sea water: theoretical consideration and preliminary results, Journ. Sediment. Petrol., 35, 339—348, 1965.
261. Scharrer K., Biochemie der Spurenelemente, 3 Aufl. Parey, Berlin, 404 S., 1955.
262. Schmidt V., Facies, diagenesis, and related reservoir properties in the Gigas Beds (Upper Jurassic), northwest ern Germany, *in*: L. C. Pray and R. C. Murray (Eds.), Dolomitization and Limestone Diagenesis, Soc. Econ. Paleontologists Mineralogists, Spec. Publ., 13, 124—168, 1965.
263. Schofield A., Haskin L., Rare-earth distribution patterns in eight terrestrial materials, Geochim. et Cosmochim. Acta, 28, 437—446, 1964.
264. Scholl D. W., Recent sedimentary record in mangrove swamps and rise in sea level over the southwestern coast of Florida, Part 1, Marine Geol., 1, 344—366, 1964.
265. Schubert J., Interactions of metals with small molecules in relation to metal-protein complexes, *in*: R. N. Gurd (Ed.), Chemical Specificity in Biological Interactions, Acad. Press, New York, N. Y., 114—163, 1954.
266. Seibold K., Über die Bildung von Bitumen bei der Dolomitisierung von Kalkgestein unter der Einwirkung von Salzsolen, Neues Jahrb. Mineral., Monatsch., 1959 (4), 85—92, 1959.
267. Seibold E., Kalk-Konkretionene und karbonatisch gebundenes Magnesium, Geochim. et Cosmochim. Acta, 26, 899—909, 1962.
268. Sharma G. D., Formation of silica cement and its replacement by carbonates, Journ. Sediment. Petrol., 35, 733—745, 1965.
269. Shearman D. J., Khouri J., Taha S., On the replacement of dolomite by calcite in some Mesozoic limestones from the French Jura, Proc. Geol. Assoc. Can., 72, 1—12, 1961.
270. Shoji R., Folk R. L., Surface morphology of some limestone types as revealed by electron microscope, Journ. Sediment. Petrol., 34, 144—155, 1964.
271. Siegel F. R., The effect of strontium on the aragonite/calcite ratios of Pleistocene corals, Journ. Sediment. Petrol., 30, 297—304, 1960.
272. Siegel F. R., Variations of Sr/Ca ratios and Mg contents in Recent carbonate sediments of the northern Florida Keys area, Journ. Sediment. Petrol., 31, 336—342, 1961.
273. Siegel F. R., Artificially induced thermoluminescence of sedimentary dolomites, Journ. Sediment. Petrol., 33, 64—72, 1963.
274. Siegel F. R., Aspects of calcium carbonate deposition in Great Onyx Cave, Kentucky, Sedimentology, 4, 285—299, 1965.
275. Siegel F. R., Contenidos de Sr y Mg de corales esclarentineanos recientes, Jornadas Geol. Argentinas, Tomos 2°, в печати.
276. Simkiss K., Variations in the crystalline form of calcium carbonate precipitated from artificial sea water, Nature, 201, 492—493, 1964.
277. Sippel R. F., Glover E. D., Fission damage in calcite and the dating of carbonates, Science, 144 (3617), 409—411, 1964.
278. Sippel R. F., Glover E. D., Structures in carbonate rocks made visible by luminescence petrography, Science, 150, 1283—1287, 1965.
279. Skinner H. C. W., Precipitation of calcium dolomites and magnesian calcites in the southeast of South Australia, Am. Journ. Sci., 261, 449—472, 1963.
280. Spears D. A., The major element geochemistry of the Mansfield marine band in the Westphalian of Yorkshire, Geochim. et Cosmochim. Acta, 28, 1674—1696, 1964.
281. Spooner G. M., Observations on the absorption of radioactive strontium and yttrium by marine Algae, Journ. Marine Biol. Assoc. U. K., 28, 587—625, 1949.
282. Spotts J. H., X-Ray Studies and Differential Thermal Analysis of some Coastal Limestones and Associated Carbonates of Western Australia, Thesis, Univ. Western Australia, Perth, W. Austr., 23 p., 1952.
283. Stehli F. G., Hower J., Mineralogy and early diagenesis of carbonate sediments, Journ. Sediment. Petrol., 31, 358—371, 1961.
284. Stenzel H. H., Aragonite and calcite as constituents of adult shells, Science, 42, 232—233, 1963.
285. Sternberg E. T., Fischer A. G., Holland H. D., Strontium contents of calcites from the Steinplatte Reef Complex, Austria, Geol. Soc. Am., Abstr., 70, 1681, 1959.
286. Страхов Н. М., Основы теории литогенеза, 2, Изд-во АН СССР, М., 1962.
287. Strakhov N. M., Importance of volcanic activity in the forming of sedimentary rocks, Intern. Geol. Rev., 6, 810—819, 1964.
288. Страхов Н. М., Залманзон Е. С., Глаголева М. А., Типы распределения рассеянных содержаний элементов в отложениях гумидных зон, «Геохимия», № 6, 25—32, 1956.
289. Sugawara K., Okabe S., Tanaka M., Geochemistry of molybdenum in natural waters (II), Journ. Earth. Sci., Nagoya Univ., 9, 114—128, 1961.

290. Sverdrup H. U., Johnson M. W., Fleming R. H., The Oceans, 4 ed. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1087 p., 1952.
291. Swan E. F., The meaning of strontium/calcium ratios, Deep-Sea Res., 4, 71, 1956.
292. Swett K., Dolomitization, silification and calcitization patterns in Cambro-Ordovician oölites from northwest Scotland, Journ. Sediment. Petrol., 35, 928—938, 1965.
293. Taft W. H., Influence of magnesium on the stability of aragonite, high-Mg calcite, and vaterite, and its control on the precipitation of aragonite, Trans. Am. Geophys. Union, 43, 477 (Abstract), 1962.
294. Taft W. H., Physical chemistry of formation of carbonates, *in*: G. V. Chilingar, H. J. Bissell, R. W. Fairbride (Eds.), Carbonate Rocks, B. Elsevier, Amsterdam, 151—167, 1967.
295. Taft W. H., Harbaugh J. W., Modern carbonate sediments of southern Florida, Bahamas, and Espiritu Santo Island, Baja California: a comparison of their mineralogy and chemistry, Stanford Univ. Publ., Univ. Ser., Geol. Sci., 8, 1—133, 1964.
296. Tasch P., Fauna and paleoecology of the Pennsylvanian Dry Shale of Kansas, *in*: H. S. Ladd (Ed.), Treatise on Marine Ecology and Paleoecology, 2, Paleoecology, Geol. Soc. Am., Mem., 67, 365—406, 1957.
297. Tatsumoto M., Goldberg E. D., Some aspects of the marine geochemistry of uranium, Geochim. et Cosmochim. Acta, 17, 201—208, 1959.
298. Taylor J. H., Some aspects of diagenesis, Advan, Sci., 23, 417—436, 1964.
299. Teichert C., Über die Möglichkeit der syngenetischen Entstehung einiger Metallsulfide in Kalken durch die Konzentrierende Tätigkeit der Organismen, Zentr. Mineral., Abt. B, 1930, 49—70, 1930.
300. Teodorovich G. I., Über die Genesis des Dolomits in sedimentären Bildungen, Z. Angew. Geol., 2, 91—93, 1955.
301. Теодорович Г. И., О генезисе доломита, «Сов. геология», № 5, 74—87, 1960.
302. Teodorovich G. I., Sokolova N. N., Rossonova E. D., Bagdassarova M. V., Traits particuliers minéralogiques-géochimiques de l'assise terrigène du carbonifère inférieur dans la région Ouralienne-Volgienne, *in*: L.M.J.U. van Straaten (Ed.), Deltaic and Shallow Marine Deposits, Elsevier, Amsterdam, 399—409, 1964.
303. Thompson T. G., Chow T. J., The Sr/Ca atom ratio in carbonate-secreting marine organisms, Deep-Sea Res., 3 (Suppl. Papers Marine Biol. Oceanog.), 20—30, 1955.
304. Тихомирова Е. С., Распределение железа, марганца и фосфора в нижнеолигоценовых отложениях Мангышлака, ДАН СССР, 143, 705—708, 1964.
305. Tischendorf G., Ungethüm H., Zur Anwendung von Eh — pH Beziehungen in der geologischen Praxis, Z. Angew. Geol., 11, 57—67, 1965.
306. Turekian K. K., Paleoecological significance of the Sr/Ca ratio in fossils and sediments, Bull. Geol. Soc. Am., 66, 155—158, 1955.
307. Turekian K. K., The significance of variations in the strontium content of deep-sea cores, Limnol. Oceanog., 2, 309—314, 1957.
308. Turekian K. K., Factors controlling the trace-element concentration in Recent and fossil molluscan shells, Geol. Soc. Am., Abstr., 70, 1960, 1959.
309. Turekian K. K., The use of trace-element geochemistry in solving geologic problems, *in*: D. M. Shaw (Ed.), Studies in Analytical Geochemistry, Roy. Soc. Can., Spec. Publ., 6, 3—24, 1963.
310. Turekian K. K., The marine geochemistry of strontium, Geochim. et Cosmochim. Acta, 28, 1479—1496, 1964.
311. Turekian K. K., Armstrong R. L., Magnesium, strontium, and barium concentrations and calcite/aragonite ratios of some recent molluscan shells, Journ. Marine Res., 18, 133—151, 1960.
312. Turekian K. K., Armstrong P. L., Chemical and mineralogical composition of fossil molluscan shells from the Fox Hills Formation, South Dakota, Bull. Geol. Soc. Am., 72, 1817—1828, 1961.
313. Turekian K. K., Kulp J. L., The geochemistry of strontium, Geochim. et Cosmochim. Acta, 10, 245—296, 1956.
314. Turekian K. K., Wedepohl K. H., Distribution of the elements in some major units of the earth's crust, Bull. Geol. Soc. Am., 72, 175—191, 1961.
315. Usdowski H.-E., Die Entstehung der Kalkoölitischen Fazies des norddeutschen Unteren Buntsandsteins, Beitr. Mineral. Petrog., 8, 141—179, 1962.
316. Usdowski H.-E., Die Genese der Tutenmergel oder Nagelkalke (cone-in-cone), Beitr. Mineral. Petrog., 9, 95—110, 1963a.
317. Usdowski H.-E., Der Rogenstein des norddeutschen Unteren Buntsandsteins, ein Kalkoölith des marinen Faziesbereichs, Fortschr. Geol. Rheinland Westfalen, 10, 337—342, 1963b.
318. Usdowski H.-E., Dolomit im System $Ca^{2+} - Mg^{2+} - CO_3^{2+} - Cl_2^{2-} - H_2O$, Naturwissenschaften, 51 (15), 357, 1964.
319. Valentine J. W., Meade R., California Pleistocene paleotemperatures, Univ. Calif. (Berkeley) Publ. Geol. Sci., 40 (1), 1—46, 1961.

320. Vanney J.-R., Étude sédimentologique du Mor Bras, Bretagne, Marine Geol., 3, 195—222, 1965.
321. Vinogradov A. P., The Elemental Chemical Composition of Marine Organisms, Yale Univ. Press, New Haven, Conn., 647 p., 1953.
322. Виноградов А. П., Боровик-Романова Т. Ф., К геохимии стронция, ДАН СССР, нов. сер., **46**, № 5, 211—214, 1945.
323. Виноградов А. П., Ронов А. Б., Состав осадочных пород Русской платформы в связи с историей ее тектонических движений, «Геохимия», № 6, 3—24, 1956.
324. Виноградов А. П., Ронов А. Б., Ратынский В. М., Эволюция химического состава карбонатных пород Русской платформы (во времени), Изв. АН СССР, сер. геол., 33—50, 1952.
325. Von der Borch C., The distribution and preliminary geochemistry of modern carbonate sediments of the Coorong area, South Australia, Geochim. et Cosmochim. Acta, **29**, 781—800, 1965.
326. Von Engelhardt W., Die Geochemie des Bariums, Chem. Erde, **10**, 187—246, 1936.
327. Von Engelhardt W., Zum Chemismus der Porenlösung der Sedimente, Bull. Geol. Inst. Univ. Uppsala, **40**, 189—204, 1961.
328. Walker C. T., Paleosalinity in Upper Visean Yoredale Formation of England — geochemical method for locating porosity, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, **48**, 207—220, 1964.
329. Wangersky P. J., Gordon D. C., Particulate carbonate, organic carbon, and Mn^{2+} in the open sea, Limnol. Oceanog., **19**, 544—550, 1965.
330. Wangersky P. J., Joensuu O., Strontium, magnesium, and manganese in fossil foraminiferal carbonates, Journ. Geol., **72**, 477—482, 1964.
331. Watabe N., Wilbur K. M., Influence of the organic matrix on crystal types in molluscs, Nature, **188** (4747), 334, 1960.
332. Wattenberg H., Timmermann E., Die Löslichkeit von Magnesiumkarbonat und Strontiumkarbonat in Seewasser, Kiel Meeresforsch., **2**, 81—94, 1938.
333. Webb D. A., Fearon W. R., Studies on the ultimate composition of biological material, 1, Aims, scope and methods, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc., Ser. A, **21**, 487—504, 1937.
334. Weber J. N., Trace-element composition of dolostones and dolomites and its bearing on the dolomite problem, Geochim. et Cosmochim. Acta, **28**, 1817—1868, 1964a.
335. Weber J. N., Chloride ion concentration in liquid inclusions of carbonate rocks as a possible environmental indicator, Journ. Sediment. Petrol., **34**, 677—679, 1964b.
336. Weber J. N., La Rocque A., Isotope ratios in marine mollusk shells after prolonged contact with flowing fresh water, Science, **1421**, 1666, 1963.
337. Wedepohl K. H., Spurenanalytische Untersuchungen an Tiefseetonen aus dem Atlantik, Ein Beitrag zur Deutung der geochemischen Sonderstellung von pelagischen Tonen, Geochim. et Cosmochim. Acta, **18**, 200—232, 1960.
338. Wedepohl K. H., Untersuchungen am Kupferschiefer in Nordwestdeutschland, Ein Beitrag zur Deutung der Genese bituminoser Sedimente, Geochim. et Cosmochim. Acta, 28, 305—364, 1964.
339. Wickman F. E., Some notes on the geochemistry of the elements in sedimentary rocks, Arkiv Kemi, Mineral. Geol., **19B** (2), 1—7, 1945.
340. Wilbur K. M., Shell structure and mineralization in molluscs, *in*: R. F. Sognaess (Ed.), Calcification in Biological Systems, Am. Assoc. Advan. Sci., Washington, D. C., 15—40, 1960a.
341. Wilbur K. M., Watabe N., Influence of the organic matrix on crystal type of molluscs, Nature, **188**, 334, 1960.
342. Wilbur K. M., Watabe N., Experimental studies on calcification in molluscs and the alga Coccolithus huxleyi, Ann. N. Y. Acad. Sci., **109**, 82—112, 1963.
343. Williams R. P., Metal ions in biological systems, Biol. Rev. Cambridge Phil. Soc., **28**, 381—415, 1953.
344. Wilson R. L., Bergenback R. E., Observations on present-day carbonate environments in the Bahama Islands, Journ. Tenn. Acad. Sci., 38, 31—36, 1963.
345. Wiseman J. D. H., Rates of sedimentation of nickel, cobalt, copper, and iron on the equatorial mid-Atlantic floor, and its bearing on the nature of cosmic dust, Nature, **202**, 1286—1288, 1964.
346. Wobber F. J., Sedimentology of the Lias (Lower Jurassic) of South Wales, Journ. Sediment. Petrol., **35**, 683—703, 1965.
347. Wolf K. H., Syngenetic to Epigenetic Processes, Paleoecology, and Classification of Limestones; in Particular Reference to Devonian Algal Limestones of Central New South Wales, Thesis, University of Sydney, Sydney, N. S. W., 1963a. Unpublished.
348. Wolf K. H., Limestones, Australian National Univ., Canberra, A. C. T., 1963b. Unpublished.
349. Wolf K. H., Petrogenesis and paleoenvironment of Devonian algal limestones of New South Wales, Sedimentology, **4**, 113—178, 1965a.

350. Wolf K. H., «Grain-diminution» of algal colonies to micrite, Journ. Sediment. Petrol., 35, 420—427, 1965b.
351. Wolf K. H., Gradational sedimentary products of calcareous Algae, Sedimentology, 4, 1—37, 1965c.
352. Wolf K. H., Littoral environment indicated by open-space structures in algal limestones, Palaeogeography, Palaeoclimatol., Palaeoecol., 1, 183—223, 1965d.
353. Wolf K. H., Conolly J. R., Petrogenesis and paleoenvironment of limestones lenses in Upper Devonian red beds of New South Wales, Palaeogeography, Palaeoclimatol., Palaeoecol., 1, 69—111, 1965.
354. Wolf K. H., Easton A. J., Warne S., Techniques of examining and analyzing carbonate skeletons, minerals, and rocks, *in*: G. V. Chilingar, H. J. Bissell, R. W. Fairbridge (Eds.), Carbonate Rocks, B. Elsevier, Amsterdam, 253—341, 1967.
355. Woodring W. R., Conference on biochemistry, paleoecology, and evolution, Proc. Natl. Acad. Sci., 40, 219—224, 1954.
356. Wray J. L., Daniels F., Precipitation of calcite and aragonite, Journ. Am. Chem. Soc., 79, 2031—2034, 1957.
357. Wyllie P. J., Tuttle O. F., Melting of calcite in the presence of water, Am. Min., 44, 453—459, 1959.
358. Юшкин Н. П., Геохимия стронция и бария в процессе отложения серы, «Геохимия», № 8, 12, 1089—1093, 1962.
359. Zaritskiy P. V., Isomorphous entry of $CaCO_3$ into siderite and magnesian siderite concretions of the Donbas, Dokl. Earth Sci. Sect. (English Transl.), 155 (1965), 151—154, 1965.
360. Zeller E. J., Wray J., Factors influencing precipitation of calcium carbonate, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, 40, 140—152, 1956.
361. Zen E. An, Mineralogy and petrography of marine bottom samples off coast of Peru and Chile, Journ. Sediment. Petrol., 29, 513—539, 1959.
362. ZoBell C. E., Bacteria, *in*: H. S. Ladd (Ed.), Treatise on Marine Ecology and Paleoecology, 2, Paleoecology, Geol. Soc. Am., Mem., 67, 693—698, 1957.

ГЛАВА 2

Физико-химия карбонатообразования

У. Х. Тафт

ВВЕДЕНИЕ

Один из наиболее важных аспектов образования карбонатных пород — химическое осаждение карбонатов. Несмотря на то что физические свойства карбонатных пород интенсивно изучались [1, 2, 12, 19 и многие др.], в области расшифровки их химической истории пока сделано мало.

Условия образования современных карбонатных осадков, накапливающихся во многих теплых мелководных тропических и субтропических морях, например на Багамской банке, в Флоридском и Персидском заливах, на Большом Барьерном рифе Австралии, могли проявляться и при седиментации древних известняков.

Важнейший аспект современных карбонатных осадков, о котором всегда следует помнить, рассматривая происхождение карбонатных пород, — это их минеральный состав. Современные мелководные карбонатные осадки, образующиеся в теплых морях, состоят преимущественно из метастабильных карбонатных минералов — арагонита и высокомагнезиального кальцита, тогда как маломагнезиальный кальцит присутствует в них лишь в ничтожных количествах [24, 25]. В отличие от них карбонатные породы сложены преимущественно двумя устойчивыми минералами — кальцитом и доломитом. Одна из проблем, с которыми встречаются химики и геологи при изучении карбонатных пород,— обилие метастабильных карбонатных минералов в современных осадках и их отсутствие в древних породах. Однако лишь в немногих случаях удается установить признаки перекристаллизации метастабильных карбонатов в устойчивые кальцит или доломит. Такого рода наблюдения относятся к породам, обнажившимся на отмелях и подвергшимся воздействию пресных грунтовых или дождевых вод [8, 20] и к замещению арагонита доломитом [13, 17, 22]. Единственное исключение из общего правила исчезновения метастабильных карбонатов можно найти в работе Дархема [9], описавшего высокомагнезиальный кальцит, сохранившийся вместо кальцита в приподнятых плейстоценовых карбонатных осадках в Нижней Калифорнии (южная часть).

Различные аспекты рассматриваемой проблемы можно сформулировать следующим образом:

1. Большинство современных неконсолидированных мелкотепловодных карбонатных осадков сложено метастабильными минералами.

2. Метастабильные карбонатные минералы обычно отсутствуют в плиоценовых и более древних карбонатных породах.

3. Если допустить, что плиоценовые и более древние известняки первоначально состояли преимущественно из метастабильных карбонатных минералов, то фактически все известняки должны были претерпеть перекристаллизацию.

4. Перекристаллизация может осуществляться или в твердом состоянии, или с растворением метастабильных и последующим осаждением стабильных минералов.

5. Во многих древних известняках сохранились очень тонкие структуры, что позволяет предполагать раннюю их литификацию, которая предотвращала уплотнение несвязного осадка и нарушение этих тонких структур.

6. Современные карбонатные осадки в большинстве случаев неконсолидированы. Это позволяет предполагать, что в настоящее время уменьшилась скорость литификации по сравнению с условиями формирования древних известняков или что химизм современной обстановки карбонатообразования неблагоприятен для литификации.

Для понимания очень сложного происхождения карбонатных пород необходимо расчленить эту проблему на ряд вопросов и досконально разбираться в каждом из них. Хотя в этой главе сделана попытка объяснить физико-химию в связи с образованием карбонатных пород, следует заметить, что рассматриваемая здесь проблема еще далека от разрешения. Для полного понимания физических и химических изменений, сопровождающих перекристаллизацию метастабильных неконсолидированных карбонатных минералов в стабильные, необходимы еще многие данные, например по их поверхностной энергии [21].

Одно из плодотворных направлений в области изучения карбонатообразования заключается в выявлении роли отношения Mg/Ca в растворах, из которых осаждаются карбонатные минералы. Эренберг [10] описал осаждение протодоломита из растворов $CaCl_2$ и $MgCl_2$ при температуре ниже 1000°. Можно полагать, что при достаточном периоде времени протодоломит должен перекристаллизоваться в упорядоченный доломит.

Чилингар и Бисселл [5] изложили некоторые физико-химические соображения, позволяющие предполагать, что в докембрийском море высокое отношение Mg/Ca предотвращало образование твердых покрытий и скелетов организмов или сильно препятствовало их развитию. Этим, возможно, объясняется редкость известковых скелетов беспозвоночных в докембрийских формациях.

Другое интересное направление исследований заключается в изучении влияния времени, концентрации и pH. Зигель [23] показал, что протодоломит можно получить при 25°, временно насытив ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} активированный древесный уголь с тем, чтобы эти ионы лишь очень медленно вступали в контакт с ионом CO_3^{-2}. Этот исследователь нашел также, что какую-то важную роль в доломитообразовании играет сульфатный радикал, хотя, по общему мнению, эта роль в настоящее время неясна. Возможно, SO_4^{2-} образует с Ca^{2+} комплекс $CaSO_4^0$, присутствие которого увеличивает отношение Mg/Ca до критической величины, при которой начинается доломитообразование. Вероятное участие SO_4^{2-} в реакции доломитообразования не представляет неожиданности в связи с обилием этого иона в эвапоритовых осадках, в которых также обычны доломиты [ср. 3, 4]. Чилингар и Бисселл [6] обсудили доломитообразование в сульфатно-хлоридных растворах и привели диаграмму с областью осаждения доломита в насыщенных хлоридных и сульфатных растворах.

Цель настоящей главы — подчеркнуть два положения: 1) формирование карбонатных пород (т. е. их литификация и перекристаллизация) является химической проблемой; 2) при изучении происхождения и последующей эволюции карбонатных пород нельзя недооценивать химический состав воды, в которой образовались карбонатные осадки, и интерстиционной воды этих осадков, присутствующей в них на стадии литификации. В этом отношении имеются экспериментальные данные, которые указывают на большую роль иона магния морской воды, контролирующего формы осаждающихся карбонатных минералов и их устойчивость. В заключение предпринята попытка показать значение этих данных в интерпретации происхождения карбонатных пород.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В процессе экспериментальных исследований был получен при 70° арагонит по ранее описанной методике [26]. 20 *мл* раствора 1,0 М $Ca(NO_3)_2$ приливалось к 200 *мл* 0,1 М раствора Na_2CO_3 в мензурку объемом 500 *мл*. Оба раствора предварительно были нагреты и перемешаны в водяной бане при 70°. Из раствора в равновесных условиях получался 2-миллиметровый слой осадка, который фильтровался, промывался дистиллированной водой, растирался вручную в ступке до 0,062 *мм*, а затем идентифицировался на рентген-дифрактометре.

Калибровочная кривая для арагонита и кальцита была получена по методике Лоуэнстама [16]; она детально описана в другой работе автора [25].

Все химикалии, использованные в опыте, были чистыми аналитическими реагентами фирмы Бейкер. Растворы приливались к определенным весовым количествам арагонитового осадка в 50- и 250-миллиметровые мензурки, смешивались, плотно закрывались и выдерживались в лаборатории при определенной температуре.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЗМА И ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Превращение арагонита в кальцит, очевидно, может происходить либо в результате растворения и последующего отложения $CaCO_3$ в новой кристаллической форме, либо в результате перекристаллизации в твердом состоянии. В первом случае исходная структура стирается, тогда как в процессе перекристаллизации в твердом состоянии она может сохраниться. В связи с хорошей сохранностью первичных структур во многих древних известняках можно предполагать, что если в этих случаях первоначальные осадки состояли из метастабильных карбонатов, их перекристаллизация происходила в твердом состоянии. Все эксперименты, рассмотренные в этой главе и продемонстрировавшие перекристаллизацию карбонатов, включали растворение и последующее осаждение.

АРАГОНИТ В ДИСТИЛЛИРОВАННОЙ ВОДЕ

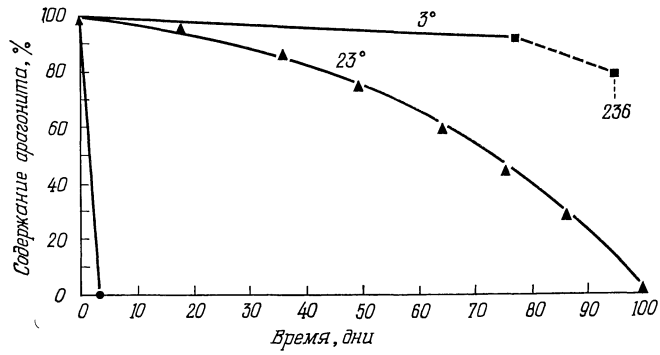
Скорость перекристаллизации арагонита в кальцит в присутствии дистиллированной воды прямо зависит от температуры раствора (табл. 1).

Таблица 1

Изменение скорости перекристаллизации арагонита в кальцит с увеличением температуры в присутствии дистиллированной воды

Эксперимент	Объем, *мл*	Вес осадка, *г*	Температура, °С	Продолжительность опыта, дни	Минеральный состав, вес.%	
					арагонит	кальцит
II-H	40	0,1024	3±1	0	99+	Сл.
				77	91	9
				236	77	23
II-H	50	0,1996	23±2	0	99+	Сл.
				18	95	5
				36	85	15
				49	74	26
				64	58	42
				75	43	58
				86	27	63
				100	Сл.	99+
43	50	0,1998	70±1	0	99+	Сл.
				3	0	100

При 3° скорость перекристаллизации очень мала и в среднем составляет около 0,1% в день. С увеличением температуры скорость перекристаллизации возрастает до тех пор, пока при 70° для превращения всего образца



Ф и г. 1. Перекристаллизация арагонита в кальцит в дистиллированной воде как функция температуры.

Кривые перекристаллизации слева вверх направо: при 70°, 23° и 3° С. При 70° перекристаллизация полностью осуществилась за 3 дня, тогда как при 3° за 236 дней перекристаллизовалось лишь 22% арагонита.

арагонита в кальцит не потребуется 3 дня (фиг. 1). Особенно интересна кривая для 23° (фиг. 1) (близкой к нормальной температуре), которая позволяет полагать, что в присутствии воды в природной обстановке арагонит может перекристаллизовываться в кальцит менее чем за шесть месяцев.

РОЛЬ ИОНА МАГНИЯ

Вследствие метастабильной природы арагонита [14, 18] любые условия, замедляющие или предотвращающие его растворение и переотложение в виде кальцита, могут играть роль фактора, определяющего преимущественную перекристаллизацию в твердом состоянии. Так, в качестве фактора, определяющего характер осаждающейся полиморфной модификации $CaCO_3$, было описано органическое вещество [15]. Кроме того, органическое вещество, выделяемое известково-раковинными организмами, предотвращает реакции между интерстиционными водами и карбонатом кальция раковин вплоть до полного удаления слоя осадка под воздействием химических и биологических агентов.

В присутствии иона магния перекристаллизация арагонита в кальцит посредством растворения и повторного отложения карбонатного вещества задерживается на неопределенный период. В этом явлении важную роль играют температура и концентрация иона магния относительно количества арагонита (табл. 2, 3). Эмпирически определенное весовое отношение арагонита к количеству магния в растворе было названо *критическим отношением концентраций* [25].

Величина этого отношения, показанная в табл. 3, имеет критическое значение для сохранения арагонита при комнатной температуре (23 ± 2°), но изменяется при увеличении температуры. При 23 ± 2° 50 *мл* раствора магния с концентрацией 5 ч. на 1 млн. предотвращает растворение и переотложение в виде кальцита 0,2011 *г* арагонита (фиг. 2). При увеличении температуры до 70° раствор с концентрацией магния 5 и 10 ч. на 1 млн. оказывается неэффективным, однако раствор с 50 ч. Mg на 1 млн. предотвращает перекристаллизацию (табл. 2). В морской воде содержится 1330 ч. на 1 млн. Mg^{2+}, что вполне достаточно для предотвращения перекристаллизации арагонита (фиг. 3). В некоторых случаях концентрация магния в ин-

Таблица 2

Перекристаллизация арагонита в присутствии растворов магния различной концентрации [1]

Эксперимент	Содержание Mg в растворе, ч. на 1 млн.	Объем, *мл*	Вес осадка, *г*	Температура, °С	Продолжительность опыта, дни	Минеральный состав, вес.%	
						арагонит	кальцит
3	2	50	0,2011	23±2	0	99+	1
					28	70	30
					54	45	55
					70	15	85
					86	0	100
4	2	50	0,1921	70±1	0	99+	1
					40	65	35
					70	30	70
					90	10	90
					110	0	100
5	5	50	0,2010	23±2	0	99+	1
					8	99	1
					15	99	1
					33	99	1
					70	99	1
					86	99	1
					100	99	1
130	5	50	0,2000	70±1	0	99+	1
					4	80	20
					19	30	70
					29	0	100
11	5	40	0,2788	23±2	0	100	0
					108	74	26
					246	Сл.	99+
10	10	40	0,3311	23±2	0	100	0
					108	74	26
					246	0	100
55	26	40	0,1140	23±2	0	91	9
					3	90	10
					13	91	9
					24	90	10
					141	87	13
115	49	40	0,1008	23±2	0	99+	Сл.
					66	99+	Сл.
					180	99+	Сл.
					300	99+	Сл.
					365	99+	Сл.
131	10	50	0,2003	23±2	0	99+	Сл.
					121		
133	10	50	0,2004	70±1	0	99+	Сл.
					12	45	55
					29	Сл.	99+
136	50	50	0,1998	70±1	0	99+	Сл.
					38	99+	Сл.
142	250	50	0,1997	70±1	0	99+	Сл.
					38	99+	Сл.
II-G	1330	50	0,1000	23±2	0	64	36
					120	63	37
					200	64	36
					320	61	39
					400	64	36
					470	64	36

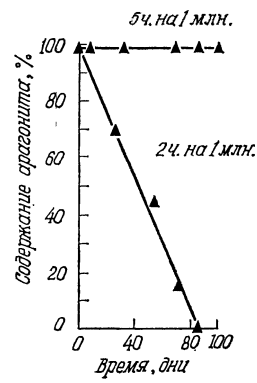
[1] Минеральный состав выражен в вес.% и, очевидно, зависит от температуры и отношения количества ионов Mg к весу осадка.

Таблица 3

Влияние концентрации иона магния на перекристаллизацию арагонита [1]

Эксперимент [2]	Критическое отношение концентраций [3]	Перекристаллизация	
		да	нет
3	2011	+	
11	1394	+	
10	827	+	
5	804		+
131	400		+
55	109		+
115	51		+

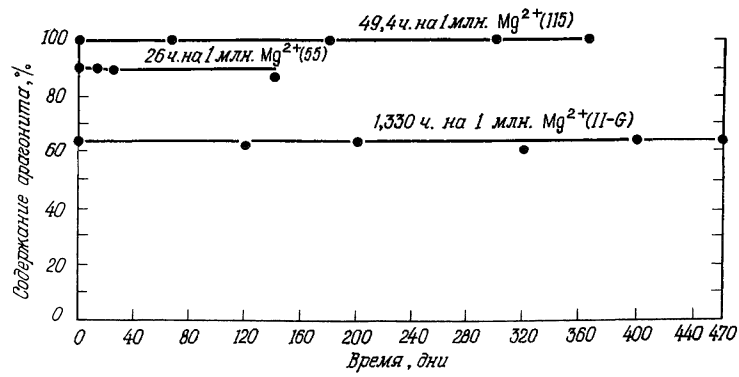
[1] Приводится по данным табл. 2, температура 23 ± 2° С.
[2] Взято из табл. 2.
[3] Граммы осадка (в присутствии раствора), деленные на граммы магния в растворе.



Фиг. 2. Зависимость скорости перекристаллизации арагонита в кальцит от весового отношения арагонита к иону магния в растворе.

При величине этого отношения 2,011 (табл. 2, опыт 3) полная перекристаллизация осуществилась за 87 дней, а при его величине 804 — в течение 100 дней не было обнаружено никаких определимых признаков перекристаллизации.

терстиционных водах современных тонкозернистых карбонатных осадков в процессе их уплотнения проявляет тенденцию к увеличению. Следова-



Фиг. 3. Отсутствие перекристаллизации арагонита в кальцит в присутствии растворов с содержанием Mg^{2+} 49,4,26 и 1,330 ч. на 1 млн.

Цифры в скобках — номера опытов в табл. 2.

тельно, при выжимании интерстиционных вод из этих осадков ионы магния остаются в последних в количестве, достаточном для предотвращения перекристаллизации. Однако в том случае, если перед литификацией ион магния вымывается, перекристаллизация посредством растворения и последующего отложения становится возможной.

РОЛЬ ИОНА КАЛЬЦИЯ

Увеличение количества иона магния относительно количества арагонита предотвращает перекристаллизацию арагонита в случае, если критическое отношение концентраций составляет не менее 804 (табл. 4). Ионы ж кальция оказывают противоположное влияние. Если концентрация ионо

Таблица 4

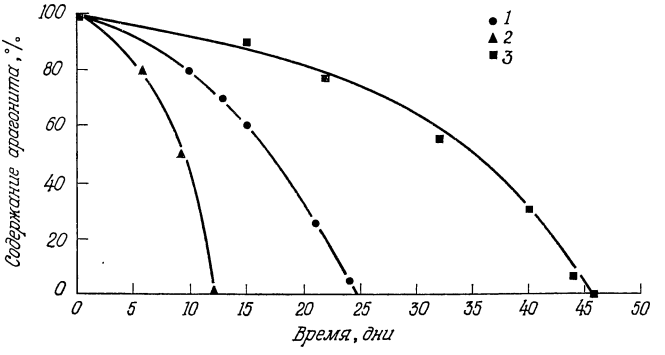
Перекристаллизация арагонита в присутствии растворов кальция различной концентрации и при различной температуре

Содержание Ca растворе, ч. на 1 млн.	Объем, *мл*	Вес осадка, *г*	Температура, °C	Продолжительность опыта, дни	Минеральный состав, вес.%	
					арагонит	кальцит
400	50	0,2008	23±2	0	99	Сл.
				15	90	10
				22	77	23
				32	55	45
				40	30	70
				44	7	93
				46	Сл.	99+
1000	50	0,2008	23±2	0	99+	Сл.
				10	80	20
				13	70	30
				15	60	40
				21	25	75
				24	5	95
2500	50	0,1996	23±2	0	99+	Сл
				6	80	20
				9	50	50
				12	1	99
				13	0	100
400	50	0,2000	70±1	0	99+	Сл.
1000		1,9998		1	0	100
2500		0,2002				
720	40	0,1940	3±1	0	99+	Сл.
				9	99+	Сл.
				81	97	3
				115	97	3
				237	89	17
300 (при pH 10,4; этаноламиновый буфер)	40	0,2006	70±1	0	99+	Сл.
				2	99+	Сл.
				6	99+	Сл.
				14	99+	Сл.
				20	99+	Сл.

кальция относительно количества арагонита возрастает, то скорость перекристаллизации последнего в кальцит также увеличивается (табл. 4, фиг. 4) Помимо концентрации ионов кальция на скорость перекристаллизации влияют температура и pH раствора (табл. 4). При температуре 3° перекристаллизация происходит замедленно, а при 70° при меньшем содержании кальция в растворе полная перекристаллизация происходит за три дня

С целью изучения эффекта pH на скорость перекристаллизации к 30 *мл* раствора кальция с содержанием 400 ч. на 1 млн., в которых находилось 0,2006 *г* арагонита, при 70° было добавлено 10 *мл* этаноламинового буферного раствора (pH 10,4). Судя по ранее рассмотренным опытам по перекристаллизации арагонита в дистиллированной воде и в растворе с содержанием Ca^{2+} 400 ч. на 1 млн., можно было полагать, что перекристаллизация при

некоторых значениях pH будет происходить со значительной скоростью. Однако ни в одном из опытов этой серии перекристаллизация не была установлена даже при продолжительности опытов до двадцати дней. Это позво-



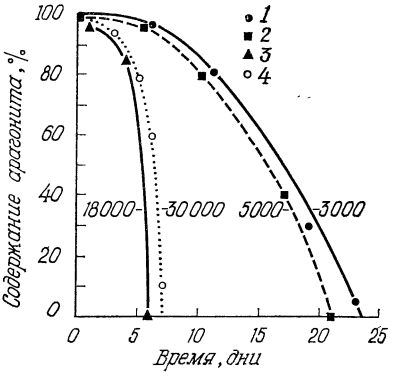
Ф и г. 4. **Зависимость скорости перекристаллизации арагонита в кальцит от концентрации Ca^{2+} в растворе.**

С увеличением концентрации Ca^{2+} скорость перекристаллизации возрастает. Содержание Ca^{2+} в растворе (ч. на 1 млн.): *1* — 1000, *2* — 2500, *3* — 4000.

ляет полагать, что pH может влиять на процесс перекристаллизации арагонита в кальцит, хотя его высокое значение (10,4) вряд ли часто встречается в природе.

ВЛИЯНИЕ ДРУГИХ ИОНОВ

Присутствие хлоридов калия и натрия в растворе увеличивает скорость перекристаллизации арагонита в кальцит (табл. 4). Эта скорость также увеличивается по мере возрастания концентрации хлоридов (фиг. 5). Стронций, как и магний, затормаживает и при определенных содержаниях предотвращает перекристаллизацию (табл. 5). Однако критическое содержание



Ф и г. 5. **Зависимость скорости перекристаллизации арагонита в кальцит от концентрации хлористых калия и натрия в растворах.**

Скорость перекристаллизации возрастает с увеличением концентрации хлоридов в растворе. Содержания хлоридов (ч. на 1 млн.): *1* — 3000 Cl^- в виде KCl; *2* — 5000 Cl^- в виде NaCl; *3* — 18 000 Cl^- в виде KCl; *4* — 30 000 Cl^- в виде NaCl.

стронция, необходимое для предотвращения перекристаллизации арагонита (более 100 ч. на 1 млн.) значительно превышает содержание этого иона в морской воде (8 ч. на 1 млн.).

В одном из опытов по осаждению арагонита был получен фатерит со следами арагонита и кальцита. С целью изучения возможности сохранения фатерита в морских осадках полученный осадок выдерживался в дистиллированной воде и в растворах с ионами кальция и магния (табл. 6).

Никаких попыток построить калибровочную кривую для трех карбонатных минералов (арагонита, кальцита и витерита) не предпринималось. Однако при сравнении интенсивностей главнейших рентгеновских линий

Таблица 5

Перекристаллизация арагонита в присутствии растворов KCl, NaCl и $SrCl_2$ различных концентраций

Эксперимент	Содержание ионов, ч. на 1 млн.	Объем, *мл*	Вес осадка, *г*	Температура, °С	Продолжительность опыта, дни	Минеральный состав, вес.%	
						арагонит	кальцит
101	3000 Cl в виде KCl	50	0,2000	23±2	0	99+	Сл.
					6	97	3
					11	80	20
					19	30	70
					23	5	95
					25	0	100
35	18 000 Cl в виде KCl	50	0,2011	23±2	0	99+	Сл.
					1	96	4
					4	85	15
					6	0	100
41	5000 Cl в виде NaCl	50	0,1993	23±2	0	99+	Сл.
					6	97	3
					10	80	20
					17	40	60
					21	1	99
86	30 000 Cl в виде NaCl	50	0,1998	23±2	0	99+	Сл.
					3	94	6
					5	80	20
					6	60	40
					7	10	90
62	100 Sr	40	0,6285	37±1	0	99+	Сл.
					4	99	1
					7	98	2
					143	0	100
47	500 Sr	40	0,5100	37±1	0	99+	Сл.
					4	99+	Сл.
					17	99+	Сл.
					143	99+	Сл.

Таблица 6

Перекристаллизация витерита в присутствии 150 *мл* раствора магния и кальция различных концентраций в дистиллированной воде [1]

Состав раствора, ч. на 1 млн.	Продолжительность опыта, дни	Минеральный состав		
		арагонит	кальцит	арагонит + витерит
Дистиллированная вода	0	42	8	78
	1	4	32	59
	9	0	100+	0
420 Ca	0	4	8	78
	5	0	100+	0
30 Mg	0	4	8	78
	1	5	8	65
	71	29	7	22
	80	71	9	0
	321	72	8	0
60 Mg	0	4	8	78
	1	4	10	67
	71	17	8	40
	90	36	12	66
	321	72	9	0
240 Mg	0	4	8	78
	1	4	9	72
	71	5	9	70
	105	13	8	60
	321	68	8	0

[1] Во всех опытах вес осадка был 2,5 *г*; температура 23 ± 2°. Для определения относительных количеств арагонита и кальцита использована рентгеновская интенсивность; в присутствии витерита определялось положение общего пика его и арагонита.

этих минералов можно получить некоторое общее представление об их относительных количествах. Второй наиболее четкий пик витерита (*d* 3,29, интенсивность 75) очень близок к третьему главному пику арагонита (*d* 3,273, интенсивность 52), а следовательно, при перекристаллизации витерита в арагонит должна быстро происходить смена первого отражения вторым. Исходя из данных табл. 4, можно полагать, что при образовании витерита в морской обстановке он будет перекристаллизовываться в арагонит. При воздействии дистиллированной воды и раствора одного иона кальция витерит будет быстро перекристаллизовываться в кальцит.

ВЫВОДЫ ПО ХИМИЧЕСКИМ УСЛОВИЯМ КАРБОНАТООБРАЗОВАНИЯ

Данные опытов по реакциям между арагонитом и растворами, рассмотренные в настоящей главе, позволяют выдвинуть следующие положения:

1. Присутствие в растворе обычных ионов, например иона кальция, увеличивает скорость перекристаллизации арагонита в кальцит.

2. Скорость перекристаллизации арагонита в кальцит заметно зависит от температуры и возрастает по мере увеличения температуры раствора.

3. Добавление щелочных растворов к смеси кальцита и арагонита, которая обычно быстро подвергается перекристаллизации, затормаживает этот процесс. Однако величина pH, при которой наблюдается такая задержка перекристаллизации (10,4), гораздо выше, чем обычно устанавливают в современных карбонатных осадках.

4. При весовом отношении арагонита к иону магния в растворе не более 804 перекристаллизация арагонита в кальцит посредством растворения и повторного отложения не происходит.

5. Присутствие в растворе иона стронция также предотвращает перекристаллизацию, однако необходимая для этого их концентрация значительно больше, чем в морской воде.

6. Растворы хлоридов калия и натрия в большей мере усиливают перекристаллизацию арагонита в кальцит, чем дистиллированная вода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отсутствие заметной перекристаллизации метастабильных карбонатных минералов в неконсолидированных карбонатных осадках можно связывать с высокими концентрациями иона магния в иловых водах. В таких условиях сохраняющиеся метастабильные карбонатные частицы должны цементироваться арагонитом. При этом цементация арагонитом должна приводить к сохранению первичных структур осадков и предотвращать сколько-нибудь значительную перекристаллизацию посредством растворения арагонита и повторного отложения кальцита.

В процессе перекристаллизации арагонита в кальцит в твердом состоянии должны сохраняться первичные отношения элементов и изотопов, например Sr^{2+}/Ca^{2+}, $^{12}C/^{13}C$ и $^{16}O/^{18}O$. Эти отношения могут быть полезными при интерпретации древней обстановки осадконакопления. Однако в случае растворения арагонита и переотложения $CaCO_3$ в виде кальцита рассматриваемые отношения могут значительно измениться в связи с изменениями соотношений ионов в интерстиционных водах.

Сохранение арагонита в карбонатных осадках в течение значительного периода благоприятно для образования доломита. Доломитообразование в особенности интенсивно должно происходить в тех случаях, когда иловые воды испаряются на поверхности осадков, в связи с чем отношение Mg^{2+}/Ca^{2+} в них возрастает в результате осаждения карбоната кальция; такие условия должны проявляться в случае просачивания минерализованных вод через обогащенные арагонитом осадки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bathurst R. G. C., Diagenesis in Mississippian calcilutites and pseudobreccias. Journ. Sediment. Petrol., **29**, 365—376, 1959.
2. Carozzi A. V , Reef petrography in the Beaverhill Lake Formation, Upper Devonian, Swan Hills area, Alberta, Canada, Journ. Sediment. Petrol., **31**, 497—513, 1961.
3. Chilingar G. V., Solubility of calcite, dolomite, and magnesite and mixtures of these carbonates, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, **40**, 2770—2773, 1956a.
4. Chilingar G. V., Note on direct precipitation of dolomite out of sea water, Compass, **34**, 29—34, 1956b.
5. Chilingar G. V., Bissell H. J., Formation of dolomite in sulfate-chloride solutions, Journ. Sediment. Petrol., 33, 801—803, 1963a.
6. Chilingar G. V., Bissell H. J., Note on possible reason for scarcity of calcareous skeletons of invertebrates in Precambrian formations, Journ. Paleontol., **37**, 942—943, 1963b.
7. Cloud P. E., Jr., Environment of calcium carbonate deposition west of Andros Island, Bahamas, U. S., Geol. Surv., Profess. Papers, **350**, 1—138, 1962.
8. Deboo P. B., A preliminary petrographic study of beach rock, Proc. Natl. Coastal Shallow Water Res. Conf., 1st, 1961, 456—458, 1961.
9. Durham J. W., 1940 E. W. Scripps Cruise to the Gulf of California, Part 2, Megascopic paleontology and marine stratigraphy, Geol. Soc. Am., Mem., **43**, 216 p., 1950.
10. Erenburg B. G., Artificial mixed carbonates in the $CaCO_3$ — $MgCO_3$ series, Journ. Struct. Chem. (U.S.S.R.), (Eng. Transl.), **2**, 178—182, 1961.
11. Graf D. L., Goldsmith J. R., Some hydrothermal syntheses of dolomite and protodolomite, Journ. Geol., 64, 173—186, 1956.
12. Harbaugh J. W., Petrology of marine bank limestones of Lansing Group (Pennsylvanian), southeast Kansas, Geol. Surv. Kansas, Bull., **142**, 189—234, 1960.
13. Illing L. V., Penecontemporary dolomite in the Persian Gulf, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, 48, 532—533, 1964.
14. Jamieson J. C., Phase equilibrium in the system calcite-aragonite, Journ. Chem. Phys., **21**, 1385—1390, 1953.
15. Kitano Y., Hood W. H., Effect of organic material on the polymorphic forms of $CaCO_3$, Geol. Soc. Am. Spec. Papers, **72**, 86—87, 1961.
16. Lovenstam H. A., Factors affecting the aragonite/calcite ratios in carbonate-secreting organisms, Journ. Geol., 62, 284—322, 1954.
17. Lucia F. J., Weyl P. K., Deffeyes K. S., Dolomitization of Recent and Plio-Pleistocene sediments by marine evaporite waters on Bonaire, Netherlands Antilles, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, 48, 535—536, 1964.
18. MacDonald G. J. F., Experimental determination of calcite-aragonite equilibrium relations at elevated temperature and pressures, Am. Min., **91**, 744—786, 1956.
19. Murray R. C., Origin of porosity in carbonate rocks, Journ. Sediment. Petrol., **30**, 59—84, 1960.
20. Russell R. J., Origin of beach rock, Proc. Natl. Coastal Shallow Water Res. Conf., 1st, 1916, 454—456, 1961.
21. Schmalz R. F., Role of surface energy in carbonate precipitation, Geol. Soc. Am., Spec. Papers, **76**, 144, 1963.
22. Shinn E. A., Ginsburg R. N., Formation of Recent dolomite in Florida and the Bahamas, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, **48**, 547, 1964.
23. Siegel F. R., Factors influencing the precipitation of dolomitic carbonates, Geol. Surv. Kansas, Bull., **152**, 127—158, 1961.
24. Stehli F. G., Hower J., Mineralogy and early diagenesis of carbonate sediments. Journ. Sediment. Petrol., **31**, 358—371, 1961.
25. Taft W. H., Harbaugh J. W., Modern carbonate sediments of southern Florida, Bahamas, and Espíritu Santo Island, Baja California: a comparison of their mineralogy and chemistry, Stanford Univ. Publ., Univ. Ser., Geol. Sci., 8, 1—133, 1964.
26. Wray J. L., Daniels F., Precipitation of calcite and aragonite, Journ. Am. Chem. Soc., **79**, 2031—2034, 1957.

ГЛАВА 3

Химизм доломитообразования

К. Дж. Хсу

ВВЕДЕНИЕ

Проблема происхождения доломитов включает два различных аспекта. Прежде всего возникает вопрос о том, при каких химических условиях минерал доломит может образоваться в качестве устойчивой фазы. Другой аспект доломитообразования, геологический, заключается в уяснении той истории развития региона осадконакопления, при которой в течение долгого периода происходило отложение доломита и образование доломитовых пород. Настоящая глава касается лишь чисто химической стороны доломитообразования.

При рассмотрении проблемы доломитообразования прежде всего необходимы результаты химических экспериментов, позволяющие оценить условия фор ирования этого минерала (температуру, давление, химические потенциалы различных компонентов и т. д.). К сожалению, экспериментальные исследования образования доломита при комнатной температуре и атмосферном давлении пока были безуспешны. То же можно сказать о попытках определения растворимости доломита в водных растворах; они завершились получением резко расходящихся результатов с различиями величин более чем на 3 порядка (от 10^{-17} до 10^{-20}). Выводы, основанные на противоречивых экспериментальных данных, приводят и к резко противоречивым генетическим взглядам исследователей. Дополнительные неясности возникают в связи с тем, что распространение доломита в природе не всегда увязывается с условиями его образования и устойчивости, которые можно предполагать, исходя из экспериментальных данных.

Эта глава представляет обзор современных знаний о химизме доломитообразования при относительно низких температурах и давлениях обстановки седиментации и диагенеза. Теоретический обзор начинается с рассмотрения условий равновесия, приведенных в сводных работах Гиббса [10]. Эти сведения использованы как основа для теоретических построений. Приведен обзор экспериментальных работ. В заключение рассматриваются геологические аспекты доломитообразования.

ТРИ ВОПРОСА ДОЛОМИТООБРАЗОВАНИЯ

В проблеме химизма образования минерала доломита можно различать три вопроса.

1. Более ли устойчива при данных условиях температуры и давления двойная соль — доломит, чем какая-либо из пар простых солей — кальцит — магнезит, кальцит — несквегонит или кальцит — гидромагнезит?

2. Возможно ли осаждение из раствора данного состава минерала доломита при данных условиях температуры и давления?

3. Возможно ли замещение доломитом кальцита или арагонита, когда раствор данного состава при данных температуре и давлении соприкасается с твердой фазой карбоната кальция?

Эти три вопроса следует рассматривать отдельно. Часто повторяемая в геологической литературе фраза «условия были благоприятны для образования доломита» не имеет никакого смысла с точки зрения любого способа его образования.

УСТОЙЧИВОСТЬ ДОЛОМИТА

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ УСЛОВИЙ РАВНОВЕСИЯ

Гиббс [10] считал, что изменения энергии некоторой гомогенной массы вещества переменного химического состава выражаются уравнением

$$dE = T\,dS - p\,dV + \mu_1\,dm_1 + \mu_2\,dm_2 + \ldots \mu_n\,dm_n, \qquad (1)$$

где E — полная энергия гомогенной части вещества, T — ее абсолютная температура, S — ее энтропия, p — ее давление, V — ее объем, m_1, m_2 . . . . . m_n — меняющиеся количества компонентов, входящих в состав рассматриваемого вещества, μ_1, μ_2 . . . μ_n — химические потенциалы компонентов, изменяющихся в количестве, или дифференциальные коэффициенты E, взятые относительно m_1, m_2 . . . m_n[1].

Если, например, масса тела в целом слагается из трех гомогенных частей, каждая из которых состоит из одних и тех же двух компонентов, то вариация и энергии такой системы выражаются суммой $dE' + dE'' + dE'''$, причем штрихами обозначаются различные части системы. Гиббс полагает, что в данном случае общее условие равновесия требует соблюдения условия:

$$dE' + dE'' + dE''' \geqslant 0 \qquad (2)$$

или

$$T'\,dS' + p'\,dV' + \mu_1'\,dm_1' + \mu_2'\,dm_2' + T''\,dS'' + p''\,dV'' + \mu_1''\,dm_1'' + \mu_2''\,dm_2'' + \\ + T'''\,dS''' + p'''\,dV''' + \mu_1'''\,dm_1''' + \mu_2'''\,dm_2''' \geqslant 0. \qquad (3)$$

В соответствии с уравнением 3 для равновесия необходимы и достаточны следующие условия:

$$\begin{aligned} T' = T'' = T''', \qquad & p' = p'' = p''', \\ \mu_1' = \mu_1'' = \mu_1''', \qquad & \mu_2' = \mu_2'' = \mu_2'''. \end{aligned} \qquad (4)$$

Если вся рассматриваемая масса состоит из трех гомогенных частей, причем первая часть сложена веществом s_1, вторая — s_2, а третья веществом s_3, в свою очередь состоящим из s_1 и s_2 в соотношении 1 : 1, то условия равновесия будут следующими:

$$T' = T'' = T''', \qquad p' = p'' = p''', \qquad \mu' + \mu'' = \mu'''. \qquad (5)$$

Гиббс рассмотрел реакцию

$$CaCO_3 + MgCO_3 = CaMg(CO_3)_2 \qquad (A)$$
Кальцит Магнезит Доломит

для условий относительно низких температур и давлений; доломит в идеальном случае не содержит $CaCO_3$ и $MgCO_3$ в качестве самостоятельных переменных компонентов, равновесие определяется соотношениями

$$\begin{aligned} & T' = T'' = T''', \qquad p' = p'' = p''', \\ & \mu'_{CaCO_3} + \mu''_{MgCO_3} = \mu'''_{CaMg(CO_3)_2}, \end{aligned} \qquad (6)$$

где μ'_{CaCO_3}, μ''_{MgCO_3} и $\mu'''_{CaMg(CO_3)_2}$ соответственно химические потенциалы $CaCO_3$ в кальците, $MgCO_3$ в магнезите и $CaMg(CO_3)_2$ в доломите.

---

[1] Химические потенциалы представляют собой интенсивные параметры. Их можно выражать через $J/г$ или через $J/моль$. Гиббс пользовался обозначением химических потенциалов через $J/г$, в связи с чем во многих его уравнениях существовала система молекулярно-весовых отношений. В настоящей работе химические потенциалы выражаются через $J/моль$.

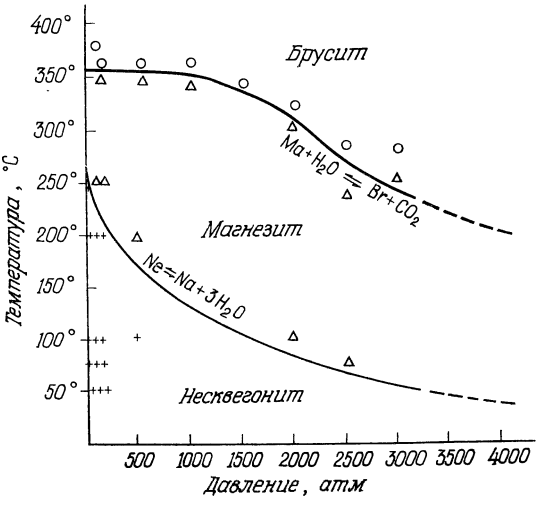
При самопроизвольном образовании доломита за счет кальцита и магнезита при данных T и p должно соблюдаться условие:

$$\mu'_{CaCO_3} + \mu''_{MgCO_3} > \mu'''_{CaMg(CO_3)_2} \quad (7)$$

Так как химические потенциалы рассматриваемых твердых фаз являются функциями температуры и давления и не зависят от других переменных, устойчивость доломита в системе $CaCO_3$—$MgCO_3$ также определяется только температурой и давлением.

При рассмотрении этой системы, однако, возникает неясность в связи с тем, что неизвестны условия устойчивости магнезита.

Величина вычисленной свободной энергии позволяет полагать, что при температуре 25°С и давлении 1 *атм* в системе $MgCO_3$ — H_2O магнезит должен быть более устойчивым магнезиальным карбонатом, чем несквегонит



Фиг. 1. Устойчивость магнезита (дано с дополнениями по работе 1952).

Эксперименты Шлёмера по гидротермальному синтезу позволяют полагать, что устойчива при комнатной температуре и атмосферном давлении магнезиально-карбонатная фаза — несквегонит. Моновариантная кривая равновесия $MgCO_3 тв + 3H_2O = MgCO_3 \cdot H_2O тв$, выявленная экспериментально, определяется температурой гидратации несквегонита при различных давлениях. Не исключена некоторая ошибка, обусловленная замедленностью реакции при низких температурах. Устойчивость несквегонита при комнатной температуре и атмосферном давлении подтверждается также другими экспериментами по его синтезу [19]. Однако вычисления свободной энергии [9] позволяют полагать, что в системе MgCO — H_2O при 25° С и 1 *атм* общего давления скорее устойчив магнезит а не несквегонит. Крестиками отражены опыты, при которых устойчивой твердой фазой был несквегонит, треугольниками — магнезит, а кружочками — брусит.

[9]. Однако этому положению противоречат данные экспериментов по синтезу минералов. А. В. Казаков и др. [19] неоднократно синтезировали при комнатных температурах и атмосферном давлении несквегонит или гидромагнезит, но магнезит при подобных условиях эти исследователи получить не смогли. Экспериментальные исследования Шлёмера [28] по методу гидротермального синтеза позволяют предполагать также, что при температуре ниже 80° С устойчив несквегонит, тогда как при более высокой температуре в зависимости от величины всестороннего давления несквегонит может дегидратироваться, разлагаясь на магнезит и воду (фиг. 1).

В том случае, если несквегонит, а не магнезит представляет собой устойчивый карбонат в присутствии воды, можно рассмотреть следующую реакцию:

$$CaCO_3 + MgCO_3 \cdot 3H_2O \rightleftarrows CaMg(CO_3)_2 + 3H_2O. \quad (B)$$

Кальцит Несквегонит Доломит

Условия равновесия для этой реакции следующие:

$$T = T' = T'' = T''', \qquad p = p' = p'' = p'''.$$

$$\mu'CaCO_3 + \mu''MgCO_3 \cdot 3H_2O = \mu'''_{CaMg(CO_3)_2} + 3\mu H_2O, \tag{8}$$

где $\mu''_{MgCO_3 \cdot 3H_2O}$ и μ_{H_2O} — соответственно химические потенциалы несквегонита и воды. В соответствии с этой реакцией устойчивость доломита при комнатных температурах — функция не только T и p, но и химического потенциала воды.

При решении этого вопроса возникает еще одно осложнение, обусловленное тем, что при комнатных температурах и очень низком p_{CO_2} устойчивым магнезиальным карбонатом в системе $MgCO_3 - CO_2 - H_2O$ может быть гидромагнезит [9, 19]. Для этого случая возможна следующая реакция:

$$4CaCO_3 + Mg_4(CO_3)_3(OH)_2 \cdot 3H_2O + CO_2 \rightleftarrows 4CaMg(CO_3)_2 + 4H_2O. \tag{C}$$

Кальцит Гидромагнезит Доломит

При данных T и p условия равновесия для данной реакции будут следующие:

$$T = T' = T'' = T''',$$

$$p = p' = p'' = p'''$$

$$4\mu'_{CaCO_3} + \mu''Mg_4(CO_3)_3(OH)_2 \cdot 3H_2O + \mu_{CO_2} \rightleftarrows \mu'''_{CaMg(CO_3)_2} + 4\mu_{H_2O}, \tag{9}$$

где $\mu''_{Mg_4(CO_3)_3(OH)_2 \cdot 3H_2O}$ и μ_{CO_2} — соответственно химический потенциал $Mg_4(CO_3)_3(OH)_2 \cdot 3H_2O$ в гидромагнезите и химический потенциал CO_2. Следует полагать, что устойчивость при комнатной температуре или доломита, или пары кальцит — гидромагнезит определяется не только T и p, но и химическим потенциалом воды и парциальным давлением CO_2.

Экспериментальное изучение устойчивости минералов

Химический потенциал однокомпонентного чистого вещества, выраженный в *Дж/моль*, равен его молярной величине свободной энергии Гиббса (F). Изменение свободной энергии в процессе реакции А может быть выражено через ΔF_A следующим образом:

$$\Delta F_A = F''' - (F' + F''), \tag{10}$$

где F', F'' и F''' — соответственно свободные молярные энергии кальцита, магнезита и доломита. Уравнения 7 и 10 свидетельствуют, что ΔF_A должно быть отрицательным при самопроизвольном образовании доломита за счет кальцита и магнезита при любых данных значениях T и p.

Величина ΔF_A связана с константами устойчивости посредством равновесия кальцита, магнезита и доломита с их насыщенными растворами:

$$CaCO_3 \rightleftarrows Ca^{2+} + CO_3^{2-}, \tag{D}$$

Кальцит

$$MgCO_3 \rightleftarrows Mg^{2+} + CO_3^{2-}, \tag{E}$$

Магнезит

$$CaMg(CO_3)_2 \rightleftarrows Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2CO_3^{2-}. \tag{F}$$

Доломит

Свободные энергии растворения (F) при данных T и p связаны с активностью ионов в растворе (а) следующим соотношением [23]:

$$F = F^0 + RT \ln a, \tag{11}$$

где F^0 — свободная энергия растворения при произвольно выбранных стандартных условиях. Поскольку при данных T и p свободные энергии твердых

веществ и их насыщенных растворов ($F_{Ca^{2+}CO_3^{2-}}$, $F_{Mg^{2+}CO_3^{2-}}$, $F_{Ca^{2+}Mg^{2+}(CO_3^{2-})_2}$) равны, то

$$F' = F_{Ca^{2+}CO_3^{2-}} = F^{2+}_{Ca^{2+}} + F^{2-}_{CO_3^{2-}} + RT \ln K_c, \quad (12)$$

$$F'' = F_{Mg^{2+}CO_3^{2-}} = F^0_{Mg^{2+}} + F^0_{CO_3^{2-}} + RT \ln K_m, \quad (13)$$

$$F''' = F_{Ca^{2+}Mg(CO_3^{2-})_2} = F^0_{Mg^{2+}} + F^0_{Ca^{2+}} + 2F^0_{CO_3^{2-}} + RT \ln K_d, \quad (14)$$

где $F^0_{Ca^{2+}}$, $F^0_{Mg^{2+}}$, $F^0_{CO_3^{2-}}$ — соответственно свободные энергии растворения ионов Ca^{2+}, Mg^{2+}, CO_3^{2-} при произвольно выбранных стандартных условиях, а K_c, K_{m1} и K_d — константы равновесия активностей образования (или константы растворимости) кальцита, магнезита и доломита при данных T и p.

Подставляя уравнения 12, 13, 14 в уравнение 10, можно получить условие устойчивости доломита, если

$$\Delta F_A = RT \ln \frac{K_d}{K_c \cdot K_m} < 0. \quad (15)$$

Поскольку константы растворимости можно определить измерениями растворимости, эти экспериментальные данные позволяют вычислять ΔF_A при данном T и p. Именно посредством такого теоретического рассмотрения в ряде работ были определены условия устойчивости доломита [9, 13, 14]. К сожалению, различные авторы, производя эксперименты при одних и тех же условиях T и p, получили различные значения K_d. Ни одна из этих величин не может быть принята как универсальная, поскольку во всех экспериментах не было достигнуто состояние равновесия. Расчеты, произведенные на основании столь сомнительных результатов, имеют ту же степень неопределенности, что и исходные экспериментальные данные. Тем не менее вычисленные на основании сильно расходящихся экспериментальных данных величины ΔF_A во всех случаях оказались отрицательными и для реакции А при 25° С и 1 *атм* изменялись в пределах от —0,5 до —4 *ккал* [9, 13, 14]. Галла [13] использовал в своих расчетах максимальное установленное значение K_d, величина которого на три порядка больше, чем минимальное установленное значение этой константы, использованное в расчетах Гаррелсом и соавторами [9]. Имеющиеся экспериментальные материалы, таким образом, позволяют считать, что доломит в большей степени нежели кальцит — магнезит представляет устойчивую фазу при 25° и давлении 1 *атм*.

С использованием данных по растворимости вычислялось также изменение свободной энергии Гиббса при комнатных температурах 25° и 1 *атм* [13]. В результате этих вычислений было установлено отрицательное изменение свободной энергии при осуществлении этой реакции в атмосферных условиях. Однако и в этом случае исходные экспериментальные данные относились к неравновесному состоянию, и, следовательно, они в той же мере ненадежны, как и ранее рассмотренные.

Поле устойчивости доломита и пары кальцит — гидромагнезит были предварительно определены для 25° С и 1 *атм* Гаррелсом и соавторами [9] на основе изучения растворимости и вычислений свободной энергии. Как и во всех предыдущих случаях, эти выводы содержат элемент неопределенности в связи с трудностью достижения равновесия при измерении растворимости магнийсодержащих карбонатов.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО СИНТЕЗУ МИНЕРАЛОВ

Ранние эксперименты по синтезу доломита при атмосферных условиях (например, [26]) не подкреплялись достоверной диагностикой доломита. Граф и Голдсмит [11] синтезировали при температурах менее 100° и неизвестном давлении известково-магнезиальную карбонатную фазу с содержанием кальция несколько большим, чем в идеальном доломите. Состав этого карбо-

ната, получившего название протодоломит, при кристаллизации до 25° изменялся от $Ca_{55}Mg_{45}$ до $Ca_{60}Mg_{40}$. Этим авторам, однако, не удалось получить при низких температурах доломит с упорядоченным распределением кальция и магния, хотя такой доломит легко синтезируется при более высоких температурах (200—500°). Граф и Голдсмит согласились с предварительным заключением Галла, что именно доломит, а не пара кальцит — магнезит устойчив при комнатных температурах. Они объяснили свои неудачи в синтезе упорядоченного доломита с точки зрения кинетики доломитообразования и полагали, что в процессе кристаллизации в условиях низкотемпературного эксперимента нельзя добиться упорядоченного расположения кальция и магния в решетке доломита.

Позже Оппенгеймер и Мейстер [25] синтезировали доломит при температуре 25° и 1 *атм* в экспериментальном аквариуме. Полученная карбонатная фаза была идентифицирована на рентгендифрактометре. В их предварительном сообщении не указано, получили ли они упорядоченный доломит или протодоломит. За исключением этого единственного случая, все остальные попытки синтеза доломита при атмосферных условиях были безуспешны. Обычно при атмосферных температурах и давлениях соответственно с кальциево-карбонатной фазой осаждались водные карбонаты магния, несквегонит или гидромагнезит (например, [19]).

Интерпретация этих экспериментальных данных чрезвычайно затруднительна [1]. Можно, например, полагать, что не доломит, а кальцит и несквегонит или кальцит и гидромагнезит представляют устойчивую ассоциацию при атмосферных условиях, а доломит, синтезированный в аквариуме, был метастабильным биохимическим осадком. Одновременно можно предположить, что скорость доломитообразования в атмосферных условиях при отсутствии катализаторов настолько мала, что из пересыщенных растворов кристаллизуются метастабильные минеральные пары. Возможно, организмы, присутствующие в экспериментальном аквариуме, играли роль катализаторов, способствовавших образованию устойчивой доломитовой фазы.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ КАРБОНАТОВ В ПРИРОДЕ

Современные доломитовые осадки неоднократно описывались в последние годы (например [2, 8, 17, 31]). Доломит в современном осадке из Австралии содержит избыточный кальций; состав его отвечает $Ca_{56}Mg_{44}$. Эти соотношения позволяют считать его протодоломитом, поскольку и структура его была похожа на структуру синтезированной фазы [29]. Доломит в современном осадке Антильских островов изменялся от $Ca_{56}Mg_{44}$ до $Ca_{54}Mg_{46}$ и имел упорядоченную структуру [8]. Эти открытия в значительной мере позволяют отвергнуть представление, что доломит не может быть устойчивой фазой при комнатных температурах и атмосферном давлении. В то же время в современных или плейстоценовых осадках была описана ассоциация арагонит — гидромагнезит [3, 12]. Арагонит — неустойчивый карбонат при атмосферных условиях [24]. Кроме того, было описано замещение арагонита и гидромагнезита Австралии доломитом на глубине в несколько сантиметров от поверхности осадка [3]. Эти факты позволяют полагать, что пара арагонит — гидромагнезит, возможно, представляет собой метастабильные фазы, осадившиеся из пересыщенных растворов при атмосферных температурах и давлениях. Нельзя, однако, полностью отвергать и альтернативное объяснение этим соотношением, что гидромагнезит представляет собой устойчивую фазу при очень низком атмосферном p_{CO_2}.

[1] К сожалению, в данной работе не учтены результаты экспериментов Барона (Baron a. oth, 1958, Baron, 1960); в качестве обязательного условия удачи опыта этот автор называет высокий щелочной резерв исходного раствора и повышенное давление CO_2.— *Прим. ред.*

В древних осадках, содержащих карбонаты кальция и магния, преимущественно присутствует доломит, а не пары монокарбонатных минералов. Этот факт сам по себе убедительно свидетельствует о том, что именно двойной карбонат является устойчивой фазой в условиях низких температур и давлений диагенеза карбонатных осадков.

ОСАЖДЕНИЕ ДОЛОМИТА

При гетерогенном равновесии доломит — раствор

$$\underset{\text{Доломит}}{CaMg(CO_3)_2} \rightleftarrows Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2CO_3^{2-} \qquad (F)$$

при данных T и p должно осуществляться условие [10]:

$$\mu_{Ca^{2+}} + \mu_{Mg^{2+}} + 2\mu_{CO_3^{2-}} = \mu'''_{CaMg(CO_3)_2}, \qquad (16)$$

где $\mu_{Ca^{2+}}$, $\mu_{Mg^{2+}}$ и $\mu_{CO_3^{2-}}$ — соответственно химические потенциалы ионов кальция, магния и карбоната в растворенной фазе. Дополнительное условие, определяющее устойчивость доломита, выражено уравнением 7:

$$\mu'_{CaCO_3} + \mu''_{MgCO_3} > \mu'''_{CaMg(CO_3)_2}.$$

В настоящее время для выражения результатов термодинамических параметров обычно предпочитают пользоваться не химическим потенциалом, а активностью и связанными с ней величинами. При использовании активностей уравнение 16 выражается в более известной форме закона действующих масс [1].

$$(a_{Ca^{2+}})(a_{Mg^{2+}})(a_{CO_3^{2-}})^2 = K_d, \qquad (17)$$

где $(a_{Ca^{2+}})$, $(a_{Mg^{2+}})$ и $(a_{CO_3^{2-}})$ — соответственно активности ионов кальция, магния и карбоната в насыщенном растворе, а K_d — константа равновесия активностей доломита или константа его растворимости; при данных T и p эта величина постоянна.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

Было предпринято несколько попыток определить растворимость доломита при комнатных температурах и давлении 1 *атм* [9, 13, 14, 21, 33, 35—38]. Все эти опыты были основаны на изучении растворимости доломита в водных растворах. Состав растворов определялся различными аналитическими способами. Например, Гаррелс с соавторами [9] определяли концентрацию карбоната прямым изменением pH растворов. Обычно после некоторого увеличения вначале концентрация доломитовых растворов устанавливалась на некотором постоянном в пределах ошибки измерения уровне. Поскольку эксперименты не могли продолжаться очень продолжительное

[1] Закон действующих масс с использованием концентрации раствора был выражен Гиббсом [10] посредством соотношения, приближенно справедливого для очень разбавленных растворов при обычном давлении:

$$\mu\text{-функция } (t) + RT \ln m.$$

Понятие активности было введено Левисом [23] и определяется уравнениями

$$\mu\text{-функция } (t) + RT \ln a,$$

$$\lim_{m \to 0} \left(\frac{a}{m}\right) = 1.$$

При подстановке выражения активности вместо концентрации в уравнение для очень разбавленных растворов закон действующих масс можно представить с использованием активности. Такое определение активности рассмотрено Адамсом [1].

время, кажущаяся конечная постоянная концентрация раствора принималась равновесной. Постоянная равновесия K_d определялась из соотношения

$$K_d = (m_{Ca^{2+}})(\gamma_{Ca^{2+}})(m_{Mg^{2+}})(\gamma_{Mg^{2+}})(m_{CO_3^{2-}})^2(\gamma_{CO_3^{2-}})^2, \quad (18)$$

где $(m_{Ca^{2+}})$ $(m_{Mg^{2+}})$ $(m_{CO_3^{2-}})$—молярные концентрации, $(\gamma_{Ca^{2+}})$ $(\gamma_{Mg^{2+}})$ $(\gamma_{CO_3^{2-}})$ — коэффициенты активности ионов в растворе, которые обычно рассчитываются с использованием соотношения Дебая—Хюккеля для сильно разбавленных растворов [20].

Поскольку все попытки осаждения доломита при контролируемых атмосферных условиях были безуспешны, обычный способ проверки равновесия посредством осаждения твердой фазы из пересыщенных растворов во всех рассматриваемых экспериментах применить не удалось. Таким образом, все опубликованные данные по растворимости доломита при атмосферных условиях содержат элемент неопределенности. В связи с этим остается неясным, какие из сильно расходящихся экспериментальных величин следует использовать при рассмотрении природных процессов. При любых заданных величинах температура и давление K_d должны быть постоянными. Однако полученные для 25° С и 1 *атм* значения K_d, вычисленные по результатам измерения растворимости, изменяются от 10^{-17} до 10^{-20}, т. е. различаются на три порядка (табл. 1).

Таблица 1

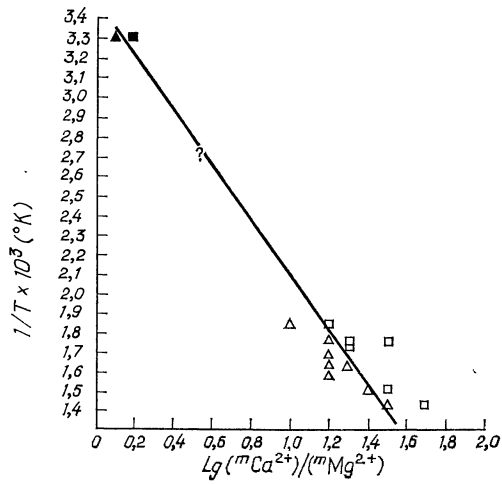
Сопоставление определенных экспериментально и вычисленных величин растворимости доломита

Источник	K_d
Экспериментальные величины	
[14]	(1) $1{,}01 \cdot 10^{-17}$
	(2) $2{,}52 \cdot 10^{-17}$
[21]	$1{,}5 \cdot 10^{-17}$
[35]	(1) $1{,}57 \cdot 10^{-18}$
	(2) $3{,}17 \cdot 10^{-19}$
[9]	(1) $4{,}7 \cdot 10^{-20}$
	(2) $3{,}6 \cdot 10^{-17}$
Величины, вычисленные по составу подземных вод	
[15]	$\sim 10^{-17}$
[16]	$2 \cdot 10^{-17}$
[6]	$1{,}5—3 \cdot 10^{-17}$

Для объяснения расхождений в величине K_d, вычисленной по лабораторным экспериментам, возможны два различных пути. Одна группа исследователей полагает, что наибольшее значение этой константы (10^{-17}) должно тем ближе отвечать равновесию, чем меньше ее величины, поскольку приближение к равновесию в экспериментах осуществлялось в области недосыщенных растворов [16]. Вторая группа авторов считает, что ближе отвечает равновесию наиболее низкая величина K_d (10^{-20}), и полагает, что большие значения растворимости были получены в связи с тонким помолом доломита, который вызывал разупорядочение поверхности его кристаллов в процессе подготовки образцов к опытам или же в результате взбалтывания растворов в процессе самих измерений [9]. Полностью эти противоречия разрешить нельзя до тех пор, пока не удастся синтезировать доломит при контролируемых атмосферных условиях. Следует, однако, отметить, что большие величины растворимости доломита в грунтовых водах нельзя объяснить с точки зрения разупорядочения кристаллов доломита в результате измельчения.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО СИНТЕЗУ ДОЛОМИТА

Состав раствора в экспериментах по синтезу доломита, проведенных Графом и Голдсмитом, остался неизвестным. В опытах Оппенгеймера (личное сообщение, 1964) доломит осаждался из раствора, близкого по составу к морской воде. Оппенгеймер сообщил: «...раствор содержал 1 : 1 искусственную морскую воду, составленную по рецепту Лаймена и Флеминга [30], плюс 0,1 *г* пептона, 0,01 *г* $FePO_4$, 0,1 *г* KNO_3 и 50 *мл* почвенного экстракта, изготовленного из торфа ризофоры. К литру этого раствора добавлялось по 50 *г* кварца и магнезиального (7%) кальцита с размерами частиц около 100 *мк*,



Ф и г. 2. Зависимость от температуры величины отношения кальций/магний в растворе в момент равновесия кальцит—доломит—раствор (дано с изменениями по работе [27]).

Данные, приведенные в правом нижнем углу диаграммы, заимствованы из работы по экспериментальному гидротермальному синтезу при повышенных температурах и недостаточно точно охарактеризованном давлении [27]. Данные левого верхнего угла диаграммы заимствованы из работы по изучению грунтовых вод [16]. Минерализованные воды нефтеносных полей пока изучены недостаточно систематично. Знаком вопроса на графике обозначен интервал температур и концентраций вод нефтеносных полей, вероятно равновесных как с кальцитом, так и доломитом [7]. Предпринятая на диаграмме экстраполяция от условий высоких температур и давлений в область низкой температуры при значительно меньших давлениях весьма сомнительна. Зависимость отношений концентраций и активностей при равновесии определяется отношением коэффициентов активностей ионов кальция и магния в растворе. В очень разбавленных растворах, изученных Хсу [16], отношения концентраций и активностей приблизительно одинаковы. Квадратиками обозначены опыты, при которых устойчивая карбонатная фаза представлена доломитом, а треугольниками — условия устойчивости кальцита.

а также примесь органического материала в виде смеси микроорганизмов из водорослей, выброшенных на берег близ Майамской морской лаборатории. Контрольные стерильные опыты без введения микроорганизмов проводились с раствором указанного выше состава, к которому добавлялось 0,5% хлорида ртути. Эти растворы выдерживались при температуре около 20° в течение 30 суток с чередованием освещения и темноты через 12 *час.* В процессе суточных изменений степени освещения в испытуемых растворах pH изменялось от 7,6 до 9,2, причем происходило как растворение, так и осаждение карбонатов, а кварц растворялся. После месячного периода суточных изменений pH в остаточном карбонатном материале рентгеновским способом было установлено присутствие доломита».

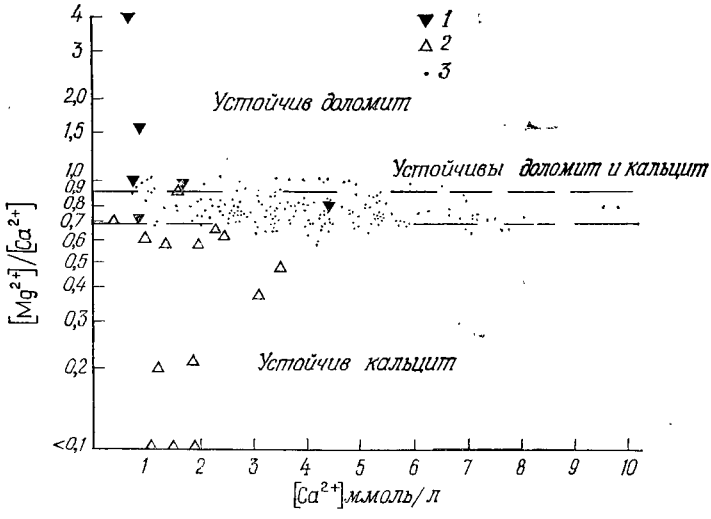
Температура в опытах Оппенгеймера была от 22 до 25°. Оппенгеймер полагает, что в результате изменения pH растворов, обусловленных биологическим воздействием жизнедеятельности организмов, магнезиальный кальцит растворялся и осаждались обычный кальцит и доломит. Поскольку величина pH и концентрация карбонатного иона в растворе в момент осаждения доломита не определялись, по данным этих экспериментов нельзя

получить константу растворимости доломита K_d. Таким образом, и данные этих опытов не позволяют решить, к какой величине, 10^{-17} или 10^{-20}, ближе величина K_d.

Розенберг и Холланд [27] изучали соотношение устойчивости доломита и магнезита в 2М хлоридных растворах при температурах от 275 до 420° и давлениях несколько сот атмосфер. Им удалось синтезировать доломит и определить концентрации ионов кальция и магния в растворе. Однако и эти данные недостаточны для вычисления величины K_d. Если, однако, допустить: 1) что отношения коэффициентов активности $(\gamma_{Mg^{2+}})/(\gamma_{Ca_2+})$ в таких концентрированных растворах не отличаются от единицы и 2) правомерность экстраполяции из высокотемпературной области до комнатных температур, то, используя соотношение уравнения 19, можно подсчитать, что K_d при 25° должно быть 10^{-17} (фиг. 2). Конечно, столь значительная экстраполяция с весьма произвольными допущениями имеет весьма сомнительный характер.

СОСТАВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД В ДОЛОМИТАХ

Данные изучения химического состава природных вод можно использовать для независимой оценки значения различных экспериментальных материалов. Растворимость доломитов можно вычислить из анализов подземных вод, находящихся в равновесии с доломитом. При этом возникают две



Ф и г. 3. Зависимость вероятных полей устойчивости кальцита и доломита от молярного соотношения концентраций магний/кальций в грунтовых водах при температуре около 25° С и близповерхностном всестороннем давлении в несколько атмосфер [16].

Данные по химическому составу доломитистых известняков заимствованы из работы автора [16], а по химическому составу вод в известняках и доломитах — из работы Уайта и др. [32]. Отметим, что отношение магний/кальций в водах известняков равно или ниже величины этого отношения, предположенной для равновесия, а в водах доломитов — равно или выше той же величины.

1 — воды доломитов, *2* — воды известняков, *3* — воды доломитистых известняков.

трудности: проблема правильного отбора проб и правомерность оценки равновесности.

Наибольшая сложность в проблеме опробования возникает в связи с тенденцией бикарбонатного иона стремиться к равновесию с атмосферной CO_2 до проведения анализа воды. Подземные воды из карбонатных толщ часто явно пересыщены по отношению к карбонатным фазам, как это выясняется при расчетах с использованием величин pH и $(m_{CO_3^{2-}})$ (см., например,

[4, 15]). С целью устранения этой трудности можно пользоваться соотношением, справедливым для любых данных значений T и p:

$$K_d = (a_{Mg^{2+}})/(a_{Ca^{2+}}) \cdot K_c^2, \qquad (19)$$

где $(a_{Mg^{2+}})$ и $(a_{Ca^{2+}})$ — активность ионов магния и кальция в равновесных растворах как с кальцитом, так и с доломитом. Используя эту методику, Хсу [16] получил величину K_d $2 \cdot 10^{-17}$, тогда как и Холланд с соавторами [15] также получили значение K_d порядка 10^{-17}. Эти расчеты позволяют считать [6, 16], что к равновесным условиям, вероятнее всего, наиболее близки данные экспериментов с наивысшей растворимостью доломита.

Остается пока неясным, находятся ли грунтовые воды в равновесии с вмещающими их доломитами. В связи с медленным течением грунтовых вод они могут находиться продолжительное время в контакте с вмещающей их породой при одних и тех же условиях температуры и давления. В связи с этим в природе создаются гораздо более благоприятные условия для достижения равновесия по сравнению с лабораторными экспериментами, ограниченными во времени. Судя по относительно постоянному соотношению активностей ионов в грунтовых водах, просачивающихся через доломитистые известняки, в них, вероятно, устанавливалось равновесие кальцит — доломит — раствор (фиг. 3). Такое постоянное отношение необходимо, но оно недостаточно для доказательства равновесия.

СОСТАВ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД В СОВРЕМЕННЫХ ДОЛОМИТОВЫХ ОСАДКАХ

Растворимость доломита можно оценить по данным анализа природных вод, из которых осаждается доломит. Олдермен и Скиннер [2] полагают, что современный доломитовый осадок в Австралии осаждался из воды, близкой к морской по составу, но с большей величиной pH (около 9,2) и общей соленостью примерно вдвое меньшей, чем средняя у морской воды. Эти авторы не предпринимали никаких попыток вычисления константы растворимости доломита. Джонс [17, 18] провел детальное изучение химического состава подземных вод района Дип — Спринг — Плайя, Калифорния, где осаждались современные доломиты. Он указывал, что «доломитовые илы покрывали все подземные каналы родников», в связи с чем предполагается, что осаждение доломита могло быть связано с испарением родниковых вод. Воды этих источников содержат небольшое количество растворенного твердого вещества, а отношение содержаний магния к кальцию в них сходно с установленным для грунтовых вод в доломитистых известняках [ср. 16, 18]. Этот факт позволяет также предполагать, что величина K_d близка к 10^{-17}. Однако и в этом случае сохраняется известная неопределенность, поскольку состав родниковой воды, подвергшейся выпариванию, из которой отлагался доломит, мог значительно отличаться от состава свежих родниковых вод.

ЗАМЕЩЕНИЕ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ ДОЛОМИТОМ

Из рассмотрения гетерогенного равновесия

$$\widetilde{CaMg(CO_3)_2} \rightleftarrows Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2CO_3^{2-}, \qquad (F)$$

$$CaCO_3 \rightleftarrows Ca^{2+} + CO_3^{2-} \qquad (D)$$

определяется следующее условие природного равновесия кальцит — доломит — раствор:

$$T = T' = T''',$$

$$p = p' = p''',$$

$$\mu_{Ca^{2+}} + \mu_{CO_3^{2+}} + 2\mu_{CO_3^{2-}} = \mu'''_{CaMg(CO_3)_2}. \qquad (20)$$

Это равновесие при данных T и p можно выразить через активность ионов

$$(a_{Ca^{2+}})(a_{Mg^{2+}})(a_{CO_3^{2-}})^2 = K_d$$
$$(a_{Ca^{2+}})(a_{CO_3^{2-}}) = K_c. \quad (21)$$

Следовательно, при трехфазном равновесии должно быть справедливым следующее соотношение:

$$(a_{Mg^{2+}})(a_{Ca^{2+}}) = K_d/K_c^2 = K_{dz}. \quad (22)$$

Отношения активностей магний — кальций в растворе, равновесные как с кальцитом, так и с доломитом при любых данных температуре и давлении, представляют собой постоянную величину и сокращенно обозначаются K_{dz}. Доломитизация карбоната кальция должна происходить в том случае, если отношение активностей магний — кальций в растворе, находящемся в контакте с карбонатом кальция, будет превышать величину K_{dz}. Заменив активности ионов их концентрациями, получаем

$$(m_{Mg^{2+}})(\gamma_{Mg^{2+}})/(m_{Ca^{2+}})(\gamma_{Ca^{2+}}) = K_{dz}, \quad (23)$$

а уравнение 23 может быть записано следующим образом:

$$(m_{Mg^{2+}})/(m_{Ca^{2+}}) = K_{dz}(\gamma_{Ca^{2+}})/(\gamma_{Mg^{2+}}). \quad (24)$$

Коэффициенты активностей, $(\gamma_{Mg^{2+}})$ и $(\gamma_{Ca^{2+}})$, представляют собой функцию не только от T и p, но также от концентрации различных ионов в растворе.

Таким образом, отношение концентраций ионов при трехфазном равновесии доломит — кальцит — раствор не обязательно должно быть постоянным при заданных T и p.

ДАННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ

Некоторыми исследователями предприняты попытки к экспериментальному изучению концентрации ионов кальция и магния в растворе, находящемся в равновесии как с кальцитом, так и с доломитом при комнатной температуре и давлении. Кривые время — концентрация, полученные при этих опытах, свидетельствуют, что достигнуть равновесия кальцит — доломит — раствор труднее, чем более простого двухфазного равновесия доломит — раствор [33]. Результаты различных экспериментов не сходятся.

Таблица 2

Условия растворимости доломитов

Источник	Температура, °С	Состав при предполагаемом равновесии			Продолжительность опыта, *дни*
		$m_{Ca^{2+}}$	$m_{Mg^{2+}}$	$m_{Mg^{2+}}/m_{Ca^{2+}}$	
[5]	17	6,339	0,110	0,017	30
[13]	25	8,21	2,67	0,325	28
		8,67	3,05	0,352	28
[33]	25	8,10	1,18	0,146	100

В табл. 2 можно видеть широкие расхождения полученных величин. Отношение концентраций магний — кальций при трехфазном равновесии кальцит — доломит — раствор в системе $MgCO_3$ — $CaCO_3$ — CO_2 — H_2O при заданных температуре и давлении и постоянном парциальном давлении CO_2 должно быть постоянным. Установленные величины этого отношения изменяются от 0,017 (при 17°) до 0,146 и 0,352 (при 25°). Ни в одной экспериментальной работе этого направления не удалось изучить условия равновесия посредством осаждения твердых фаз из пересыщенных растворов. Нельзя утверждать с определенностью, какая из опубликованных величин ближе к истине.

Растворимость в системе $CaCO_3 — MgCO_3 — CO_2 — H_2O$ также при различных температурах (0—70°) и парциальных давлениях CO_2 (0,0012—1 *атм*) изучалась Янатьевой [33], которая также оценила влияние введения сульфата и хлорида на соотношение растворимостей в этой системе [37, 38]. Результаты опытов Янатьевой привели к увеличению существующих противоречий в оценке эффекта p_{CO_2} на величину отношения концентраций Mg/Ca при трехфазном равновесии кальцит — доломит — раствор. Бер [5] считал, что это отношение представляет собой функцию p_{CO_2}.

Галла [13] утверждал, что это отношение при любых данных температуре и давлении постоянно и не может быть функцией каких-либо других факторов, например p_{CO_2}. Положение Галла, однако, было основано на допущении, что отношение коэффициентов активностей ионов кальция и магния в растворе равно единице, подобные допущения, вероятно, справедливы лишь для очень разбавленных растворов. Результаты опытов Янатьевой подтвердили мнение Бера. Равновесные условия, однако, для экспериментов по изучению растворимости, проведенных Янатьевой, не были доказаны. Таким образом, вопрос о том, уменьшается ли в результате увеличения p_{CO_2} отношение концентраций ионов магний — кальций в растворе при трехфазном равновесии остался открытым.

ВЫВОДЫ НА ОСНОВЕ ИЗУЧЕНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Тенденция к возникновению одних и тех же хорошо различимых минеральных ассоциаций в породах самого различного возраста и географического положения представляет собой важное косвенное доказательство установления химического равновесия во многих метаморфических породах. В гетерогенной системе флюидсодержащей породы раствор, находящийся в равновесии с твердыми фазами, должен иметь равновесный состав. Таким образом, если грунтовые воды в доломитистых известняках равновесны с присутствующим в них доломитом и кальцитом, то при данных температуре и всестороннем давлении отношение активности магний — кальций во флюиде должно быть постоянным (уравнение 22).

Было предпринято изучение химического состава грунтовых вод в доломитовых известняках [16]. Величина отношения концентраций магния к кальцию в таких водах изменяется в очень узких пределах со средним значением около 0,8, хотя величины концентраций кальция или магния изменяются от 1 до 10 *м/моль* (фиг. 2). Отношение активностей, $(a_{Mg^{2+}})/(a_{Ca^{2+}})$, так же как и отношение концентраций, должно быть приблизительно одинаковым, поскольку в водах с содержанием растворенных солей менее 1 ч. на 1 тыс. отношение коэффициентов активностей магний/кальций приблизительно равно единице. Относительно постоянное отношение активностей позволяет предполагать, что в процессе медленного просачивания грунтовых вод через доломитовые известняки могло почти достигаться равновесие кальцит — доломит — раствор. Таким образом, величина K_{dz} при 25° С и давлении в несколько атмосфер составляет около 0,8 [16], что соответствует значению K_d $2 \cdot 10^{-17}$. Этот результат близок к цифрам, полученным в результате экстраполяции данных высокотемпературных экспериментов (см. фиг. 2).

В минерализованных водах нефтяных полей, имеющих относительно высокие температуры, приуроченных к глубоко залегающим доломитовым известнякам, содержание растворенных солей значительно больше. В этом случае зависимость Дебая — Хюккеля плохо приложима и K_{dz} для таких вод не может быть точно определена. Интересно, однако, отметить, что отношения концентрации магния к кальцию в таких водах стремятся к величине 1/2, 1/3 (см., например, [7]). Эти величины можно предполагать и на основе весьма сомнительной экстраполяции, показанной на фиг. 2.

ВЫВОДЫ НА ОСНОВЕ ИЗУЧЕНИЯ СОСТАВА МОРСКОЙ ВОДЫ

Нормальная морская вода содержит 53,57 *мг·атом* Mg^{2+} и 10,24 *мг·атом* Ca^{2+}/1 [30]. Отношение концентраций магний/кальций составляет около 5,3. Если отношение коэффициентов активности этих ионов равно единице, то отношение активностей ионов магния к ионам кальция в морской воде должно составлять 5,3 и, таким образом, значительно превышать опубликованные значения K_{dz}, выявленные при экспериментах и при геохимическом изучении грунтовых вод.

Однако какие-либо геологические доказательства в пользу доломитизации современных карбонатных осадков под воздействием нормальной морской воды отсутствуют. Можно принять какое-либо одно из двух следующих альтернативных положений:

1. Отношение активностей магний/кальций в морской воде значительно больше, чем K_{dz}, но кинетика доломитообразования при комнатных температурах настолько замедлена, что доломитизация известковых осадков не осуществляется.

2. Отношение активностей магний/кальций в морской воде меньше, чем K_{dz}. Доломитизация известковых осадков морской водой в поверхностных условиях невозможна до тех пор, пока ее химический состав под воздействием природных процессов не преобразуется таким образом, что рассматриваемое отношение активностей не станет выше равновесного. Такое увеличение соотношения активностей может быть связано с увеличением отношения концентраций магний/кальций или ростом отношения коэффициента активностей магний/кальций, или, наконец, влиянием обоих этих факторов.

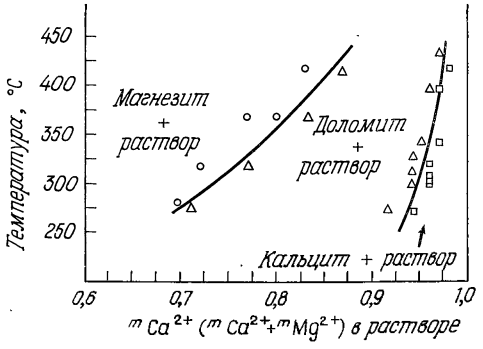
В настоящее время нельзя сделать какого-либо окончательного вывода. Многочисленные находки современных доломитовых осадков в местах, где химический состав морской воды был значительно изменен, побуждают склоняться преимущественно ко второму положению.

Существует еще одна возможность: может быть, гидромагнезит представляет собой более устойчивую по сравнению с доломитом фазу, содержащую $MgCO_3$ в равновесии с морской водой при атмосферном парциальном давлении CO_2. В соответствии с этим предположением образование доломита при атмосферных температурах и давлении невозможно до тех пор, пока p_{CO_2} раствора не станет значительно отличаться от атмосферного p_{CO_2}, когда доломит становится устойчивой фазой, содержащей $MgCO_3$. Находки современных доломитовых осадков в среде с высоким pH и предположительно низким p_{CO_2} [2] как будто противоречат этой гипотезе.

ВЫВОДЫ НА ОСНОВЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО СИНТЕЗУ

Как уже обсуждалось ранее в аквариумных экспериментах с искусственной морской водой магнезиальный кальцит был превращен в кальцит и доломит [25]. Можно предположить, что присутствие в этих опытах других веществ, KNO_3, почвенного экстракта и т. д. оказало значительное влияние на коэффициенты активности раствора, в связи с чем отношение активностей магний/кальций в искусственной морской воде стало больше величины K_{dz} для данных T и p. В то же время можно также предполагать, что рассматриваемое отношение активностей в морской воде всегда превышает это отношение при равновесии кальцит — доломит — раствор, и в опытах Оппенгеймера организмы вели себя как катализаторы реакции, которая при их отсутствии протекает слишком медленно. Опыты Оппенгеймера весьма интересны, но они не помогают решению вопроса — возможно ли теоретически самопроизвольное образование доломита при комнатных температурах и атмосферном давлении.

Розенберг и Холланд [27] определили отношение концентраций магний/кальций в растворе при равновесии доломит — кальцит — раствор в условиях высоких температур и давлений в несколько сот атмосфер. При подобных высоких температурах отношение концентрации магний/кальций при трехфазном равновесии очень невелико (фиг. 2, 4). Изученные



Фиг. 4. Поля устойчивости карбонатов в координатах температура — молярное отношение ионов Ca и Mg в равновесном с карбонатами растворе для интервала температур 275—420° С [27].

Квадратиками показаны опыты, в которых доломит заместился кальцитом, треугольниками — замещение кальцита и магнезита доломитом. Роль газовой фазы и критического состояния воды специально не учитывалась. Кружочками отражены условия опытов, в которых магнезит был устойчив.

ими растворы слишком концентрированы, чтобы, исходя из данных этих опытов, можно было рассчитать отношение активностей. Экстраполяция этих данных в область комнатных температур, однако, представляет известный интерес, несмотря на довольно сомнительный характер, поскольку она подтверждает выводы, полученные другими путями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные выше материалы ясно показывают неудовлетворительное состояние наших знаний о химизме доломитообразования. До сих пор даже неясен вопрос — доломит или пара минералов (кальцит — магнезит или кальцит — несквегонит) представляют собой устойчивые фазы при комнатных температурах и атмосферном давлении. Опубликованные данные о растворимости доломита при 25° и давлении 1 *атм* содержат величины, различающиеся на три порядка. Вероятно, нет двух лиц, полностью согласных друг с другом в вопросе о величине активности магний — кальций в растворе, равновесном одновременно с кальцитом и доломитом.

В связи с несовершенством современных знаний представление об условиях, благоприятных для осаждения доломита или замещения кальцита доломитом, имеет сомнительный характер. Во многих случаях генезис доломитов в литературе связывается с pH, Eh или p_{CO_2} обстановки седиментации или диагенеза. Приведенный выше анализ состояния проблемы оставляет мало возможностей для такого рода предположений.

Активность карбонатного иона в растворе связана с pH соотношением

$$(a_{H^+})^2 (a_{CO_3^{2-}})/(a_{H_2CO_3}) = K_{H_2CO_3}, \qquad (25)$$

где $K_{H_2CO_3}$ — константа диссоциации при анных температуре и давлении. В принципе увеличение активности карбонатного иона, обусловленное ростом pH, должно способствовать осаждению карбонатной фазы, но нет никаких теоретических оснований и мало экспериментальных доказательств, подтверждающих, что увеличение pH благоприятствует осаждению доломита вместо кальцита. Нет никаких очевидных доказательств прямой связи

доломитизации с изменениями pH раствора; условия замещения кальцита доломитом при любых T и p определяются отношением активностей ионов магний/кальций (уравнение 22) и явно не связаны с активностью иона водорода. Теоретически, однако, нельзя полностью отвергать возможность зависимости доломитообразования от вариаций pH в определенной обстановке, поскольку pH раствора связана с его p_{CO_2}, которое в свою очередь может иногда определять относительную устойчивость доломита или гидромагнезита.

Соотношение между Eh и генезисом доломита еще более сомнительно, так как ни осаждение доломита, ни доломитизация известковых осадков не сопровождаются окислительно-восстановительными процессами. Вопрос о соотношении парциального давления CO_2 системы и генезиса доломита спорен. Возможная устойчивость гидромагнезита в качестве фазы, содержащей $MgCO_3$ в системе $CaCO_3$ — $MgCO_3$ — CO_2 — H_2O полностью отвергает гипотезу, согласно которой осаждение доломита (вместо двух простых солей) может быть связано с p_{CO_2}. Выше было показано, что K_{dz}, т. е. равновесное отношение активностей магний/кальций, не может быть функцией p_{CO_2}. Пока нельзя определить, связано ли с p_{CO_2} равновесное отношение концентраций. Для таких предположений нет оснований, если только отношение коэффициентов активностей $(\gamma_{Mg^{2+}})/(\gamma_{Ca^{2+}})$ не изменяется значительно в результате изменений p_{CO_2}.

Влияние температуры и давления на доломитообразование также не очень ясно. Увеличение температуры явно увеличивает скорость доломитообразования. На фиг. 2 отражено влияние изменения температуры на соотношение устойчивости доломита в системе $CaCO_3$ — $MgCO_3$ — CO_2 — H_2O. Однако эти соотношения достаточно неопределенны в связи с существующими неясностями в экспериментальных данных.

Несмотря на существование многочисленных противоречий в материалах проблемы, все-таки можно сделать некоторые общие выводы о генезисе доломита. Обнаружение современных доломитовых осадков создает предпосылки для полевого изучения геохимии доломитообразования. Исследование грунтовых вод и данные эксперимента по гидротермальному синтезу предоставили некоторые доказательства, подтверждающие более высокие экспериментально определенные величины растворимости доломита при 25° и 1 *атм*.

Отмеченный успех в синтезе доломита при атмосферных условиях также свидетельствует в пользу того, что в процессе экспериментальных измерений растворимости действительно могло осуществляться равновесие. В этом случае многие из существующих неопределенностей рассмотренной проблемы будут ликвидированы.

ДОПОЛНЕНИЕ

В последнее время Лангмюр [22], используя методику Гаррелса, но работая с системой, более близкой к достижению равновесия, установил растворимость доломита при 25° и 1 *атм*, равную $1{,}0 \cdot 10^{-17}$. Эти данные подтвердили точку зрения автора, что величина растворимости доломита при 25° и 1 *атм* близка к $2 \cdot 10^{-17}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Adams L. H., Activity and related thermodynamic quantities; their definition, and variation with temperature and pressure, Chem. Rev., 19, 1—26, 1936.
2. Alderman A. R., Skinner H. C. W., Dolomite sedimentation in the southeast of South Australia, Am. Journ. Sci., 255, 561—567, 1957.
3. Alderman A. R., Von der Borch C. C., Occurrence of hydromagnesite in sediments of South Australia, Nature, 188, 931, 1960.
4. Back W., Calcium carbonate saturation in ground water from routine analyse, U.S. Geol. Surv., Water Supply Papers, 1535-D, 14 p., 1960.
5. Bär O., Beitrag zum Thema Dolomitentstehung, Zentr. Mineral. Geol. Paläontol., Abt. A., 46-62, 1932.
6. Barnes I., Back W., Dolomite solubility in ground water, U.S., Geol. Surv., Profess. Papers, 475-D, 179—180, 1964.
7. Chave K. E., Evidence of history of sea water from chemistry of deeper subsurface waters of ancient basins, Am. Assoc. Petrol. Geologists, 44, 357—370, 1960.
8. Deffeyes K. S., Lucia F. J., Weyl P. K., Dolomitization: observations on the Island of Bonaire, Netharlands Antilles, Science, 143, 678—679, 1964.
9. Garrels R. M., Thompson M. E., Siever R., Stability of some carbonates at 25° C and one atmosphere total pressure, Am. Journ. Sci., 258, 402—481, 1960.
10. Gibbs J. W., On the equilibrium of heterogeneous substance, The Scientific Papers of J. Willard Gibbs, 1, 55—349, 419—425, 1875—1878, Dover Publications, New York, N.Y., 1961.
11. Graf D. L., Godlsmith J. R., Some hydrothermal syntheses of dolomite and protodolomite, Journ. Geol., 64, 173—186, 1956.
12. Graf D. L., Eardley A. J., Shimp N. F., A preliminary report on magnesian-carbonate formation in glacial Lake Bonneville, Journ. Geol., 69, 219—223, 1961.
13. Halla F., Eine Methode zur Bestimmung der Änderung der freien Energie bei Reaktionen des Typus A (s) + B (s) = AB (s) und ihre Anwendung auf das Dolomitproblem, Z. Physik. Chem., Leipzig, 175, 63—82, 1935.
14. Halla F., Chilingar G. V., Bissell H. J., Thermodynamic studies on dolomite formation and their geologic implications: an interim report, Sedimentology, 1, 296—303, 1962.
15. Holland H. D., Kirsipu T. V., Huebner J. S., Oxbough V. M., On some aspects of the chemical evolution of cave waters, Journ Geol., 72, 36—67, 1964.
16. Hsu K. J., Solubility of dolomite and composition of Florida ground waters, Journ. Hydrol., 1, 288—310, 1963.
17. Jones B. F., The hydrology and mineralogy of Deep Spring Lake, California, U.S., Geol. Surv., Profess. Papers, 424-B, 199—202, 1961.
18. Jones B. F., The Hydrology and Mineralogy of Deep Spring Lake, Inyo County, California, Thesis, John Hopking Univ., Baltimore, Md., 227 p., 1963.
19. Казаков А. В., Тихомирова М. М., Плотникова В. И., Система карбонатных равновесий (доломит — магнезит), Тр. Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 152, геол. сер., № 64, 13—58, 1957.
20. Klotz M., Chemical Thermodynamics, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 369 p., 1950.
21. Kramer J. R., Correction of some earlier data on calcite and dolomite in sea water, Journ. Sediment. Petrol., 29, 465—467, 1959.
22. Langmuir D., Thermodynamic properties of phases in the system CaO — MgO — CO_2 — H_2O, Geol. Soc. Am., Progr. 1964 Ann. Meeting, 120, 1964.
23. Lewis G. N., Randall M., Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances, McGraw-Hill, New York, N.Y., 653 p. 1923.
24. MacDonald G. J. F., Experimental determination of calcite-aragonite equilibrium relation at elevated temperatures and pressures, Am. Min., 41, 744—756, 1956.
25. Oppenheimer C. H., Master I. M., Transition of silicate and carbonate crystal structure by photosynthesis and metabolism, Geol., Soc. Am., Progr. 1963, Ann. Meeting, 125A, 1965.
26. Rivière A., Sur la domitisation des sédiments calcaires, Compt. Rend., 209, 597—599, 1939.
27. Rosenberg P. E., Holland H. D., Stability relations of calcite, dolomite, and magnesite between 275° C and 420° C in the presence of aqueous solutions of $CaCl_2$, $MgCl_2$ and CO_2, Science, 145, 700—701, 1964.
28. Schloemer H., Hydrothermale Untersuchungen über das System CaO — MgO — CO_2 — H_2O, Neues Jahrb. Mineral., Abhandl., 129—133, 1952.
29. Skinner H. C. W., Formation of modern dolomitic sediments in south Australian lagoons, Bull. Geol. Soc. Am., 71, 1976, Abstract, 1960.

30. Sverdrup H. U., Johnson M. W., Fleming R. H., The Oceans, Prentice-Hall, New York, N.Y., 1089 p., 1942.
31. Wells A. J., Recent dolomite in the Persian Gulf, Nature, **194**, 274—275, 1962.
32. White D. E., Hem J. D., Waring G. D., Chemical composition of subsurface waters, U. S., Geol. Surv., Profess. Papers, 440-F, 67 p., 1963.
33. Янатьева О. К., Растворимость доломита в водных растворах солей, Изв. сектора физ.-хим. анализа, Ин-т общей и неорг. химии АН СССР, **20**, 252—268, 1950.
34. Янатьева О. К., О растворимости доломита в воде в присутствии углекислоты, Изв. АН СССР, отд. химич. наук, № 6, 1119—1120, 1954.
35. Янатьева О. К., Растворимость в системе $CaCO_3$ — $MgCO_3$ — H_2O при различных температурах и давлениях CO_2, Журн. прикл. химии, **25**, 217—234, 1955а.
36. Янатьева О. К., Изотермы растворимости 0 и 55° системы Ca, Mg//CO_3, SO_4 — — H_2O, Изв. сектора физ.-хим. анализа, Ин-т общей и неорг. химии АН СССР, **26**, 266—269, 1955б.
37. Янатьева О. К., О характере растворимости доломита в воде и в растворах сернокислого кальция при различных парциальных давлениях CO_2, Журн. неорг. химии, **1**, вып. 7, 1473—1478, 1956.
38. Янатьева О. К., О политерме растворимости системы ($CaCO_3 + MgSO_4 \rightleftarrows \rightleftarrows CaSO_4 + MgCO_3$), ДАН СССР, **112**, № 6, 1056—1058, 1957.

ГЛАВА 4

Распределение устойчивых изотопов в карбонатах

Э. Т. Дегенс

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие исследований в области геохимии устойчивых изотопов обусловлено несколькими причинами. Прежде всего это связано с тем, что наиболее чистые разновидности самых распространенных карбонатных минералов (кальцит, арагонит и доломит) состоят лишь из четырех легких элементов — углерода, кислорода, магния и кальция, у каждого из которых имеется по крайней мере по два относительно распространенных устойчивых изотопа. Вторая причина заключается в том, что методы выделения углерода и кислорода из карбонатов относительно просты и непрерывно развиваются, тогда как техника извлечения изотопов из минералов других групп гораздо менее развита. В-третьих, карбонаты широко распространены в самых различных геологических образованиях — магматических и метаморфических породах (карбонатиты, нефелиновые сиениты, мраморы), гидротермальных рудных месторождениях (жилы сидерита, акцессорные минералы) и в осадочных породах (известняки, раковины, доломиты). Следует также заметить, что образование карбонатов может происходить под влиянием как органических, так и неорганических процессов.

Факторы, определяющие фракционирование изотопов в природе, детально рассматривались в литературе ([10, 15, 18, 29, 31, 53] и др.). Фракционирование большинства устойчивых изотопов в природе преимущественно связано с обменными реакциями, проявляющимися в момент равновесия или в близких к нему условиях. Таким образом, знание факторов фракционирования изотопов в природных системах может дать детальную информацию, например, о палеотемпературах, способе минералообразования, фотосинтезе и многих других природных явлениях.

ИЗОТОПЫ УГЛЕРОДА

Распределение двух устойчивых изотопов углерода (^{12}C и ^{13}C с земным отношением $^{12}C/^{13}C$ около 90/1) в природе преимущественно определяется кинетическими эффектами и равновесными процессами. Например, обогащение изотопом ^{12}C сухопутных растений по сравнению с атмосферной CO_2 примерно на 2% можно связывать с более частым извлечением $^{12}C^{16}O_2$ фотосинтезирующей листвой по сравнению с $^{13}C^{16}O_2$.

Обычно данные по изотопному составу углерода выражаются в тысячных долях отклонения от стандартного образца (PDBI; белемнит из Чикагской коллекции [15, 17]:

$$\delta^{13}C = \left(\frac{R}{R_{\text{стандарт}}} - 1\right) \cdot 1000,$$

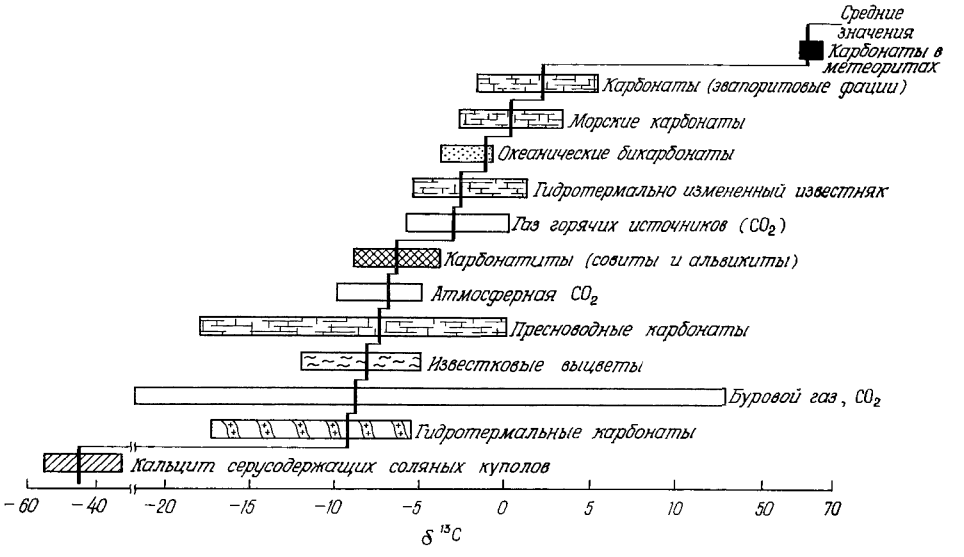
где R — отношение $^{13}C/^{12}C$ в исследуемом образце, $R_{\text{стандарт}}$ — отношение $^{13}C/^{12}C$ в стандартном образце, $\delta^{18}O$ определяется аналогичным образом применительно к отношению $^{18}O/^{16}O$. $\delta^{18}O$ стандартной морской воды по отношению к стандартному белемниту достигает величины 29,5 тысячных долей отклонения. Соотношение между $\delta^{18}O_{PDBI}$ и $\delta^{18}O_{SMOW}$ может быть

выражено следующим образом:

$$\delta^{18}O_{SMOW} = (\delta^{18}O_{PDBI} \cdot 1{,}03) + 29{,}5.$$

В настоящей главе все данные по изотопам углерода приведены по отношению к PDBI, а распределение изотопов кислорода рассмотрено по отношению к стандартной морской воде, как это и делается в большей части других работ. После детальных исследований по распределению устойчивых изотопов углерода в природе, проведенных Крейгом [15], появилось много других статей по этому вопросу. Распределение изотопов углерода в карбонатах, в частности, также рассмотрено в ряде работ [12, 17, 21—23, 34, 37, 38, 44, 48, 55, 58].

На фиг. 1 графически отображено распределение изотопов углерода в карбонатной системе. Изменения отношения $^{13}C/^{12}C$ в карбонатах достигает примерно 12%. Наиболее легкие карбонаты встречаются в серно-соляных



Фиг. 1. Распределение изотопов углерода в карбонатах и ассоциирующихся с ними материалах [2, 9, 12, 14, 15, 21, 22, 34, 36, 51, 52, 54, 55, 60, Г. Д. Гарлик, личное сообщение 1964 и др.].

куполах (бактериальные карбонаты), а наиболее тяжелые — в метеоритах. Ниже кратко рассматриваются процессы осаждения и растворения пресноводных и морских карбонатных осадков с точки зрения фракционирования устойчивых изотопов в карбонатной системе.

Хорошо установлено, что в связи с низким содержанием CO_2 (0,03% объема) в атмосфере [35] при осаждении может фиксироваться лишь незначительное количество CO_2. В связи с этим концентрация карбонатного вещества в дождевых водах не превышает примерно 1,2 *ммоль/л*. Поскольку содержание растворенных карбонатов в грунтовых водах гумидных регионов обычно изменяется в пределах 3—10 *ммоль/л*, эти воды, очевидно, в большинстве случаев содержат не только атмосферную CO_2. Большая часть бикарбонатных ионов, обнаруживаемая в пресных водах, образовалась в результате биогенных процессов в почвах [44, 55]. Это происходит в связи с тем, что обогащенный в десять — сто раз по отношению к атмосфере CO_2 почвенный воздух находится в равновесии с переохлажденными пресными водами, в которых в связи с этим возникают повышенные содержания растворенного карбоната. С такими обогащенными CO_2 пресными водами извест-

няки будут реагировать следующим образом:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows Ca^{2+} + 2HCO_3^-.$$

В действительности эта реакция включает ряд частных равновесий [57]: диссоциацию кальцита на кальций и карбонатные ионы и последующее образование бикарбонатных ионов за счет различных карбонатных веществ, присутствующих в водных и газовых фазах (CO_3^{2-}, H_2CO_3, $CO_{2(газ)}$, $CO_{2(H_2O)}$). В равновесных условиях количество кальциевого бикарбоната, которое может переходить в раствор, следовательно, зависит от парциального CO_2 или количества CO_2, растворенного в системе.

Труднее оценить растворимость $CaCO_3$ в соленых водах, поскольку в этом случае она, помимо температуры и давления, определяется типом и содержанием различных присутствующих растворителей. Важное значение имеют также кинетические факторы. Ионы магния в морской воде, видимо, должны взаимодействовать с самопроизвольно образующимися центрами кристаллизации карбоната кальция, обусловливая пересыщение морской воды (Weyl, личное сообщение, [46]). В присутствии магния скорость кристаллизации карбоната кальция возрастает в 2—6 раз. В результате подобной интерференции ионов и отложения $CaCO_3$ в океанах проявляется интенсивная биогенная экстракция.

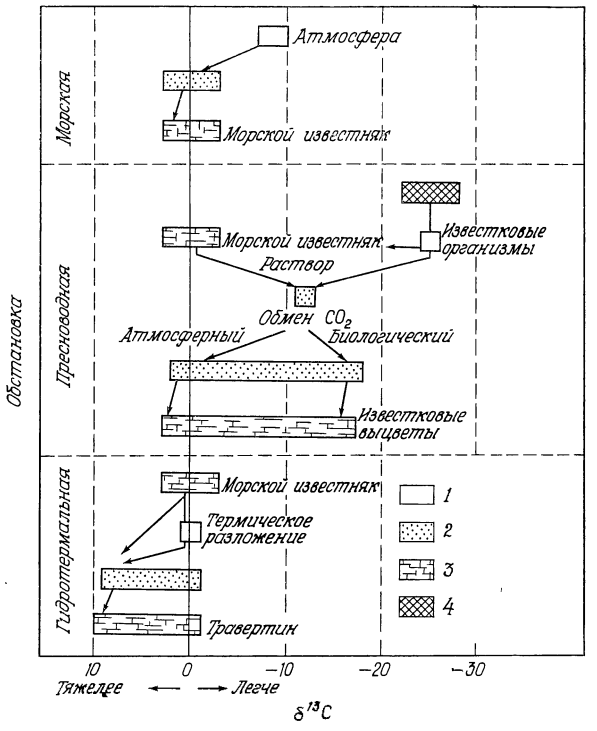
В нормальных пресноводных условиях, когда воды насыщены $CaCO_3$, но содержат незначительное количество магния, растворение и осаждение могут проявляться в результате изменения растворимости, обусловленного изменением давления, температуры и химического состава движущейся воды. Отложение $CaCO_3$ может происходить из движущихся пресных вод в открытом пространстве с более низким парциальным давлением CO_2, чем в участках образования бикарбонатов. В морских условиях отложение $CaCO_3$, однако, в сильной мере определяется активностью организмов, извлекающих кальцит и арагонит в процессе жизнедеятельности.

Важное значение имеет изучение фракционирования устойчивых изотопов углерода, проявляющееся между различными минеральными видами в процессе карбонатообразования. На фиг. 2 схематически показано распределение устойчивых изотопов углерода в карбонатных образованиях различного рода. Как указывалось выше, почвенная CO_2 преимущественно имеет биогенное происхождение, например, образуется в результате дыхания растений или разложения органического вещества. По данным Крейга [15] и других исследователей, средняя величина $\delta\ ^{13}C$ составляет —25, а в атмосферной CO_2 —8. Таким образом, биогенная CO_2 в почвах должна обогащаться ^{12}C примерно на 2%. Это послужило основанием для утверждения, что по крайней мере в процессе гниения и дыхания обычных континентальных растений сколько-нибудь значительного разделения изотопов не происходит [3, 16, 58]. Однако прямое изучение состава изотопов углерода в почвенном воздухе пока не проведено.

Биогенная CO_2, входящая в состав движущихся метеорных вод, неизменно служит агентом растворения древних карбонатных вод — в большинстве случаев морского происхождения. Отношение $^{13}C/C^{12}$ бикарбонатного иона, растворенного в этих водах, следовательно, определяется изотопным составом CO_2 и морских известняков. Карбонат, осажденный в морской среде в равновесных условиях, примерно на 7—8‰ тяжелее углерода атмосферной CO_2. Соотношение изотопных составов ($CO_{2атм}$, растворенных карбонатных ионов и известняков) показано на фиг. 2.

Если принять, что у биогенной CO_2 в почвенном воздухе $\delta^{13}C$ равно —24, а в известняках равно нулю, то $\delta^{13}C$ бикарбоната должно быть —12. Поскольку растворенный бикарбонат продолжает соприкасаться с биогенной CO_2, может происходить изотопный обмен вплоть до установления равновесия. Это должно приводить к уменьшению величины $\delta^{13}C$ в бикарбонате до

5—6‰ (фиг. 2). При соприкосновении же с атмосферной CO_2 равновесные процессы действуют в противоположном направлении, т. е. пресные воды обедняются ^{12}C. В конечном счете бикарбонат, растворенный в пресных водах, соприкасающийся с атмосферой, должен быть по изотопному составу сходен с карбонатами, растворенными в морской воде. Быстрота установления равновесия в различных природных условиях определяется по количеству ^{14}C. Обзор этого вопроса имеется в работах Крейга [18] и Мюнниха [43]. Таким



Ф и г. 2. Фракционирование $^{13}C/^{12}C$ в карбонатной системе в различных обстановках [15, 44 и др.].

1 — CO_2, *2* — бикарбонат, *3* — карбонаты, *4* — земная растительность.

образом, у пресноводных карбонатов величины $\delta^{13}C$ от —20 до +2, +3 могут иметь широкие изменения. Однако в большинстве случаев в пресноводных карбонатных осадках $\delta^{13}C$ изменяется в пределах от —5 до —15‰ [2, 9, 36].

При термическом разложении морских известняков будет выделяться CO_2 с такой же величиной $\delta^{13}C$, как и в нагреваемой породе (фиг. 2). По аналогии с системами морская — пресная вода — двуокись углерода бикарбонат грунтовых вод должен быть обогащен ^{13}C примерно на 7% , а $\delta^{13}C$ возникшего за счет него при комнатной температуре карбоната должно составлять +7, +8‰.

Таким образом, распределение устойчивых изотопов углерода в карбонатных системах преимущественно определяется равновесными процессами. Карбонаты, отложившиеся в равновесии с окружающими водными и газовыми фазами, должны иметь такие же, как у последних, величины $\delta^{13}C$ независимо от органического или неорганического их происхождения. Оказалось, однако, что многие организмы выделяют карбонат, несколько обогащенный ^{12}C по сравнению с составом, теоретически ожидаемым, исходя из изотопного равновесия в системе [15, 41, 59]. Поскольку современные известковые осадки во многих областях также несколько обогащены ^{12}C по сравнению

с ожидаемым равновесным изотопным составом, получает дополнительное подтверждение ранее выдвинутая гипотеза, что морские известняки в значительной мере представляют собой продукт жизнедеятельности организмов.

Пресноводные карбонаты в общем значительно отличаются по изотопному составу от морских. Это связано с заметным участием в их составе CO_2, обогащенной ^{12}C. Таким образом, по изотопному составу можно судить о природе древней обстановки седиментации.

Морские и пресноводные организмы, развивающиеся за счет растворенных карбонатных веществ, должны непосредственно воздействовать на распределение изотопов углерода в морских и озерных карбонатных осадках. В результате усвоения CO_2 и дыхания организмов содержание двуокиси углерода в растворенной карбонатной фракции соответственно должно уменьшаться или увеличиваться. Проявление жизнедеятельности и количества бикарбоната в среде, в которой функционируют растения, определяет изменения величины $\delta^{13}C$ бикарбоната проб воды, взятых в дневное (ассимиляция) или в ночное (дыхание) время. Некоторая кажущаяся неравновесность величин $\delta^{13}C$, отмеченная в морских карбонатах, возможно, обусловлена суточными и сезонными изменениями изотопного состава растворенного бикарбоната. В раковине одного белемнита были установлены изменения $\delta^{13}C$, достигающие $2‰$ [54].

Распределение изотопов углерода, зафиксированное в карбонатах, вероятно, мало изменяется в процессах диагенеза и метасоматоза [15, 21, 22]. Следует, однако, отметить, что в некоторых образцах докембрийских морских карбонатных пород, подвергнутых в настоящее время изотопному анализу, часто обнаруживается обогащение ^{12}C на несколько промилле по сравнению с геологически более молодыми известняками. В этой связи представляют интерес данные по изотопному составу углерода в органогенных продуктах, установленные С. Р. Силверменом и У. Р. Эккельманном (личное сообщение, 1964). Эти два исследователя показали на сотнях анализов, что органическое вещество, извлеченное из пород, возраст которых превышает 400—500 млн. лет, систематически обогащено ^{12}C на несколько промилле. Однако количество определений докембрийских карбонатов пока слишком незначительно, чтобы можно было достоверно судить о проявлении этой тенденции в более отдаленные геологические времена.

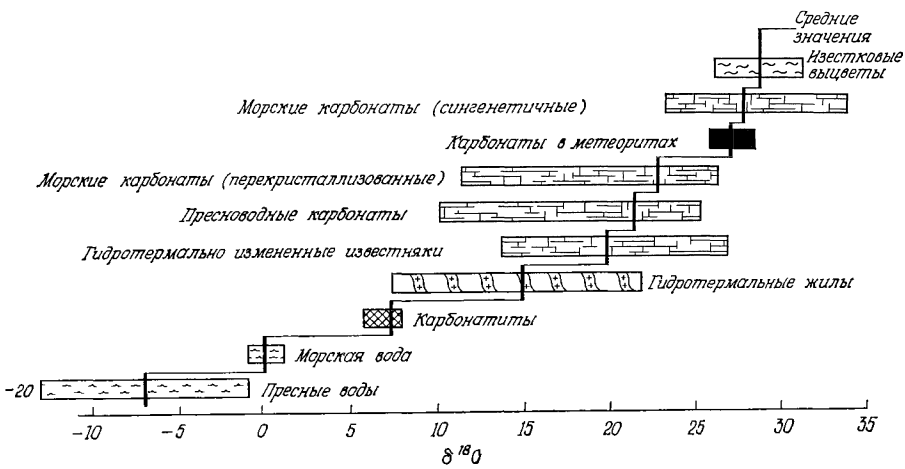
Пока мы располагаем ограниченными сведениями о распределении изотопов углерода в высокотемпературных карбонатах. Величина $\delta^{13}C$ мраморов [15] и гидротермально измененных известняков [27] укладывается в пределы изменения этой величины в нормальных морских известняках. Эти данные дополнительно подтверждают представление о том, что $\delta^{13}C$ осадочных карбонатов не изменяется существенно в процессе их постседиментационной эволюции. Карбонатиты [4, 51, 56] и карбонаты гидротермальных жил (Г. Д. Гарлик, личное сообщение [51]), однако, обогащены ^{12}C по сравнению с нормальными морскими карбонатами. Поскольку особенности фракционирования изотопов в карбонатной системе достаточно хорошо установлены, упомянутые выше данные по изотопному составу в высокотемпературных карбонатах, очевидно, характеризуют важные детали изотопного состава ювенильного углерода и позволяют проследить историю его дальнейшего фракционирования.

Клейтон [8] отмечал, что величина $\delta^{13}C$ в карбонатных минералах двух углеродистых хондритов была примерно на 5—6% больше, чем значение этого отношения во всех известных анализах земного углерода. По Клейтону, наблюдающиеся различия изотопного состава могли быть обусловлены процессом химического фракционирования изотопов, необычным для Земли, или могли быть связаны с неполной гомогенизацией веществ с различным характером образования центров кристаллизации. Кроме того, установлено, что декарбонатизация аминокислот, известных к настоящему времени

в метеоритах, приводит к обогащению ^{12}C аминового остатка на 1—2% [1]. Следовательно, может быть получена газообразная CO_2, которая в том же количестве будет обогащена ^{13}C. До настоящего времени доломит установлен лишь в углеродистых хондритах, обогащенных органическим веществом, что позволяет предполагать, что доломит в этом случае возник в результате взаимодействия карбонатного и органического вещества.

ИЗОТОПЫ КИСЛОРОДА

Основы современной геохимии изотопов были заложены в классической статье Юри [53] по термодинамическим свойствам изотопов. Одним из первых



Фиг. 3. Распределение изотопов кислорода в карбонатах и ассоциирующихся с ними материалах [4, 8—10, 19, 21, 22, 26, 27, 30, 39—41, 51, Г. Д. Гарлик, личное сообщение, 1947]

элементов, изотопный состав которого был изучен в начале 50-х годов применительно к геологическим объектам, был кислород [4, 19, 30, 31, 42, 47, 54].

В более поздних работах [10, 11, 28, 29, 50] были охарактеризованы главные закономерности, определяющие фракционирование изотопов кислорода в природных системах. Эти и более ранние данные позволяют решить ряд геологических проблем в области геохимии карбонатов.

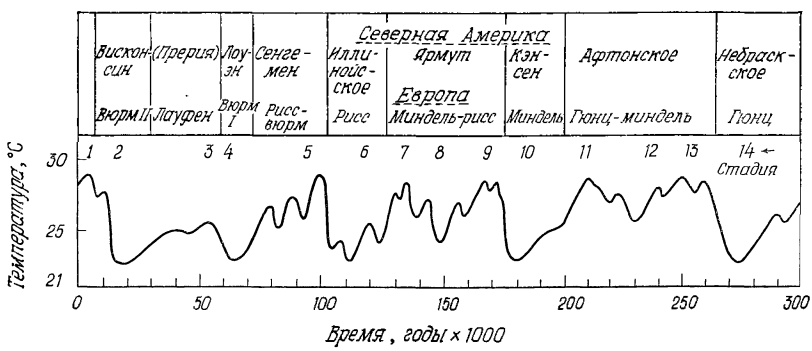
Кислород представлен тремя изотопами ^{16}O, ^{17}O, ^{18}O с отношением в воздухе 99,759/0,0374/0,2039. При рассмотрении вариаций распределения изотопов кислорода обычно пользуются отношением $^{18}O/^{16}O$ или $\delta^{18}O$, которое выражается в промилле отклонения от величины отношения по сравнению с величиной отношения $^{18}O/^{16}O$ в стандартной морской воде (SMOW).

Величина отношения $^{18}O/^{16}O$ в карбонатах изменяется в пределах 4%, причем наиболее легкие карбонаты встречаются в карбонатитах, а наиболее тяжелые — в некоторых континентальных эвапоритовых отложениях. На фиг. 3 показаны представительные данные по распределению изотопов кислорода в различных карбонатных образованиях.

Наличие зависимости от температуры в распределении изотопов кислорода в различных компонентах системы CO_2— бикарбонат — карбонат — вода позволяют производить палеотермические определения [5, 12, 24—26, 31, 39, 40, 54] и др. По данным проведенных исследований, исходное отношение $^{18}O/^{16}O$ в морских карбонатных осадках сохраняется и может быть использовано для определения изменения температуры воды в древних морях.

Особое значение имеет исследование изотопов, проведенное Эмилиани [26], которое позволяет сопоставлять различные геологические методы и наблюдения. Впервые палеотермические определения по отношению $^{18}O/^{16}O$ в карбонатах были произведены для глобигериновых илов плейстоценовых глубоководных отложений средней и экваториальной части Атлантического океана, Карибского и Средиземного морей. Во всех этих случаях были установлены близкие изотопные соотношения. В дальнейшем была получена кривая вариаций температуры на поверхности тропического океана для последних 300 тыс. лет. Эта кривая хорошо сопоставлялась с вариациями температур на континентах, установленными по профилям лёссов, спорово-пыльцевым профилям и статистическими изменениями уровня моря (фиг. 4).

При палеотермических исследованиях морских карбонатных отложений более древних геологических эпох с использованием отношения $^{18}O/^{16}O$,

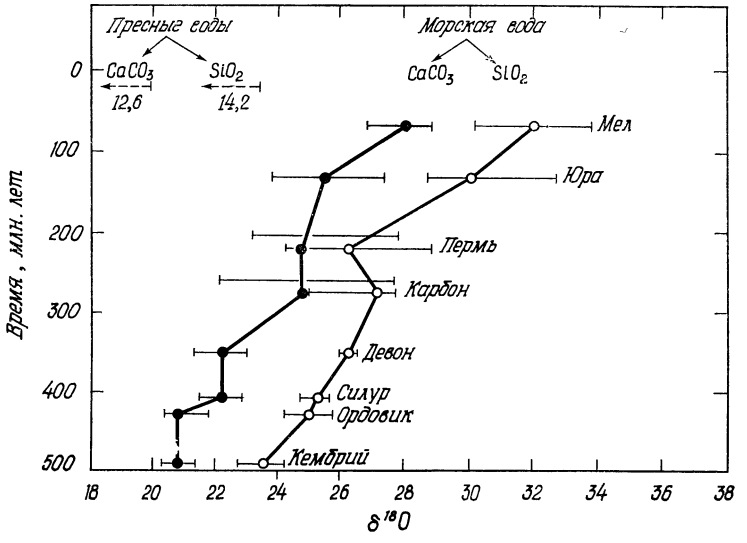


Фиг. 4. Сопоставление обобщенной палеотермической кривой тропических поверхностных вод (по вариациям $^{18}O/^{16}O$) с датировкой новейших континентальных осадков [26].

однако, возникают некоторые неопределенности. В большинстве случаев величина $\delta^{18}O$ известняков и карбонатного материала раковин, к сожалению, остается неполностью постоянной в геологическом времени. В результате осуществления изотопного равновесия с окружающими метеорными или погребенными водами, которые вследствие геотермического градиента обладают повышенной температурой, карбонаты морских известняков и раковин последовательно становятся более легкими (увеличение содержания ^{16}O). Таким образом, первичное отношение $^{18}O/^{16}O$, возникшее при отложении осадка, изменяется в процессе диагенеза. Вариации $\delta^{18}O$ в серии проб карбонатов и сосуществующих с ними кремней в геологическом времени представлены на фиг. 5. При определенных условиях диагенеза, однако, исходная величина отношения $^{18}O/^{16}O$ может сохраниться даже в верхнепалеозойских карбонатных породах. Такое заключение можно сделать в случаях проявления внутренних изменений соотношения изотопов, присутствия метастабильного арагонита или при хорошей сохранности тонких структур кальцитового материала ([12, 49], Лоуэнстам и Эпштейн, личное сообщение, 1964).

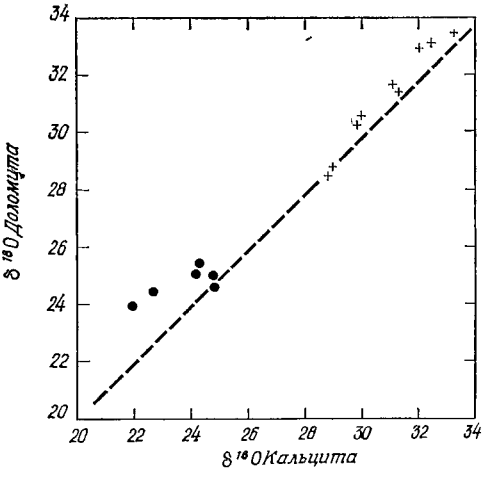
Исследования устойчивых изотопов имеют довольно большое значение в проблеме происхождения осадочных доломитов. Данные по изотопному составу высокотемпературных минеральных фаз [10, 27, 32] позволяют предполагать, что доломиты, осажденные в водной обстановке при комнатной температуре, должны быть тяжелее одновременно образовавшихся кальцита или арагонита примерно на 6—10‰ $\delta^{18}O$. Можно предполагать, следовательно, что подобное фракционирование изотопов кислорода будет наблюдаться между доломитом и кальцитом и в природных осадках.

Однако в изотопном составе пары доломит — кальцит в современных осадках из различных районов не удалось обнаружить предполагаемого фракционирования изотопов между двумя минералами [22, 32]. Эти данные



Фиг. 5. Вариации отношения $^{18}O/^{16}O$ в карбонатных породах и кремнях в геологическом времени [21].

и отсутствие ощутимых различий изотопного состава доломита и кальцита, сосуществующих в современных карбонатных осадках, позволяют предполагать, что доломит не осаждался из водного раствора (фиг. 6).



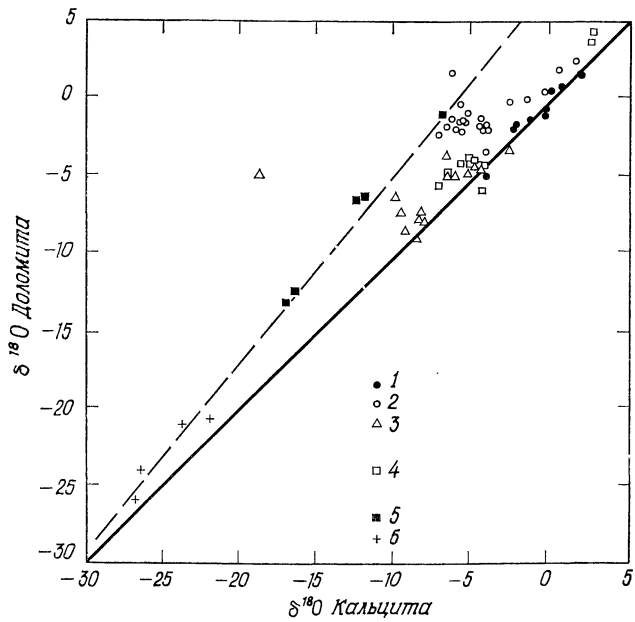
Фиг. 6. Соотношения $\delta^{18}O$ в сосуществующих доломитах и кальцитах современных осадков.

Крестики — морская среда, кружочки — континентальные соляные озера [32].

Даже в современных осадках доломит, вероятно, образуется в результате метасоматического замещения кальцита, причем доломитизация происходит без заметного изменения отношения $^{18}O/^{16}O$, существовавшего в первичном карбонате. Это превращение первичных известковистых илов должно осуществляться, не затрагивая химически группу CO_3^{2-} в карбонатном веществе.

Таким образом, можно полагать, что кристаллизация доломита происходит в твердом состоянии за счет кристаллического карбоната кальция.

Сходство изотопного состава кальцита и доломита позволяет также предполагать, что поздняя эпигенетическая доломитизация не сопровождается фракционированием изотопов между сосуществующими доломитом и кальцитом, а именно отношение изотопов в первичном кальците без каких-либо изменений сохраняется в образовавшемся по нему доломите. Таким образом, данные изотопного анализа позволяют полагать, что все осадочные доломиты независимо от их возраста, обстановки осадконакопления и способа образования (сингенетические, диагенетические или эпигенетические)



Фиг. 7. Соотношения $\delta^{18}O$ в сосуществующих доломитах и кальцитах.

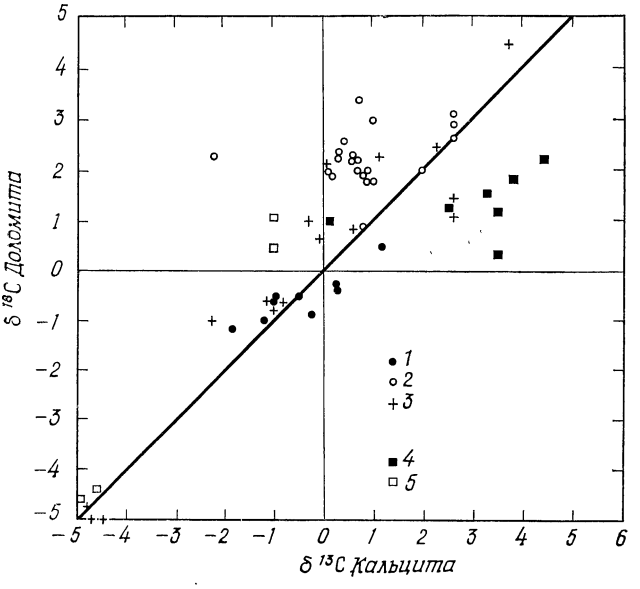
Сплошная линия — Δ-доломит равен нулю; пунктирная — предполагаемая кривая равновесия доломита и кальцита в присутствии большого избытка гидротермальных флюидов [10, 22, 32]. Морские обстановки: *1* — современные осадки, *2* — древние раннедиагенетические осадки; *3* — позднедиагенетические и эпигенетические образования. Континентальные обстановки; *4*— современные и древние раннедиагенетические образования. Гидротермальные обстановки: *5* — природные, *6* — продукты кристаллизации в автоклавах.

представляют собой продукт метасоматического замещения кальцита. Перед доломитизацией, однако, в карбонате кальция должно происходить превращение метастабильного кальцита в арагонит.

В отличие от кальцита и арагонита изотопный состав доломита слабо изменяется при изменениях температуры и отношения $^{18}O/^{16}O$ в соприкасающихся с ним водах [32]. В связи с этим сингенетические доломиты морского происхождения в принципе можно использовать для палеотермического изучения обстановки осадконакопления в древних морях. На фиг. 7 и 8 отражены соотношения $\delta^{18}O$ и $\delta^{13}C$, установленные в сосуществующих доломитах и кальцитах различного происхождения. На фиг. 7 можно видеть, что доломиты обычно тяжелее (по $\delta^{18}O$) по сравнению с сосуществующим кальцитом. Поскольку точки кальцитов на диаграмме тяготеют к равновесной кривой, построенной Клейтоном и Эпштейном [10], можно предполагать, что изотопное равновесие в кальците достигается быстрее, чем в доломите.

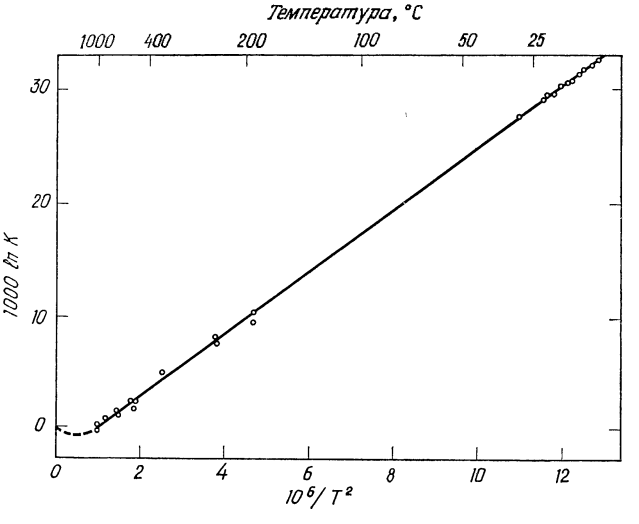
Значительные исследования были проведены по изотопному составу высокотемпературных карбонатов ([2, 7, 10, 27, 45, 51], Г. Д. Гарлик, личное

сообщение, 1964). Наибольшее значение для будущих работ в области геохимии высокотемпературных карбонатов имеют константы равновесия для



Фиг. 8. Соотношения $\delta^{13}C$ в сосуществующих доломитах и кальцитах. Диагональная линия — δ доломит—кальцит равен нулю [22].

различных систем карбонат — вода. Клейтон [7], например, экспериментально определил константы равновесия для системы $CaCO_3$ *тв* — $H_2O_{жидк}$



Фиг. 9. Экспериментальная кривая равновесия $CaCO_{3\,тв}$ — $H_2O_{жидк}$ [11, 29].

при повышенных температурах. С использованием данных палеотермической шкалы Эпштейна и др. [31] можно построить кривую равновесия для температурного интервала примерно в 1000° С. На фиг. 9 изображена зависимость $\ln K$ от величины, обратной квадрату абсолютной температуры. Эта зависимость для интервала 0—750° выражается следующим эмпириче-

ским уравнением:

$$\ln K = 2730T^{-2} - 0{,}000256.$$

В случае заметных различий констант равновесия сосуществующих минеральных систем величины $\delta^{18}O$ минеральных пар позволяют вычислить температуру образования минералов и определить изотопный состав, сосуществовавшей с ними водной фазы. Перспективность этого метода показана в ряде работ [10, 27, 45, 50 и др.]. В этом направлении возможны исследования следующих пар минералов: кальцит — апатит, сидерит — магнетит, кальцит — доломит и кальцит — кварц. В карбонатсодержащих магматических и метаморфических породах можно подобрать какие-либо сосуществующие с карбонатом силикатные минералы [51].

ИЗОТОПЫ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

Различия в массе у устойчивых изотопов кальция достигают 20% (^{40}Ca, ^{48}Ca). Поскольку такие различия массы изотопов наиболее значительны по сравнению со всеми остальными изотопами (включая водород), можно было бы полагать, что изучение изотопов кальция может дать важные результаты. Масс-спектрометрические исследования [33], однако, показали, что изотопный состав кальция в природе в отличие от кислорода, углерода, азота и серы изменяется слабо. Примерно одни и те же соотношения изотопов кальция установлены в объектах самого различного происхождения — метеоритах, кристаллических горных породах, известняках, раковинах, морской воде, костях и зубах. Это, вероятно, означает, что изотопный состав элементов, вступающих в ионные связи, в природных продуктах изменяется значительно слабее, чем у легких элементов, вступающих в ковалентные связи.

В свете этих данных следует провести повторные исследования изотопного состава магния, поскольку ранее в доломитах отмечались вариации отношения $^{24}Mg/^{26}Mg$, достигающие 5% [20]. Аналогичным образом должны быть пересмотрены и некоторые материалы по распределению изотопов кальция [13, 14].

ЛИТЕРАТУРА

1. Abelson P. H., Hoering T. C., Carbon isotope fractionation in formation of amino acids by photosynthetic organisms, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., **47**, 623—632, 1961.
2. Baertschi P., Relative abundances of oxygen and carbon isotopes in carbonate rocks, Nature, **168**, 288—289, 1951.
3. Baertschi P., Die Fraktionierung der natürlichen Kohlenstoff-isotopen im Kohlendioxydstoffwechsel grüner Pflanzen, Helv. Chim. Acta, 36, 773—781, 1953.
4. Baertschi P., Silverman S. P., The determination of relative abundances of the oxygen isotopes in silicate rocks, Geochim. et Cosmochim. Acta, **1**, 317—328, 1951.
5. Bowen H. J. H., Biological functionation of isotopes, Intern. Journ. Appl. Radiation Isotopes, 7, 261—272, 1960.
6. Bowen R., Oxygen isotope paleotemperature measurements on Mesozoic Belemnoidae and their importance in paleoclimatic studies, *in*: U. Colombo, G. D. Hobson (Eds.), Advances in Organic Geochemistry, Pergamon, London, 271—283, 1963.
7. Clayton R. N., Oxygen-isotope fractionation between $^{18}O/^{16}O$ ratios in calcium carbonate and water, Journ. Chem. Phys., **34**, 724—726, 1961.
8. Clayton R. N., Carbon isotope abundance in meteoritic carbonates, Science, **140**, 192—193, 1963.
9. Clayton R. N., Degens E. T., Use of carbon-isotope analyses for differentiating fresh-water and marine sediments, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, **43**, 890—897, 1959.
10. Clayton R. N., Epstein S., The relationship between $^{18}O/^{16}O$ rations in coexisting quartz, carbonate and iron oxides from various geologic deposits, Journ. Geol., 66, 352—373, 1958.
11. Clayton R. N., Epstein S., The use of oxygen isotopes in high temperature geological thermometry. Journ. Geol., 69, 447—452, 1961.

12. Compston W., The carbon isotopic compositions of certain marine invertebrates and coals from the Australian Permian, Geochim. et Cosmochim. Acta, 18, 1—22, 1960.
13. Corless J. T., Variations of the Ratio ^{48}Ca/(total Ca) in the Natural Environment, Thesis Mass. Inst. Tech., 1963 (unpublished).
14. Corless J. T., Rhan K. A., Winchester J. W., Variations in the ratio ^{48}Ca/(total Ca) in natural materials, Trans. Am. Geophys. Union, 44, 69—70, 1963.
15. Craig H., The geochemistry of stable carbon isotopes, Geochim. et Cosmochim. Acta, 3, 53—92, 1953.
16. Craig H., Geochemical implications of the isotopic composition of carbon in ancient rocks, Geochim. et Cosmochim. Acta, 6, 186—196, 1954.
17. Craig H., Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass spectrometric analyses of carbon dioxide, Geochim. et Cosmochim. Acta, 12, 133—149, 1957.
18. Craig H., The natural distribution of radiocarbon, Mixing rates in the sea and residence times of carbon and water, *in*: T. Geiss, E. D. Goldberg (Eds.), Earth Science and Meteoritics, North-Holland, Amsterdam, 103—114, 1963.
19. Dansgaard W., The abundance of ^{18}O in atmospheric water and water vapor, Tellus, 5, 461—476, 1953.
20. Daughtry A. C., Perry D., Williams M., Magnesium isotope distribution in dolomite, Geochim. et Cosmochim. Acta, 26, 857—866, 1962.
21. Degens E. T., Epstein S., Relationship between $^{18}O/^{16}O$ ratios in coexisting carbonates, cherts and diatomites, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, 46, 534—542, 1962.
22. Degens E. T., Epstein S., Oxygen and carbon isotope ratios in coexisting calcites and dolomites from Recent and ancient sediments, Geochim. et Cosmochim. Acta, 28, 23—44, 1964.
23. Eckelmann W. R., Broecker W. S., Shitlock D. W., Allsup J. R., Implications of carbon isotopic composition of total organic carbon of some recent sediments and ancient oils, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, 46, 699—704, 1962.
24. Emiliani C., Pleistocene temperatures, Journ. Geol., 63, 538,—578, 1955.
25. Emiliani C., Oligocene and Miocene temperatures of the equatorial and subtropical Atlantic Ocean, Journ. Geol., 64, 281—288, 1956.
26. Emiliani C., Paleotemperature analysis of core 280 and Pleistocene correlations, Journ. Geol., 66, 264—275, 1958.
27. Engel A.E.J., Clayton R. N., Epstein S., Variations in isotopic composition of oxygen and carbon in Leadville limestone and its hydrothermal and metamorphic phases, Journ. Geol., 66, 374—393, 1958.
28. Epstein S., Nuclear processes in geologic settings, Natl. Acad. Sci., Natl. Res. Council, Publ., 400, 20 p., 1957.
29. Epstein S., The variations of the $^{18}O/^{16}O$ ratio in nature and some geologic limplications, *in*: P. H. Abelson (Ed.), Researches in Geochemistry, Wiley, New York, N.Y., 217—240, 1959.
30. Epstein S., Mayeda T., Variations of ^{18}O content of waters from natural sources, Geochim. et Cosmochim. Acta, 4, 213—224, 1953.
31. Epstein S., Buchsbaum R., Lowenstam H. A., Urey H. C., Revised carbonatewater isotopic temperature scale, Bull. Geol. Soc. Am., 64, 1315—1326, 1953.
32. Epstein S., Graf D. L., Degens E. T., Oxygen isotope studies on the origin of dolomites, *in*: H. Craig S. L. Miller, G. J. Wasserburg (Eds.), Isotopic and Cosmic Chemistry, North-Holland, Amsterdam, 169—180, 1964.
33. Hirt B., Epstein S., A search for isotopic variations in some terrestrial and meteoritic calcium, 1964.
34. Jeffrey P. M., Compston W., Greenhalgh D., De Laeter J., On the ^{13}C abundance of limestones and coals, Geochim. et Cosmochim. Acta, 7, 255—286, 1955.
35. Keeling C. D., The concentration and isotopic abundances of atmospheric carbon dioxide in rural areas, Geochim. et Cosmochim. Acta, 13, 322—334, 1958.
36. Keith M. L., Anderson G. M., Radiocarbon dating: fictitious results with mollusk shells, Science, 141, 634—637, 1963.
37. Krejci-Graf K., Wickman F. E., Ein geochemisches Profil durch den Lias alpha (Zur Frage der Entstehung des Erdöls), Geochim. et Cosmochim. Acta, 18, 259—272, 1960.
38. Landergren S., On the relative abundance of the stable carbon isotopes in marine sediments, Deep-Sea Res., 1, 98—120, 1954.
39. Lowenstam H. A., Epstein A., Paleotemperatures of the post-Aptian Cretaceous as determined by the oxygen isotope method, Journ. Geol., 62, 207—248, 1954.
40. Lowenstam H. A., Epstein S., Cretaceous paleotemperatures as determined by the oxygen isotope method, their relations to and the nature of rudistid reefs, Intern. Geol. Congr., 20th., Mexico, Pept., 65—76, 1956.

41. Lowenstam H. A., Epstein S., On the origin of sedimentary aragonite needles of the Great Bahama Banks, Journ. Geol., 65, 364—375, 1957.
42. McCrea J. M., On the isotopic chemistry of carbonates and the paleotemperature scale, Journ. Chem. Phys. 18, 849—857, 1950.
43. Münnich K. O., Der Kreislauf des Radiokohlenstoffs in der Natur, Naturwissenschaften, 50, 211—218, 1963.
44. Münnich K. O., Vogel J. C., Untersuchungen an pluvialen Wässern der Ost-Sahara, Geol. Rundschau, 52, 611—624, 1963.
45. O Neill J. R., Clayton R. N., Oxygen isotope geothermometry, *in*: H. Craig, S. L. Miller, G. J. Wasserburg (Eds.), Isotopic and Cosmic Chemistry, North-Holland, Amsterdam, 157—168, 1964.
46. Pytkowicz R. M., Rates of inorganic calcium carbonate nucleation, Preprint, 1964.
47. Silverman S. R., The isotope geology of oxygen, Geochim. et Cosmochim. Acta, 2, 26—42, 1951.
48. Silvermann S. R., Epstein S., Carbon isotopic compositions of petroleums and other sedimentary organic materials, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, 42, 998—1012, 1958.
49. Stehli F. G., Shell mineralogy in Paleozoic invertebrates, Science, 123, p. 1031, 1956.
50. Taylor H. P., Jr., Epstein S., Relationship between $^{18}O/^{16}O$ ratios in coexisting minerals of igneous and metamorphic rocks, 1, Principles and experimental results, 2, Application to petrologic problems, Bull. Geol. Soc. Am., 73, 461—480, 675—693, 1962.
51. Taylor H. P., Jr., Frechen J., Degens E. T., Distiribution of $^{18}O/^{16}O$ and $^{13}C/^{12}C$ ratios in coexisting minerals of Pleistocene carbonatites, CO_2 well gases and well waters from the Laacher See volcanic area, Germany, Ann. Meeting Geol. Soc. Am., 1964.
52. Thode H. G., Wanless R. K., Wallouch R., The origin of native sulphur deposits from isotope fractionation studies, Geochim. et Cosmochim. Acta, 5, 286—298, 1954.
53. Urey H. C., The thermodynamic properties of isotopic substances, Journ. Chem. Soc., 562—581, 1947.
54. Urey H. C., Lowenstam H. A., Epstein S., McKinney C. R., Measurement of paleotemperatures and temperatures of the Upper Cretaceous of England, Denmark, and the southeastern United States, Bull. Geol. Soc. Am., 62, 399—416, 1951.
55. Vogel J. C., Über den Isotopengehalt des Kohlenstoffs in Süsswasser-Kalkablagerungen, Geochim. et Cosmochim. Acta, 16, 236—242, 1959.
56. Von Eckermann H., Von Ubisch H., Wickman F. E., A preliminary investigation into the isotopic composition of carbon from some alkaline intrusions, Geochim. et Cosmochim. Acta, 2, 207—210, 1952.
57. Weyl P. K., The solution kinetics of calcite, Journ, Geol., 66, 163—176, 1958.
58. Wickman F. E., Variations in the relative abundance of the carbon isotopes in plants, Geochim. et Cosmochim. Acta, 2, 243—254, 1952.
59. Williams M., Barghoorn E. S., Biogeochemical aspects of the formation of marine carbonates, *in*: I. A. Breger (Ed.), Organic Geochemistry, Machmillan, New York, N.Y., 596—604, 1963.
60. Zartman R. E., Wasserbung G. J., Reynolds J. H., Helium, argon and carbon in some natural gases, Journ. Geophys. Res., 66, 277—306, 1961.

ГЛАВА 5

Влияние давления и температуры на известняки

Б. Л. Мамет, М. д'Альбиссин

СЕДИМЕНТАЦИОННЫЕ И ДИАГЕНЕТИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ

Прежде чем приступить к обзору влияния физических факторов на известняк, необходимо осветить некоторые главные положения, касающиеся образования известняков, поскольку агрегаты кальцита и идеальные кристаллы исландского шпата обладают различными свойствами [1].

Известняки — твердые, или литифицированные, породы, состоящие более чем на 50% из карбоната кальция. Такого рода отвердевание позволяет предполагать, что первоначальное строение осадка изменилось, литификация — результат диагенеза (различных стадий установления равновесия арагонитовых и кальцитовых илов), но не обязательно перекристаллизации.

Необходимо отметить, что петрографы и рудники часто используют термин *перекристаллизация* в разном смысле. Если первичные размеры кристаллов остаются неизменными и не появляются центры кристаллизации, вряд ли правильно говорить о перекристаллизации, а лучше — лишь о превращениях фаз. Термин *перекристаллизация* следует использовать для обозначения уничтожения первичного строения в результате смещения границ зерен. В таких случаях прежде существовавшая структура может быть чаще различима как теневая или палимпсестовая, но иногда полностью нарушается. Новообразованная ассоциация обладает меньшей свободной энергией, чем исходная.

Первичная связующая масса многих известняков состоит из тонких кристаллов арагонита размерами в микроны. Она включает обособленные ингредиенты, которые можно подразделить на три главные группы: окаменелости, оолиты и интракласты.

В результате диагенеза связующая масса обычно превращается в устойчивый агрегат. При определенных значениях давления p_{CO_2}, скорости образования центров кристаллизации, скорости аккреции вещества микрокристаллический ил может сохранить микронные размеры частиц и превратиться в плотную мозаику кристаллов с взаимопроникающими границами (микрит). В противоположность этому перекристаллизация приводит к образованию значительно более крупных кристаллов. Она может проявляться одновременно с седиментацией [альфа-спарит, партим] или позднее ее (гамма-спарит [36]).

Возможен другой случай, когда осадок представлен тесно прилегающими друг к другу самостоятельными ингредиентами без микритовой связующей массы. Они образуют механически устойчивую ассоциацию, которая иногда цементируется веществом из просачивающихся растворов. Этот последний материал называется спаритом заполнения пустот.

Первое заключение, которое может быть сделано, исходя из только что изложенного: в силу проявления одних лишь химических процессов, без

[1] Доломиты не включены в настоящую главу (хотя их поведение довольно близко к поведению известняков), поскольку для получения определенных выводов пока недостаточно количественных данных. Однако во всех случаях, когда это только возможно, рассмотрено влияние небольших количеств магния на агрегат кальцита.

каких-либо изменений, обусловленных внешними давлением и температурой, строение известняков может изменяться от гомогенной мозаичной структуры с частицами размеров в микроны (например, мрамор формации Ноир [37]) до полностью гетерогенной структуры, в которой размеры частиц могут различаться в 10^5 раз.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НАГРУЗКИ

В результате приложения давления нагрузки (гидростатического) прочность и устойчивость агрегата кальцита увеличивается (Гогель, 1943; [23]). На первых этапах деформации происходит уплотнение вещества, уменьшается поровое пространство, увеличивается поверхность соприкосновения зерен. Последние приобретают полностью ксеноморфный характер, различия в их размерах сокращаются до величины порядка 10^3 раз.

При невысоких величинах давления трудно выявить прямые и простые соотношения между петрографическим обликом породы и глубиной погружения. Эта задача в сильной мере осложняется уже отмеченной выше резкой неоднородностью исходного осадочного материала. Незначительные различия химического состава осадка отражаются в формировании чрезвычайно резко отличающихся микрофаций [1]. Так, присутствие MgO в количестве не более 2% может обусловить интенсивную перекристаллизацию. Наоборот, небольшая примесь глинистого вещества предотвращает перекристаллизацию. Такого типа вариации состава могут накладывать отпечаток на формацию в целом. При изучении нижнекарбоновых карбонатных пород северной Франции и Бельгии авторы выявили ряд типов устойчивых кальцитовых агрегатов, практически не изменяющихся в широком диапазоне тектонических условий от статических с давлением нагрузки вышележащих осадков мощностью в 1000 *м* до динамических воздействий при небольших давлениях нагрузки. Однако при сильном направленном давлении под нагрузкой возникали деформационные текстуры, например «волокнистый спарит» перекристаллизации.

Возрастание давления стирает структурные различия первичных осадков. К сожалению, в настоящее время существуют значительные расхождения во взглядах на количественную оценку явлений перекристаллизации в условиях деформации [5, 40]. В известной мере решению этого вопроса может помочь тщательное изучение окаменелостей, сложенных агрегатом кальцита, четко реагирующим на внешние условия. В этом случае морфологические и палеонтологические исследования позволяют определить характер исходного материала и таким образом приближенно оценить степень перекристаллизации. Авторы, например, различают в европейских карбоновых известняках следующие типы агрегатов окаменелостей: 1) тонкозернистый плотный «изотропный» микрит скелетов фузулиновых организмов (*Eostaffella*), 2) микрит (*Endothyра Bradyana*) или цементирующие зерна кальцита в нем (*Forschia*), 3) микроспарит, радиально нарастающий на микрозернистые базальные слои скелетов (*Archaediscus*) (Браун, личное сообщение, 1964).

Тщательное изучение этих трех типов агрегатов показало, что в аналогичных условиях они обнаруживают разную степень затушевывания первичных структурных особенностей, причем радиально ориентированный микроспарит перекристаллизовывается последним. Сопоставляя структурные особенности всех типов агрегатов окаменелостей в сходных фациях (равное содержание магния и глинистого вещества, а также количества

[1] Влияние примесей на перекристаллизацию карбонатных пород было более детально рассмотрено в статье Г. А. Каледы «К вопросу о перекристаллизации карбонатных пород», Тр. Львовского ун-та, 1955, кн. 2.— *Прим. ред.*

микроспарита) и учитывая каким-либо иным образом главные факторы седиментации, можно получить ключ для количественной оценки влияния давления.

Можно полагать, что аналогичные возможности выявятся и применительно к другим микроокаменелостям. Однако методика сопоставления окаменелостей достаточно трудоемка, в связи с чем, вероятно, для оценки глубины погружения удобнее пользоваться способом селективного окисления рассеянных битумов (керогена) [48].

РОЛЬ НАПРАВЛЕННОГО ДАВЛЕНИЯ

При дальнейшем увеличении давления и с появлением анизотропных напряжений кристаллы кальцита приобретают определенную ориентировку [43, 51].

МЕХАНИЗМ ДЕФОРМАЦИИ

Пластическая деформация может осуществляться несколькими способами: 1) внутризерновым скольжением с трансляцией и двойникованием кристаллической решетки, 2) проскальзыванием по границам зерен, 3) перекристаллизацией.

Внутризерновое скольжение

Внутризерновое скольжение осуществляется как постепенный процесс, вызывающий появление дефектов или дислокаций на границе между проскальзывающими друг относительно друга частями. Такого рода дефекты в хорошо образованных чистых кристаллах могут возникать лишь при интенсивных воздействиях, однако в решетках реальных кристаллических зерен природных карбонатных образований всегда существуют многочисленные дефекты, которые могут перемещаться и группироваться. Такие процессы, приводящие к искажению решетки, увеличивают ее потенциальную энергию.

Двойниковое скольжение. Двойниковое скольжение — наиболее очевидный, но не обязательно самый эффективный механизм возникновения ориентировки кристаллов (положительное скольжение по (0112) [51]). Поскольку результаты двойникового скольжения поддаются оценке микроскопом, ранние исследователи несколько преувеличивали его роль как фактора ориентировки [1]. Однако более поздние эксперименты показали, что остаточная деформация преимущественно обусловлена трансляционным скольжением.

Трансляционное скольжение по $(01\bar{1}1)$[2]. Интенсивное скольжение по поверхности r не оставляет видимых следов, за исключением возникновения случайных пластинчатых двойников, обычно исчезающих даже при слабой посттектонической перекристаллизации [51].

Межзерновое скольжение

Экспериментально доказано, что в процессе пластической деформации проявляется и межзерновое скольжение [1]; при этом разрывы, возникающие на границах зерен, незамедлительно «залечиваются». Контакт зерен

---

[1] Был введен так называемый «средний пространственный индекс», выражающийся количеством пластинок в пределах миллиметрового интервала по прямой, перпендикулярной двойниковой плоскости. Этот показатель не отражает интенсивности ориентировки под воздействием направленного давления.

[2] В искусственно деформированных известняках описана также трансляция по f_1, которая, однако, может проявляться лишь в наиболее глубоких частях катазоны.

кальцита в их мозаичном агрегате в действительности имеет не плоскостной характер, а представлен серией S-дислокаций [1]. Несмотря на незначительные размеры межзерновых пространств в плотных агрегатах, эти границы преграждают путь дислокациям [21].

Перекристаллизация

Перекристаллизация проявляется или в виде единого процесса растворения и осаждения вещества, взаимосвязанных и обусловленных давлением, или в результате возникновения новых центров кристаллизации в рамках существующего агрегата.

Растворение и осаждение, обусловленные давлением. Это явление, иногда неверно называемое эффектом «принципа Рикке», часто наблюдается петрографами. В процессе превращения изменяются очертания кристалла, окруженного насыщенным по отношению к нему раствором. При этом его грани, подверженные воздействию наиболее интенсивного давления, растворяются, тогда как на гранях, подвергшихся наименьшему напряжению[2], проявляется эпитакситовое дорастание кристаллов. В связи с такими соотношениями между зернами возникает конкуренция, причем их первоначальная ориентировка определяет или увеличение или уменьшение их размеров.

Образование новых центров кристаллизации в твердом агрегате. Синтектоническая перекристаллизация с возникновением новых центров кристаллизации приводит к образованию более или менее линзовидных зерен довольно правильных очертаний, а не к катаклазу ранее существовавшего агрегата. Размеры зерен в этом случае изменяются от 1—10 до 1—10^2 раз. Первичные микритовые зерна полностью или почти полностью исчезают, но палимпсестовые структурные особенности остаются различимыми. В результате перекристаллизации рассматриваемого типа экспериментально получены при 300° породы, похожие на природные мраморы [18].

Посттектоническая перекристаллизация агрегата кальцита прежде всего осуществляется в наиболее деформированных зонах. В этом случае проявляется тенденция к росту зерен с многими искривленными гранями и исчезновению зерен с малым числом граней. Очертания зерен часто совпадают с двойниками скольжения, которые в процессе перекристаллизации играют роль барьеров.

Заключение о механизме деформации

Независимо от того, какой проявляется механизм деформации — скольжение или перекристаллизация, с геологической точки зрения эффект оказывается одинаковым. Оптические оси переориентированных кристаллов располагаются грубо параллельно направлению максимального напряжения, а в результате пластической деформации возрастает энергия внутри кристаллической решетки.

Экспериментальный анализ деформации

Наиболее давно применяемый метод оценки ориентировки кристаллов — петроструктурный анализ с использованием универсального столика [43, 45]. В этом случае выявляется ориентировка, которую не видно макроскопически. Однако Тернер и Вейсс [51] показали трудности петрографической

---

[1] Некоторые авторы предполагают, что по границам зерен присутствует флюидная фаза [33].

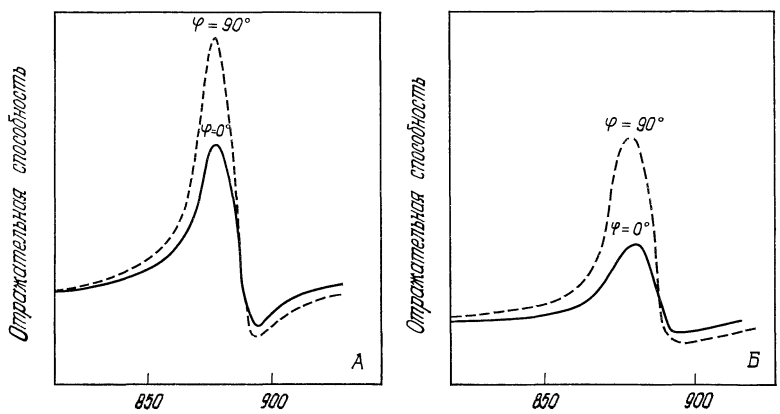
[2] Это правило приводилось в литературе неоднократно [2], однако оно термодинамически пока недостаточно обосновано [31, 32, 35].

интерпретации механизма действия направленного давления. Возникают также затруднения с применением петроструктурного анализа к макрозернистым агрегатам, в которых размеры зерен находятся в пределах толщины шлифа.

Предпринимались попытки преодолеть отмеченные выше затруднения петроструктурной методики путем изучения других характеристик, связанных с анизотропией кальцитового ромбоэдра. Векториальность ориентированного агрегата кристаллов оценивалась с использованием инфракрасной спектрометрии, дилатометрии, рентген-дифрактометрии или, наконец, посредством прямого определения степени упорядочения кристаллических решеток по фигурам травления и методом термолюминесценции.

Инфракрасная спектроскопия

Хаас [20] показал, что интенсивность спектра отражения необыкновенного γ-луча с длиной волны 875 $см^{-1}$ изменяется в зависимости от его ориентировки по отношению к кристаллу кальцита. Минимальное отражение



Фиг. 1. Ориентированный под действием направленного давления мрамор формации Жюллестре.

А — образец из окрестностей Жюллестре, Франция. *Б* — образец из района южнее Ла-Шапель, Франция.

наблюдается в направлении, параллельном оптической оси, а максимальное — при прохождении света примерно под углом 90° к оси.

Такие различия в интенсивности отражения позволяют быстро определять среднюю ориентировку агрегата зерен кальцита [8]. На фиг. 1 показаны результаты определения сильной ориентировки микрокристаллического агрегата в породах зоны Бриансонне, Альпы.

Дилатометрия

Коэффициент линейного расширения при нагревании представляет собой свойство кристаллической решетки и изменяется в зависимости от ориентировки структуры кристаллов. Величина коэффициента термического расширения в направлении оптической оси кальцита составляет $31{,}6 \cdot 10^{-6}$, а в направлении, перпендикулярном оси, $4{,}2 \cdot 10^{-6}$ [8]. Количественные определения эллипсоида расширения без труда производятся на дилатометре или приборе для измерения микродеформации; данные позволяют реконструировать эллипсоид деформации. Этот метод прост, дает легко воспроизводимые результаты и удобен для обычных исследований.

Рентген-дифрактометрия

Еще в 1930 г. Зандер и Захс показали, что в агрегатах зерен, обладающих предпочтительной ориентировкой, наблюдается анизотропия интенсивностей отражений рентгеновских лучей от дифракционных плоскостей. Такого рода небольшие изменения не удается оценивать методом Дебая—Шерера, но изменения интенсивностей некоторого данного рефлекса легко выявляются на рентгендифрактометре [10, 27].

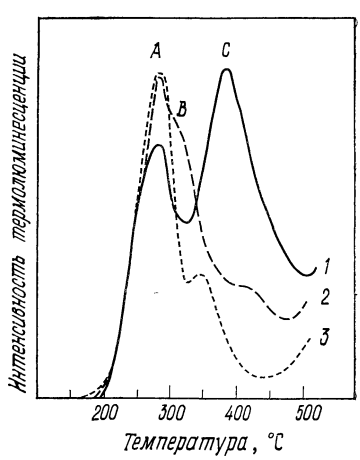
Фигуры травления

Если принять, что существует прямая связь между числом дислокаций и фигурами травления [8, 16], интенсивность проявления последних в отдельном зерне можно увязывать с внутрикристаллическим скольжением. Ограниченные эксперименты подтверждают предварительно это положение. Так установлено, что в микрозернистом агрегате зерен с многочисленными двойниковыми пластинками проявляется аномально большое количество коррозионных углублений (до 13 на 1 *кв. мк*, тогда как у кристаллов исландского шпата их число не превышает 0,01 на 1 *кв. мк*).

Термолюминесценция

В процессе динамического метаморфизма породы поглощают энергию, которая может рассеиваться в виде тепла или расходоваться на смещение дислокаций, или, наконец, накапливаться в кристаллах посредством искажения их решеток. Эта энергия может также расходоваться при перекристаллизации или растворении. Очень небольшая часть энергии поглощается электронами, которые переходят в возбужденное состояние и удерживаются в местах дефектов решетки на наиболее внешних уровнях атомов.

В результате нагревания такие электроны могут высвобождаться и переходить в состояние с меньшей энергией, выделяя при этом свет. Это явление, называемое термолюминесценцией, очень чувствительно к дефектам решетки и, следовательно, может быть использовано для оценки деформации, осуществившейся посредством внутрикристаллического скольжения. Экспериментально установлено, что у известняков проявляются три главных пика термолюминесценции: *A* — при 235—270°, *B* — при 280—330° и *C* — при 350—380°.



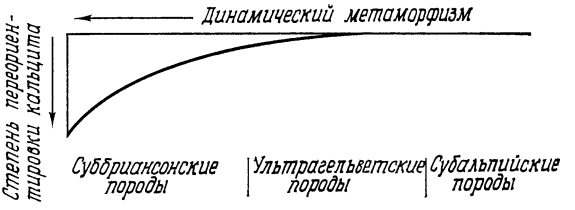
Фиг. 2.

1 — недеформированный мрамор формации Жюллестре, *2* — то же с плоскостной ориентировкой, *3* — то же с плоскостной ориентировкой, перекристаллизованный.

У всех недеформированных пород проявляются пики *A* и *C*. Приложение умеренного давления в лабораторных условиях обусловливает увеличение интенсивности пика *C* и уменьшение пика A [14, 53]. При давлении 2000 *атм* в известняках проявляется пик *B* [22]. Термолюминесценция природных образцов хорошо соответствует экспериментальным данным. На фиг. 2, в частности, приведены кривые термолюминесценции верхнемеловых осадков комплекса «суббриансонне», Альпы. Аналогичные кривые наблюдаются у многочисленных образцов из других тектонических зон [8]. Таким образом, термолюминесценцию, видимо, можно использовать для оценки напряженного состояния.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ВЫВОДЫ

Авторы рассмотрели различные физические аспекты ориентировки кальцита, которая позволяет оценить роль направленного давления. Однако необходимо учитывать также дотектоническую структуру, которая при наложении направленного давления будет подвергаться переориентировке



Ф и г. 3. Степень переориентировки кальцита по мере увеличения динамического метаморфизма.

(Гогель, 1962). В связи с этим петроструктурные исследования следует проводить на первично гомогенном микрите, как указывалось во введении. В динамометаморфизованных породах вполне различимы палимпсестовые структуры, и, следовательно, такое разграничивание агрегатов возможно. Если же исходная природа пород становится неразличимой, следует учитывать вероятность проявления промежуточных стадий переориентировки.

При изучении альпийского орогенного пояса удается реконструировать характер действия направленного давления. Эти реконструкции вполне увязываются с палеотектонической историей Альп (фиг. 3). Здесь породы, подвергшиеся лишь небольшому давлению нагрузки (субальпийские), постепенно переходят в комплекс, испытавший очень сильное боковое давление под нагрузкой порядка 2500 *м* (комплекс «суббриансонне). В последнем слу-

Оценка проявления серии декарбонатизации

Минералы серии Боуэна	Контактный метаморфизм		
	открытая система, °С	минеральные фации	карбонатная порода
Тальк Тремолит	200	Альбитово-эпидотовая	Тремолитовый контактный мрамор
Форстерит	250— (330) [2]		Форстеритовый контактный мрамор
Диопсид	300	Роговообманково-роговиковая	Диопсидовый контактный мрамор
Брусит	375	Пироксеново-роговиковая	Пенкатит-предацит
Волластонит	450		Волластонитовый контактный мрамор
Периклаз	560		Периклазовый тактит
Монтичеллит	600—800	Санидинитовая	Монтичеллитовый тактит или ксенолиты
Акерманит Тиллеит Спуррит Ранкинит Мервинит Ларнит			

[1] Итальянский термин для обозначения регионально-метаморфизованных известняков.
[2] Вычисленная величина.

чае региональный метаморфизм (эпизона) налагался на ориентировку под воздействием направленного давления.

Породы, ориентированные под воздействием направленного давления, постепенно переходят в формации, подвергшиеся контактному или региональному метаморфизму, в которых также проявляется предпочтительная ориентировка различной интенсивности. Отсутствие сколько-нибудь полных данных, характеризующих обстановку такого метаморфизма, затрудняет оценку проявившейся в них пластической деформации. В связи с этим главное внимание в процессе исследования таких пород обычно бывает направлено на вопросы образования новых минеральных фаз в карбонатных ассоциациях при повышенных температурах.

КОНТАКТНЫЙ МЕТАМОРФИЗМ

В любом руководстве по петрографии метаморфических пород можно найти изложение концепции серии прогрессивной термической декарбонатизации Боуэна [6, 47]. В результате реакции доломита и кварца с участием воды образуется тальк [1]. За счет реакции талька с кальцитом образуется тремолит, а при взаимодействии последнего с доломитом — форстерит. Вслед за этими минералами при дальнейшем повышении температуры последовательно образуются диопсид, брусит [2] и волластонит [13, 25, 26]. Серия декарбонатизации [4, 49] приведена в табл. 1. Здесь даны примерные тем-

[1] Присутствие талька часто трактуется неверно, поскольку во многих случаях он образуется в результате гидротермального изменения.

[2] В серии декарбонатизации Боуэна приводится не брусит, а периклаз, который затем гидратируется. В определенных условиях давления H_2O происходит непосредственное разложение доломита на агрегат брусита и кальцита, но в этом случае одновременные спликаты представлены лишь водосодержащими фазами, например тремолитом и серпентином.— *Прим. перев.*

Таблица 1

Боуэна в открытой и закрытой системах

Региональный метаморфизм				
карбонатная порода	закрытая система, °С			минеральная фация
«Эпимрамор» Чиполин [1]	Эпи 200 *атм*	1000 *атм*	2000 *атм*	Зеленых сланцев
Тремолитовый чиполин или мрамор	Мезо 400	500		Альмандиново-амфиболитовая
Форстеритовый чиполин или мрамор	420	550		
Диопсидовый чиполин или мрамор	Ката 480	580	620	
Скаполитовый «катамрамор?»		700	800	Гранулитовая

пературы образования минералов, однако с увеличением давления CO_2 на 200 *бар* эти температуры возрастают примерно на 200° [1].

Присутствие магния во многих известняках приводит к тому, что полная серия декарбонатизации проявляется также при метаморфизме существенно известковых пород, а не только доломитов. Первые ступени серии Боуэна обычно полностью проявляются при контактном метаморфизме в условиях «открытой» системы. Однако более высокотемпературные члены серии от монтичеллита до ларнита могут проявляться неполностью. Так, было показано, что спуррит может непосредственно образовываться за счет реакции кальцита и силикатного вещества без проявления низкотемпературных ступеней метаморфизма [5].

Для контактных мраморов характерны двойники скольжения в кальците по плоскости *e*; пластинки двойников часто бывают изогнуты, обычны волнистое погасание и помутнение кристаллов.

РЕГИОНАЛЬНЫЙ МЕТАМОРФИЗМ

Нижнюю границу регионального метаморфизма провести трудно, так как ориентированные под воздействием направленного давления породы постепенно переходят в регионально-метаморфические по мере повышения температуры. Обычно регионально-метаморфическими считаются породы, в которых присутствуют такие новообразованные минералы, как хлорит, эпидот или альбит (метаморфическая фация зеленых сланцев или эпизона).

Реликты первичных структур карбонатных пород удается проследить до условий значительного регионального метаморфизма. Например, в пентеликонском мраморе обнаружена *Macroporella* [38]. Совершенно исключительный случай представляет собой также формация меловых «хлоритовых мраморов», в которой в известняках, ассоциирующих с глаукофановыми кристаллическими сланцами [2], удается по палимпсестовым структурам определять видовую принадлежность микроокаменелостей [3].

Обычно последние реликты исходного строения исчезают в эпизоне. Здесь еще сохраняются лепидобластовые зерна, однако двойники скольжения по *e* редко бывают нарушенными. В мезозоне у карбонатных пород преобладает гранобластовая структура с размерами зерен, изменяющимися до 10 раз. Обычны торцовые агрегаты зерен [19] с волнистым погасанием. Проявляется катаклаз, часты искривленные двойниковые пластинки по *e*.

Гранобластовые структуры встречаются и в наиболее глубоких частях альмандиново-амфиболовой фации, а также, вероятно, в гранулитовой. Такие «катамраморы» изучены слабо. Иногда их принимают ошибочно за карбонатиты, причем подобные неверные определения встречаются и в новейшей литературе.

Часто говорят, что известняки реагируют на метаморфизм совершенно отлично от окружающих их силикатных пород («селективный метаморфизм»). Вероятно, это утверждение справедливо лишь применительно к метасоматическим процессам, ибо тщательный обзор литературы не позволяет сделать такого заключения о регионально-метаморфизованных толщах. Чистый карбонат кальция представляется одним из наиболее устойчивых по отношению к воздействию давления и температуры минералом, однако карбонатные породы всегда содержат некоторые примеси. Присутствие даже 1%

[1] Теоретические расчеты серии декарбонатизации с использованием формулы Клайперона [33, 52] дают отличающуюся от природной последовательность образования минералов; эти расхождения, вероятно, обусловлены замедленной скоростью установления равновесия.

[2] В фации глаукофановых кристаллических сланцев арагонит — устойчивая модификация $CaCO_3$ [29].

[3] Другой пример палимпсестовых структур такого рода относится к пневматолитически измененным породам — доломитсодержащим нижнекарбоновым известнякам [41].

таких примесей приводит к образованию минералов, соответствующих по своей фациальной принадлежности окружающим силикатным породам. Если бы такие соотношения отсутствовали, то всю концепцию метаморфических фаций необходимо было бы пересмотреть.

Серия декарбонатизации Боуэна мало пригодна для оценки регионального метаморфизма, поскольку она не сохраняет силу при допущении условий «закрытой системы». Образование тремолита в такой «закрытой системе» должно происходить в условиях мезозоны при глубине погружения не менее 2000 *м*, для больших глубин предполагаются уже условия катазоны. Однако, если серия Боуэна имеет мало ценности в случае слабого метаморфизма, она все-таки остается хорошим мерилом температур наиболее интенсивного метаморфизма. Наиболее высокотемпературный минерал серии, с достоверностью установленный в регионально метаморфизованных карбонатных породах,— диопсид. Следовательно, можно полагать, что в наиболее глубоко погруженных регионально метаморфизованных карбонатных породах максимальные температуры достигали 600—700°.

Эффект направленного давления в регионально-метаморфических породах трудно расшифровывается. В эпи- и мезозоне у известняков обнаруживается самая различная степень предпочтительной ориентировки — от очень интенсивной до почти изотропных текстур. Довольно интенсивно проявляются и дислокации кристаллов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Влияние давления и температуры на карбонатные породы оценить довольно трудно, поскольку эти факторы действуют на различных этапах становления пород, причем на каждой стадии они могут приводить к изменениям размеров и формы кристаллов, предпочтительной ориентировки, интенсивности дислокаций кристаллической решетки, а следовательно, к изменениям механических свойств агрегата. Кроме того, осложнения могут быть обусловлены и посттектонической перекристаллизацией. Тем не менее использование современных методик позволяет в ряде случаев получать ценную информацию о геологической истории карбонатных пород.

ЛИТЕРАТУРА[1]

1. Adams E., Nicholson J., An experimental investigation into the flow of marble, Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A, 195, 1901.
2. Barth T., Theoretical Petrology, Wiley, New York, N.Y., 416 p., 1962.
3. Bathurts R., Diagenesis in Mississippian calcilutites and pseudobreccias, Journ. Sediment. Petrol., **29**, 365—376, 1959.
4. Bowen N., Progressive metamorphism of siliceous limestones and dolomites, Journ. Geol., **48**, 225—275, 1940.
5. Burnham C., Contact metamorphism of magnesian limestones at Crestmore, California, Bull. Geol. Soc. Am., **70**, 879—920, 1959.
6. Callegari E., La Cima Uzza, Consiglio Nazionale delle Ricerce, Centro per le studio delle Alpi, Padova, **1**, 116 p., **2**, 127 p., 1962—1963.
7. Cordier P., Description des Roches Constituant l'Ecorce Terrestre, Dunod, Paris, 553 p., 1868.
8. D'Albissin M., Les traces de la déformation dans les roches calcaires, Rev. Géograph. Phys. Géol. Syn., Sér. 2, **5**, 1—174, 1963.
9. D'Albissin M., De Rango C., Étude de la microstructure des roches calcaires par l'observation au microscope électronique, Bull. Soc. Franc. Minéral. Crist., **85**, 170—176, 1962.
10. D'Albissin M., Robert M., Appréciation du degré de déformation naturelle au moyen d'un diffractomètre, Compt. Rend, **254**, 1123—1125, 1962.

[1] Библиографию на русском языке см. в работе: Смолин П. П., Об основах рациональной классификации метаморфизованных карбонатных пород, Изв. АН СССР, сер. геол., № 12, 36—53, 1959.—*Прим. ред.*

11. D'Albissin M., Fornaca-Rinaldi G., Tongiorgi E., Modifications apportées aux courbes de thermoluminescence des roches calcaires par une pression orogénique, Compt. Rend., **254**, 2804—2806, 1962.
12. D'Albissin M., Saplevitch A., Saucier H., Étude par la méthode dilatométrique de la déformation des roches calcaires, Compt. Rend., **251**, 2995—2997, 1960.
13. Danielson A., Danielson A., Das Calcit-Wollastonitgleichgewicht, Geochim. et Cosmochim. Acta, **1**, 55, 1950.
14. Debenedetti A., On mechanical activation of thermoluminescence in calcite, Nuovo Cimento, **7**, 251—254, 1958.
15. Ellenberger F., Étude géologique du pays de la Vanoise, Mém. Carte Géol. France, 561 p., 1958.
16. Friedel J., Déformation plastique et dislocations, Cahier Groupe Franç. Études Rhéol., 3, 17—22, 1956.
17. Goguel J., Importance des facteurs physico-chimiques dans la deformation des roches, Congr. Géol. Intern., Compt. Rend., 19e, Algiers, 1952, **3**, 133—142, 1953.
18. Griggs D., Turner F., Heard H., Deformation of rocks at 500—800° C, Geol. Soc. Am., Mem., **79**, 39—104, 1960.
19. Grübenman U., Die Kristallinen Schiefer, Borntraeger, Berlin, 298 p., 1910.
20. Haas C., Vibration Spectra of Crystals, Thesis Univ. of Amsterdam, Amsterdam, 1956, Unpublished
21. Habraken L., Greday T., Sur les modes de déformation dans les métaux, Rev. Universelle Mines, **12**, 38—55; 209—227, 1956.
22. Handin J., Higgs D., Lewis D., Weyl P., Effects of gamma radiation on the experimental deformation of calcite and certain rocks, Bull. Geol. Soc. Am., 88, 1203—1224, 1957.
23. Handin J., Hager R., Experimental deformation of sedimentary rocks under confining pressure, Bull. Geol. Soc. Am., **41**, 1—50; **42**, 2897—2934, 1957—1958.
24. Harker A., Metamorphism, Methuen, London, 380 p., 1952.
25. Harker R., Tuttle O., Studies in the system CaO — MgO — CO_2, Am. Journ. Sci., **25**, 3, 209, 274, 1955.
26. Harker R., Tuttle O., Experimental data on the pCO_2-T curve for the reaction calcite + quartz, Am. Journ. Sci., **254**, 239, 1956.
27. Higgs D., Friedman M., Gebhart J., Petrographic analysis by means of X ray diffractometer, Geol. Soc. Am., Mem., **79**, 275—292, 1960.
28. Holmes A., The Nomenclature of Petrology, Murby, London, 284 p., 1920.
29. Jamieson J., Phase equilibrium in the system calcite-aragonite, Journ. Chem. Phys., **21**, 1385, 1953.
30. Jung J., Précis de Pétrographie, Masson, Paris, 314 p., 1958.
31. Kamb W., Theory of preferred crystal orientation developed by crystallization under stress, Journ. Geol., **67**, 153—170, 1959.
32. Kamb K., The thermodynamic theory on non-hydrostatically stressed solids, Journ. Geophys. Res., **66**, 259—271, 1961.
33. Laffitte P., Introduction à l'Étude des Roches métamorphiques et des Gites métallifères, Masson. Paris, 358 p., 1957.
34. Lucas G., Caractères pétrographiques des calcaires noduleux à faciès ammonitico rosso de la région méditerranéene, Compt. Rend., **240**, 1909, 1955.
35. MacDonald G., Orientation of anisotropic minerals in a stress field, Geol. Soc. Am., Mem., **79**, 1—18, 1960.
36. Mamet B., Réflexions sur la classification des calcaires, Bull. Soc. Belge Géol. Paléontol., Hydrol., **70**, 48—64, 1961.
37. Mamet B., Sédimentologie des facies «marbres noirs» du Paléozoïque franco-belge, Mém. Inst. Roy. Sci. Natl. Belg, **151**, 131 p., 1964.
38. Marinos G., Petraschek W., Laurium, 4, Geological and Geophysical Research Institute, Athens, 246, p., 1956.
39. Michel R., Les schistes cristallins du Massif du Grand Paradis et de Sesia-Lanzo, Sci. Terre, **1**, 1—287, 1953.
40. Orme G., Brown W., Diagenetic fabrics in the Avonian limestones of Derbyshire and North Wales, Proc. Yorkshire Geol. Soc., **34**, 51—66, 1963.
41. Phemister J., MacGregor A., Note on a datolite and other minerals in a contact altered limestone at Chappel Quarry, Mineral Mag., **26**, 275—282, 1942.
42. Raguin E., Dècouverte d'une faune de foraminifères dans les calcaires hautement métamorphisés du Vallon de Paquires, près de la Grande Motte, Compt. Rend., **181**, 726—728, 1925.
43. Sander B., Gefügekunde der Gesteine, Springer, Berlin, 352 p., 1930.
44. Sander B., Sachs G., Zur röntgenoptischen Gefügeanalyse von Gesteine, Z. Krist. Mineral. Petrog., Abt. A., Z. Krist., **75**, 550—571, 1930.
45. Schmidt W., Gefügestatiskik, Mineral. Petrog. Mitt., 38, 392—423, 1925.
46. Смолин П. П., Об основах рациональной классификации метаморфизованных карбонатных пород, Изв. АН СССР, сер. геол., № 12, 36—53, 1959.

47. Struve S., Data on the mineralogy and petrology of the dolomite-bearing northern contact zone of the Quérigut granite, Leidse Geol. Mededel., 22, 235—349, 1958.
48. Techmüller M., Kalifeh Y., Louis M., Transformation de la matière organique, Rev. Inst. Franç. Pétrole Ann. Combust. Liquides, 15, 1567, 1960.
49. Tilley C., A note on the progressive metamorphism of siliceous limestones and dolomites, Geol. Mag., 38, 175—178, 1951.
50. Turner F., Verhoogen J., Igneous and Metamorphic Petrology, McGraw-Hill, New York, N.Y., 694 p., 1962.
51. Turner F., Weiss L., Structural Analysis of Metamorphic Tectonites, McGraw-Hill, New York, N.Y., 545, p., 1963.
52. Weeks W., Equilibria relations during thermal metamorphism of carbonate rocks, Am. Min., 39, 349, 1954.
53. Zeller E., Thermoluminescence of carbonate sediments, *in*: H. Faul (Ed.), Nuclear Geology, Wiley, New York, N. Y., 180—188, 1954.

ГЛАВА 6

Происхождение нефти в карбонатных породах

Дж. М. Хант

ВВЕДЕНИЕ

Нередко высказывались предположения, что нефть не образуется в карбонатных породах. Современные концепции происхождения и миграции нефти, однако, не исключают возможности образования нефти в карбонатных породах. Одно из важных положений нефтяной геологии, установленное в прошлом десятилетии, заключается в том, что тонкие рассеянные выделения битума местного происхождения присутствуют почти во всех типах осадочных пород [34, 47, 57]. Это положение много лет назад было предварительно высказано Преттом [48]: «Нефть представляет собой результат фундаментальных земных процессов, настолько типичных, что они повторяются в каждом последовательном цикле истории развития земной коры. Нефть — нормальная составляющая неметаморфизованных пород прибрежного происхождения».

Источники и типы органического вещества, отложившегося в карбонатных и глинистых породах (сланцах), существенно различны. Равным образом ранняя литификация карбонатных пород по сравнению с медленным уплотнением глинистых сланцев обусловливает различные условия миграции. Эти факторы могут изменять состав нефти и время ее миграции, но не способствуют ее сохранности. Широкий диапазон обстановок осадконакопления карбонатных пород должен приводить к соответствующим различиям в количестве органического вещества, за счет которого генерируется нефть. Многочисленными исследованиями как современных, так и древних карбонатных пород установлено, что по содержанию углеводородов они сопоставимы с глинистыми осадками. Приблизительно 40% из общих запасов в 217 млрд. баррелей нефти, подсчитанных в главных нефтеносных полях (исключая СССР и страны социалистического лагеря), заключено в карбонатных коллекторах [37]. Поскольку некоторые из этих коллекторов окружены полностью карбонатными породами, следует допустить, что карбонатные осадки способны генерировать нефть.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ НЕФТИ

Нефть — сложная смесь углеводородов, молекулы которых содержат от 1 до 40 атомов углерода. Среди них преобладают парафины, нафтены (циклопарафины) и ароматические соединения. Кроме того, в нефти присутствуют небольшие количества кислородных, азотных и сернистых соединений, называемых асфальтами, а также следы солей металлов. В табл. 1 приведен довольно типичный состав сырой нефти; следует отметить, что состав сырой нефти очень сильно меняется, а иногда значительные вариации ее наблюдаются в пределах одного коллектора.

Полагают, что почти вся нефть имеет органическое происхождение и образовалась за счет органического вещества, возникшего в свою очередь за счет некогда живших организмов [1]. Различные фракции нефти, однако,

[1] Гипотеза органического происхождения нефти в СССР разделяется не всеми геологами. В работах П. А. Кудрявцева (1963 г.), П. Н. Кропоткина (1955 г.) и др. утверждается ювенильное происхождение углеводородов нефтяного ряда.— *Прим. ред.*

могут возникать в результате разных процессов. Некоторые исследователи полагают, что нефть имеет гетерогенное происхождение и частично отложилась с осадками в качестве продукта жизнедеятельности организмов, а частично образовалась в них после погребения путем восстановления неуглеродистого органического вещества [34].

УГЛЕВОДОРОДЫ, ОБРАЗОВАВШИЕСЯ ЗА СЧЕТ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ ОРГАНИЗМОВ

Многие углеводороды установлены как в живых организмах, так и нефти. Эти вещества найдены также в современных и древних осадках, что позволяет предполагать, что нефть может возникать за счет простой аккумуляции таких соединений лишь с незначительными изменениями их химического состава. Первыми соединениями, свойственными живым организмам, установленными в сырой нефти, были порфириновые производные хлорофилла и гемина, представляющие соответственно пигменты зеленой растительности и крови животных. Это открытие было сделано Трейбсом в 1934 г. Исследователь установил, что порфириновые производные хлорофилла присутствуют в нефти примерно в 20 раз больше, чем производные геминов. Это позволило

Таблица 1

Типичный состав сырой нефти

	Вес.%
Фракции (размеры молекул)	
Газолин (C_4—C_{10})	31
Керосин (C_{11}—C_{12})	10
Газовое масло (C_{13}—C_{20})	15
Фракция смазочных масел (C_{21}—C_{40})	20
Остаток ($> C_{40}$)	24
	100
Молекулярные типы	
Парафины	30
Нафтены	49
Ароматичные	15
Асфальтиты	6
	100

предполагать, что сырая нефть образуется преимущественно за счет растительности. Позднее был получен концентрат оптически активной фракции сырой нефти, состоящий из кристаллического углеводорода с несколькими нафтеновыми цепочками [45]. Оптически активные органические соединения образуются исключительно за счет живых организмов. Эти факты предоставили дополнительное доказательство, что нефть образуется в результате жизненных процессов. В последнее время из нефти была выделена серия изопреноидных углеводородов [7] и углеводород со стероидными ядрами [40]. Как изопреноидные, так и стероидные структуры свойственны живым организмам.

В живых организмах в свою очередь были обнаружены углеводороды. Весьма детально изучены парафиновые углеводороды смол в насекомых и растениях [17]. При этом исследовании было впервые установлено преобладание алканов с цепочками углерода, содержащими нечетное число атомов в пределах от C_{25} до C_{37}. Уайтмор [65] по данным своих исследований углеводородов в бурых водорослях предположил, что количество углеводо-

родов, образующихся в результате жизнедеятельности организмов, достаточно, чтобы объяснить образование всех мировых запасов нефти. Позднее был опубликован детальный обзор всех углеводородов, известных в живых организмах [26]. Среди парафиновых углеводородов наиболее обычен метан, первоначально возникающий в болотах в результате метаболизации органического вещества. Пока не установлено никаких биологически возникших углеводородов этан-октановой группы C_2 — C_8, за исключением, возможно, гептана. Парафиновые углеводороды, содержащие 9 и более атомов углерода, особенно смолы с 23—37 атомами углерода в молекуле, часто встречаются в природе.

Нафтены, содержащие менее 10 атомов углерода, в живых организмах не найдены. Циклопарафины в большинстве случаев представлены ненасыщенными терпенами ($C_{10}H_{16}$).

В природе встречаются ароматические углеводороды с 10 и более атомами углерода в молекуле и более тяжелые по весу. Наиболее обычный из них — парацилин, часто присутствующий в пряностях. В морских организмах были найдены высокомолекулярные углеводороды [8, 9], причем фракция неомыляющих углеводородов содержалась в большем количестве в относительно примитивных формах беспозвоночных организмов. Это позволяет предполагать, что смолы, стиролы и углеводороды в наибольшем количестве присутствуют в низших и наиболее примитивных формах жизни. В последнее время были выделены пристан и серия углеводородов, связанных с фитолом морского зоопланктона [11—13]. Жидкие углеводороды из современных осадков впервые выделены Смитом [51], который обнаружил в илах побережья Мексиканского залива серию парафинов, нафтенов и органических углеводородов с молекулами, состоящими более чем из 14 атомов углерода. Более детальными исследованиями в современных осадках было найдено большое количество углеводородов, содержащих более четырнадцати атомов углерода в молекуле [42].

Необходимо подчеркнуть, что углеводороды, установленные упомянутыми выше исследованиями в живых организмах и современных осадках, соответствуют лишь очень небольшой фракции нефти, представленной высокомолекулярными соединениями (более C_{14}). По данным В. А. Соколова [52], а также В. В. Вебера и Н. М. Туркельтауба [60], среди углеводородов в обогащенных органическим веществом осадках Каспийского и Черного морей отсутствуют соединения ряда C_2 — C_{14}. Эти исследователи полагают, что углеводороды современных осадков не могут соответствовать нефти, поскольку отсутствующие в них низкомолекулярные фракции (до C_{14}) составляют до 50 и более процентов многих сырых нефтей. В осадках Калифорнийского побережья содержание таких углеводородов, по предварительным данным, в сумме составляет не более 1 ч. на 1 млн. [21]. Эрдман (личное сообщение, 1962) в современных осадках нашел лишь метан и гептан (C_1 — C_8), тогда как в древних осадках он установил все насыщенные углеводороды, включая пентаны, гексаны, гептаны и т. д. Эрдман и др. [22], по данным предварительных исследований, отметили, что в современных осадках отсутствуют низкомолекулярные ароматические углеводороды, бензин и ксилены. Дантон и Хант [20] установили в 21 образце современных осадков из Венесуэлы, Техаса, Кубы, Калифорнии и Норвегии отсутствие углеводородов ряда C_4 — C_8. Однако в 29 образцах древних осадков (возраст от докембрия до миоцена) всегда присутствовали углеводороды C_4 — C_8 в количестве от 1 до 800 ч. на 1 млн. Все эти исследования показали, что в современных осадках обычно отсутствуют более легкие углеводороды, чем нонан (C_9).

Установлено также, что тяжелые углеводороды в современных осадках содержатся в меньшем количестве, чем в древних. В результате анализа 55 образцов современных осадков из шести различных районов только

в одном из них содержание тяжелых углеводородов (выше C_{14}) достигало величины, соответствующей среднему их содержанию для тысячи образцов древних осадков. В большинстве современных осадков содержание углеводородов составляет не более $^1/_5$ их количества в древних породах.

Таким образом, кажется вероятным, что некоторые высокомолекулярные углеводороды нефти синтезировались живыми организмами и за счет них действительно лишь в результате аккумуляции с незначительными изменениями возникала сырая нефть. Весь парафин, нафтен и ароматические углеводороды, содержащие не более 9 атомов углерода (за исключением метана и гептана), живыми организмами не синтезируются и в современных осадках отсутствуют; следовательно, они должны генерироваться в осадочном процессе. Аналогичным образом и пониженное содержание тяжелых углеводородов в современных осадках по сравнению с древними позволяет предполагать, что часть из них образовалась за счет органического вещества в осадках.

ОБРАЗОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ ЗА СЧЕТ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Основные вещества, из которых состоят растения и животные,— это протеины, углеводы и липоиды. Высокоорганизованные растения содержат также лигнин, высокомолекулярное ароматическое соединение. Лигнит составляет 15—20% суммарного земного ароматического вещества на сухой вес и, очевидно, должен быть главным источником ароматических соединений нефти. Протеины, главный источник азота в органогенных осадках, представляют собой сложные полимеры аминокислот. Наиболее важный углевод, целлюлоза, — главная составная часть растительной клетчатки. Липоид — общее групповое название смол, жиров, масел и пигментов. Многие пигменты — чистые углеводороды, которые могут входить в состав сырой нефти без сколько-нибудь заметных изменений химического состава. Силвермен [50] указывал, что отношение изотопов $^{13}C/^{12}C$ в нефти и различных органических веществ свидетельствует о том, что липоиды могли быть первичными источниками нефти. В табл. 2 можно видеть, что химический состав липоидов очень близок к составу нефти. Некоторые из этих

Таблица 2

Средний химический состав некоторых природных органических веществ

Вещества	Содержание элементов, вес.%				
	C	H	S	N	O
Углеводм	44	6			50
Лигнин	63	5	0,1	0,3	31
Протеины	53	7	2	16	22
Липоиды	80	10			10
Нефть	82—87	12—15	0,1—5	0,1—0,5	0,1—2

веществ следует рассматривать как потенциальные источники углеводородов, пока их происхождение не будет доказано более обстоятельно.

Начальное разложение органического вещества осуществляется при участии бактерий в пределах первых футов от поверхности большинства осадков. От 10 до 50% органического вещества превращается в материал клеток бактерий. В аэробных условиях присутствуют свободные воды, двуокись углерода, ионы сульфата, фосфата и аммония. Образующиеся в этом случае продукты похожи на возникающие в анаэробных условиях, кроме

серы, которая удаляется в виде сероводорода, и образуется метан и водород [66]. В зависимости от глубины деятельности бактерий карбонатные и глинистые осадки различаются между собой. Бактерии, живущие на органическом веществе в карбонатных илах Флориды и Кубы, практически исчезают в интервале первых пяти футов от поверхности осадков [39]. В глинистых илах таких районов, как дельта Ориноко и Калифорнийский залив, активные бактерии встречаются, однако, на значительно большей глубине. В первом случае, например, жизнеспособные бактерии были установлены до глубины около 50 *м*. Предполагается, что распространение бактерий в таких карбонатных илах, как осадки Флоридского залива, может ограничиваться крайне восстановительными условиями и высоким содержанием H_2S. Средняя величина Eh 8 неглубоко взятых проб карбонатных илов из заливов Флоридского и Батабано составляла 200 *mv*, тогда как в глинистых осадках дельты Ориноко даже на большой глубине Eh положительна. В глинистых осадках сероводород полностью расходуется, реагируя с железом с образованием сульфидов. Но в чисто карбонатных осадках, относительно свободных от железа, H_2S присутствует до значительных глубин. Сероводород обнаружен в древних карбонатных породах, в которых может почти или совершенно отсутствовать органическое вещество. Этими соотношениями можно объяснить высокое содержание серы в нефтях, связанных с карбонатными породами. Обычно высокое содержание серы (несколько процентов) и асфальтовых веществ в нефтях, связанных с карбонатными породами, и малое содержание (обычно менее 1%) в нефтях из глинистых осадков послужило основанием для утверждения различных способов образования нефти в этих двух типах осадков [28]. По мере увеличения глубины погребения органического вещества в карбонатных осадках деятельность бактерий все менее заметна в нефтеобразовании и превращение органического вещества в углеводороды происходит в результате термической или каталитической деградации. При каталитическом взаимодействии необходим тесный контакт органического вещества с поверхностью минералов. Для этого случая, вероятно, отсутствуют какие-либо различия между карбонатными и глинистыми илами. Е. В. Горская [28] отмечала, что содержание органогенного углерода углеводородов и общая битуминозность в современных кластических осадках возрастает по мере уменьшения размеров минеральных частиц (табл. 3).

Таблица 3

Состав органического вещества современных кластических осадков (вес.%) [28]

Осадок	Содержание органического вещества	Составляющие органического вещества	
		сумма битумов [1]	углеводороды
Пески	0,77	1,5	0,043
Алевриты	1,15	2,1	0,096
Глинистые илы	1,80	2,8	0,141

[1] Органическое вещество, растворимое в органических растворителях.

При изучении формации глинистых сланцев Викинг Хант [33] установил три интервала содержания органического вещества в осадках, переходных от алевролитов к глинам, с размерами частиц менее 2 *мк* (табл. 4). Органическое вещество в глинах, частицы которых имеют наиболее тонкие размеры, находится в наиболее тесном контакте с поверхностью минералов.

Одновременно при изучении 346 образцов древних известняков было установлено, что органическое вещество содержится в различных образо-

Таблица 4

Соотношение содержания органического вещества и размеров частиц осадка в глинистых сланцах формации Викинг [33]

Размеры частиц	Органическое вещество (вес.%, среднее)
Алеврит	1,79
Глина (2—4 *мк*)	2,08
Глина (< 2 *мк*)	6,50

ваниях в следующих количествах (вес.%): карбонатные илы — 0,18; обломки скелетов — 0,23; неорганогенные зерна — 0,10. Было также найдено, что органическое соединение хинолин в водных концентрациях до 200 ч. на 1 млн. легко адсорбировался главными глинистыми минералами — каолинитом, иллитом и монтмориллонитом, тогда как известковый ил совершенно его не адсорбировал. Глины давно известны как превосходные катализаторы, способствующие перераспределению групп атомов углерода в органических соединениях. Фросту [24] в присутствии глин удалось превратить алкоголи, кетоны и другие неуглеводородные соединения в углеводороды при относительно низких температурах (150—180°). При этом он установил, что повышенной каталитической способностью обладают монтмориллонитовые и иллитовые типы, тогда как каолинит менее активен. Позднее отмечалось образование циклических и ароматических углеводородов при нагревании органических комплексов монтмориллонитов. Особенно интересно, что в присутствии бентонита (с водой или без нее) при нагревании бегеновой кислоты ($C_{21}H_{43}COOH$) при 200° С была получена серия парафиновых и олеиновых углеводородов [35]. Важен факт получения углеводородов в присутствии воды, содержащейся в осадках при генерации нефти. Получить углеводороды нагреванием в отсутствии глин не удалось. Для изучения вопроса о каталитическом действии минерального вещества в процессе нефтеобразования необходимы, конечно, дальнейшие исследования, особенно с карбонатными илами. Однако и в настоящее время очевидно, что глинистые сланцы являются гораздо более эффективными катализаторами нефтеобразования, чем карбонатные осадки.

Каталитическая генерация углеводородов в карбонатные породы может осуществляться за счет подчиненной примеси рассеянного в них глинистого вещества. Успенский и др. [55] отмечали, что органический углерод в карбонатных породах первично ассоциирует с часто присутствующими в них глинистыми минералами. Автор настоящей главы обработал разбавленной соляной кислотой образец ила с Флоридского залива с целью выделения некарбонатной фракции. Во фракции и исходном образце определялось содержание органического вещества. В осадке, содержащем около 15% глинистых минералов, 75% органического вещества присутствовало в глинистой фракции и лишь 25% в преобладающей карбонатной части образца.

В табл. 5 показаны очень ясные взаимоотношения между нерастворимым остатком, преимущественно глинистым, и органическим веществом в карбонатных породах, установленные Успенским и Чернышевой [54]. Суммарное содержание органического вещества и битумов, в состав которых входят углеводороды, возрастает по мере увеличения содержания нерастворимого остатка.

В чистых, безглинистых карбонатных осадках возможность каталитического образования углеводородов уменьшается. Превращение органического вещества в углеводороды в чистых карбонатных породах имеет характер

Таблица 5

Соотношение между содержаниями органического вещества и нерастворимого остатка в карбонатных породах (вес.%) [54]

Нерастворимый остаток	Органическое вещество	Битумы [1]
4,3	0,06	0,015
10,2	0,15	0,021
15,5	0,28	0,034
24,5	0,49	0,034
57,9	0,70	0,046
66,1	0,93	0,051
72,8	2,36	0,052

[1] Органическое вещество, растворимое в органических растворителях, включает углеводороды.

термического процесса. Это позволяет предполагать, что генерация нефти в карбонатных породах происходит на больших глубинах и в течение более длительного времени, чем в глинистых. Следовательно, нефтепроизводящие карбонатные пласты могут не поставлять нефть на тех ранних этапах истории осадочного бассейна, на которых глинистые породы играют активную нефтепроизводящую роль.

МИГРАЦИЯ НЕФТИ

Первичная миграция нефти выражается в ее (и газа) перемещении из плотных слабопроницаемых нефтепроизводящих осадков в пористые проницаемые породы-коллекторы. Вторичная миграция — это движение нефти в коллекторах. При рассмотрении карбонатных отложений как возможных нефтепроизводящих пород важно сравнить процесс первичной миграции в карбонатных и глинистых породах. Наиболее вероятная гипотеза причин миграции нефти заключается в том, что по мере отложения осадков относительно глубоко погруженные их пласты освобождаются от интерстиционной воды в результате давления нагрузки и уплотнения. Уикс [62] подсчитал, что в процессе уплотнения осадков из каждой кубической мили илов выжимается 15—20 млрд. баррелей флюида. По мере прохождения через консолидирующийся осадок флюид транспортирует небольшие количества нефти. При поступлении в пористую породу-коллектор, когда физические и химические условия существенно изменяются, нефть может отделяться от флюида. В результате возникновения возрастающих в размере капель нефти утрачивается способность этого вещества к проникновению в тонкие увлажненные поры окружающей плотной породы. Нарисованная картина сугубо гипотетична и не содержит объяснения, каким образом нефть мигрирует в воде, какая часть движется с водой или на какой стадии большая часть нефти покидает нефтепроизводящий пласт. Нефть может транспортироваться в форме коллоидально-диспергированных капель, в состоянии истинного раствора или в газообразной форме. Хобсон [30] рассмотрел механизм сжатия глобулей нефти между мелкими поровыми пространствами, обусловливающий их продвижение в сторону коллектора. Бейкер [3], рассмотрев состав нефти, высказал предположение о ее миграции в виде разбавленного коллоидального раствора, стабилизированного природными мылами. Позднее были проведены детальные исследования по растворимости углеводородов в воде [41]. В соответствии с этим исследованием растворимость углеводорода достаточна, чтобы обусловить возникновение известных скоплений нефти. Вычисление общего количества воды, перемещающегося в большинстве осадочных бассей-

нов, в сопоставлении с выявленными в них запасами нефти, показывает, что возникновение нефтеносных полей может быть обусловлено растворимостью углеводородов в воде порядка 2—5 ч. на 1 млн.

Против всех предложенных механизмов миграции нефти существуют возражения. Возражения против первого предположения заключаются в том, что для перемещения глобулей нефти в очень тонких порах нефтепроизводящего пласта форма этих глобулей должна сильно искажаться, что невозможно в связи с высоким их поверхностным натяжением. Для образования коллоидального раствора углеводорода необходимо присутствие в 50 раз большего количества мыла или другого стабилизирующего материала, тогда как хорошо известно, что такие поверхностно активные агенты имеют тенденцию адсорбироваться во вмещающих породах. Так, например, оказались безуспешными попытки использовать мыльный раствор для вторичного извлечения нефти в связи с тем, что мыло быстро адсорбировалось на поверхности минеральных частиц. Миграция как в виде коллоидного, так и истинного раствора не объясняет, почему нефть отделяется при поступлении в пористую породу-коллектор. Различия физической и химической обстановки коллектора и нефтепроизводящего пласта, несомненно, существуют. Каким образом, однако, это изменение условий вызывает изменение в отделении нефти, остается неизвестным. Если нефть мигрирует в виде тонких глобулей или в виде коллоидального раствора, она хуже должна продвигаться через тонкозернистые карбонатные нефтепроизводящие пласты, чем через глинистые. Карбонатные частицы не обладают механической способностью глинистых частиц вызывать искажение глобулей и последующее продавливание их через поры. Миграция нефти в виде коллоидного раствора, стабилизированного мылами, должна прекратиться в присутствии ионов кальция и магния в воде. Известно, что обычно ионы кальция связывают поверхностно активные агенты в песчаной колонке, и нет оснований предполагать, что они не будут оказывать подобного действия в илах. Миграция в виде истинного раствора без стимулирующего действия органического материала, вероятно, в равной мере может проявляться как в карбонатных, так и в глинистых породах.

Гинзбург [27] указывал, что большая часть воды в карбонатных илах исчезает уже на глубине 1—2 футов. Уэллер [64] подтвердил, что в известковых илах проявляется лишь очень незначительное уплотнение. Холлмен [31] привел доказательство подводной консолидации известняков; в относительно глубоководных условиях северной Италии он наблюдал на нижней поверхности аммонитов отпечатки неровностей кровли нижележащих пластов известняка. Это свидетельствует о том, что еще до отложения на дне аммонитов пласты известняка затвердели и частично растворялись. Известняки консолидируются главным образом посредством цементации и перекристаллизации. Все эти факты позволяют полагать, что миграция флюидов из известняков проявляется на столь ранней стадии их эволюции и в пределах столь небольшого интервала глубины, что этот процесс нельзя рассматривать как эффективный механизм перемещения нефти в коллекторы. Следовательно, большая часть нефти должна сохраняться в карбонатных породах и мигрировать из них на наиболее поздних стадиях литификации. Такого рода миграция может происходить совместно с перемещением растворов по поздним трещинам, вторичным порам растворения, которые гораздо более характерны для карбонатных пород, чем для глинистых сланцев. Было установлено, что отношение углеводородов к общему количеству органического вещества значительно выше в карбонатных породах, чем в глинистых сланцах [25]. Эти факты согласуются с представлением, что углеводороды значительно дольше сохраняются и труднее удаляются из карбонатных пород, чем из глинистых сланцев. Эти соотношения могут получить и другое объяснение (см. ниже).

Чайковская [18] утверждает, что, по мнению некоторых исследователей, битумы не могут выделяться в окружающие карбонатные породы формации в результате ранней литификации карбонатных илов. Однако существуют многочисленные убедительные доказательства миграции вещества внутри карбонатного нефтепроизводящего пласта в молекулярной форме. Чайковская доказывает, что битумы передвигаются по бесчисленным трещинкам и кавернам, которые образуются в результате циркуляции подземных вод сквозь карбонатные породы; эта циркуляция также приводит к сильному увеличению первичной пористости. Она пришла к выводу, что некоторые из карбонатных формаций в районе Туруханска и Норильска в СССР характеризуются высоким содержанием битумов. Эти битумы образовались во вмещающих их карбонатных породах и несколько перераспределялись по мелким кавернам, порам и трещинам. Чайковская также согласна с Гехменом, что в чисто карбонатных формациях присутствует относительно небольшое количество органического вещества, большая часть которого представлена углеводородами.

Необходимо подчеркнуть, что существует огромное количество глинистых известняков и известково-глинистых сланцев, промежуточных по составу между глинистыми и карбонатными породами. Эти породы еще менее ясны в отношении особенностей их уплотнения и способности к выделению флюидов в коллекторы. Во многих из этих гибридных осадков присутствует большое количество органического вещества [10, 32]. Некоторые из таких пород, например формация Дювернери в Канаде и формация Лалуна в Венесуэле, как по химическому составу, так и по условиям залегания, приходится рассматривать как нефтепроизводящие породы.

ПРИМЕРЫ ОПИСАНИЯ НЕФТЕПРОИЗВОДЯЩИХ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

В недавнем прошлом Оуэн [46] пересмотрел геологические концепции, трактовавшие карбонатные породы как нефтепроизводящие. Он утверждает, что, судя по стратиграфическому и структурному положению многих нефтяных и газовых залежей в карбонатных породах, входящие в состав их углеводороды должны иметь местное происхождение. Во многих нефтеносных регионах карбонатные породы явно преобладают. Некоторые важные поля такого рода рассматриваются ниже.

БАССЕЙН УИЛЛИСТОН, США

Этот бассейн занимает площадь более 100 кв. миль и сложен толщей морских карбонатных пород девонского возраста мощностью более 1000 футов [5]. Эта толща состоит из известняков, доломитов, эвапоритов и небольшого количества глинистых сланцев. Промышленная нефтеносность приурочена преимущественно к карбонатным породам Саскачеванской группы, хотя во многих частях средне- и верхнедевонских отложений присутствуют нефтяные глинистые сланцы и примазки асфальта. Например, в основании группы Элк-Пойнт в северо-западной части северной Дакоты и в восточной Монтане присутствуют темноокрашенные плотные известняки, отложившиеся в эвксинских условиях, которые благоприятствуют сохранению органического вещества. Присутствие нефтяных примазок по трещинам позволяет предполагать, что нефть здесь имеет местное происхождение и что темные известняки можно рассматривать в качестве нефтепроизводящих пород. В этом случае, однако, можно думать, что глинистое вещество принимало участие в генерации нефти, поскольку в разрезах средне- и верхнедевонских отложений присутствует значительное количество глинистых известняков и доломитов. Тем не менее в целом этот район представляет собой

участок образования нефти с резким преобладанием карбонатных фаций. Многие карбонатные породы групп Элк-Пойнт и Саскачеван представлены палевыми и темно-коричневыми известняками и доломитами с подчиненными прослойками глинистых сланцев, причем по всему разрезу наблюдается окрашивание нефтью и примазки битумов.

НЕФТЕНОСНОЕ ПОЛЕ АБКАЙК-ГХАВАР, САУДОВСКАЯ АРАВИЯ

Крупнейшее в мире нефтеносное поле Абкайк-Гхавар имеет протяженность более 140 миль с продуктивной нефтеносностью в пределах максимальной вертикальной мощности более 1300 футов [1]. Главный нефтепроизводящий интервал — горизонт Араб-Д — приурочен к верхней части юрской формации Джубайла. Эта формация мощностью 1200 футов сложена тонкозернистыми известняками с подчиненными калькаренитами и доломитами. Горизонт Араб-Д состоит из калькаренитов, тонкозернистых известняков и доломитов, перемежающихся с пластами ангидрита. Эта пачка перекрывается другой пачкой известняков и доломитов мощностью 500 футов с ангидритами в кровле. Выше этого пласта ангидритов развиты исключительно нефтяные глинистые сланцы с незначительным количеством нефтяных примазок. Максимальная нефтеносность приурочена к первым 240 футам в верхней части формации Джубайла, залегающей ниже ангидритов. Геологи арабо-американской нефтяной компании, которые, вероятно, изучали это поле тщательнее, чем любые другие формации, полагают, что нефть здесь образовалась в осадках верхней части формации Джубайла и горизонта Араб-Д. Частично это предположение основано на очень прихотливом распределении нефти и воды в пористых горизонтах средней и нижней частей формации Джубайла. Объем этих пористых горизонтов грубо пропорционален количеству калькаренита в рассматриваемой формации. Это нефтеносное поле, вероятно, один из наиболее ясных в геологическом отношении примеров карбонатных нефтепроизводящих пород.

ДРУГИЕ НЕФТЕНОСНЫЕ ПОЛЯ БЛИЖНЕГО ВОСТОКА

Другие возможные нефтепроизводящие карбонатные горизонты на Ближнем Востоке представлены известняками и мелом, по возрасту относящимися к интервалу от среднего мела до олигоцена и развитыми в Ираке, Иране и юго-восточной Турции; нефтеносность приурочена к связанным с этими породами рифовым отложениям и трещиноватым известнякам [4]. К этой же категории относятся нефтяные поля юго-западного Ирана, приуроченные к формации Верхнеасмарских известняков, нефть которых, как предполагается, имеет местное происхождение. Мощность формации 700—1500 футов, местами известняки имеют характер рифовых отложений. Как миоценовые, так и олигоценовые горизонты формации Асмари обогащены органическим веществом. Другой хороший пример ближневосточного нефтяного поля с карбонатными производящими породами — район Киркук в северном Ираке протяженностью 60 миль и запасами нефти миллиард баррелей [19]. Здесь нефтеносные коллекторы представлены рифовыми и глобигериновыми известняками среднеэоценового — нижнемиоценового возраста. Нефтеносные горизонты перекрываются известняками и пластами соли и подстилаются мощной толщей известняков и мергелей.

ДРУГИЕ ПРИМЕРЫ

Известны и другие месторождения нефти в карбонатных породах, для которых, однако, вероятно поступление нефти из подстилающих или перекрывающих глинистых сланцев. Наиболее обычный случай в нефтеносных

полях этого типа — приуроченность нефтяных карбонатных пород к поверхности несогласия, перекрытой глинистыми сланцами. Пористость в таких карбонатных породах часто обусловлена эрозией и растворением при выветривании. Такие породы представляют собой превосходное вместилище для нефти, мигрирующей из перекрывающих глинистых илов. В качестве типичных примеров коллекторов этого типа можно рассматривать известняки формаций Роджерс-Сити, Трейверси и Данди Мичиганского бассейна, а также формации Трентон бассейна Мичиган и западной части Огайо. В известняках формации Эленбергер пермского нефтеносного бассейна Техаса и Нью-Мексико нефть поступала из формации глинистых сланцев Симпсон.

В результате детального изучения нефти бассейна Маракаибо в Венесуэле был сделан вывод, что вероятными нефтепроизводящими породами западной Венесуэлы были сильнобитуминозные известняки формации Лалуна [43]. Мощность пород с хорошими коллекторными свойствами в известняках формации Кагола и Лалуна составляет около 1800 футов. Бодунов-Скворцов [14] полагает, что битумы, обнаруженные в нижнекембрийских доломитистых известняках Восточной Сибири, имеют местное происхождение. В этом районе выделены три карбонатные свиты: ангарская, булайская и бельская общей мощностью около 800 *м*, в которых известняки переслаиваются с ангидритами. Этот разрез подстилается мощной толщей доломитов. Брод [16] полагает, что включения асфальтитов и битумов в мощных толщах палеозойских известняков и доломитов западной части Восточно-Сибирской платформы имеют местное происхождение. Вероятно, существуют и многие другие примеры карбонатных осадков, считающихся нефтепроизводящими. Однако и приведенных здесь материалов достаточно, чтобы показать их широкое распространение. Как отмечалось выше, к карбонатным породам приурочено примерно 40% мировых запасов нефти, хотя они составляют лишь 16% осадочных разрезов нефтеносных бассейнов континентов и континентальных шельфов, тогда как на долю глинистых сланцев здесь приходится около 50%. Карбонатные породы могут стать нефтепроизводящими в результате проявления ряда факторов; следует упомянуть следующие из них:

1. Карбонатные породы обычно быстро литифицируются и удерживают присутствующие в них углеводороды на ранних стадиях миграции флюидов; в течение этого же периода при отсутствии достаточно непроницаемых покрышек глинистые сланцы, несомненно, теряют значительную часть образовавшихся в них углеводородов.

2. Известняки часто ассоциируют с эвапоритами в условиях, благоприятных для генерации и аккумуляции нефти. По мнению Уикса [62], типичная осадочная последовательность начинается с фации известковых илов, отложившихся в относительно глубоководных условиях, окруженных шельфовыми известняками и доломитами. В относительно глубоководных частях могут присутствовать кремни, сменяющиеся более чистыми, частично перекристаллизованными доломитизированными известняками. В относительно повышенных частях шельфа широко распространены рифовые отложения, встречающиеся в сторону углубления бассейна лишь изолированно. В конце цикла осадконакопления этого типа отлагаются эвапориты, первичные доломиты, ангидриты и иногда соли. В некоторых случаях они полностью занимают всю центральную часть бассейна. В толщах такого рода органическое вещество, накопившееся в начале их отложения, в конечном счете преобразуется в огромное количество углеводородов. Эти углеводороды погребаются под непроницаемой покрышкой эвапоритовых осадков. Уикс привел около 20 примеров разрезов нефтеносных бассейнов, в которых проявились все или некоторые из упомянутых выше стадий рассмотренного цикла осадконакопления.

3. Углеводороды, перемещающиеся с водной фазой по трещинам и первичным порам, при поступлении в высокосоленую среду карбонатно-эвапо-

ритовых осадков должны сбрасываться из раствора в виде нефтяных глобулей. Это предположение, конечно, имеет сомнительный характер, однако сильная изменчивость солености, несомненно, должна быть благоприятным фактором в процессе аккумуляции нефти.

В общем ассоциация карбонатных пород с крупными скоплениями нефти, например гигантскими третичными и юрскими нефтеносными бассейнами Ближнего Востока, позволяет считать, что осадочные карбонатно-эвапоритовые серии благоприятны для образования, миграции и накопления нефти.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В НЕФТЕПРОИЗВОДЯЩИХ КАРБОНАТНЫХ ПОРОДАХ

Идентификация нефтепроизводящих пород геохимическими методами производится посредством детального изучения различных органических составляющих древних осадков и выявлением различий между нефтеносными и лишенными нефти регионами. Если принять положение, что нефть образуется за счет органического вещества, отложившегося одновременно с осадками, лишенными коллекторских свойств (плотные карбонатные породы), а затем мигрирует в коллекторы (рифы, оолитовые осадки), то важное значение приобретает характер распределения органического вещества и углеводородов в осадках первого рода. Распределение органического вещества в осадках весьма неравномерно, и характер его весьма важен для заключений о вероятности обнаружения нефти в этой или иной части осадочного бассейна. К сожалению, для карбонатных осадков проведены лишь незначительные исследования такого рода. В этом отношении значительно лучше изучены глины с незначительным количеством карбонатного материала. Например, Ронов [49] детально изучил распределение органического углерода в девонских отложениях Русской платформы. Он установил, что в глинах в общем органический углерод присутствует в большем количестве, чем в карбонатных породах. Данные этого исследования приведены в табл. 6, в которой органи-

Таблица 6

Распределение органического вещества в осадочных фациях (девон СССР) [49]

Фации	Содержание органического вещества, вес.%[1]	
	глины	карбонаты
Континентальные, лагунные	0,43	0,18
Морские, прибрежные	0,95	0,25
Открытого моря	1,10	0,39

[1] Органический углерод, умножений на 1,22.

ческий углерод пересчитан на органическое вещество посредством умножения на коэффициент 1,22 (об обосновании этого коэффициента см. [23]). Как и следовало ожидать, органическое вещество в наибольших количествах присутствует в прибрежных осадках и отложениях открытого моря и в наименьших — в континентальных отложениях. Ронов также отметил интересную зависимость между распространением нефти в коллекторах девонского возраста и концентрацией органического вещества в ассоциирующих с ними породах. Он установил, что вся нефть концентрировалась в регионах, в которых глинистые сланцы содержали повышенное количество органического вещества, обычно не менее 1%. Во всех районах с незначительным содержанием органического вещества в глинистых сланцах, обычно менее 0,5%,

нефть или газ отсутствовали. Поскольку в изученных этим исследователем разрезах карбонатные породы переслаивались с глинистыми, никаких заключений о роли карбонатных пород в аккумуляции нефти по этим данным сделать нельзя. Кроме того, Ронов не провел анализа углеводородов, который имеет важное значение для оценки карбонатных пород как нефтепроводящих.

Анализ на содержание углеводородов производится путем измельчения образца осадка и извлечения из него растворимого органического вещества различными органическими растворителями, например бензином или эфиром. Растворимое органическое вещество можно разделить на две фракции — углеводородную и асфальтитовую — хроматографическим способом [34, 47]. Этим способом нельзя определять легкие углеводороды, теряющиеся с растворителем; выделяются лишь соединения состава C_{14} — C_{40-50}. Асфальтовые соединения содержат азот, серу и кислород, а также углерод и кислород. Довольно детально также описано остаточное органическое вещество, называемое иногда керогеном [23].

Таблица 7

Распределение углеводородов и органического вещества в породах, лишенных коллекторских свойств [32]

Породы	Углеводороды, ч. на 1 млн.	Органическое вещество, вес.%
Формации глинистых сланцев		
Уилкокс, Луизиана	180	1,0
Фронтьер, Вайоминг	300	1,5
Спрингер, Оклахома	400	1,7
Монтери, Калифорния	500	2,2
Видфорд, Оклахома	3000	5,4
Формации карбонатных пород		
Известняки Мишен-Каньон, Монтана	67	0,11
Известняки Айретон, Альберта	106	0,28
Доломиты Медисон, Монтана	243	0,13
Известняки Чарльз, Монтана	271	0,32
Доломиты Цехштейна, Дания	310	0,47
Известняки Банфф, Нью-Джерси	530	0,47
Формация известково-глинистых сланцев		
Ниобрара, Вайоминг	1100	3,6
Антрим, Мичиган	2400	6,7
Дюверней, Альберта	3300	7,9
Нордегг, Альберта	3800	12,6

В табл. 7 показано распределение углеводородов и остаточного органического вещества в некоторых типичных глинистых сланцах и карбонатных породах. Углеводородная фракция соответствует нефти, тонкорассеянной в нефтепроизводящем пласте. В большинстве осадочных бассейнов количество такой рассеянной нефти в породах в 20—100 раз превышает ее количество в коллекторах.

Высокая концентрация углеводородов и органического вещества в породах не означает, что они обязательно представляют собой хорошие нефтепроизводящие пласты, о чем, например, можно судить по глинистым сланцам формаций Вудфорд, Дюверней и Нордегг. Возможно, в таких осадках органическое вещество преимущественно адсорбирует углеводороды и препятствует их миграции в коллекторы. Незначительное содержание углеводородов в некоторых породах, например в известняках формации Мишен-Каньон,

не обязательно означает, что значительное количество углеводородов было удалено из них в коллекторы. Первоначальное содержание углеводородов или выделившееся их количество в таких осадках оценить точно невозможно. Некоторые оценки такого рода можно производить путем сопоставления количества углеводородов в коллекторах и ассоциирующих с ними плотных породах в пределах одного осадочного бассейна. Однако полученные таким путем цифры не учитывают потери углеводородов в течение геологического времени. Интересно отметить, что содержание углеводородов в известняках и доломитах, с одной стороны, и в глинистых сланцах — с другой, в большинстве случаев сопоставимо, даже если содержание органического вещества в карбонатных породах меньше в 10 раз. Этими соотношениями подчеркивается важность проведения углеводородного анализа. Небольшое содержание органического вещества в карбонатных породах по сравнению с глинистыми сланцами, отраженное в табл. 7, совпадает с данными Ронова (табл. 6). Современные карбонатные осадки, однако, по содержанию органи-

Таблица 8

Распределение углеводородов и ассоциирующего с ними органического вещества в современных и древних осадках [32]

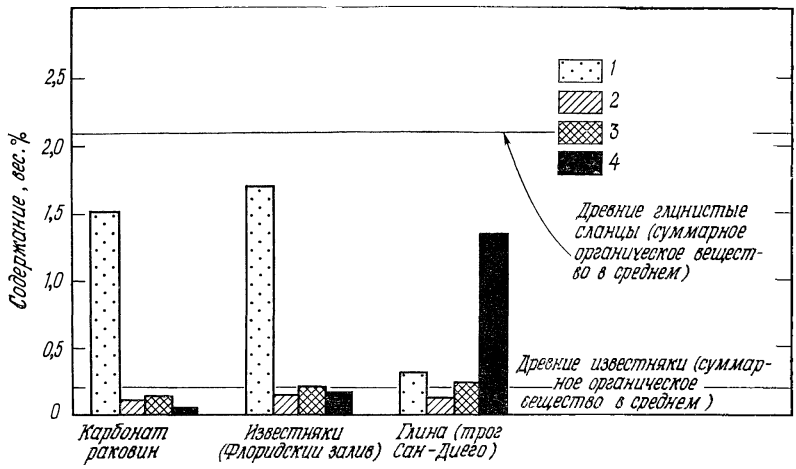
Осадки	Углеводороды, ч. на 1 млн.	Органическое вещество, вес.%
Глины современные [1]	50	1,5
Глины древние [1]	300	2,0
Карбонаты современные [2]	40	1,7
Карбонаты древние [1]	340	0,2

[1] Среднее по образцам из ряда районов.
[2] Залив Батабано, Куба.

ческого вещества очень близки к современным глинам (табл. 8). Предположено, что карбонатные осадки быстрее, чем глинистые сланцы, теряют органическое вещество в результате неоднократного воздействия метеорных вод [25]. Альтернативная гипотеза, предложенная Дегенсом (личное сообщение, 1964), следующая: в карбонатных осадках первичное органическое вещество представлено протеином, который гидролизуется в процессе перекристаллизации, тогда как в глинистых осадках присутствует гумусовое и лигнитовое органическое вещество, которое хорошо сохраняется в процессе уплотнения и диагенеза. Эти соотношения отражены на фиг. 1 и 2. Если значительная часть органического вещества карбонатных осадков теряется на ранней стадии их диагенеза, трудно объяснить, почему за счет оставшейся части особенно интенсивно генерируются углеводороды. Как показано в табл. 8, отношение углеводородов к суммарному органическому веществу значительно больше в древних карбонатных осадках по сравнению с глинистыми сланцами. К сожалению, остается неизвестной доля углеводородов, утраченная этими двумя типами пород. Как отмечалось выше, можно полагать что большая часть углеводородов, образовавшихся в карбонатных осадках, погребается в них в результате ранней литификации, тогда как углеводороды, присутствующие в глинистых сланцах, представляют лишь остаток от значительно большего их количества, часть которого была утрачена в процессе уплотнения осадков.

Одно из наиболее детальных исследований распределения углеводородов в нефтепроизводящих и коллекторских фациях единого геологического разреза было произведено Бейкером [3]. Этот исследователь установил широкие вариации в соотношениях углеводородов и органического углерода в осадках различного состава группы Чероки, развитой в Канзасе и Оклахоме.

Эти материалы для главных литологических типов сведены в табл. 9. Колебания в содержании углеводорода в различных литологических типах осадков,

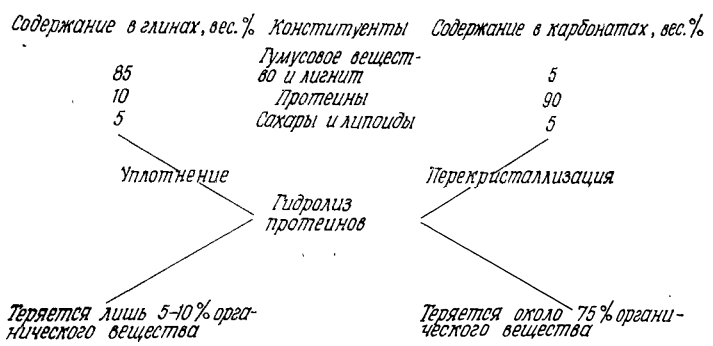


Фиг. 1. Содержание органического вещества в современных морских осадках (по личному сообщению Дегенса, 1964).

1 — аминосоединения, *2* — карбогидраты, *3* — извлекаемое растворимое органическое вещество, *4* — остаточное органическое вещество (гумусовое).

находящихся в данном случае в тесном стратиграфическом соседстве, почти столь же велики, как и в образцах из самых различных частей мира (см. табл. 7).

Из пород всех литологических типов, приведенных в табл. 9, могли поступать углеводороды в нефтяное поле Чероки. Наиболее вероятные нефте-



Фиг. 2. Схема исчезновения органического вещества в осадках.

производящие породы — известняки и серые глинистые сланцы. Подстилающие глины и зеленовато-серые глинистые сланцы имеют настолько низкое содержание углеводородов, что их маловероятно считать эффективно нефтепроизводящими породами, тогда как очень высокое содержание углеводородов в фосфатсодержащих глинистых сланцах побуждает считать, что из них углеводороды вообще могли не выделиться. Данные Бейкера подтверждают выводы, полученные другими исследователями, об очень высоком отношении углеводородов к органическому углероду в карбонатных породах.

При рассмотрении своих материалов Бейкер упомянул проблему различия углеводородов, мигрирующих вертикально в предполагаемом нефтепроизводящем пласте и остающихся на месте их образования. Эта трудная проблема каждый раз осложняет интерпретацию распределения углеводородов

Таблица 9

Средние содержания органического вещества в главных типах пород группы Чероки, Канзаса и Оклахомы [3]

Типы пород	Число образцов	Углеводороды, ч. на 1 млн.	Органический углерод, вес.%	$\frac{\text{Углеводороды}}{C_{орг.}} \times 10^{-2}$
Подстилающие глины и ассоциирующиеся с ними породы	9	19	0,34	1,06
Зеленовато-серые глинистые сланцы и ассоциирующиеся с ними породы	43	31	0,31	1,26
Известняки	11	91	0,19	4,72
Серые глинистые сланцы	37	129	1,52	0,92
Черные фосфатсодержащие глинистые сланцы	19	2920	7,94	3,88

в осадках. В результате изучения состава сырой нефти в коллекторах в большинстве случаев обнаруживается ее химическая однородность на протяжении нескольких миль в горизонтальном направлении в пределах одной формации, тогда как в вертикальном направлении заметные различия могут наблюдаться в пределах интервалов всего лишь в несколько сотен футов. В этом отношении характерно сходство состава сырой нефти в месторождениях Ренгели, Ашли-Валли и Элк-Спрингс, приуроченных к песчаникам формации Вебер и расположенным в пределах горизонтального расстояния в 50 миль [6]. В то же время состав нефти в песчаниках формаций Вебер, Шайнерамб и Манкос совершенно различен, хотя эти нефтеносные горизонты располагаются в пределах вертикального интервала 4000 футов (менее 1 мили). Эти соотношения позволяют предполагать, что миграция сырой нефти в большинстве случаев проявляется в пределах отдельных стратиграфических единиц, а не во всем вертикальном разрезе нефтеносного бассейна. Геохимические данные Неручева [44] подтвердили, что углеводороды нефтепроизводящих пластов имеют местное происхождение.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ВЫЯВЛЕНИЯ НЕФТЕПРОИЗВОДЯЩИХ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

В результате рассмотренных выше исследований было получено много ценной информации о распределении углеводородов в осадочных бассейнах и соотношениях их со скоплениями нефти и газа. Во многих случаях идентификация нефтепроизводящих пород производится частично на основании эмпирически установленных при разведке признаков, а частично по интуитивным догадкам. Впервые такие эмпирические методы были развиты Филиппи [47] и его сотрудниками в компании Шелл. Эти исследователи полагали, что тонкозернистые осадки с нефтью местного происхождения представляют собой нефтепроизводящие пласты, причем их эффективность определялась по количеству углеводородов в единице веса сухой породы. Породы с содержанием местных углеводородов менее 50 ч. на 1 млн. сухого осадка считались очень плохими, а породы с содержанием свыше 5000 ч. на 1 млн.— хорошими источниками нефти. В соответствии с этой методикой известняки формации Лалуна, западная Венесуэла, рассматривались как важные нефтепроизводящие формации. Эта методика основана на простой гипотезе, что в тонкозернистом осадке с углеводородами местного происхождения последние могли генерироваться, а следовательно, эту породу можно рассматривать в качестве нефтепроизводящей. Однако реально определить, что такой осадок представ-

ляет собой источник нефти, можно лишь в том случае, если нефть из него аккумулировалась в месторождении промышленного характера. Это может осуществиться в том случае, если, помимо генерации, также происходило высвобождение углеводородов и их аккумуляция в подходящих пористых средах. Методика компании Шелл учитывает лишь один из факторов, характеризующих породу как нефтепроизводящую. По этой методике можно получить картину распределения углеводородов в осадочном бассейне и приходится допускать, что осадки с наивысшими концентрациями углеводородов должны ассоциировать с коллекторами, содержащими наивысшее количество нефти. Это положение, вероятно, справедливо для пород с умеренными содержаниями углеводородов, но теряет свою силу для осадков с очень большими количествами углеводородов, поскольку, как это отмечалось выше, в последнем случае углеводороды не высвобождаются, а адсорбируются органическим веществом.

Другая методика определения нефтепроизводящих пород предложена Бреем и Эвенсом [15]. Эти исследователи указывали, что нормальные парафины современных осадков, которые в конечном счете входят составной частью в сырую нефть, преимущественно имеют цепочки с нечетным числом атомов углерода. Отношение углеводородов с нечетными цепочками к углеводородам с четными цепочками составляет 3—5/1. Причины такого отношения впервые были установлены Чибнеллом и Пайпером [17]. Эти исследователи установили, что для парафинов смол, возникших за счет насекомых и растений, характерны преимущественно цепочки с нечетным числом атомов. За счет этих смол, поступающих в осадки, и поддерживается упомянутое выше отношение углеводородов различного типа. В отличие от этого Брей и Эвенс установили, что в нормальных парафинах сырой нефти присутствуют практически равные количества углеводородов с нечетным и четным числом атомов в цепочках. В древних осадках, которые рассматривались, как возможные нефтепроизводящие породы, парафины с нечетным числом атомов присутствуют в большем количестве, чем в скоплениях сырой нефти. Менее редко эти соотношения выражены в углеводородах современных осадков. Все эти данные суммированы в табл. 10. Брей и Эвенс предположили, что

Таблица 10

Отношение *n*-парафинов с нечетным числом атомов углерода к четным в осадках и сырой нефти

Объект	Величина отношения
Современные осадки	2,5—5,5
Древние осадки	0,9—2,4
Сырая нефть	0,9—1,2

начальное различие в содержании парафинов с нечетными и четными цепочками, присущее живым организмам и современным осадкам, по мере генерации углеводородов в осадках постепенно сглаживалось. В генерирующихся углеводородах должны были в равном количестве присутствовать молекулы с нечетным и четным числом атомов. Следовательно, если новообразованные углеводороды возникали даже в тех количествах, что и первичные, их появление все-таки должно было затушевывать преобладание нечетных цепочек, наблюдаемых в углеводородах современных осадков.

Брей и Эвенс пришли к выводу, что осадок можно рассматривать как нефтепроизводящий в том случае, если в нем генерировалось количество углеводородов, уменьшившее отношение нечетных цепочек к четным до 1/20 и менее. Указанная величина этого отношения соответствует макси-

мальному ее значению, установленному в сырых нефтях. В соответствии с этой методикой известняки формаций Каньон (Техас) и Хит (Монтана) следует считать нефтепроизводящими, поскольку среднее отношение в них 1,0 и 1,1. Конечно, любая методика выявления нефтепроизводящих пород должна применяться на серии образцов, поскольку проверяемая формация может быть неоднородной и соответственно будет различной способность пород к генерации углеводородов.

Халифех и Луис [36] разработали методику выявления нефтепроизводящих пород по степени их окисленности. Вкратце эта методика заключается в определении восстановительного потенциала нерастворимого органического вещества в породе в результате добавления сильного окислительного агента. например перманганата калия. После этого строится график зависимости отношения восстановительного потенциала к суммарному органическому углероду от весовых процентов углерода, оставшихся после окисления. Это соотношение выражает восстановительную способность на различных стадиях окислительного процесса. Было получено три типа кривых:

1. Восходящая кривая, свидетельствующая, что более устойчивое к окислению органическое вещество поглощает больше кислорода и, следовательно, находится в более восстановительном состоянии. Эта кривая характерна для пород, которые можно рассматривать как хорошие источники нефти.

2. Нисходящая кривая, свидетельствующая, что более устойчивое к окислению органическое вещество поглощает очень мало кислорода и, следовательно, уже было ранее несколько окислено. Такая кривая характерна для слабо нефтепроизводящих пород, содержащих органическое вещество континентального типа.

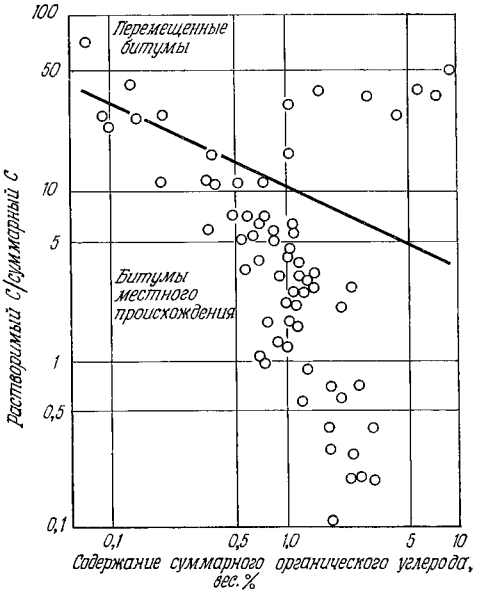
3. В некоторых случаях была получена прямая линия, свидетельствующая, что органическое вещество сходно с присутствующим в современных илах и находится в состоянии эволюции, еще не завершенного восстановления.

В соответствии с этой методикой известняки формации Лалуна, Венесуэла, должны быть хорошей нефтепроизводящей породой, а киммериджские известняки из Франции не должны генерировать нефть.

Вебер и Горская [59] с целью выявления нефтепроизводящих пород изучили химический состав дисперсных битумов. В качестве примера карбонатной нефтепроизводящей породы они указали битуминозные известняки карбонового возраста из Донецкого бассейна. Эти исследователи нашли, что дисперсные битумы в известняках представляют собой настоящую нефть и, по мнению Вебера, явно местного происхождения. В одном изученном ими разрезе асфальтиты, обнаруженные в трещинах, по составу были очень близки к битумам, диспергированным в связующей массе известняков.

Любой способ, позволяющий различать перемещенные (аллохтонные) углеводороды от самородных (автохтонных), можно использовать для выявления нефтепроизводящих пород. Присутствие большого количества мигрирующих углеводородов следует рассматривать как признак того, что порода представляет собой хороший источник нефти. Успенский и др. [56] впервые предположили, что изменения в степени битуминозности (процент углеводородов) суммарного органического вещества могут быть использованы для установления путей миграции нефти. Эта методика основана на предположении, что если нефть находится в процессе миграции, перераспределяясь в материнской породе, то должны существовать разрезы с высокой концентрацией углеводородов по сравнению с содержаниями, обусловленными присутствием углеводородов местного происхождения. Более точно эти соотношения были показаны Вассоевичем [58], который установил, что за счет мигрирующих углеводородов возрастает их отношение к суммарному содержанию органического вещества. На фиг. 3 приведена диаграмма Неручева [44], выражающая эти отношения графически в логарифмической шкале в виде зависимости содержания растворимых битумов в суммарном углероде

от общего содержания органического углерода. Линия на этой диаграмме отделяет поле аномально высоких содержаний растворимых битумов от обычных. Точки, расположенные выше этой линии, соответствуют перемещенным битумам, тогда как ниже расположены содержания, характерные для битумов местного происхождения. На этой диаграмме можно видеть, что содержание битумов местного происхождения возрастает с уменьшением органического углерода. Вассоевич, редактировавший книгу Неручева, указал, что для каждого типа пород на диаграмме Неручева должны определиться обособленные области содержания автохтонных углеводородов. Пограничная линия, проведенная на фиг. 3, должна быть увязана с литологией. Известно, например, что отношение содержаний самородных битумов к общему органическому веществу в карбонатных породах выше, чем в глинистых, в связи с чем и линия, отделяющая перемещенные битумы, должна соответственно проходить на разных уровнях. К сожалению, Неручев не объясняет, каким образом он провел на своей диаграмме линию. Неручев также различает перемещенные и местные битумы посредством диаграмм с кривыми распределения содержаний битумов в образцах из отдельных формаций. На этих графиках ясно выделяются аномальные содержания, обусловленные присутствием перемещенных битумов. Обычно самородные битумы составляют более 70% общего их количества. Это также хорошо видно на фиг. 3.



Ф и г. 3. Зависимость между суммарным содержанием органического углерода и отношением содержания растворимых битумов к суммарному углероду [44].

В конце своей книги Неручев приводит уравнение, позволяющее вычислять содержание в осадке местной и перемещенной нефти. Эти расчеты основаны на представлении, что при выделении нефти из материнской для нее породы происходит уменьшение содержаний углерода и водорода и пропорциональное увеличение количеств кислорода, азота и серы в органическом веществе нефтепроизводящей породы. Аналогичным образом уменьшается содержание нефтяной фракции и углеводородов нефтепроизводящей породы. По Неручеву, определяя содержание углерода, водорода, кислорода, азота и серы в различных фракциях органического вещества, можно вычислить количество нефти, мигрирующей из нефтепроизводящих отложений и оценить суммарные, еще не открытые запасы нефти в изучаемом бассейне. Хотя он и отмечает трудности оценки количества нефти, утраченной в эродированной покрышке нефтеносного поля, тем не менее предполагает, что предложенную методику можно использовать в нефтепромысловом деле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Табл. 11 представляет собой попытку суммарно отразить различные концепции оценки нефтепроизводящих пород. Как в карбонатных породах, так и в глинах проявляется очень широкий спектр условий. В таблице преимущественно подчеркиваются наиболее важные различия, а не признаки типичных карбонатных и глинистых нефтепроизводящих пород.

Таблица 11

Сопоставление карбонатных пород и глинистых сланцев как нефтепроизводящих пород

	Известняки и доломиты	Глинистые сланцы
Обстановка отложения	Мелководный, аэрируемый открытый шельф (в эвапоритовых бассейнах — восстановительная среда)	Глубоководная, часто восстановительная
Скорость отложения	Небольшая	Большая
Источник органического вещества	Преимущественно морской	Преимущественно земной
Тип органического вещества	Протеиновое, частично гумусовое	Гумусовое и лигнитовое
Уплотнение и литификация	Ранняя потеря воды, быстрая литификация и перекристаллизация	Медленная и непрерывная потеря воды
Процесс генерации углеводородов из органического вещества	Термический	Каталитический и термический
Вероятное время генерации углеводородов	Позднее	Раннее и непрерывное
Вероятное время миграции углеводородов	Позднее, после литификации, образования трещиноватости и пористости растворения	Раннее, в период главного движения флюидов
Вероятный механизм миграции углеводородов	В растворе или в виде глобулей, двигающихся по трещиноватости и пористости	В растворе с отжатыми флюидами
Близость коллекторских и нефтепроизводящих пород	Очень близки (оолитовые и рифовые отложения, трещиноватые зоны, зоны выщелачивания и доломитизации)	Изменчивые; многие мощные нефтепроизводящие пласты не переслаиваются с пористыми породами
Эффективность коллекторских ловушек	Хорошая, обусловлена частой близостью непроницаемых ангидритовых покрышек	Средняя; значительное количество нефти теряется через пески, алевриты и континентальные отложения

Отложения карбонатных осадков в областях открытого шельфа происходят в мелководной, хорошо аэрируемой среде. В результате малой скорости отложения осадка имеется достаточно времени для разложения живого вещества морских организмов, в результате чего в раковинах остается значительное количество органического материала, представленного преимущественно протеином. Несколько большее количество органического вещества должно сохраняться в менее обычных эвапоритовых бассейнах.

В отличие от этого глинистые частицы поступают с континента с адсорбированным гумусовым и лигнитовым органическим веществом и отлагаются в более глубоких быстро проседающих частях бассейна. Вследствие быстрого отложения в глинистых осадках сохраняется больше органического вещества, но присутствует и большее количество минерального материала. Таким образом, содержание органического вещества в глинистых и карбонатных осадках примерно одинаково. Вода утрачивается карбонатными осадками на глубине в первых футах от их поверхности; эти осадки быстро литифицируются и перекристаллизовываются. Глинистые осадки утрачивают воду медленно и непрерывно с уменьшением пористости от 80% на поверхности до примерно 8%

на глубине 10 000 футов [29]. Лабораторными исследованиями нефтеинженерного факультета Университета Южной Калифорнии установлено, что остаточное влагосодержание (% к сухой основе) в различных типах глин при давлении нагрузки 10 000 *фунт/кв. дюйм* изменяется от 6 до 32% (Чилингар, личное сообщение, 1965). Вследствие каталитического эффекта глин углеводороды в них, даже в присутствии воды, могут генерироваться на очень ранних стадиях процесса уплотнения и мигрируют уже в пределах первых 500 футов толщи осадков. Значительная часть этих углеводородов должна теряться в связи с отсутствием непроницаемых покрышек. Следовательно, для возникновения скоплений нефти за счет глинистых осадков необходимо наличие уже на этой ранней стадии массового движения флюидов в бассейне, соответствующих коллекторов и ловушек, в которых могут аккумулироваться углеводороды. На глубине более 5000 футов углеводороды в глинистых осадках, вероятно, еще продолжают генерироваться, но в связи с сильным уменьшением проницаемости осадков и слабым движением флюида они, очевидно, слабо мигрируют из глинистых сланцев.

В то же время в карбонатных осадках ранняя цементация и перекристаллизация с образованием литифицированных пород должна сопровождаться гидролизом и растворением значительной части органического вещества и, вероятно, некоторого количества изначально отложившегося углеводорода. На более поздней стадии эволюции, после того как карбонатные породы значительно погружаются, за счет оставшегося органического вещества термически генерируются углеводороды, которые должны мигрировать по зонам выщелачивания и трещиноватости. Зоны выщелачивания могут возникать под воздействием инфильтрации метеорных вод или флюидов, двигающихся из более глубоких частей бассейна.

Преимущество карбонатных нефтепроизводящих пород по сравнению с глинистыми сланцами заключается в частой их близости к пористым коллекторским пластам. Изучение содержания углеводородов в нефтепроизводящих пластах обычно показывает, что они наиболее эффективно дренируются в присутствии межпластовых пористых осадков. В карбонатных толщах нефтепроизводящие и коллекторские пласты часто соседствуют. Коллекторская пористость (оолиты, поры, возникающие в результате растворения и доломитизации) в карбонатных породах может распределяться очень прихотливо, тогда как ассоциирующие с пластами глинистых сланцев песчаные породы обычно обладают довольно равномерной, линейно распределенной пористостью. Во многих мощных толщах глинистых сланцев присутствует огромное количество углеводородов, за счет которых в смежных пористых зонах могут возникнуть скопления нефти. Карбонатные осадки эвапоритовых бассейнов имеют определенные преимущества в связи с наличием непроницаемых ангидритовых покрышек, сохраняющих нефть значительно лучше, чем глинистые сланцы в типичных песчано-глинистых сериях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Arabian-American Oil Company Staff, Abqaiq-Grawar oil field, Saudi Arabia, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, 43, 434—454, 1959.
2. Baker D. R., Organic geochemistry of Cherokee Group in southeastern Kansas and northeastern Oklahoma, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, 46, 1621—1642, 1962.
3. Baker E. G., Distribution of hydrocarbons in petroleum, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, 46, 76—84, 1962.
4. Baker N. E., Hanson F. R. S., Geological conditions of oil occurnence in the Middle East fields, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, 36, 1885—1901, 1952.
5. Ballie A. D., Devonian System of the Williston Basin, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, 39, 575—629, 1955.
6. Bass N. W., Composition of crude oils in northwestern Colorado and northeastern Utah suggests local sources, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, 47, 2039—2064, 1963.

7. Bendoraitis J. G., Brown B. L., Hepner L S., Isolation and identification of isoprenoids in petroleum, Worlds Petrol. Congr., Proc., 6th., Frankfurt. V (15), 1963.
8. Bergmann W., Comparative biochemical studies on the lipids of marine invertebrates with special reference to the sterols, Journ. Marine Res. (Sears Found. Marine Res.), 8, 137—176, 1949.
9. Bergmann W., Geochemistry of lipids, *in*: I. A. Breger (Ed.), Organic Geochemistry, Pergamon, Oxford, 503—535, 1963.
10. Bitterli P., Aspects of the genesis of bituminous rock sequences, Geol. Mijnbouw, **42**, 183—201, 1963.
11. Blumer M., Oman G. S., «Zamene», isomeric C_{19} monoolefins from marine zooplankton, fishes, and mammals, Sci., **148**, 370—371, 1965.
12. Blumer M., Thomas D. W., Phytadienes in zooplankton, Sci., **147**, 1148—1149, 1965.
13. Blumer M., Mullin M. M., Thomas D. W., Pristane in the marine environment, Helgolaender Wiss. Meeresuntersuch., **10**, 187—201, 1964.
14. Бодунов-Скворцов Е. И., Результаты геохимических исследований в южной части Восточной Сибири, Геология нефти, № 1, 36—39, 1958.
15. Bray E. E., Evans E. D., Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds, Geochim. et Cosmochim. Acta, 22, 2-15, 1961.
16. Брод И. О., Диагностические признаки процессов битумообразования и нефтегазообразования, Новости нефт. техн., сер. геол., № 9, 32—37, 1959.
17. Chibnall A. C., Piper S. H., Metabolism of plant and animal waxes, Biochem. Journ., **28**, 2009—2019, 1934.
18. Чайковская Э. В., К вопросу карбонатных нефтематеринских отложений Туруханского и Норильского районов, Изв. высш. учеб. заведений, Нефть и газ, № 1, 19—25, 1960.
19. Dunnington H. V., Generation, migration, accumulation and dissipation of oil in northern Iraq, *in*: L. G. Weeks (Ed.), Habitat of oil, Am. Assoc. Petrol. Geologists, Tulsa, okla., 1194—1251, 1958.
20. Dunton M. L., Hunt J. M., Distribution of low molecular weight hydrocarbons in Recent and ancient sediments, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, **46**, 2246—2248, 1962.
21. Emery K. O., Hoggan D., Gases in marine sediments, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, **42**, 2174—2188, 1958.
22. Erdman J. G., Marlett E. M., Hanson W. E., The occurrence and distribution of low molecular weight aromatic hydrocarbons in Recent and ancient carbonaceous sediments, Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Preprints, 3, 639—649, 1958.
23. Forsman J. P., Hunt J. M., Insoluble organic matter (kerogen) in sedimentary roocks of marine origin, *in*: L. G. Weeks (Ed.), Habitat of Oil, Am. Assoc. Petrol. Geologists, Tulsa, Okla., 747—778, 1958.
24. Frost A. V., The role of clay in the formation of petroleum in the earth's crust, Progr. Chem., **14**, 501—509, 1945.
25. Gehman H. M., Jr., Organic matter in limestones, Geochim. et Cosmochim. Acta, **26**, 885—897, 1962.
26. Gerarde H. W., Gerarde D. F., The ubiquitous hydrocarbons, Assoc. Food Drug Officials U.S., Quart. Bull., **25—26**, 1, 1961.
27. Ginsburg R. N., Early diagenesis and lithification of shallow-water carbonate sediments in south Florida, *in*: R. J. Le Blanc, J. G. Breeding (Eds.), Regional Aspects of Carbonate Deposition, Soc. Palaeontologists Mineralogists, Spec. Publ., **5**, 80—100, 1957.
28. Горская А. И., Исследование органического вещества в современных осадках, в кн. Симпозиум — современные аналоги нефтеносных фаций, М., Гостоптехиздат, 1950.
29. Hedberg H. D., Gravitational compaction of clays and shales, Am. Journ. Sci., **31** (184), 241—287, 1936.
30. Hobson G. D., Some Fundamentals of Petroleum Geology, Oxford Univ. Press, London, 164 p., 1954.
31. Hollmann R., Über Subsolution und de «Knollenkalke» des Calcare Ammonitico, Rosso Superiore im Monte Baldo (Malm; Niorditalien), Neues Jahrb. Geol. Paläontol., Monatsh., **4**, 163—179, 1962.
32. Hunt J. M., Distribution of hydrocarbons in sedimentary rocks, Geochim. et Cosmochim. Acta, **22**, 37—49, 1961.
33. Hunt J. M., Geochemical data on organic matter in sediments, *in*: Intern. Sci. Congr. Geochem., Microbiol. Petrol. Chem., 3rd, Budapest, 1962, Rept., **1**, 393—412, 1962.
34. Hunt J. M., Jamieson G. W., Oil and organic matter in source rocks of petroleum, Bull. Am. Assocu Petrol. Geologists, **40**, 477—488, 1956.
35. Jurg J. W., Eisma E., Petroleum hydrocarbons: generation from fatty acid, Sci., 1944, (3625), 1451—1452, 1964.

36. Khalifeh Y., Louis M., Étude de la matière organique dans les roches sédimentaires, Geochim. et Cosmochim. Acta, **22**, 50—57, 1961.
37. Knebel G. M., Rodriguez-Eraso G., Habitat of some oil, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, **40**, 547—560, 1956.
38. Krejci-Graf K., Origin of oil, Geophys. Prospecting, **11**, 244—275 ,1963.
39. Lindbloom G. P., Lupton M. D., Microbiological aspects of organic geochemistry, Develop. Ind. Microbiol., **2**, 9—22, 1961.
40. Mair B. J., Martinez-Pico J. L., Composition of the trinuclear aromatic portion of the heavy gas-oil and light lubricating distillate, Proc. Am. Petrol. Inst. Sect. **1**, **42**, 173, 1962.
41. McAuliffe C., Solubility in water of paraffin, cycloparaffin, olefin, acetylene, cyclo-olefin, and aromatic hydrocarbons, 1964.
42. Meinschnin W. G., Significance of hydrocarbons in sediments and petroleum, Geochim. et Cosmochim. Acta, **22**, 58—64, 1961.
43. Miller J. B., Edwards K. L., Wolcott P. P., Anisgard H. W., Martin R., Anderegg H., Habitat of oil in the Macaraibo Basin, Venezuela, *in*: L. G. Weeks (Ed.), Habitat of Oil, Am. Assoc. Petrol. Geologists, Tulsa, Okla., 601—640, 1958.
44. Неручев С. Г., Нефтепроизводящие свиты и миграция нефти, Л., Госхимиздат, 1962.
45. Oakwood T. S., Shriver D. S., Fall H. H., McAleer W. J., Wunz P. R., Optically active substances in petroleum, Journ. Ind. Eng. Chem., **44**, 2568, 1952.
46. Owen E. W., Petroleum in carbonate rocks, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, **48**, 1727—1730, 1964.
47. Philippi G. T., Identification of oil source beds by chemical means, Intern. Geol. Congr., 20th, Mexico, Rept., 25—38, 1956.
48. Pratt W. E., Oil in the Earth, Univ. of Kansas Press, Lawrence, Kansas, 105 p., 1942.
49. Ронов А. Б., Органический углерод в осадочных породах (в связи с их нефтеносностью), Геохимия, № 5, 409—423, 1958.
50. Silverman S. R., Carbon isotope geochemistry of petroleum and other natural organic materials, *in*: Intern. Sci. Congr. Geochem., Microbiol. Petrol. Chem., 3rd, Budapest, Rept., **1**, 328—341, 1962.
51. Smith P. V., Jr., Studies on origin of petroleum: occurrence of hydrocarbons in Recent sediments, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, 38, 377—404, 1954.
52. Соколов В. А., Возможность образования и миграции нефти в молодых осадочных породах, Львовск. конф. 1957, М., Гостоптехиздат, 59—63, 1957.
53. Treibs A., Chlorophyll and hemin derivate in bitumens, rocks, oil, waxes and asphalts, Ann. Chem., **510**, 42—62, 1934.
54. Успенский В. А., Чернышева А. С., Материалы к изучению органического вещества в нижнесилурийских известняках окрестностей Чудова, Тр. Всесоюз. нефт. науч.-исслед. геол.-развед. ин-та, вып. 57, 1951.
55. Успенский В. А., Чернышева А. С., Мандрыкина Ю. А., О рассеянной форме нахождения углеводородов в различных осадочных породах, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5, 82—98, 1949.
56. Успенский В. А., Инденбом Ф. Б., Чернышева А. С., Сенникова В. Н., К разработке генетической классификации рассеянного органического вещества, Тр. Всесоюз. нефт. науч.-исслед. геол.-развед. ин-та, вып. 128, 221—314, 1958.
57. Вассоевич Н. Б., О происхождении нефти, Тр. Всесоюз. нефт. науч.-исслед. геол.-развед. ин-та, вып. 83, Геол. сб., 1, 9-98, 1955.
58. Вассоевич Н. Б., Образование нефти в терригенных отложениях (на примере чокракско-караганских слоев Терского передового прогиба), Тр. Всесоюз. нефт. науч.-исслед. геол.-развед. ин-та, вып. 128, 9—220, 1958.
59. Вебер В. В., Горская А. И., Битуминообразование в осадках карбонатных фаций, Сов. геология, № 6, 51—64, 1963.
60. Вебер В. В., Туркельтауб Н. М., Газообразные углеводороды в современных осадках, Геология нефти, № 8, 39—44, 1958.
61. Weeks L. G., (Ed), Habitat of Oil, Am. Assoc. Petrol. Geologists, Tulsa, Okla., 1384 p., 1958.
62. Weeks L. G., Origin, migration and occurrence of petroleum, *in*: G. R. Moody (Ed.), Petroleum Exploration Handbook, p. 24, 1961.
63. Weiss A., Organic derivates of mica-type layer silicates, Angew. Chem. Intern. Ed. Engl., **2**, 143, 1963.
64. Weller J. M., Compaction of sediments, Bull. Am. Assocu Petrol. Geologists, 43, 273—310, 1959.
65. Whitmore E. C., A. P.I. Research Project 43B, Proc. Am. Petrol. Inst., Sect. IV, **25**, 100—101, 1945.
66. ZoBell C. E., Introduction to marine microbiology, *in*: C. D. Oppenheimer (Ed.), Marine Microbiology, New Zealand Oceanog. Inst., Mem. 3, 7—23, 1959.

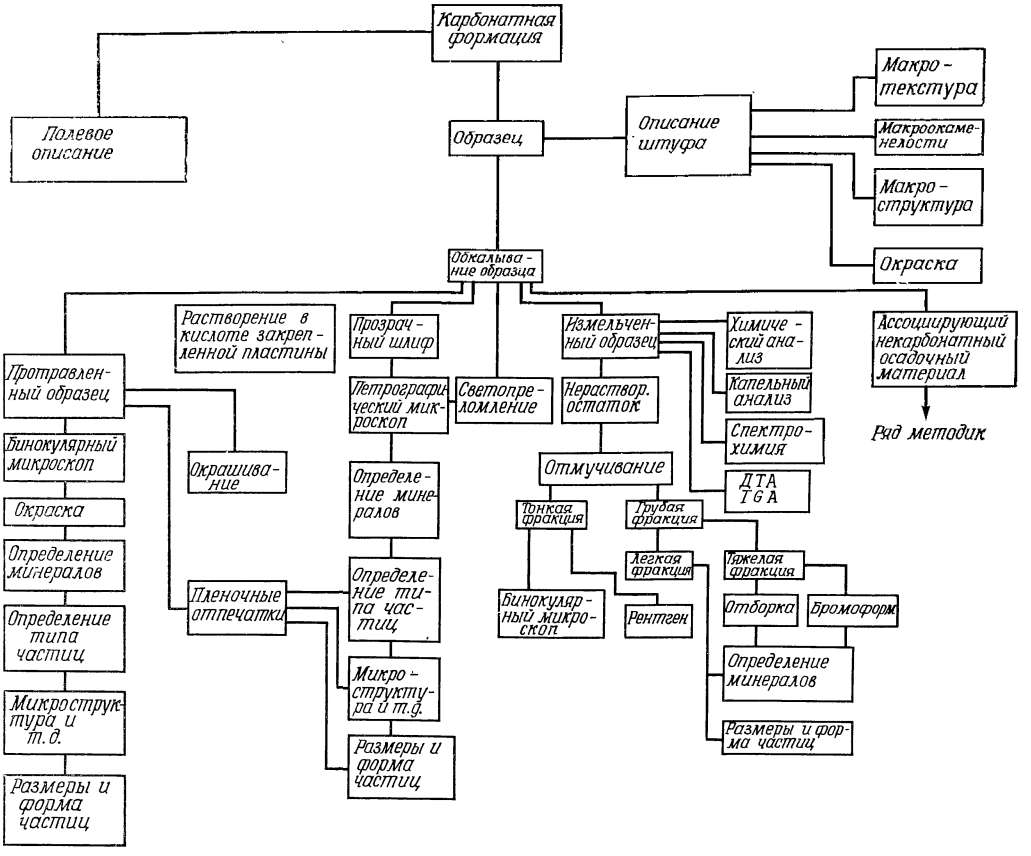
ГЛАВА 7

Методы исследования карбонатных скелетов, минералов и горных пород

К. Х. Уолф, А. Дж. Истон, С. Уорн

ВВЕДЕНИЕ

Стремительное развитие исследований карбонатных пород в последние несколько лет привело к внедрению многочисленных методик, часть из которых была известна. Среди этих методик имеются как простые полевые испы-



Ф и г. 1. Схема последовательности проведения исследований карбонатных осадков (дано с изменениями по работе [261]).

тания, так и специализированные физические методы исследования с применением современных приборов. В связи с существованием очень большого количества методик некоторые из них придется лишь кратко рассмотреть в настоящей главе. В нескольких случаях методики лишь только упоминаются с соответствующими ссылками, однако наиболее важные из них рассматриваются более детально. Для более подробного ознакомления с методами читателю следует обратиться к оригинальным работам. На фиг. 1 приводится

общая схема применения наиболее распространенных методов при исследовании карбонатных пород.

Список литературы, приведенный в конце главы, далеко не полный. Дополнительную информацию на этот счет также можно получить в различных оригинальных работах.

ПОЛЕВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАРБОНАТНЫХ ОСАДКОВ

В геологических работах полевые наблюдения и сбор образцов составляют основу более точных лабораторных исследований. В связи с этим невозможно переоценить важность получения на этом этапе наиболее точной и подробной информации.

При широких региональных исследованиях обычно не прибегают к особенно углубленным петрографическим исследованиям осадков. При полевых наблюдениях стало обычным подразделять терригенные осадки на аркозы, граувакки и т. д. и проводить как можно более подробное описание карбонатных пород. После протравливания разбавленной (1 : 10) HCl и промывания водой в карбонатных породах с помощью лупы удается наблюдать различные структуры и текстуры. Этим способом можно по крайней мере определить размеры зерен, присутствие доломита и различных терригенных примесей. При этом породу можно отнести к какой-либо из следующих категорий кальклютит (-микрит), кальксилтит, калькаренит, калькрудит и соответствующие доломитовые разновидности, а в случае явно кристаллической природы — микроспарит, спарит или долоспарит (о методике описания карбонатных пород см. Chilingar et al., 1966). Полевые определения тонкозернистых осадков совершенно необходимо подкреплять микроскопическими наблюдениями. В относительно грубозернистых породах при помощи лупы можно определить количественное соотношение зерен, связующей массы и яснокристаллического цемента, а также многие типы окаменелостей. В случае если в полевом лагере имеется бинокулярный микроскоп, еще более обоснованно можно произвести описательную классификацию собранных образцов. Эта предварительная работа в значительной мере облегчает подбор образцов для детального микроскопического изучения, которое позволяет разработать точную генетическую классификацию карбонатных пород. В некоторых случаях, например, известняки определяются в поле как литографские или микритовые и даже при рассмотрении под бинокуляром описываются как массивные и лишенные фауны, однако при микроскопическом исследовании оказывается, что они сложены нитями голубовато-зеленых водорослей и другими тонкими остатками организмов [44, 312, 313]. Некоторые из таких водорослей очень полезны для определения возраста таких известняков [164]. Таким образом, в случае известняков, макроскопически определяющихся как микрозернистые и лишенные фауны, для точной их палеонтологической и петрографической интерпретации совершенно необходимо проводить их микроскопическое изучение.

Если палеонтологические исследования производятся преимущественно с использованием одного какого-нибудь типа, например кораллов, брахиопод или мшанок, хорошую помощь в реконструкции палеоэкологии и условий среды может оказать изучение микритовой связующей массы породы. Если же микрит имеет водорослевое происхождение, удается также наблюдать симбиотические взаимоотношения организмов.

В сильноскладчатых районах полезно в штуфах выявлять критерии кровли и подошвы пласта, способствующие структурным и стратиграфическим реконструкциям, например, крупные брахиоподы или первичные рифовые каверны могут быть частично заполнены осадочным материалом в нижней части и яснокристаллическим спаритом в верхней. Эти наблюдения будут полезны при определении вертикального или опрокинутого залегания изве-

стняков. Для детального изучения текстур и структур карбонатных пород необходимо отбирать ориентированные образцы и изучать в них структуру замещения гематита и доломита, ориентировку строматактитов и т. д.

При изучении терригенных пород также желательно точно определять карбонатную составляющую. В этих породах карбонатный материал может присутствовать в виде цемента и обломков или в виде обеих этих категорий. Важность разграничения таких карбонатных образований уже подчеркивалась в литературе [318].

В отдаленных районах, где разведочные лагери более или менее стационарны и лучше оборудованы, помимо протравливания образцов соляной кислотой необходимо прибегать к рассмотрению их под бинокуляром и применять реакции окрашивания. Такие более детальные исследования могут способствовать решению стратиграфических вопросов, особенно если в изучаемых районах в разных формациях присутствуют макроскопически сходные породы.

ТРАВЛЕНИЕ КАРБОНАТНЫХ ОСАДКОВ КИСЛОТОЙ

Даже в случае предварительных исследований, как указывалось выше, желательно прибегать к травлению образцов карбонатных пород кислотой. На протравленной кислотой поверхности обнаруживаются различные особенности структуры и текстуры пород, а также устанавливается присутствие доломита. Травление также используется для:

1) подготовки поверхности к окрашиванию;
2) получения очищенных образцов;
3) при электронномикроскопических исследованиях;
4) для определения относительных количеств кальцита и доломита с использованием, например, сравнительных карточек [276];
5) в крайнем проявлении травление переходит в выщелачивание карбонатного материала с получением нерастворимого остатка.

Для травления можно использовать относительно гладкие поверхности излома, полированные поверхности и обломочки бурового шламма. В зависимости от требующейся информации при изучении карбонатных пород можно или ограничиваться одним травлением или при более точных исследованиях также прибегать к окрашиванию, микроскопии, химическому анализу и другим методикам. Карбонатные породы, сложенные частицами менее 0,5 *мм* в диаметре, необходимо изучать в петрографических шлифах.

В общем при рядовой работе удается разграничивать лишь кальцитовый, доломитовый и некарбонатный материал. При исследовании обломочков бурового материала точные определения процентных соотношений составляющих частей затруднительны и по ним можно лишь отнести породу к одной из четырех литологических групп. Для этого случая рекомендуются следующие процедуры [202]. Берется обломочек диаметром около $^1/_4$ дюйма и толщиной около $^1/_8$ дюйма и погружается в холодную разбавленную соляную кислоту (1 : 7 — 10). Наблюдения особенно при слабом вскипании следует вести под бинокуляром. После работы необходимо очищать прибор во избежание его порчи от паров кислоты. В типичных случаях реакции должны проявляться примерно следующим образом.

Известняк — бурное выделение пузырьков, реакция с интенсивным вспениванием, образец покачивается и стремится всплыть к поверхности;

Доломитистый известняк — довольно интенсивное вскипание, образец лишь несколько поднимается от дна сосуда, пузырьки CO_2 непрерывно выделяются сквозь кислоту.

Известковистый доломит — слабое выделение пузырьков CO_2, образец может колебаться, но стремится остаться на месте.

Доломит — не вскипает, никакой непосредственной реакции на поверхности породы, медленно образуются пузырьки CO_2, реакция постепенно

нарастает, и в конце концов начинают выделяться тонкие струйки пузырьков, поднимающихся на поверхность.

Эти реакции могут меняться под воздействием ряда факторов. Присутствие некарбонатных составляющих, например глин, ангидрита и битуминозного материала, может сильно уменьшать интенсивность вскипания кальцитовых пород. Скорость реакции также зависит от размеров испытуемого обломочка, присутствия прилипшего порошковатого карбонатного материала, пленок воды на поверхности образца или его порах, величины пористости и проницаемости и других факторов. При некотором опыте, однако, влияние привходящих условий относительно легко устанавливается, например, глинистые известняки или мергели будут быстро вскипать вначале, а реакция последовательно замедляться. Если такой образец раздробить, начнется повторное выделение пузырьков. Доломит же будет реагировать очень медленно вначале с постепенным усилением реакции, особенно в нагретой кислоте.

Очень пористые и проницаемые кусочки доломита могут реагировать с кислотой так же, как известняки или глинистые известняки, в связи с тем, что в этом случае в реакцию вступает большая поверхность карбонатного вещества. Указывалось также, что при погружении кусочков карбонатных пород в кислоту можно оценить неровности их поверхности [159].

Если возможно произвести полировку образца, перед изучением полированных поверхностей под бинокуляром следует протравить их разбавленной соляной, уксусной или другими кислотами. (При слишком энергичном растирании арагонит может превратиться в кальцит.) Размеры образца, конечно, определяются наличием материала и размером необходимой информации. Ламар [183] и Айвес [160] использовали образцы примерно длиной 6 дюймов, шириной 2 и толщиной $^1/_4$ и $^1/_2$ дюйма. При изучении строматактитовых волнисто-желобчатых и колониально-водорослевых структур Уолф [312] применял пластины размером 10 × 10 дюймов и больше. Крупные обломки бурового материала перед травлением кислотой могут быть отполированы без полировального круга при помощи только одной абразивной бумаги.

После полировки и тщательного удаления остатков абразивного материала образец помещается в открытый сосуд полированной поверхностью вверх. Для придания образцу горизонтального положения удобно прикреплять его пластилином. Горизонтальное положение образца необходимо, чтобы избежать возникающих на наклонной поверхности каналов, обусловленных движением пузырьков и кислот, которые могут быть приняты за особенности структуры породы. Для травления карбонатов Ламар [183] рекомендует следующие растворы кислот: 23 *мл* уксусной кислоты в 100 *мл* воды или 8 *мл* концентрированной соляной кислоты в 100 *мл* воды. Время травления меняется, и для получения лучших результатов для травления конкретного типа пород необходим известный опыт. Ламар предлагает протравливать известняки уксусной кислотой в течение 20 *мин*, а соляной — 5 *мин*. Однако достаточно может быть и меньшее время. Для протравливания доломитов необходимо больше времени или слабый подогрев кислоты (иногда — и то, и другое). Чтобы тонкие осадочные структуры не были разрушены, реакция должна протекать медленно, а для этого образец можно покрыть на $^1/_4$—$^1/_2$ дюйма водой и затем приливать необходимое количество кислоты до начала умеренного выделения пузырьков. Иногда желательно глубокое протравливание; тогда порода может быть растворена с поверхности до глубины 0,5 *мм*. После протравливания образца в течение необходимого времени кислота удаляется пипеткой и заменяется водой. В таком приеме мы избегаем перемещения образца и сохраняем мельчайшие особенности возникшей поверхности выщелачивания, например прилипшие нерастворимые частички. Если образец вынимается из сосуда, в котором производилось протравливание, его лучше не промывать потоком воды, а погружать в другой сосуд

с количеством воды, вдвое и втрое превышающим его объем. Ни в коем случае образец не следует механически очищать.

Поверхность известняка, протравленного уксусной или лимонной кислотой, иногда покрывается тонким порошком, осаждающимся при высушивании образца. Для удаления этой адсорбированной соли образец погружается на несколько часов в воду, сменяемую несколько раз, или промывается очень разбавленной соляной кислотой.

Результаты травления уксусной и соляной кислотой несколько различаются (см. превосходные фотографии в работе [183]). При протравливании соляной кислотой возникает так называемая «кислотная полировка», обусловленная отсутствием сильно дифференциального растворения (существуют, однако, и исключения из этого правила). Грубокристаллический кальцит часто приобретает стекловатый облик. Обычно хорошо видны внутренние структуры окаменелостей и различия в размерах частиц кальцита, а также структура и текстура породы в целом. Доломит, глинистое вещество, алевритовые и песчаные частицы, кремни и другие нерастворимые или мало растворимые составляющие выступают над протравленной поверхностью.

Уксусная же кислота реагирует с карбонатами менее однородно, и при протравливании обычно возникает относительно грубая поверхность. Характер воздействия уксусной кислоты в значительной мере определяется пористостью, тончайшими трещинками, размерами и относительной чистотой зерен кальцита и т. д.; например, вследствие микровариаций характера растворимости при протравливании уксусной кислотой различно ведут себя ядра и концентрические каемки оолитов, центральные и периферические части окаменелостей и отдельных зерен кальцита. В связи с возникновением грубой поверхности травления нерастворимый материал различается на ней с трудом, особенно если порода сложена крупным грубозернистым кальцитом.

Словом, чтобы определить для конкретной породы, какая кислота дает лучшие результаты, нужно использовать обе кислоты различных концентраций в течение различного времени травления. При применении смеси уксусной и соляной кислот протравленная поверхность приобретает признаки, обусловленные каждой из кислот, т. е. поверхность становится полуполированной и в то же время с заметным проявлением дифференциальной растворимости.

Протравливание доломита производят разбавленной соляной, а не уксусной кислотой в связи с большей растворимостью доломита в первой. В случае чисто доломитового образца различия при протравливании соляной и уксусной кислотой невелики. Ламар [183] указывал, что протравливание лимонной кислотой дает те же результаты, что и протравливание уксусной кислотой, как и в органических и угольных кислотах. Щавелевая, серная и другие кислоты с кальцитом и доломитом образуют относительно нерастворимые продукты, в связи с чем они мало пригодны для этих целей. Была описана методика очистки и травления поверхности карбонатных пород водородно-обменными смолами, выявляющая детали структуры и морфологии окаменелостей [230]. Во многих случаях протравленные полированные поверхности карбонатных пород не позволяют устанавливать генетические соотношения между составными частями. Для различения между фекальными, багамитовыми и водорослевыми комочками, между авто- и аллохтонным микритом и между яснокристаллическими цементами заполнения полостей и перекристаллизации необходимы микроскопические исследования.

ОКРАШИВАНИЕ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

Окрашивание карбонатных пород в петрографии применяется в следующих целях:

1) идентификация минералов [100, 117, 288];

Таблица 1

Обзор методик окрашивания карбонатных минералов [313]

Реактивы	Приготовление и методики использования реактивов	Результаты окрашивания	Примечание
$FeCl_3$, $(NH_4)_2S$	Роджерс [245] использует 1 часть $FeCl_3 \times 6H_2O$ и 10 частей воды. Образец погружается в раствор не более, чем на 1 *мин*, затем спокойно промывается водой и кратковременно погружается в $(NH_4)_2S$ Н. М. Страхов [271]: образец увлажняется 10—15%-ным раствором $FeCl_3$ в течение 1—2 *мин* или на образец помещается капля такого раствора; образец промывается дистиллированной водой и подвергается действию раствора $(NH_4)_2S$ в течение нескольких секунд; после этого образец повторно осторожно промывают Фридмен [100] использует 2,5%-ный раствор $FeCl_3$ (=2,5 *г* в 97,5 *мл* воды), образец подвергается воздействию раствора в течение нескольких секунд	Кальцит — коричнево-черный Арагонит — коричнево-черный Доломит — почти бесцветный, бледно-зеленый Анкерит — почти бесцветный, бледно-зеленый Магнезит — бесцветный Брейнерит — зеленоватый [271] Брусит — бледно-зеленый (иногда темнее доломита [191] Сидерит — бесцветный	Зерна доломита мельче 0,01 *мм*, становятся почти черными; зерна анкерита, магнезита, брейнерита и сидерита размером менее 0,01 *мм* слабо зеленеют [271] Недостаток этого метода окрашивания — распространение окраски на смежные зерна, а также окисление, растрескивание и свертывание пленки окрашивания. Пленка легко смывается водой В случае присутствия лимонита железо будет переходить под воздействием $(NH_4)_2S$ в черный FeS, что осложнит оценку распределения карбоната. Также при этой методике окрашенный карбонат трудно отличить от других черных выделений, например углеродистых веществ и магнетита По Лембергу [191], нельзя отличить очень тонкозернистые доломит и кальцит
Al_2Cl_6 Гематоксилин H_2O_2	Фейрбенкс [87] использует 0,24 *г* гематоксилина, 1,6 *г* Al_2Cl_6 и 24 *мл* воды; этот раствор кипятится, а затем охлаждается; вводится небольшое количество H_2O_2 для окисления гематоксилина в гематеин; образец погружается в раствор	Кальцит — фиолетовый или пурпурный Арагонит — фиолетовый или пурпурный Доломит — бесцветный Магнезит — бесцветный Анкерит — бесцветный Брейнерит — бесцветный Сидерит — бесцветный Брусит — бесцветный	Лемберг [191] использует 4 части Al_2Cl_6, 6 частей сандалового дерева и 60 частей воды; этот раствор кипятится при постоянном помешивании 20—30 *мин*; полученная темно-фиолетовая смесь фильтруется и используется в качестве красителя. Используя эту методику, Н. М. Страхов [271] разбавлял раствор 1000—2000 *мл* воды, образец кипятился 5—10 *мин*, тогда как Лемберг не разбавлял раствор и не кипятил образец В сандаловом дереве может присутствовать различное количество гематоксилина и гематеина, в связи с чем получается окраска различной интенсивности. Следовательно, метод Фейрбенкса предпочтительнее

			Недостатки метода: 1) раствор неустойчив; 2) окрашенная пленка растрескивается; 3) пленка легко стирается; 4) сворачивание пленки затрудняет определение очень мелких зерен карбонатов
$K_3Fe(CN)_6$ HCl	Хенбест [145] использует 2 части HCl, 88 частей воды и 10 частей $K_3Fe(CN)_6$; образец погружается в раствор на 30—70 *сек.* Лучшие результаты получаются при разбавленной HCl и относительно длительном выдерживании образца в растворе Этот же раствор использовался при изучении кернов, но при большем выдерживании образца, 5—60 *мин* в зависимости от состава [142] Уорн [292] берет раствор из равных частей 2%-ной HCl и 2%-ного $K_3Fe(CN)_6$. В случае присутствия сидерита и доломита может потребоваться нагревание. Сидерит реагирует быстро, тогда как для окрашивания доломита нужно 5 *мин*	Доломит — голубой или темно-голубой в случае присутствия Fe^{2+} и бесцветный при отсутствии Fe Fe-доломит — темно-голубой Анкерит — темно-голубой Сидерит — темно-голубой Кальцит и магнезит окрашиваются, если в них присутствует Fe^{2+}	Раствор неустойчив и дает HCN (ядовитый) О соотношениях между содержанием Fe, скоростью реакции и интенсивностью окраски см. [86, 143] (см. также ниже и табл. 2). Относительно легко, иногда даже легче, чем карбонаты, окрашиваются некоторые глины. Уорн отмечал, что анкерит и железистый доломит хорошо окрашиваются в холодных растворах, тогда как доломит обычно, а сидерит всегда для окрашивания требуют нагревания. С использованием холодного и горячего реактивов это испытание может быть полезным для различения анкерита и Fe-доломита от сидерита и, возможно, доломита
Обычная фотобумага	По Н. М. Страхову [271], упомянутый выше раствор лучше всего использовать с применением обычной фотобумаги. Бумага промывается гипосульфитом и приобретает темную окраску, затем она погружается на время от нескольких секунд до 1 *мин* в 1%-ный раствор 1 : 20 HCl. Бумага придавливается к поверхности образца на 1—10 *мин*, затем погружается в раствор $K_3Fe(CN)_6$, после чего промывается в воде и высушивается	Кальцит и доломит на бумаге не дают отпечатков Анкерит — голубой Брейнерит — синий Сидерит — синий	Интенсивность голубой окраски связана с содержанием Fe^{2+}
$K_3Fe(CN)_6$ Ализарин красный-S HCl	Эвейми [86] использует окрашивающий раствор в комбинации с ализарином красным-S, как указано в табл. 2. Эти реагенты могут быть использованы независимо или в сочетании в одном растворе. Раствор $K_3Fe(CN)_6$ и ализарина красного-S затем подкисляется 0,2%-ным раствором HCl	Результаты см. табл. 2	Метод допускает грубую оценку содержания железа в кальците и доломите и позволяет определить анкерит

Продолжение табл. 1

Реактивы	Приготовление и методики использования реактивов	Результаты окрашивания	Примечание
$AgNO_3$ K_2CrO_4	Лемберг [192] использует нейтральные растворы 10%-ной $AgNO_3$ и 20%-ной K_2CrO_4. На образец помещаются капли первого раствора, после чего он выдерживается при температуре 60—70° в течение 2—5 *мин* (иногда образец кипятят в этом растворе). Затем образец тщательно промывается и в течение нескольких секунд обрабатывается раствором K_2CrO_4; вновь промывается и высушивается Фридмен [100] погружает образец на 2—3 *мин* в насыщенный раствор K_2CrO_4 Тугетт [277] и Н. М. Страхов [271] рекомендуют 0,1%-ный раствор $AgNO_3$ Если слабым раствором $AgNO_3$ (1,7%-0,1 н.) воздействовать 1 *сек*, арагонит окрашивается в красный, витерит — в розовый цвет, а стронцианит не изменяется	Кальцит — красно-оранжевый — красно-коричневый Арагонит — пятнистокрасный или не окрашивается (см. прим.) Доломит — почти бесцветный Анкерит — почти бесцветный Магнезит — почти бесцветный Брейнерит — почти бесцветный Сидерит — бесцветный По Фридмену: магнезит — бурый, гипс — бурый, доломит — бесцветный По Лембергу [192] и Тугетту [271]: стронцианит, магнезит и доломит реагируют лишь очень слабо (см. колонку слева)	Скорость окрашивания менее реактивных карбонатов (например, доломита) зависит от размера зерен Н. М. Страхов [271] установил, что более крупные зерна доломита не окрашиваются, а зерна менее 0,01 *мм* становятся коричневыми По Лембергу [192], арагонит из разных районов реагирует различно. При использовании относительно концентрированного раствора $AgNO_3$ (больше 2%) реакция между арагонитом и раствором протекает бурно и пленка на поверхности зерен не сохраняется. Реакция у арагонита в 1800 раз менее интенсивна, чем у кальцита [277] Лемберг [192] рассмотрел реакцию окрашивания также некоторых некарбонатных минералов
$MnSO_4 \cdot 7H_2O$ Ag_2SO_4 NaOH (раствор Фейгля)	В 100 *мл* воды растворяется 1,8 *г* $MnSO_4 \times 7H_2O$, добавляется твердый Ag_2SO_4, после чего раствор кипятится. После охлаждения из раствора отфильтровывается нерастворенный материал. Затем добавляют 1—2 капли разбавленного раствора NaOH и после выдерживания 1—2 *час* отфильтровывают осадок. Раствор хранится в темной стеклянной посуде. Образцы помещают в раствор (порошковатые — на 3—5 *мин*, полировки — на 30—50 *мин*). Можно также смазывать образцы тканью, смоченной раствором Фейгля	Арагонит — серый Стронцианит — серый Витерит — серый Для окрашивания кальцита, доломита, магнезита, анкерита, сидерита, смитсонита и церуссита необходимо гораздо большее время	Лейтмейер и Фейгль [189] приводят таблицу зависимости реакций различных карбонатов от времени. Последовательность реакций следующая: 1) арагонит, стронцианит, витерит; 2) смитсонит; 3) церуссит, анкерит; 4) доломит; 5) кальцит; 6) сидерит; 7) кристаллический магнезит; 8) чистый гелевидный магнезит. Минералы из разных районов часто реагируют различно, но лишь в определенных пределах
Дифенилкарбазид Спирт NaOH и KOH	Пробирку или другой сосуд наполняют 15 $см^3$ спирта и 1—2 *г* дифенилкарбазида, растворенного при нагревании. Затем добавляется 3—5 *мг* NaOH и KOH (25%). В раствор помещают ис-	Магнезит — лиловый Брейнерит — розовый [271], по Фейглю — бесцветный Сидерит — темно-серый	Н. М. Страхов [271] рекомендовал процедуру получения окрашенных шлифов В работах Н. М. Страхова [271] и Фейгля [94] имеются расхождения в оценке результа-

	следуемое зерно карбоната и кипятят 2—3 *мин*. Раствор выливают и образец кипятят с водой; вода сменяется до тех пор, пока она не останется бесцветной. Фейгль рекомендует помещать капли горячего раствора на специальную пластинку перед введением породы. После 5-минутной выдержки раствор отсасывается и образец промывается горячей водой до исчезновения в ней окраски	Все остальные карбонаты не окрашиваются [271] По Фейглю, магнезит красно-фиолетовый. Mg в доломите и брейнерите не дает окрашивания, но может быть открыт после прокаливания свежего образца в платиновом тигле. Окраска получается такая же, как указано выше (см. также испытание с магнезоном)	тов окрашивания. По мнению Фейгля, этим испытанием можно отличить магнезит от доломита и брейнерита. Реакция на Mg не проявляется, «когда он входит в доломит, двойную сложную соль $CaMg(CO_3)_2$, в которой Mg участвует в сложном анионе и теряет свою обычную реактивность...» Брейнерит изоморфен с доломитом и также не дает реакции на Mg. При прокаливании доломитовые связи разрушаются, и в получившейся смеси окислов можно открыть Mg (см. испытание магнезоном)
$Cu(NO_3)_2$	Порошок карбоната кипятят 2—3 *мин* в 5%-ном растворе $Cu(NO_3)_2$. Раствор декантируют и образец промывают водой [245, 271]	Кальцит — ярко-зеленый Арагонит — ярко-зеленый Доломит — не окрашивается или бледно-зеленый Магнезит — бледно-голубой Брейнерит — не окрашивается Сидерит — не окрашивается	Крупные зерна доломита не окрашиваются, тогда как зерна меньше 0,01 *мм* становятся бледно-зелеными (см. испытание с $CuNO_3)_2$ и NH_4OH
$Cu(NO_3)_2$ NH_4OH	Образец помещают на 5—6 *час* в 5%-ный раствор $Cu(NO_3)_2$. Затем раствор удаляют и в течение нескольких минут обрабатывают образец концентрированным раствором аммиака. Роджерс [245] и Фридмен [100] рекомендуют молярный раствор $Cu(NO_3)_2$ (188 *г* $Cu(NO_3)_2$, 225 *г* $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ или 332 *г* $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 1000 *г* воды), в который карбонатный образец погружают на 2,5—6 *час* в зависимости от желательной интенсивности окраски; после этого образец обрабатывают NH_4OH в течение нескольких секунд (без промывки и высушивания) (см. также [248, 271])	Кальцит — голубовато-зеленый Арагонит — голубовато-зеленый По Россу [248]: Mn-кальцит — не окрашивается, сидерит — не окрашивается, анкерит — не окрашивается, родохрозит — не окрашивается, чистый кальцит — голубовато-зеленый	

Продолжение табл.

Реактивы	Приготовление и методики использования реактивов	Результаты окрашивания	Примечание
$Co(NO_3)_2$	Карбонатный образец кипятят 5—6 *мин* в концентрированном растворе $Co(NO_3)_2$ Фридмен [100] использует 2 $см^3$ 0,1 н. раствора $Co(NO_3)_2$, в который вводится 0,2 *г* испытуемого образца. После кипячения раствор отфильтровывается Лейтмейер и Фейгль [189], следуя указаниям Мейгена, используют 5—10%-ный раствор $Co(NO_3)_2$ и кипятят образец 1—5 *мин* в зависимости от зернистости	Кальцит — не окрашивается (или лилово-розовый или бледно голубой) Арагонит — темно-фиолетовый Доломит, анкерит, магнезит, брейнерит и сидерит — не окрашиваются	Крупнозернистый кальцит не окрашивается, а микрокристаллический становится лилово-розовым. После 10-минутного кипячения кальцит приобретает светло-голубую окраску. Лейтмейер и Фейгль [189] утверждают, что после некоторого кипячения кальцит окрашивается в серый, зеленый, желтый или голубой цвет, но никогда не становится фиолетовым. Обнаруживаются некоторые противоречия в данных разных авторов (см. [100]) Критическое значение может иметь время кипячения. В связи с необходимостью кипячения реакция неприменима к шлифам. Лейтмейер и Фейгль отмечали распространение окраски на прилегающие зерна
Эозин KOH	Растворяют в 15 *мл* спирта 1—2 *г* эозина и добавляют около 3 *мг* 25%-ного раствора KOH. В этот раствор помещают карбонатный образец и кипятят около 2 *мин*. Затем производится декантация и промывка образца водой [271] (эозин — красный тетрабромофлюоресцин)	Кальцит — не окрашивается Арагонит — не окрашивается Доломит — не окрашивается Анкерит — не окрашивается Магнезит — бледно-розовый Брейнерит — тускло-розовый Сидерит — бледно-розовый	
Магнезон NaOH и HCl	Уорн [288] готовит реактив из 0,5 *г* магнезона (паранитробензолазорезорцин), введенных в 100 *мл* 0,25 н. (=1%) раствора NaOH. Протравленный HCl и промытый образец покрывается равными количествами реактива и холодного 30% раствора NaOH Манн [206] предлагает помещать на образец каплю разбавленной HCl; после окончания выделения пузырьков в то же место помещают каплю щелочного раствора магнезона (см. также [271])	Магнезит — голубой Смитсонит — не окрашивается или после 5 *мин* слабоголубой Кальцит может окраситься при продолжительном воздействии раствора Доломит — не окрашивается Брейнерит — не окрашивается По Манну [206]: присутствие MgO констатируется, если капля принимает голубую окраску примерно за 30 *сек*	Окраска неустойчива и быстро исчезает Доломит и брейнерит в щелочном растворе не окрашиваются, поскольку Mg в них участвует в комплексном ионе и не вступает в реакцию с красителем [94]. При прокаливании доломита в платиновом тигле MgO выделяется в окисной форме и реагирует с красителем. Если перед введением щелочного раствора магнезона доломит протравить соляной кислотой, реакция также будет положительной. При последнем испытании остается неясным, в доломит или магнезит входит магний

Метилфиолет (фиолетовые чернила)	Н. М. Страхов [271] предлагает 2 способа: 1) в обычные фиолетовые чернила добавляют небольшое количество HCl, в связи с чем они приобретают зеленую окраску. Если каплю такого раствора поместить на кальцит или доломит, кислота быстрее нейтрализуется кальцитом, чем доломитом; 2) окисляют чернила 5%-ным раствором HCl до получения интенсивной голубой окраски; в этот раствор погружают карбонатный образец на 1,5—2 *мин*, затем осторожно промокают его фильтровальной бумагой	1) Кальцит сразу же приобретает фиолетовую окраску, а доломит некоторое время сохраняет зеленый цвет 2) Кальцит фиолетовый, арагонит — фиолетовый, доломит — не окрашивается или бледно-фиолетовый	Кристаллы доломита менее 0,01 *мм* становятся бледно-фиолетовыми
Ализарин красный-S 2% HCl	Растворяют 0,1 *г* ализарина красного-S в 100 *см*^{3} холодного 0,2%-ного раствора HCl, 2 *см*^{3} концентрированной HCl + 998 *мл* воды. Образец предварительно протравливают 8—10%-ным раствором HCl [288], затем заливают на 2—5 *мин* красящим раствором. (См. [94, 100, 288], Schwartz, 1929)	Кальцит, арагонит, Mg-кальцит и витерит — ярко-красные Анкерит, стронцианит, Fe-доломит и церуссит — пурпурные Ангидрит, сидерит, доломит, родохрозит, магнезит, гипс и смитсонит — не окрашиваются	Уорн [288] указывал, что после 5-минутного выдерживания образцы не окрашивались. При более продолжительном воздействии раствора у доломита возникала слабая пурпурная окраска По Шварцу [297], эта методика дает хорошие результаты при размере зерен карбонатов 0,5—1,5 *мм*. При меньшей зернистости окраска размазывается
Ализарин красный-S 30% NaOH	Сливают равные объемы раствора ализарина красного-S и 30%-ного раствора NaOH (30 *г* NaOH + 70 *мл* воды). В этом растворе образец кипятят 5 *мин* Раствор ализарина красного получают растворением 0,2 *г* красителя в 25 *мл* метанола, если необходимо с подогревом [100]. Метанол добавляют по мере его выпаривания	Кальцит — не окрашивается Mg-кальцит — пурпурный Доломит — пурпурный Магнезит — пурпурный Гипс — пурпурный Ангидрит — не окрашивается Витерит — не окрашивается Сидерит — буровато-черный Родохрозит — пурпурный Смитсонит — пурпурный Анкерит — темно-пурпурный Церуссит — красно-бурый Стронцианит — не окрашивается	Образец предварительно протравливают 10% раствором HCl [288] Хенбест [145] вместо NaOH использует KOH (1 часть KOH на 119 частей воды); в таком растворе максимально растворяется ализарин красный-S Растворимость ализарина красного-S в воде при 26° составляет 7,6%
Ализарин красный-S 5% NaOH	Карбонатный образец кипятят в смеси равных объемов раствора ализарина красного-S и 5%-ного раствора NaOH. Образец предварительно протравливается в 10%-ном растворе HCl (см. [100, 288])	Доломит — не окрашивается или слабо окрашивается Родохрозит — не окрашивается или слабо окрашивается Магнезит — пурпурный Гипс — пурпурный Смитсонит — пурпурный	

Продолжение табл. 1

Реактивы	Приготовление и методики использования реактивов	Результаты окрашивания	Примечание
Титановый желтый 30% NaOH	Карбонатный образец кипятят в смеси равных объемов раствора титанового желтого и 30%-ного раствора NaOH [100]	Кальцит — не окрашивается Арагонит — не окрашивается Ангидрит — не окрашивается Mg — кальцит — оранжево-красный Доломит — оранжево-красный Гипс — оранжево-красный Магнезит — оранжево-красный	
Титановый желтый 5% NaOH	Карбонатный образец кипятят в смеси равных объемов раствора титанового желтого и 5%-ного раствора NaOH [100]	Mg-кальцит — оранжево-красный Гипс — оранжево-красный Магнезит — оранжево-красный Доломит — не окрашивается	Mg-кальцит, изученный Фридменом, был очень тонкозернистым. Интенсивность его окраски, очевидно, зависит от содержания Mg [100]
Гематоксилин Харриса	Гематоксилин Харриса можно приобрести в готовом виде или приготовить по способу, описанному Фридменом [100]. Красящий раствор готовится из 50 *мл* гематоксилина Харриса и 3 *мл* 10%-ного раствора HCl. Для окрашивания образца требуется 3—10 *мин*	Кальцит — пурпурный Mg-кальцит — пурпурный Арагонит — пурпурный Магнезит — не окрашивается Гипс — не окрашивается Ангидрит — не окрашивается или бледно-оранжевый Доломит — не окрашивается	Окрашивание эффективнее при частом использовании раствора. Для окрашивания свежим раствором часто требуется 9—10 *мин*, тогда как в неоднократно используемом растворе для окрашивания может понадобиться лишь 3 *мин* [100]
Родизоновая кислота	Растворяют 2 *г* двунатрового родизоната в 100 *мл* дистиллированной воды. Испытуемый образец предварительно протравливают разбавленной HCl и несколько раз промывают дистиллированной водой, а затем погружают в реактив на 5 *мин* [94, 288]	Витерит — оранжево-красный Кальцит — не окрашивается	Предложенным капельным испытанием с использованием родизоната натрия открывается очень незначительное количество стронция [100]
Бензидин	Растворяют 2 *г* чистого бензидина в 100 *мл* воды, в которую предварительно добавляют 1 *мл* 10 н. раствора HCl. Протравленный HCl и несколько раз промытый водой образец погружают примерно на 1,5 *мин* в разбавленный (1—3%-ный) раствор NaOH. После этого образец заливается холодным раствором бензидина [288]	Родохрозит — голубой (почти мгновенно) Доломит — не окрашивается	См. капельные испытания с использованием бензидина [100]. (Производство бензидина несколькими компаниями было прекращено в связи с опасностью заболевания раком, возникающей в процессе приготовления этого препарата в чистом виде)

2) определение изоморфных серий минералов в сочетании с определениями светопреломления [286];

3) структурные и текстурные исследования современных и древних известковых окаменелостей карбонатных пород и почв [86, 143, 254];

4) петрогенетические исследования, например, диагенеза, парагенеза [86, 254];

5) определение содержания различных составляющих (с визуальной оценкой или с подсчетом на точечном счетчике);

6) для иллюстративных целей, поскольку окрашенные зерна более четко отличаются от окружающего материала на фотографиях [86, 254].

Окрашивание применимо к исследованию петрографических шлифов со снятым покровным стеклом (если только не требуется нагревания), ровным изломам штуфов, обломочкам бурового материала, полированным поверхностям и к несцементированному рыхлому карбонатному материалу как в поле и на буровых установках, так и в лаборатории. Отдельные способы окрашивания имеют те или иные преимущества, и потому исследователи выбирают методики, наиболее пригодные с их точки зрения для изучаемого ими материала. В общем для получения удовлетворительных результатов необходим лишь небольшой навык и несколько склянок.

В табл. 1 [313] перечислены окрашивающие реактивы, приемы окрашивания и получаемые результаты. Тут же приводятся ссылки на работы, в которых можно получить более детальную информацию об окрашивании карбонатов. Некоторые методики окрашивания не включены в таблицу, например приемы с использованием малахитового зеленого [142, 145] и метилового красного [234]. Одно из испытаний доломита основано на том, что этот минерал обычно содержит в отличие от кальцита некоторое количество железа.

Поскольку большинство карбонатных материалов может содержать следы железа, это испытание нельзя рекомендовать к использованию при точных исследованиях. Эвейми [86] предложил схему исследования, в соответствии с которой на полуколичественной основе можно разграничивать безжелезистые и железосодержащие кальцит и доломит [табл. 2].

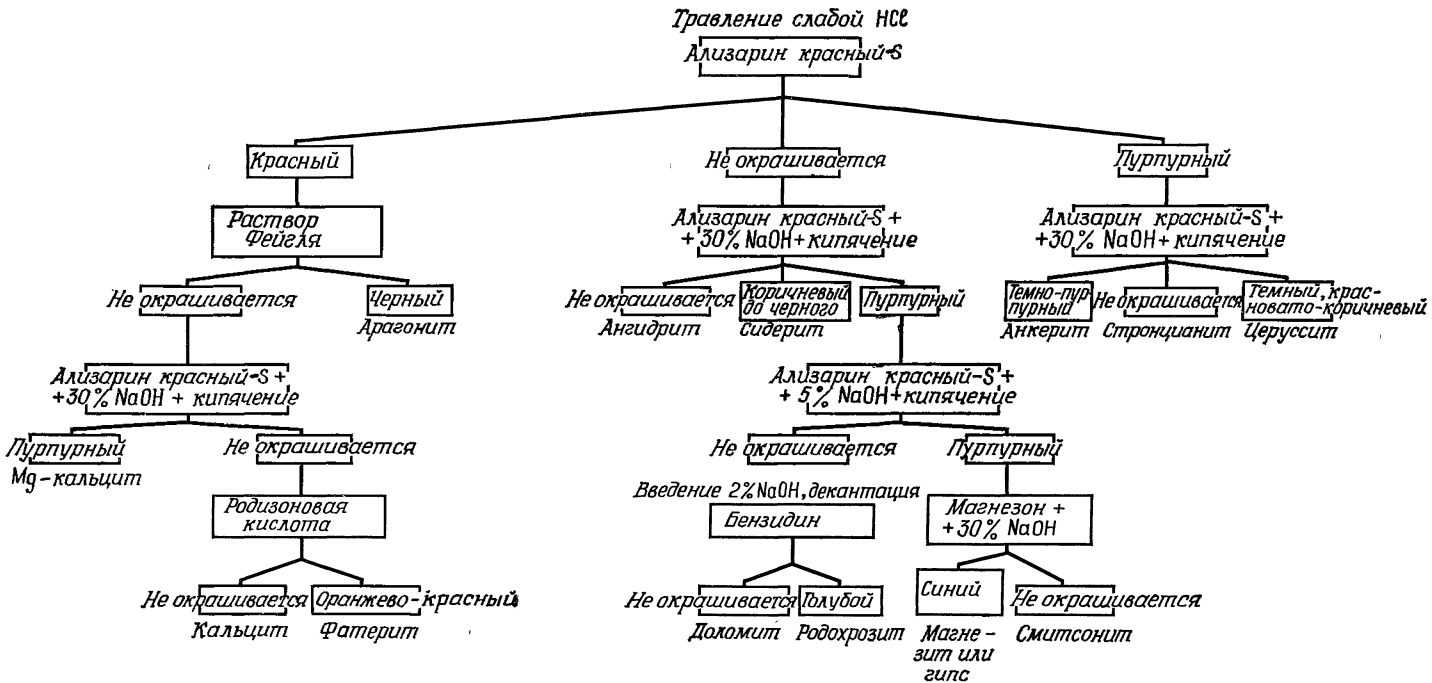
Таблица 2

Методы окрашивания железосодержащих кальцита, доломита и анкерита [86]

Красящие реактивы [1]	Кальцит			Доломит		
	Содержание Fe^{2+}					
	отсутствует	мало	много	отсутствует	$\frac{Fe^{2+}}{Mg^{2+}} < 1$	$\frac{Fe^{2+}}{Mg^{2+}} > 1$ [2]
0,2%-ная HCl 0,2%-ный ализарин красный-S		Красный			Не окрашивается	
0,2%-ная HCl 0,5—1,0%-ный $K_3Fe(CN)_6$	Не окрашивается	Голубой	Синий	Не окрашивается	Голубой	Синий
0,2%-ная HCl 0,2%-ный ализарин красный-S 0,5—1,0%-ный $K_3Fe(CN)_6$	Красный	Розовато-лиловый	Пурпурный	Не окрашивается	Голубой	Синий

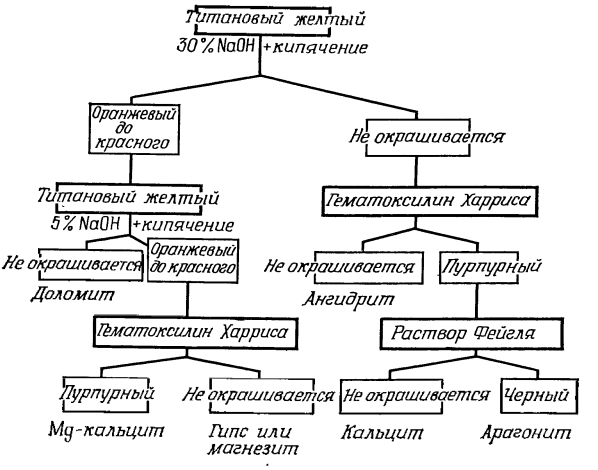
[1] Состав растворов в вес.%. Приведение одной цифры означает, что указано критическое содержание.

[2] Анкерит.



Ф и г. 2. Схема последовательности определения карбонатных минералов реакциями окрашивания с использованием ализарина красного-S [289].

Окрашивание дает наиболее значительные результаты в случае испытания конечных членов изоморфных серий. Как показано на фиг. 5, изоморфные замещения могут сильно осложнять интерпретацию результатов окрашивания. Лейтмейер и Фейгль [189] и Гото [111] наблюдали, что минералы из различных районов по-разному реагировали на окрашивание, вероятно, в связи с различной степенью их чистоты. Результаты окрашивания также меняются в зависимости от оптической ориентировки кристаллов. Интенсивность проявления реакций, однако, изменяется в определенных пределах и они остаются пригодными для исследований. Применять реакции окрашивания кристаллических и зернистых карбонатов следует ограниченно, так



Ф и г. 3. Схема определения карбонатных минералов реакциями окрашивания с использованием титанового желтого [100].

1 — о других четких реакциях см. [100]; *2* — слабая оранжевая окраска; *3* — использованный в этой работе магнезиальный кальцит был очень тонкозернистым, а поведение более крупнозернистого магнезиального кальцита не изучено.

как они недостаточно эффективны при величине отдельных карбонатных частиц больше 0,01 *мм*. Страхов [271] установил, что ниже и выше этого размера зерен реакция окрашивания приводит к различным результатам.

Некоторые методы окрашивания определяются скоростью растворения карбонатов в кислоте, как это имеет место, например, при различении арагонита и кальцита [100] и между кальцитом и доломитом. В последнем случае очень тонко растертый доломит образует CO_2 быстро, следовательно, может быть спутан с кальцитом [143].

Некоторые из окрашивающих реактивов легко распространяются на соседние частицы, что затрудняет количественные подсчеты карбонатных минералов. В этом случае возникает необходимость изменить способ применения реактивов, например, удовлетворительные результаты дает оттиск образца на ткани или фильтровальной бумаге, увлажненных реагентом. Сходные приемы применяются для предотвращения окрашивания образца флюидами, просочившимися сквозь поры.

Как это было показано Фридменом [100] и Уорном [288], несколько методов окрашивания, приведенных в табл. 1, можно использовать для определения большинства главных карбонатных минералов, применяя схему последовательного их исключения, показанную на фиг. 2 и 3. Другие приемы окрашивания приводятся для тех, кто желает использовать различные методы окрашивания и с целью двойного контроля идентификации минералов. Для определения применимости реакций окрашивания с целью полуколичественной оценки состава минералов изоморфных серий и выявления карбонатных минералов, образованных относительно редкими элементами, необ-

ходимы дальнейшие исследования, в которых окрашивание, вероятно, целесообразно комбинировать с капельным анализом. Это, очевидно, приведет к расширению методик окрашивания, известных в настоящее время.

МЕТОД ПЛЕНОЧНЫХ ОТПЕЧАТКОВ

Оттиски на пленках используются для исследования как литифицированных, так и неконсолидированных карбонатных и терригенных осадков с одновременным использованием окрашивания или без него. Эти пленки в некоторых случаях также могут быть полезны при изучении структур метаморфических и изверженных пород, как это отмечал Бисселл [22]. Однако они, видимо, до сих пор не применялись при петроструктурных исследованиях. Указывалось, что пленочные отпечатки можно получить даже в естественных обнажениях (Johnson, 1962). Процедура получения пленочных отпечатков излагается ниже по Маккроуну [210] с небольшими изменениями и дополнениями.

1. Получают полированный плоский срез горной породы. Полировка производится тонким абразивом, в конечной стадии — на плоской стеклянной пластинке. Предлагаются различные сорта абразивов, от 400 до 1000. Видимо, удовлетворительные результаты дает абразивный порошок марки 600.

2. Полированная поверхность протравливается разбавленной соляной или уксусной кислотой (или их смесью) до получения оптимальных результатов, как это рассмотрено в разделе, посвященном травлению. В этом случае также необходимо опытным путем определить наилучшие комбинации кислот, их крепость и время протравливания. Маккроун рекомендует проводить травление разбавленной (1%-ной) соляной кислотой в течение 10 *сек*. Рекомендованное время, очевидно, слишком мало, в особенности в случае доломитов, когда длительность протравливания, несомненно, следует увеличивать. Маккроун утверждает, что при травлении разбавленной уксусной кислотой выпадают «тонкие пленки неясного состава», которые нарушают четкость отпечатка на пленке и которые трудно удалить без уничтожения некоторых тонких деталей структуры исследуемой породы. Как было показано в разделе, посвященном травлению, такой осадок соли (например, хлорида кальция) легко можно растворить, погрузив образец на несколько часов в неоднократно сменяемую воду или быстрой промывкой очень разбавленной соляной кислотой [183].

Билес [12] предлагает для травления известняков пользоваться «стандартной» 5%-ной соляной и 5%-ной уксусной кислотой соответственно в течение 15 *сек* и 5 *мин*. Время травления можно менять по необходимости. Очень хорошие результаты дает погружение на ночь в раствор 0,5%-ной уксусной кислоты и очень разбавленной соляной.

3. После травления образец промывается водой, а затем спиртом или ацетоном, при этом нельзя прикасаться во избежание оставления отпечатков пальцами к протравленной поверхности. Если использовалась уксусная кислота, получившийся осадок растворимых солей удаляется, как указано в пункте 2 выше (см. также раздел, посвященный травлению).

4. Испытуемый образец помещают полированной поверхностью вверх и горизонтально в какую-либо емкость, наполненную крупным песком. Этот песок должен удерживать на месте пролившийся ацетон.

5. Готовят сплошной кусок фабричной ацетатной пленки (толщиной 0,005 дюйма) размером несколько больше полированной поверхности; иногда используется пленка толщиной 0,002—0,003 дюйма [185].

6. Протравленная поверхность увлажняется ацетоном, небольшое количество которого наливается таким образом, что протравленная поверхность неполностью заливается жидкостью. (О других растворах для этого испытания см. [22, 33]).

7. Ацетатная пленка берется большим и указательным пальцами таким образом, что она приобретает U-образную форму. Пленка прикладывается матовой стороной к полировке таким образом, чтобы основание U коснулось смоченной ацетоном поверхности в центре полировки. Если не допускать никакого проскальзывания пленки по полировке, то между пленкой и протравленной поверхностью не задержатся никакие пузырьки. Совершенно нельзя надавливать на пленку, так как при этом можно разрушить тонкие структурные особенности породы. Билес [12] и ряд других исследователей предлагают помещать перевернутый образец на гладкую поверхность. Другие, наоборот, рекомендуют располагать ацетатную пленку на стеклянной пластинке, помещать вблизи центра ее немного ацетона и опускать на пленку образец. Во всех случаях следует избегать проскальзывания образца на пленке.

8. Пленка сушится в течение 15 *мин* или более и затем осторожно снимается, начиная с одного угла.

9. Пленка помещается между двумя диапозитивными стеклами, которые обвязываются тесемкой. Смонтированную подобным образом пленку можно поместить в фотоувеличитель и получить с нее отпечаток на высококонтрастной бумаге. Этот же препарат можно использовать для проецирования на экран, а также непосредственно исследовать под микроскопом [210].

Для получения микрофотографий пленки с отпечатками помещаются в стандартный фотоувеличитель и проецируются на стандартную фотобумагу, например кодабромид F-5. Во избежание резкого фокусирования апертура линзы увеличителя устанавливается примерно на 1 : 11, что обеспечивает достаточную глубину. Полученные из пленок негативные отпечатки удобнее самих пленок, поскольку фотоотпечатки обеспечивают определенное увеличение, а также потому, что «несколько фотографий можно рассматривать одновременно» [134]. С аналогичным успехом пленки могут использоваться и как петрографические шлифы. Для получения позитивных фотоотпечатков полученную ацетатную пленку можно проецировать на фотопленку или на негативную фотопластинку, а затем получать отпечатки контактным способом.

Поскольку ацетатные пленки фиксируют малейшие пятнышки на поверхности породы, они часто точно отражают окраску и структуру. В некоторых случаях бывает желательно подчеркнуть определенные структуры, распределение минералов или окаменелостей посредством окрашивания перед получением отпечатка на пленке. Бисселл [22] утверждает, что ему с успехом удавалось получать цветные отпечатки с меняющейся интенсивностью окраски, подчеркивающей структуру породы.

Конечно, минералы нельзя идентифицировать на пленках оптическими способами. Однако на них можно различать идиоморфные кристаллы. В одном случае [312] на пленке были хорошо различимы гексагональные срезы мельчайших аутигенных кристалликов кварца в водорослевом известняке и очертания кубических кристаллов пирита. Отпечатки на пленках были получены и с неконсолидированных осадков [144], причем в этом случае операцию необходимо проводить вскоре вслед за отбором пробы, так как в противном случае высыхание и усадка приведут к нарушению тонких структур. Опыты, проведенные с различными клеями и пластиками, показали, что весьма удачный материал для получения пленочных отпечатков — поливиниловая эмульсия, поскольку ее можно разбавлять водой до необходимой консистенции, а при высушивании она остается прозрачной. В зависимости от типа осадка следует прибегать к той или иной пропорции пластика и растворителя.

Преимущества отпечатков на пленках многочисленны: 1) для их получения требуются лишь легко доступные материалы, мало времени, оборудования и не нужна специальная квалификация исполнителей; 2) они удобны

в хранении и хорошо проецируются на экран; 3) пленки легче сфотографировать, чем полировки, поскольку используется проходящий свет; 4) пленки можно получать в условиях отсутствия оборудования для изготовления петрографических шлифов и пользоваться ими взамен последних; 5) просмотр пленок помогает выбрать наиболее важные участки в штуфах для изготовления из них петрографических шлифов; 6) в отличие от ограниченных размеров шлифов пленки могут быть изготовлены с очень крупных полированных срезов, что делает их особенно удобными при изучении структур и текстур пород.

ВЫДЕЛЕНИЕ НЕРАСТВОРИМОГО ОСТАТКА

Цели разделения карбонатного и некарбонатного материала осадков следующие:

1) выявление распределения некарбонатной фракции в пространстве для проведения петрографического и петрологического изучения размещения сингенетичных, аутигенных и диагенетических минералов;

2) для изучения количественных соотношений различных минералов некарбонатной фракции (например, глинистых минералов, органического вещества, глауконита, тяжелых минералов и т. д.);

3) для облегчения исследования карбонатной фракции.

Одна из наиболее трудных задач — получить нерастворимый остаток без заметного изменения его состава. Прогресс в некоторых областях петрологии карбонатных пород, вероятно, в значительной мере зависит от внедрения новых методов разделения. Это особенно относится к изучению зависимостей элементов-примесей и изотопов в карбонатных минералах от характера некарбонатных составляющих пород. Были предложены методы, позволяющие выделять нерастворимый остаток с минимальным его нарушением; эти методики для некоторых специфических видов исследований оказались вполне удовлетворительными. Например, применение уксусной кислоты позволяет выделять глинистые минералы без нарушения их структуры, что подтверждается рентген-дифрактометрическим анализом. Однако пока мало опубликовано информации о влиянии органических и неорганических кислот, а также ионнообменных смол на содержание элементов-примесей. В общем термин *нерастворимый остаток* довольно неудачен, так как большинство веществ в действительности растворимо, хотя их растворимость может быть и небольшой.

Представляет интерес методика, позволяющая предварительно наблюдать некарбонатные компоненты вначале внутри карбонатной породы, а затем выделять их для дальнейшего изучения (Lee, 1958, [142]). Эта методика заключается в следующем:

1. Изготовляют петрографический шлиф породы. Ориентировка его, конечно, зависит от желательной информации. Обычно используют разрезы, перпендикулярные слоистости. При исследовании в трех измерениях часто бывают необходимы также шлифы, параллельные слоистости.

2. Пластинка шлифа пришлифовывается и полируется на стороне, которая наклеивается на предметное стекло.

3. Пластинка погружается приблизительно на 5 *мин* в 20%-ную уксусную кислоту, а затем промывается и высушивается.

4. Полученный препарат приклеивается смолой к предметному стеклу. В этом случае лучше пользоваться не канадским бальзамом, а, например, лаком № 70С.

5. Толщина шлифа доводится до 0,03 *мм* с применением на последних стадиях доводки тончайшим абразивом.

6. Затем шлиф помещается в 20%-ную уксусную кислоту, и весь карбонатный материал полностью растворяется. В таком препарате легко

изучать некарбонатные минералы и извлекать их для определения светопреломления. Некарбонатные минералы здесь могут исследоваться обычным способом после увлажнения препарата водой. Если должны быть удалены все карбонатные минералы, обработку шлифа лучше производить разбавленной или концентрированной соляной кислотой.

Предварительное протравливание шлифа необходимо производить уксусной кислотой, так как в этом случае достигается дифференциальный эффект. Здесь нежелательна «кислотно-полированная» и очень гладкая поверхность, получаемая при травлении соляной кислотой. Дифференциально протравленная поверхность карбонатной породы позволяет монтировочной смоле проникнуть в пластинку шлифа при его наклейке. В связи с этим после полного удаления карбонатного материала структура породы сохраняется в рельефе монтировочной смолы. Эта реплика хорошо исследуется в сухом состоянии в отраженном или в проходящем свете в скрещенных николях. В такой реплике поддаются наблюдению мельчайшие детали до размеров алевритовых частиц.

Хедберг [142] применил методику Ли с некоторыми изменениями. Вместо предварительного протравливания шлифа перед монтировкой пластинка тщательно полируется таким же образом, как при изготовлении обычного петрографического шлифа и приклеивается смолой № 70 (лак № 70С) к предметному стеклу, затем препарат нагревается на бунзеновской горелке до температуры, когда смола становится очень жидкой. Если эта операция производится не более 1 *мин*, жидкая смола проникает лишь в глинистые и другие минералы и связывает их, но лишь очень слабо воздействует на известковый материал. Если же нагревание продолжается до 5 *мин*, оказываются в значительной мере связанными и известковые составляющие. После наклейки шлифа карбонатный материал растворяется в 20%-ной уксусной кислоте, разбавленной или концентрированной соляной кислоте (в зависимости от факторов, указанных выше). При использовании такой методики, т. е. при монтировке непротравленной пластинки, структура карбонатного вещества затушевывается и преимущественно видны структуры и текстуры, обусловленные распределением глинистого и другого нерастворимого материала.

Эта методика была с успехом применена при изучении нерастворимых примесей строматолитов и околорифовых отложений [312].

При использовании рассмотренных выше методик глинистое вещество может изменяться в результате реакции с кислотами, в связи с чем необходима осторожность в интерпретации природы глинистых минералов. Ниже рассматриваются приемы выделения глинистого вещества с минимальным его разрушением и изменением.

Обычно глинистые минералы выделяются из карбонатных пород как нерастворимый в кислоте остаток. Однако кислоты реагируют с глинистым веществом, в связи с чем был предложен ряд методов, в которых разрушение глинистого вещества по возможности сводится к минимуму. По Гриму [122], реакции глинистых минералов с кислотами изменяются в зависимости от следующих факторов: 1) природы кислоты, 2) концентрации кислоты, 3) количественного отношения кислота/глинистое вещество, 4) температуры, 5) продолжительности воздействия, 6) групповой принадлежности глинистых минералов (например, монтмориллонит более чувствителен к кислотам, чем иллит или каолинит), 7) вида глинистого минерала в пределах группы (например, Mg-монтмориллонит сильнее растворяется в кислотах, чем глиноземистый, тогда как железистые монтмориллониты имеют промежуточную восприимчивость к кислотам), 8) степени окристаллизованности глинистых минералов, 9) размера глинистых частиц.

Роббинс и Келлер [244] экспериментально изучили влияние соляной кислоты на монтмориллонит. Они отметили, что при выдерживании в 6 н. HCl

в течение 95 *час* растворилось 57,1% исходного образца монтмориллонита. Ллойд [197] для выделения глинистых минералов из известняков применял катионно-обменную смолу и 0,1 н. HCl. При использовании этой смолы было получено в 3 раза больше глинистого материала по сравнению с нерастворимым в соляной кислоте остатком.

Рей и др. [236] утверждают, что сильные кислоты растворяют также некоторые гидрослюды и железистые хлориты, помимо некоторых членов группы монтмориллонита, например гекторита. Их эксперименты с гекторитом показали, что использование соляной и муравьиной кислот для извлечения чувствительных к кислотам глинистых минералов из карбонатных пород возможно лишь при комнатной температуре и pH не выше 2. В таких условиях реакции протекают медленно, особенно в образцах доломитов. В условиях же высоких температур можно применять смолу амберлит IRC-50; в этом случае реакции протекают благоприятно, причем в известняках даже медленнее, чем в доломитах. Вероятно, для растворения кальцитового материала столь же эффективна, как упомянутая смола, может быть уксусная кислота, которая, однако, вследствие медленного растворения в ней доломита мало пригодна для образцов доломитовых пород. Катионно-обменные смолы растворяют карбонатный материал в очень слабокислых растворах с относительно высоким pH. Амберлит IRC-50 в ионизированном состоянии имеет формулу COO^-, а в неионизированном — COOH; его обменная активность обусловлена карбоксильной группой. Присутствие водородной формы амберлита в дистиллированной воде приводит к увеличению pH раствора до 6 или концентрации (молярной) H_2O^+ около 10^{-6}. Установлены следующие соотношения концентраций H_3O^+ и растворов кислот при комнатной температуре: $9 \cdot 10^{-3}$ молей H_3O^+ — 4,4 моля уксусной кислоты (1 : 3 в объемах); примерно $3{,}3 \cdot 10^{-2}$ молей H_3O^+ — 6 молей муравьиной кислоты (1 : 3 в объемах); 3 моля H_3O^+ — раствор HCl (1 : 3) [236]. Поскольку концентрация H_3O^+ представляет собой важный параметр, контролирующий скорость реакции различных кислот с глинистыми минералами, важно подчеркнуть низкую концентрацию водорода при использовании смол. Она в миллион раз меньше, чем у растворов соляной кислоты.

Остром [225] нашел, что «наиболее чувствительны к реакциям с кислотами набухающие минералы или минералы, содержащие набухающие составные части. По рентген-дифрактометрическим кривым не удалось установить никаких изменений ненабухающих глинистых минералов после их пребывания в растворах уксусной кислоты (10,6 моль) и соляной кислоты 10-молярной концентрации» в течение 72 *час*. Остром рекомендует следующий метод выделения глинистых минералов из карбонатных пород с использованием слабой соляной или уксусной кислоты.

1. Образец весом примерно 150 *г* промывается водой для удаления прилипших инородных частиц или очищается щеткой (или с использованием ультразвукового вибратора) в дистиллированной воде.
2. Образец высушивается.
3. Дробится до прохождения через сито 60 *меш.*
4. Небольшое количество дробленого материала (не более 10 *г*) помещается в 100 *мл* 0,5 М уксусной кислоты. Если обнаруживается заметная реакция и образец, следовательно, сложен кальцитом без примеси доломита, для дальнейшей обработки образца прибегают к приведенной ниже процедуре полностью. Если же реакция с кислотой отсутствует и образец, очевидно, состоит из доломита или какого-нибудь еще карбоната, применяют ту же процедуру, но используют раствор HCl концентрацией не более 0,11%.
5. Весь дробленый образец смешивают со 100 *мл* дистиллированной воды в мензурке емкостью 1500 *мл*.
6. Приливают в мензурку 1000 *мл* уксусной кислоты с концентрацией не крепче 0,3 М.

7. Периодически взбалтывают смесь вплоть до окончания реакции; этот период может продолжаться несколько дней.

8. Использованный раствор отделяют от твердого остатка фильтрованием или декантацией.

9. Приливаются новые порции кислоты, а этот процесс повторяют до тех пор, пока на нерастворившемся известняке не будет получен в результате отстаивания слой очень тонкого материала толщиной $^1/_8$—$^1/_4$ дюйма. Этот осадок состоит из глинистых минералов и другого нерастворимого материала. Присутствие нерастворившегося известняка в течение всей этой процедуры обязательно, так как это гарантирует сведение к минимуму изменений глинистого вещества.

10. Глинистое вещество отделяют, смешав твердый остаток с 300 *мл* дистиллированной воды. После 2-минутного отстаивания отмучивают тонкий осадок и сливают в мензурку емкостью 1500 *мл*.

11. Процесс декантации повторяется до тех пор, пока жидкость не становится прозрачной.

12. Твердый осадок в этой мензурке промывается или отфильтровывается до тех пор, пока тонкозернистый материал полностью не диспергируется.

13. Полученная суспензия отстаивается в течение 2 *час*, после чего из осадка можно получить ориентированные агрегаты глинистой фракции с частицами менее 2 *ммк*.

14. Диспергированный глинистый материал пипеткой переносится на предметное стекло.

Видимо, рассмотренная выше методика позволяет производить точные исследования, например определение элементов примесей в глинистой фракции. Вместо ожидания момента, когда реакция полностью окончится (7), можно удалять нерастворимый материал каждые несколько часов и тем самым уменьшать время нахождения глинистых минералов в кислоте.

Для сведения к минимуму нарушений в структуре глин (как это определялось рентгеновским анализом) была также использована следующая методика [20]: «50 *г* тонко истертой породы (с прохождением через сито № 100) и 50 *мл* диспергирующего агента (полученного растворением в воде 40 *г* метасиликата натрия $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ и 7 *г* карбоната натрия Na_2CO_3) (с разбавлением раствора до 1 : 1) смешиваются с несколькими сотнями миллилитров дистиллированной воды в течение 5 *мин* в механической лабораторной мешалке. Эта суспензия переливается в градуированный цилиндр емкостью 1000 *мл*, после чего к ней приливается дополнительно вода. Взвесь вновь перемешивается мешалкой и выстаивается в течение 7 *час* при комнатной температуре. Порции взвеси по 50 *мл* центрифугируются в течение 15 *мин* при 2500 оборотов в минуту, после чего легкая взвесь сливается, а более тяжелый осадок, прилипший к стенкам, оставляется в центрифуге. К тяжелому осадку приливается 10 *мл* воды, и он встряхивается до состояния суспензии. Точно 4 *мл* полученной суспензии переносится на предметное стекло размером 25 × 46 *мм*, помещенное в печь, предварительно нагретую до 60°. Через несколько часов высушивания получается однородный препарат, пригодный для рентгендифрактометрического исследования. Лемиш (личное сообщение, 1964) утверждает, что рассмотренная методика весьма эффективна для определения глинистого вещества в карбонатных породах. Специальными опытами на смесях глин и измельченного известняка установлено, что этим способом глинистые минералы определяются при содержании до 0,1%. Этим методом хорошо определять качественно глинистые минералы в карбонатной фракции. При массовом применении к горным породам метод дает хорошие результаты для грубой полуколичественной или сравнительной оценки нерастворимого остатка в случае однородных условий применения».

Питерсон [231] выделяет глины из карбонатных пород «выщелачиванием тонко молотого образца при комнатной температуре в растворе уксусной кислоты с pH 4,5 и с введением в качестве буфера уксуснокислого лития». Доломит растворяется при таком значении pH в течение одного дня, а кальцит значительно быстрее. «Li^{1+} вводили в связи с тем, что он значительно труднее по сравнению с другими ионами входит в структуру глинистых минералов [105, 122]. В процессе выщелачивания в раствор поступают ионы Ca^{2+} и Mg^{2+}. Чтобы концентрация этих ионов была низкой, прибегают к большому избытку выщелачивающего раствора. Такой раствор хорошо взаимодействует с буфером и изменение его кислотности в течение опыта не превышает 0,5 pH».

Исследование распределения малых элементов как в карбонатных, так и в некарбонатных фракциях зависит от надежности процесса разделения. Были проведены эксперименты, которые показали, что соляная кислота значительно интенсивнее воздействует на глинистые минералы, чем уксусная [148]. При использовании уксусной кислоты в карбонатной фракции определялось значительно меньшее количество элементов-примесей, чем при использовании HCl. Тем не менее, вероятно, и при разделении в уксусной кислоте часть малых элементов переходит из глинистой в карбонатную фракцию.

Маккри [209] описал метод подготовки карбонатных пород к определению соотношения изотопов $^{18}O/^{16}O$ посредством дробления до 200 *меш* и с последующим использованием фосфорной кислоты. Дегенс и Эпштейн [64] в своем исследовании изотопов, сосуществующих в карбонатах, кремнях и диатомитах, также использовали фосфорную кислоту для разделения карбонатных и некарбонатных составляющих. Небольшие количества карбонатного материала, прилипшего к кремням, удалялись обработкой 2 н. HCl в течение примерно 5—10 *мин*. Экспериментально было показано, что такая обработка соляной кислотой не изменяла отношения $^{18}O/^{16}O$ в кремнях.

Хант и Джемисон [155] описали метод выделения органического вещества из образцов, измельченных до размеров частиц около 15 *мк*. Эффективность этой методики была увеличена применением ультразвука [212].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТНЫХ МИНЕРАЛОВ ОПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Сведения по оптическим и физическим свойствам карбонатных минералов можно найти в многочисленных руководствах и справочниках [17, 61, 216, 271, 310]. Здесь нецелесообразно дублировать эти данные, за исключением некоторых соотношений между светопреломлением и химическим составом.

Хорошо известны трудности определения карбонатных минералов в петрографических шлифах. Однако для приближенного определения химического состава этих минералов был предложен ряд методов. Эти методы преимущественно основаны на определении светопреломления зерен в иммерсии обычным способом или на универсальном столике. Поскольку показатели преломления различных изоморфных серий карбонатов перекрываются, для определения отдельных минералов дополнительно приходится привлекать окрашивание, капельный анализ или хроматографические определения [243].

При изучении порошков тригональных карбонатных минералов следует иметь в виду, что обломки кристаллов в большинстве случаев ложатся поверхностями наиболее развитой спайности по ромбоэдру $(10\bar{1}1)$. В любом таком зерне может быть определен No. Однако в спайных обломках, покоящихся на $(10\bar{1}1)$, можно определить Ne, обозначаемый $Ne'_{(10\bar{1}1)}$. После того

как определены *No* и *Ne'*, истинные значения *Ne* можно определить по графику фиг. 4 [23, 201]. Величины показателей преломления, получаемые по этому графику, имеют точность ±0,004. Если ввести корреляционный коэффициент [201], ошибка может быть теоретически уменьшена до ±0,001. Зная показатели преломления и принадлежность исследуемого карбоната к той или иной изоморфной серии, по графику фиг. 5 можно приближенно определить состав минерала, используя величину *No*. В указанных выше статьях приведены другие таблицы и диаграммы зависимостей показателей преломления *Ne* и *No* от состава.

Показатели преломления *No* анкерита, определенные в иммерсии, изменяются от 1,717 до 1,726 [281]. В связи с этим был сделан вывод, что состав исследованных минералов менялся от $CaMg_{0,58}Fe_{0,42}(CO_3)_2$ до $CaMg_{0,52}(CO_3)_2$. Химические анализы анкеритов подтвердили удовлетворительное соответствие реального состава ряда образцов с составом, определенным по светопреломлению.

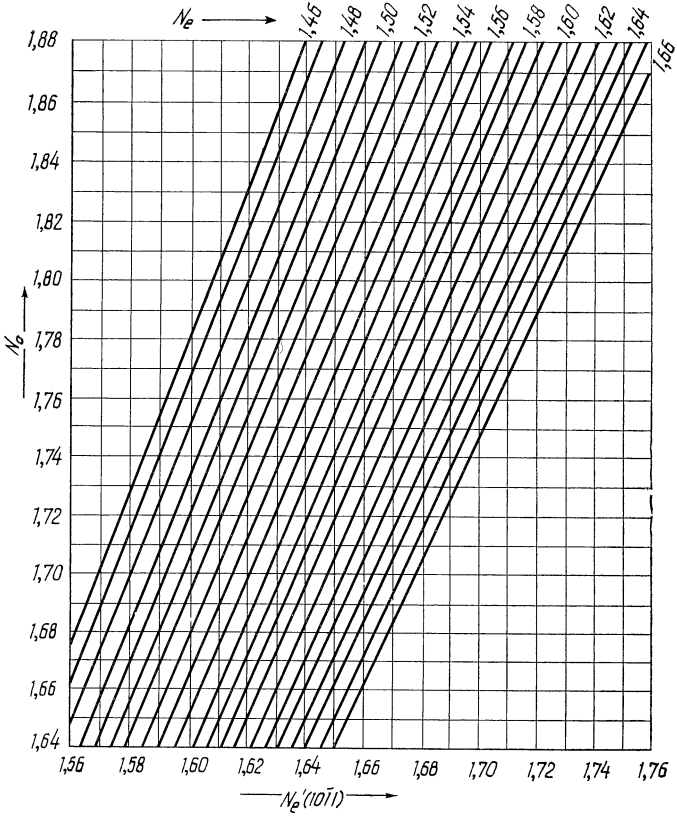
Грасс [127] с успехом использовал иммерсионный метод для выявления состава Mn-, Fe-, Ca- и Mg-карбонатных минералов, образовавшихся в результате метасоматического замещения известняков. Этот исследователь, например, показал, что светопреломление (*Ne*) карбонатного материала иглокожих и моллюсков изменяется от 1,658 (кальцит) до 1,78 (родохрозит и, возможно, сидерит). Для определения способа и скорости замещения этот исследователь провел эксперименты, которые показали замещение кальция в кальците марганцем. Определяя показатель преломления, Грасс установил последовательное увеличение содержания марганца вплоть до состава 70% $MnCO_3$, после чего дальнейшие изменения не происходили.

Бюргер [34] также использовал иммерсионный метод для определения показателей преломления, а по ним состава карбонатных минералов. Используя оптические методы, этот исследователь мог, например, показать на разрезах рудных месторождений изменение содержания марганца. Однако Бюргер нашел, что состав этим методом можно определять лишь приближенно.

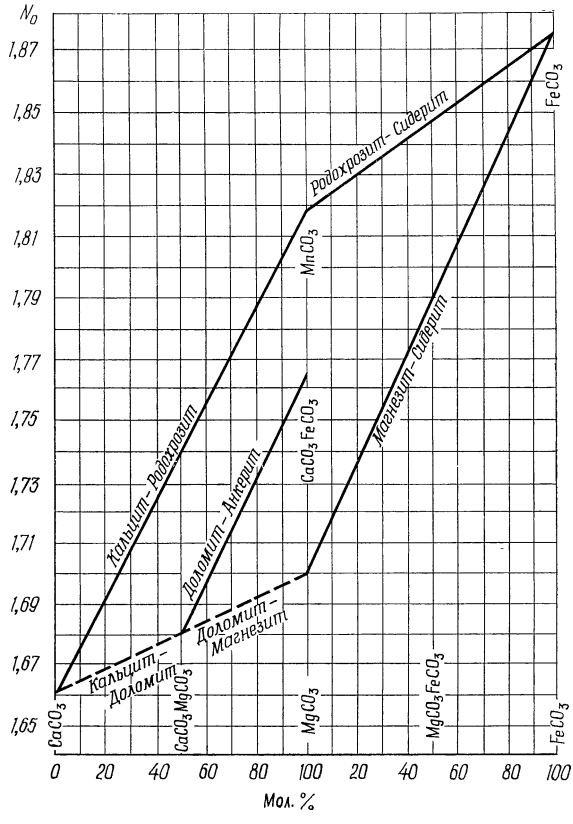
Диагностика карбонатных минералов в петрографических шлифах значительно облегчается с применением универсального столика. Уолгер [286] использовал для этого несколько измененный так называемый метод Шумана [259]. В основу этого метода положены размер и форма индикатрисы тригональных карбонатов. Производится измерение угла между оптической осью и нормалью к направлению внутри индикатрисы, в котором $Ne' = Ni$ ($No > Ni > Ne$), где *Ni* — показатель преломления монтировочной среды (фиг. 6). Этот угол вращения измеряется на универсальном столике следующим способом:

1) A_4 располагается горизонтально (E — W), $A_2 = 0^2$; $A_3 = 0^0$; 2) поляризатор располагается вертикально (N — S); 3) вводятся анализатор и линза Бертрана; 4) поворачивают столик около A_1 до тех пор, пока вертикальная изогира (N — S) не совпадет с вертикальной линией креста нитей; главное сечение, следовательно, параллельно A_4; 5) наклоняя столик относительно A_4, добиваются совпадения креста оптического знака с центром креста нитей; берется отсчет ζ^*; 6) выдвигаются анализатор и линза Бертрана; 7) наклоном столика относительно A_4 в противоположном направлении добиваются исчезновения полоски Бекке и рельефа зерна, тогда $Ne' = Ni$. Берется отсчет $\bar{\delta}^*$; 8) ζ^* и $\bar{\delta}^*$ корректируются по правилу Снелла и получают ζ и δ (коррекция $\bar{\delta}^*$ не нужна, если светопреломление сегмента близко к *Ni*); 9) ζ и $\delta = \rho_0$; 10) для определения состава прибегают к фиг. 6.

Уолгер [286] указывал, что окончательное определение принадлежности минерала к той или иной изоморфной серии производится посредством окрашивания. Уолгер отмечал, что не все изоморфные серии можно определить методом окрашивания, предложенным Фридменом [100]. Однако эти затруднения отпадают при использовании схемы окрашивания

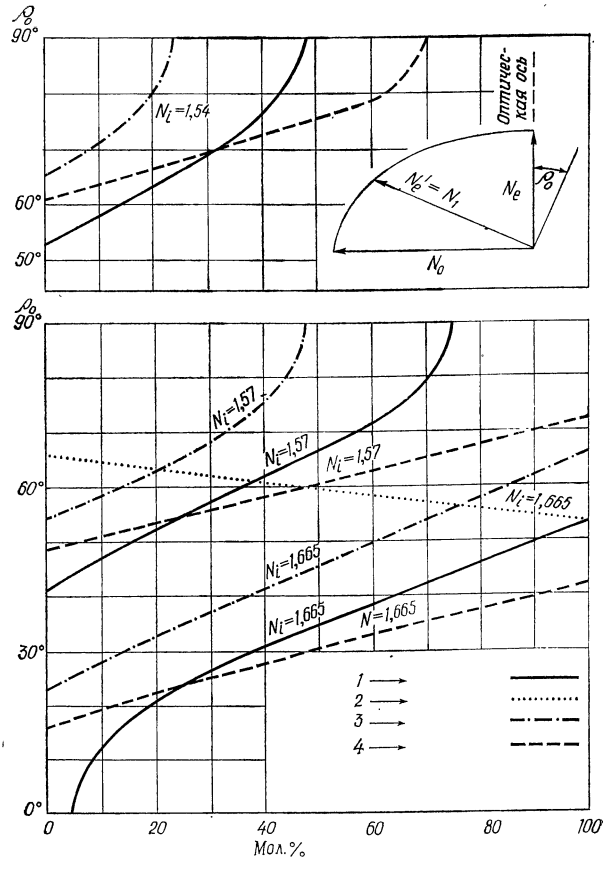


Ф и г. 4. Диаграмма определения Ne тригональных карбонатов по известным No и Ne ([201], см. также [23]).



Ф п г. 5. Зависимость No от состава в тригональных карбонатах [61, 171].

Уорна [288] (см. выше). Применение рассмотренного выше метода ограничивается при использовании в качестве монтировочной фазы канадского бальзама или смолы 70С (Ni = 1,537 и 1,54). Однако Уолгер указывал, что исследование серии карбонатов этим методом возможно при использовании монтировочной среды с Ni 1,57 и 1,665. Такие смолы имеются в продаже; с показателем Ni = 1,57 используются фтейлопал (phthalopal G), многие



Ф и г. 6. **Зависимость величины угла ρ_0 в минералах группы кальцита** [286]

1 — серия кальцит — родохрозит, *2* — серия сидерит — родохрозит, *3* — серия магнезит — сидерит, *4* — серия доломит—анкерит. Ni — светопреломление монтировочной среды.

полиэстеровые смолы, например стендофикс (standofix), пейлейтел (palatal), легурел KR25 (legural KR25); показатель преломления Ni = 1,665 имеет ароклор № 4465 (aroclor № 4465), выпускаемый Монсенто-кемикел-компани. Поскольку для араклора характерна сильная дисперсия ($N_p - N_c$ = = 0,019), приходится пользоваться монохроматическим натровым светом.

Гилберт и Тернер [106] описали метод различения кальцита, доломита, Fe-доломита и анкерита с использованием универсального столика. Метод, сходный с описанным выше, использовался для диагностики железистых доломитов (Dawson, 1958).

Винчелл и Мик [311] полагают, что для разграничения различных карбонатов в шлифах можно прибегать к отношению двупреломление/дисперсия. Однако Шуманн [259] и Уолгер [286] рассмотрели недостатки этой методики. Трудности, с которыми встретился Уолгер, применяя эту методику, до сих пор не разрешены, и, следовательно, пока нельзя окончательно оценить возможности ее использования.

Ограничения в применении описанных выше методик определения состава карбонатных минералов рассматривались, например, Уэйлендом [295] и Бюргером [34]. В случае простых изоморфных серий, например, $MgCO_3$ — $MgFe(CO_3)_2$ — $FeCO_3$ для грубой оценки состава по оптическим данным достаточно надежны диаграммы, приведенные Кеннеди [171] и Уолгером [286]. Однако изоморфизм часто имеет более сложный характер, и, например, кальций замещается двумя или более катионами. Особенно убедительны данные, приведенные Логвиненко и др. [199]. Эти исследователи указывают, что большая часть информации по изоморфизму карбонатов относится к бинарной серии, тогда как фактически многие из них представляют собой поликомпонентные системы (например, (Fe, Ca, Mg, Mn) CO_3). В одном из примеров, описанных этими исследователями, мономинеральное карбонатное вещество имело состав $(Fe_{49,67-85,04}\ Ca_{3,54-38,80},\ Mg_{3,99-20,47}\ Mn_{0,01-9,12})CO_3$. Конечно, одними современными оптическими методами нельзя оценить столь сложный состав.

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАРБОНАТОВ

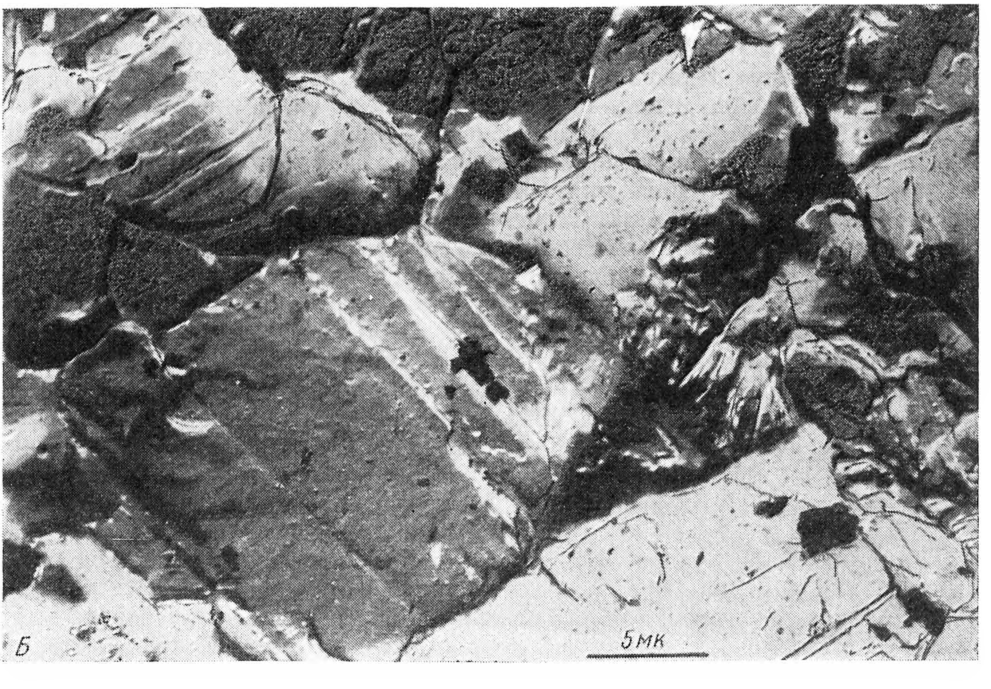
Электронный микроскоп уже использовался в течение некоторого времени при изучении окаменелостей. Однако в остальных областях петрографии карбонатных пород он пока использован очень слабо. Микроорганизмы рассматривались под электронным микроскопом в ряде работ (например, [119, 120, 126, 140, 243, 293, 294]). С применением электронного микроскопа изучены особенности коррозии (Albissin, Rango, 1962) и скрытокристаллическая структура строматолитов [121].

М. И. Уайткросс (личное сообщение, 1964) показал, что одноклеточная водоросль *Renalcis* в некоторых известняках [312, 314] имеет кристаллическую природу (фиг. 7).

Наличие кристаллов, а также их размеры и форма могут быть установлены электронным микроскопом с использованием метода поверхностных реплик. После того как впервые была описана методика угольных реплик [25], она предназначалась для исследования поверхности различных широко распространенных веществ. В общем эта методика заключается в получении отпечатка изучаемой поверхности (с рядом промежуточных ступеней) на тонком слое угля, который можно исследовать в электронном микроскопе. Угольные реплики обычно затеняются в вакууме тяжелыми металлами для придания их изображению контрастности и трехмерности в пучке электронных лучей [26]. На фиг. 7 приведены снимки реплик, полученных с использованием следующей процедуры, применяемой доктором Уайткроссом в Австралийском национальном университете.

Поверхность образца породы полируется порошком карборунда (марки 500), промывается и протравливается насыщенным раствором двунатрового ЕДТА в течение 1 *мин*, затем полированная поверхность вновь промывается, высушивается и подлежащий изучению участок ее заливается 20%-ным раствором бедокрила (bedacryl) 122X (ICI). После исчезновения растворителя на нижней поверхности оставшейся пленки пластика образуется негативная реплика поверхности породы. Отделение пластической пленки от поверхности породы облегчается, если весь препарат опустить на несколько минут в воду. Пленку репликой вверх помещают на предметном стекле и прикрепляют к нему слоем угля, затем обычным способом затеняют золотосодержащим палладием. Конечная угольная реплика получается растворением бедокрила ацетоном, и угольная пленка устанавливается в сеть электронного микроскопа.

Недавно при помощи электронного микроскопа были исследованы поверхности трещиноватых образцов известняка, и эти данные были удачно увязаны с особенностями породы, наблюдавшимися в обычных шлифах [260].



Фиг. 7.

А. В центральной части увеличенного электронно-микроскопического снимка располагается срез нижнедевонской одноклеточной водоросли *Renalcis* [314]. Отметим постепенный переход в более крупные кристаллы окружающей связующей массы. Клетки этой водоросли неразличимы в оптическом микроскопе и выглядят как плотные скрытокристаллические пятнышки.

Б. Увеличение электронно-микроскопического снимка относительно грубокристаллической связующей массы, окружающей ячейки *Renalcis*, показано на фиг. 7*А*.

При этом исследовании, в частности, были замечены жидкие включения в кальците, которые имеют важное значение при изучении распределения малых элементов и интерпретации процессов осадконакопления и их диагенеза.

Решение проблемы генезиса многочисленных скрытокристаллических микритовых образований, выделенных некоторыми исследователями [44, 313, 315], может в значительной мере зависеть от детального применения электронно-микроскопических исследований.

СТАТИСТИЧЕСКИЕ И СВЯЗАННЫЕ С НИМИ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОФАЦИЙ

В петрологии карбонатных пород используются многочисленные разнообразные методики, данные которых могут быть на статистической основе привлечены к генетическим и стратиграфическим построениям. Фейрбридж [88] рассмотрел положительные и отрицательные стороны, а также области применения результатов микрофациальных исследований. Он цитирует Кювилле [53], утверждавшего, что при изучении нефтеносности Аквитании (Франция) потребовалась система стратиграфических корреляций, в которой микрофации играли более важную роль, чем микрофауна. Корреляция формаций, особенно с участием твердых пород (известняков, кремнеземистых), как по обнажениям, так и по кернам буровых скважин, с использованием отмытой микрофауны фораминифер практически затруднительна. Надо заметить, что тысячи систематически подобранных шлифов позволяют произвести детальное стратиграфическое расчленение, опирающееся на все характерные микрофации.

Главнейшие особенности микрофаций карбонатных пород следующие: морфологические типы зерен, типа связующей массы, морфологические типы яснокристаллического кальцитового цемента и аналогичных агрегатов, возникших в результате перекристаллизации, отношение зерна/связующая масса/цемент, степень и количество продуктов замещения и перекристаллизации, окаменелости и их обломки (без точной их идентификации [88]), некоторые продукты диагенеза, а также другие структуры, текстуры и особенности строения. В ряде книг, посвященных микрофациям карбонатных пород [52, 126, 130, 133, 237, 255], приведено свыше 100 микрофотографий, удачно иллюстрирующих метод, рассмотренный Фейрбриджем [88].

Микрофациальные исследования приобрели большое значение после введения в них элементов статистики, как это было сделано, например, с успехом Кароцци [39, 40] и Стауффером [268]. Бенкс [6] предложил легенду для обозначения составляющих частей осадков и типов пород. Эта система обозначений с некоторыми дополнениями оказалась очень полезной при описании карбонатных осадков. Частично она напоминает аналогичные системы обозначений железистых осадков [24, 213]. В дополнение к различным символам и кратким описаниям некоторые компании применяют в документации осадочных разрезов микрофотографии, увеличивая тем самым ее наглядность.

Кароцци [39, 40] разработал методику систематического отбора образцов с интервалом порядка 1 фут с непременным изготовлением из них шлифов. Подобный интервал отбора образцов обычно обеспечивает представительную характеристику разреза. При более точных исследованиях шлифы изготавливаются из образцов, отобранных через каждые 4—6 дюймов, что обеспечивает почти идеальное непрерывное литологическое опробование разреза. Кароцци определяет в шлифах следующие показатели: 1) максимальный диаметр обломочных зерен (индекс кластичности), который иллюстрирует идею силы транспортировки материала, а также количество обломочных зерен (индекс частотности), которое предоставляет информацию о содержании обломочного материала в потоке; 2) частоту встречаемости и максималь-

ные видимые размеры микрофауны; 3) содержание, структуру и состав связующей массы; 4) частоту встречаемости и максимальный видимый диаметр аутигенных минералов. Кривые изменений этих показателей полезны не только для целей корреляции, но позволяют также производить реконструкции древней обстановки осадконакопления, как это было показано Кароцци и сотрудниками во многих хорошо известных публикациях.

Помимо кривых количественных изменений рассматриваемых показателей, характеризующих распределение различных составляющих в вертикальном разрезе осадочной колонки, Стауффер [268] составлял по этим же данным карты с изолиниями, иллюстрирующие региональный характер изменения обстановки осадконакопления. Он использовал для составления изолиний следующие показатели: состав и содержание аллохемогенных зерен, наличие яснокристаллического кальцитового цемента и перекристаллизованного кальцита; содержание отдельных типов аллохемогенных зерен, например мшанок, лилий, водорослевых обломков, фузулинид; наибольший диаметр зерен различного типа и др.

Слосс и Кук [266] предложили методику систематической регистрации спектрохимического опробования известняков, а Кудимов [176] обстоятельно доказал большое значение вариаций главных и малых элементов как при теоретических, так и практических исследованиях.

При исследовании современных карбонатных осадков применялась статистическая обработка данных по размерам зерен, их сортированности и окатанности [97—99]. Эти данные позволили получить интересную информацию о степени сходства карбонатных и терригенных осадков. Проведены обстоятельные работы по вариациям размеров зерен и частоте их встречаемости, окатанности и сферичности частиц в древних известняках [96]. В некоторых статьях приведены хорошие примеры применения математических методов в стратиграфических исследованиях [156—157].

РЕНТГЕНОРАДИОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В ряде недавних работ рекомендуется применение рентгеновской радиографии к изучению структур осадочных пород [37, 131, 242]. Авторы настоящей работы безуспешно пытались применять этот метод к изучению гомогенных известняков. Растворение этих образцов в кислотах показало, что они были слишком чистыми, для того чтобы в них проявилось дифференциальное прохождение рентгеновских лучей. Видимо, лучшие результаты эта методика даст в случае применения к карбонатным породам с большим количеством некарбонатных примесей, отражающих первичные седиментационные структуры.

КАПЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ В КАРБОНАТНЫХ МИНЕРАЛАХ

В предыдущих разделах отмечалось, что помощь в определении принадлежности карбоната к той или иной серии, а также выявление малых элементов могут оказать окрашивание и капельный анализ. Реакции открытия некоторых катионов, обычно присутствующих в карбонатных минералах, а также краткое описание методики испытаний и пределы их применимости отражены в табл. 3. Более полную информацию о капельном анализе читатель может получить в специальных работах, например в монографии Фейгля [94]. Необходимо отметить следующие положения:

1. Количество использованной кислоты указано лишь приблизительно; она должна добавляться по каплям примерно на 100 *мг* образца.

2. Нейтральность и кислотность должны проверяться лакмусовой бумажкой. Некоторая корректировка может достигаться увеличением количества образца или кислоты.

Таблица 3

Качественные определения катионов капельным методом в карбонатах

Элемент	Растворитель [1]	Раствор	Реактивы [2]	Процедура	Результаты реакции	Примечание
Fe^{3+}	10%-ная HCl (2 *мл*)	Слабокислый	10%-ный раствор тиоцианата калия	1 *мл* испытуемого раствора помещают в пробирку и вводят 3 капли реактива	Красная окраска, обусловленная выделением ферритиоцианата	Нижний предел чувствительности 30 ч. на 1 млн.
Ca	10%-ная HCl (2 *мл*)	Слабокислый	1. 300 *мг* хлорида аммония 2. 5%-ный раствор щавелевокислого аммония	2 *мл* испытуемого раствора помещают в пробирку и добавляют реактив 1, затем вводят 1 *мл* реактива 2. Нагревают до кипения, добавляют избыток гидроокиси аммония и кипятят в течение нескольких минут	Белый кристаллический осадок щавелевокислого кальция	1) В случае ферродоломита после введения реактива 1 добавляется 1 *мл* бромной воды, кипятят 1 *мин*, а затем добавляют гидроокись аммония до нейтрализации. Центрифугируют раствор и удаляют осадок, затем вводится реактив 2 и кипятят раствор несколько минут. 2) В случае родохрозита после введения реактива 1 добавляют 1 *мл* бромной воды, кипятят 1 *мин*, затем приливают 3 *мл* гидроокиси аммония, центрифугируют и удаляют осадок. Затем добавляют реактив 2 и кипятят несколько минут. Нижний предел чувствительности 100 ч. на 1 млн.
Sr	10%-ная HCl (2 *мл*)	Нейтральный	0,2%-ный раствор радизоната натрия	Помещают 1 каплю испытуемого раствора на фильтровальную бумагу, пропитанную насыщенным раствором хромата калия, а затем высушивают. Через 1 *мин* вводят 1 каплю реактива	Коричневато-красные блики радизоната стронция	В случае родохрозита растворяют образец, вводят 1 *мл* бромной воды, кипятят 1 *мин*, а затем нейтрализуют гидроокисью аммония. Центрифугируют и удаляют осадок. Затем проводят испытания, как указано. Нижний предел чувствительности 100 ч. на 1 млн.

Mg	10%-ная HCl (2 *мл*)	Слабокислый	1. 0,1%-ный раствор титанового желтого 2. 10%-ный раствор гидроокиси натрия	Помещают 5 *мл* реактива 1 в пробирку. Вводят 10 капель испытуемого раствора, затем по каплям добавляют реактив 2 вплоть до образования осадка	И раствор и осадок красные	В случае сидерита или родохрозита растворяют образец, доводят объем до 5 *мл*, добавляют 30 *мг* хлорида аммония, а затем 1 *мл* бромной воды. Кипятят 1 *мин* и нейтрализуют гидроокисью аммония. Отцентрифугировывают осадок, подливают оставшийся раствор HCl, затем вводят 5 *мл* реактива 1, после чего добавляют реактив 2 по каплям вплоть до образования осадка; оставляют раствор отстаиваться. Осадок окрашивается в красный цвет, обусловленный сочетанием солей аммония. Нижний предел чувствительности 150 ч. на 1 млн.
Fe^{2+}	10%-ный HCl (2 *мл*) или 3%-ный раствор H_2SO_4 (3 *мл*)	Нейтральный	1. 0,2% 2,2′-дипиридила (в 1,5%-ном растворе HCl) 2. 25%-ный раствор уксуснокислого натрия	Помещают 2 капли испытуемого раствора в пробирку, добавляют 2 капли реактива 1, а затем 5 капель реактива 2	Розовая окраска (комплекс дипиридила с железом)	В случае родохрозита увеличивают объем испытуемого раствора до 5 *мл*, реактива 1 — до 1 *мл*, а реактива 2 — до 5 *мл*. Нижний предел чувствительности 20 ч. на 1 млн.
Mn	3%-ная H_2SO_4 (15 *мл*)	Кислый	1. 1%-ный раствор азотнокислого серебра 2. 200 *мг* персульфата аммония	К 5 *мл* испытуемого раствора в пробирке добавляют 2 капли фосфорной кислоты, а затем добавляют каплю реактива 1. После этого вводится реактив 2. Кипятят 1—2 *мин*.	Розовая окраска раствора ($KMnO_4$)	Для сидерита увеличивают количество фосфорной кислоты до 1 *мл*, а реактива 2 — до 500 *мг*. Нижний предел чувствительности 15 ч. на 1 млн.

Примечания: [1] Содержание кислот дано в объемных процентах.
[2] Содержание дано в *г/мл*.

3. Используемые органические реактивы должны быть свежеприготовленными.

Для увеличения чувствительности испытания на фильтровальной бумаге с обеих сторон наносится кружок диаметром в $^1/_4$ дюйма белым жирным карандашом, который затем прогревается над слабым пламенем бунзеновской горелки до загустения жира. Капля испытуемого раствора помещается внутри этого кружочка. При образовании осадка раствор может быть оттянут из капли фильтровальной бумагой с нижней стороны кружка, нанесенного карандашом. Таким образом легче удается разглядеть цвет осадка.

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАРБОНАТНЫХ МИНЕРАЛОВ И ПОРОД

В настоящем разделе довольно подробно рассматриваются мокрые, сухие и комбинированные методики определения главных и некоторых малых компонентов карбонатных минералов и пород. В связи с недостатком места обычно используемые методы определения большинства элементов-примесей упоминаются лишь в табл. 4 и 5. Рассматриваемые здесь методы

Таблица 4

Методы определения главных элементов карбонатных пород [1]

Элемент	Содержание (вес.%)		
	0,1—1	1—10	> 10
Ca	Т (±5%)	Т, в (±2%)	Т, в (±2%)
Mg	Т (±5%)	Т, в (±2%)	Т, в (±2%)
Fe	С (±2%)	Т, в (±2%)	Т (±2%)
Mn	С (±2%)	Т, в (±2%)	Т (±2%)
Ti	С (±2%)	—	—

[1] С — спектрофотометрический анализ, Т — титрование с ЕДТА, в — весовой анализ.

анализа были специально проверены на десяти образцах; результаты этих химических анализов приведены в табл. 6.

Основы ранее предлагавшихся схем мокрого химического анализа известняков рассматривались главным образом в связи с промышленным их использованием. При анализе карбонатных пород часто ограничивались определениями нерастворимого в кислоте остатка, железа, кальция и магния. Содержание двуокиси углерода или вычислялось по содержанию кальция и магния, или определялось как потери при прокаливании. Такой упрощенный анализ удовлетворял требованиям промышленности и не расширялся до тех пор, пока геологические исследования не потребовали более детальных знаний о составе карбонатных пород. В работе Норта [222] освещена методика развернутого анализа известняков.

С тех пор точность определения некоторых второстепенных элементов, например Fe, Mn, P, Ti, Cr и Al, возросла за счет внедрения спектрофотометрических приборов. Аналогичным образом внедрение пламенной фотометрии повысило точность определения натрия и калия.

В качестве альтернативного к весовому методу определения кальция, магния, железа и марганца появился способ титрования ЕДТА.

В настоящем разделе рассматриваются методики определения: 1) гигроскопической влаги и потерь при прокаливании; 2) двуокиси углерода;

Таблица 5

Методы определения элементов-примесей карбонатных пород [1]

Элемент	Пламенная фотометрия	Спектрометрия	Спектрофотометрия	Рентгенохимия	Элемент	Пламенная фотометрия	Спектрометрия	Спектрофотометрия	Рентгенохимия
Na	+	э	—	—	Ga	+	э	+	—
K	+	э	—	+	Ge	—	—	+	—
Li	+	э	—	—	Au	—	э	+	—
Rb	+	э	—	+	Pb	+	+	+	+
Sr	+	э	—	+	Mn	+	+	э	+
Cs	+	э	—	—	Hg	—	+	+	—
Sb	—	—	э	—	Mo	—	э	+	—
As	—	+	э	—	Ni	+	э	+	+
Ba	+	э	—	+	U[2]	+	+	+	+
Be	—	+	+	—	Th[2]	+	+	+	+
B	+	+	+	—	Se	—	—	+	—
Br	—	—	+	+	Ag	+	—	э	—
Cl	—	—	+	+	Sn	—	—	+	+
I	—	—	+	—	Ti	+	+	э	+
Cd	—	+	+	—	W	—	э	+	—
Cr	+	э	+	+	V	+	э	+	+
Co	+	э	—	+	Zn	—	+	э	+
Cu	+	э	+	+	Zr	—	+	+	+
F	—	э	+	—	Ra[2]	—	+	—	—

[1] Знак «плюс» означает «определение возможно», знак «минус» — «невозможно», э — определение данным методом наиболее эффективно.
[2] Наиболее эффективен метод нейтронной активации.

Нейтронная активация может быть использована для определения большинства элементов, в том числе редкоземельных; исключение составляют галоиды, литий и бериллий. Методика весьма чувствительна, но оборудование дорогостоящее. Некоторые элементы, присутствующие в ничтожных количествах, могут быть определены только нейтронной активацией.

1. **Пламенная фотометрия** указана как метод, пригодный для определения многих элементов, однако для большинства из них, за исключением Na и K, необходимо часто предварительное, довольно сложное отделение главных элементов, которые в противном случае интерферируют с определяемым. В ряде случаев определение элементов возможно лишь с предварительным его извлечением в органических комплексах.

2. **Спектрометрия** — метод, наиболее чувствительный с применением медных электродов. Большое преимущество спектрометрического оборудования заключается в возможности одновременного определения многих элементов.

3. **Спектрофотометрия** позволяет определять многие элементы, однако эта методика иногда требует больших затрат времени, чем другие. Мешающие элементы отделяются понообменной методикой.

4. **Рентгенохимия** (рентген-флуоресцентная спектрография) близка к спектральному анализу. По одному образцу возможно одновременное определение ряда элементов, преимущественно с большими атомными весами. Этот же образец может быть сохранен для дальнейших исследований.

3) систематический анализ главных компонентов, а) нерастворимого в кислоте остатка, б) кремнезема в нерастворимом остатке, в) R_2O_3, г) железа, д) марганца, е) титана, ж) хрома, з) фосфора, и) алюминия, к) кальция (весовой способ), л) кальция (ЕДТА); м) магния (весовой способ); н) магния (ЕДТА); 4) закисного железа; 5) щелочей — Na, K, Sr; 6) суммарной серы и трехокиси серы; 7) хлора. На фиг. 8 приведена общая схема, в которой скомбинированы некоторые из этих методов. Ход анализа в деталях зависит от направленности при изучении образца, например, от прикладного или геологического.

Таблица 6

Химический состав некоторых современных карбонатных осадков и древних карбонатных пород, вес.%

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
H_2O (влажность, %)	0,58	0,42	2,09	0,10	0,11	0,05	0,09	0,01	0,11	0,07
п. п. п. (потери при прокаливании, %)	44,80	44,79	48,18	42,91	42,68	39,91	46,80	45,51	44,58	40,05 [1]
Н. о. (нерастворимый в кислоте остаток, %)	0,17	0,05	0,06	1,79	2,05	8,14	0,82	2,90	11,85	0,06
CaO	50,60	49,27	39,78	53,61	53,06	45,50	30,44	32,45	7,85	0,22
MgO	2,54	2,99	8,29	0,51	0,80	0,76	21,40	18,62	34,90	6,07
Fe_2O_3	0,011	0,017	0,017	0,02	0,055	0,16	0,09	0,018	0,08	н. о. [2]
FeO	0,005	0,003	0,003	0,14	0,16	0,65	0,19	0,047	0,28	50,69
MnO	0,003	<0,001	<0,001	0,022	0,056	0,046	0,011	0,002	<0,001	2,66
TiO_2	<0,001	0,002	0,001	0,03	0,005	0,008	0,004	0,013	0,013	н. о. [2]
Cr_2O_3	0,002	<0,001	<0,001	0,003	0,002	0,002	0,003	0,003	0,001	н. о. [2]
P_2O_5	0,06	0,03	0,01	0,17	0,30	0,33	0,07	0,10	0,13	<0,01
Al_2O_3	0,08	0,04	0,11	<0,01	<0,01	0,27	<0,01	0,13	0,05	н. о. [2]
Na	0,59	0,58	0,67	0,01	0,006	0,02	0,03	0,04	0,03	0,06
K	0,03	0,02	0,04	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,04	0,02
Sr	0,40	0,56	0,40	<0,01	0,04	0,20	<0,01	0,06	0,04	н. о. [2]
S (суммарная)	0,18	0,11	0,07	<0,01	0,04	0,20	<0,01	0,01	<0,01	н. о. [2]
Cl	0,53	0,39	0,16	0,33	0,09	0,06	0,16	0,14	0,14	н. о. [2]
Сумма	100,57	99,26	99,87	99,66	99,43	100,31	100,11	100,04	100,09	99,83

Аналитик А. Дж. Истон.

1. Современный лагунный неконсолидированный тонкозернистый калькаренит, состоящий из арагонита, кальцита и магнезиального кальцита, остров Хирон, Большой Барьерный риф [312].

2. Пляжный ракушечный калькаренит с арагонитовым цементом; органогенные обломки сложены кальцитом и магнезиальным кальцитом, остров Хирон [312].

3. Водорослевая (Lithothamnion) колония с повышенным содержанием магния, остров Хирон [312].

4. Водорослевый биолитит, нижнедевонская формация известняков Ред-Хилл, окрестности Веллингтона, Новый Южный Уэлс [314].

5. Водорослевый микрозернистый известняк, нижнедевонская биогерма Набрайгин, Стьюарт-Таун, Новый Южный Уэлс [314].

6. Водорослевый калькаренит из «турбидитовой» (прибрежно-обломочной) фации формации Толга, окрестности Стьюарт-Таун, Новый Южный Уэлс [314].

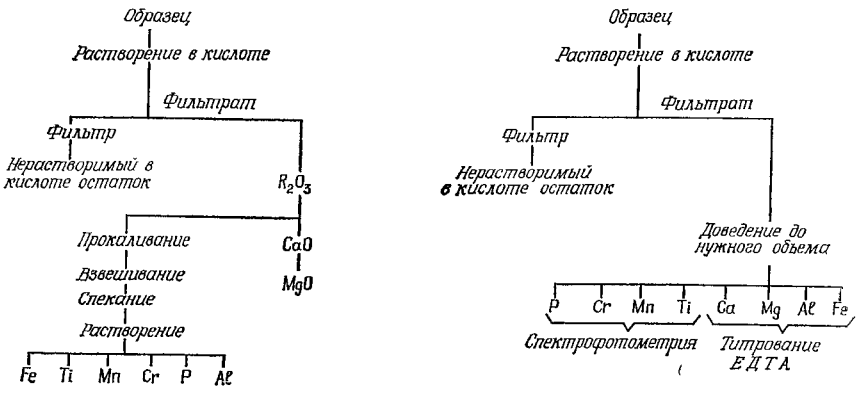
7. Доломит из буровой скважины GRG14, нефтеносный бассейн Джоргина, Северная Территория, Австралия (образец № 141 Бюро минеральных ресурсов, Канберра).

8. Доломит из формации Кейбаб, западная часть гор Блу-Диамонд-Хилл, Невада (образец Бисселла).

9. Бобовый магнезит, нижнеаделаидская система, Южная Австралия (образец из коллекции Австралийского национального университета).

10. Сидерит из буровой скважины DDH_2, глуб. 479 *футов*, хребет Мэмот-Блек, Южная Австралия (образец Компании Брокен-Хилл, Уайолла, Южная Австралия).

[1] Откорректировано посредством окисления группы R_2O_3.
[2] Не определялось.



Фиг. 8. Схема химического анализа карбонатов.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В рассматриваемых ниже методиках содержание элемента определяется посредством количественной оценки образуемого им цветного комплекса. Интенсивность окраски испытуемого раствора измеряется спектрофотометром и сопоставляется с кривой, полученной для стандартных растворов того же элемента аналогичным способом [283].

При любых спектрофотометрических методах можно получить стандартную кривую зависимости интенсивности окраски от количества элемента в растворе. С использованием этой кривой интенсивность абсорбции испытуемого раствора можно быстро перевести в количество элемента (*мг*), присутствующего в этом растворе. Испытуемые растворы помещаются в специальные стеклянные трубки или плоские стеклянные сосуды. Независимо от типа используемого сосуда длина пути света в нем бывает определенной, 1 или 4 *см*.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИГРОСКОПИЧЕСКОЙ ВЛАГИ И ПОТЕРЬ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ

Гигроскопическая влага и потери при прокаливании определяются из одной и той же навески образца. Навески в 1 *г* помещаются в точно взвешенный платиновый тигель и выдерживаются в течение 2 *час* в печи при температуре 105°. Далее тигель переносится в эксикатор и охлаждается в нем 15 *мин* перед повторным взвешиванием. Проводят повторное нагревание на 30 *мин* дольше и охлаждают, как в первый раз. Потеря в весе обусловлена удалением влаги (H_2O), выражается в весовых процентах навески. Затем переносят тигель на бунзеновскую горелку или в электрическую печь и постепенно повышают температуру до красного каления (600°). Затем нагревают тигель до 1000—1100° в течение одного часа, после чего он охлаждается в эксикаторе 30 *мин* и взвешивается. Производят повторные прокаливания в течение 30-минутных периодов при более высоких температурах до получения постоянного веса.

Потери при прокаливании соответствуют разнице в весе образца с тиглем после высушивания при 105° и после установления постоянного веса в результате прокаливания, выражаются в весовых процентах навески. Потери при прокаливании соответствуют удалившимся двуокиси углерода и другим составляющим образца, которые выделились из него при температурах выше 105° (например, углеводородные соединения и органическое вещество, которое, например, содержалось в *Lithothamnion* образца 3, табл. 6).

Примечание: в случае присутствия в образце значительного количества сидеритового компонента потери при прокаливании должны быть

откорректированы на увеличение веса, обусловленное окислением компонентов группы R_2O_3 [например, FeO (из FeO_3) → Fe_2O_3, MnO (из $MnCO_3$) → → Mn_2O_3].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

Это определение производится двумя методами, первый из которых обычно применяется при большом содержании CO_2, тогда как второй равно пригоден при любых ее количествах.

Метод колбы [48]

По этой методике двуокись углерода освобождается из навески образца действием фосфорной кислоты. Образец помещают в колбу и взвешивают, вводят 10 *мл* 50%-ной фосфорной кислоты, и высвобождающийся CO_2 выделяется через отводную трубку, содержащую серную кислоту. После окончания реакции колбу повторно взвешивают. Разница в весе соответствует содержанию CO_2 в образце.

Метод абсорбции [283]

По этой методике определение двуокиси углерода, освобождающейся при воздействии фосфорной кислоты на навеску образца, производится по увеличению веса U-образных отводных трубок, наполненных окисью натрия и хлоридом кальция.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Нерастворимый в кислоте остаток

Навеску образца в 1 *г* помещают в стакан на 250 *мл* и накрывают часовым стеклом. Приливают 150 *мл* 25%-ной (по объему) соляной кислоты, нагревают стакан и выдерживают при 50—60° 30 *мин* [21]. После этого смывают с часового стекла в стакан и отфильтровывают нерастворимый остаток через фильтровальную бумагу 541. Фильтровальную бумагу промывают 3 или 4 раза и этот фильтр сохраняют для определения других элементов. Бумагу с нерастворимым остатком прокаливают в предварительно взвешенном платиновом тигле. Вначале нагревание производят лишь до осушения внутренности тигля. Затем нагрев слегка увеличивают до обугливания бумаги и, наконец, доводят до красного каления и полного прокаливания бумаги. После полного сгорания бумаги тигель выдерживают 10—15 *мин* при температуре около 1000°. Перед взвешиванием тигель помещают на 30 *мин* в эксикатор для охлаждения. Производится повторное прокаливание до получения постоянного веса. Вес прокаленного остатка записывается в виде процентов, при этом указывается крепость кислоты (25%-ной по объему HCl) и температура, до которой первоначально нагревалась навеска (50—60°).

Необходимо учитывать, что в раствор также будет переходить часть глинистого вещества в связи с легкой растворимостью глинистых минералов. Нерастворимое органическое вещество будет разлагаться при использовании описанного выше метода прокаливания. Следовательно, если требуется, чтобы такое органическое вещество было отнесено к нерастворимому в кислоте остатку, фильтрацию следует производить через взвешенный тигель из пеностекла. После высушивания этот тигель доводят до постоянного веса при 105°.

Полный анализ нерастворимого в кислоте остатка (кремнезем)

После записи результата взвешивания платинового тигля с нерастворимым в кислоте прокаленным остатком к последнему добавляется 1 или 2 капли серной кислоты и 5 *мл* фтористоводородной кислоты. Затем возгоняется кремнезем посредством нагревания тигля вначале на водяной бане, а под конец, когда остается лишь серная кислота,— на слабом пламени бунзеновской горелки вплоть до испарения всей кислоты. Нагревание производят приблизительно 10 *мин*, после чего тигель охлаждают 30 *мин* в эксикаторе, а затем взвешивают. Потеря в весе соответствует кремнезему, присутствовавшему в нерастворимом в кислоте остатке.

Если требуется определение других составляющих нерастворимого в кислоте остатка остаток после обработки HF—H_2SO_4 сплавляют в платиновом тигле с 0,5 *г* соды. Сплавленный спек растворяют в платиновом тигле минимальным количеством 10%-ной (по объему) соляной кислоты и раствор переносят в стакан. Затем этот раствор анализируется с использованием методов, приведенных в разделах, посвященных определению железа, марганца, титана, хрома, фосфора, алюминия (в пределах группы R_2O_3), а также кальция и магния, определяемых с использованием фильтрата после осаждения группы R_2O_3.

Группа R_2O_3(Fe, Mn, Ti, Cr, P, Al)

Если при анализе известняка требуется определение компонентов нерастворимого остатка, т. е. необходим полный анализ, остаток после обработки HF — H_2SO_4 сплавляют с 0,5 *г* соды, затем сплавленный спек растворяют в минимальном количестве 10%-ной (по объему) HCl и этот раствор приливают к фильтрату, образовавшемуся при отделении нерастворимого в кислоте остатка.

К фильтрату, полученному при отделении нерастворимого в кислоте остатка приливают 1—2 *мл* бромной воды, после чего кипятят несколько минут для перевода закисного железа в окисное. После кипячения добавляется несколько капель универсального индикатора, затем добавляют гидроокись аммония по каплям вплоть до нейтрализации раствора (pH 7). (Все члены группы R_2O_3 осаждаются после окисления в виде гидроокиси при введении раствора гидроокиси аммония.) Раствор помещают на нагреватель на 1—2 *мин*, избегая кипячения, для коагуляции осадка. Оставляют осадок отстаиваться и отфильтровывают его через фильтровальную бумагу 541.

Промывают осадок на фильтровальной бумаге 3 или 4 раза теплым 1%-ным (*г/мл*) раствором азотнокислого аммония. Фильтрат оставляют для дальнейших манипуляций. Растворяют осадок на 250 *мл* теплой 10%-ной (по объему) соляной кислотой, вымывая растворимые соли через фильтровальную бумагу горячей водой. Доводят объем раствора до 150 *мл* и повторно осаждают осадок, как указывалось ранее. Отфильтровывают осадок и промывают его теплым 1%-ным (*г/мл*) раствором азотнокислого аммония. Сливают оба фильтрата и оставляют этот раствор для последующего определения кальция или магния.

Прокаливают осадок в предварительно взвешенном платиновом тигле. Вначале нагревают медленно, а затем увеличивают температуру до 1100° и выдерживают 10—15 *мин*. Перед взвешиванием тигель охлаждают в эксикаторе 30 *мин*. Затем производят повторное прокаливание до получения постоянного веса. Вес прокаленного осадка соответствует сумме весов окислов Fe, Mn, Ti, Cr, P и Al, присутствующих в образце. Эти компоненты определяются порознь из прокаленного осадка, сплавленного в тигле с 1—2 *г* бисульфата калия на пламени бунзеновской горелки в вытяжном

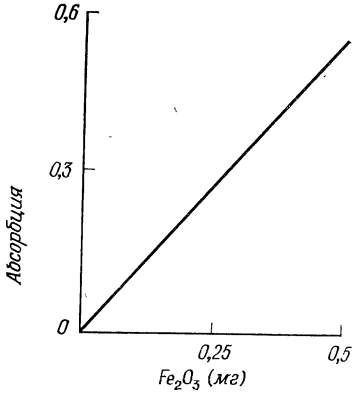
шкафу. Первоначально тигель нужно нагреть лишь настолько, чтобы расплавить бисульфат калия. Нагрев нужно увеличивать постепенно с тем, чтобы избежать потери вещества при плавлении. Наиболее интенсивное сплавление наблюдается при температурах ниже красного каления, но обычно необходимо нагревать до красного каления, для того чтобы осадок, состоящий из окислов, полностью сплавился.

После сплавления остатка оставляют тигель охлаждаться при комнатной температуре. Охлаждение при комнатной температуре имеет важное значение для полного сохранения анализируемого вещества.

В тигель наполовину заливается серная кислота, после чего он помещается на водяную баню или нагревается для расплавления спека. Для полного растворения спека может потребоваться добавление нескольких дополнительных порций серной кислоты. Охлаждают раствор и переливают его в 100-*мл* мерную колбу и доливают до метки водой. Содержимое колбы хорошо встряхивают для лучшего смешивания, затем из раствора определяется содержание компонентов группы R_2O_3 по методике, рассматриваемой в этом разделе ниже.

Определение суммарного железа

В зависимости от состава образца можно прибегнуть к двум методам определения железа. При содержании Fe_2O_3 менее 5% удобно пользоваться спектрофотометрической методикой с использованием железисто-дипиридилового комплекса, но при большем содержании железа следует прибегать к титрованию ЕДТА [42].



Фиг. 9. Гипотетическая стандартная кривая зависимости величины абсорбции от содержания Fe_2O_3, используемая в спектрофотометрии.
Длина волны 522 *ммк*, объем 100 *мл*, камера 1 *см*.

Спектрофотометрический метод [240]. Присутствующее железо восстанавливается до закисного состояния описанным ниже способом, а затем добавляется раствор 2,2′-дипиридила, после чего pH раствора регулируется введением буферного уксуснокислого натрия. В растворе возникает розовая окраска. Измеряется интенсивность окраски раствора и сопоставляется со стандартной для железа кривой. В 100-*мл* мерную колбу наливают часть раствора, аликвотную 0,05—0,5 *мг* железа в виде Fe_2O_3. Если содержание железа совершенно неизвестно, первоначально используют 5 *мл* аликвотного раствора. Добавляют 10 *мл* 10%-ного (*г/мл*) раствора солянокислого гидроксиламина и выдерживают раствор 10 *мин* для восстановления железа в закисное состояние. Приливается 5 мл 0,2%-ного (*г/мл*) раствора 2,2′-дипиридила (приготовленного в 1,5%-ной (по объему) HCl), после чего добавляется 25 *мл* буферного уксуснокислого натрия (272 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ на 1 *л*.).

Доводят объем раствора в мерной колбе до 100 *мл* водой и перемешивают раствор. Измеряют абсорбцию раствора по сравнению с водой в 1-*см* плоской камере, используя спектрофотометр с длиной волны 522 *ммк*. Сопоставляют абсорбцию испытуемого раствора со стандартной кривой, полученной по аликвотным количествам стандартного раствора железа в аналогичных условиях.

Построение стандартной кривой (фиг. 9). Стандартный раствор железа можно приготовить растворением 0,1398 *г* «спектрально чистого» губчатого железа примерно в 2 *мл* соляной кислоты и последующим разбавлением водой до 2 *л*. Этот раствор должен десятикратно разбавляться, с тем чтобы в 1 *мл* содержалось 0,01 *мг* железа в виде Fe_2O_3.

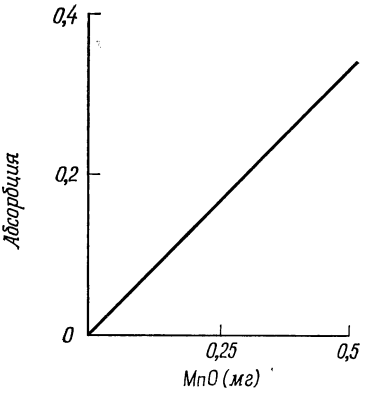
В 100-*мл* мерные колбы наливают не менее 6 аликвотных частей стандартного раствора железа (в пределах 0,05—0,5 *мг*), а затем к этим растворам добавляют солянокислый гидроксиламин, 2,2′-дипиридил и буферный уксуснокислый натрий по способу, указанному выше. После измерения абсорбции строится кривая ее зависимости от количества железа (в *мг*) на 100 *мл* раствора.

Определение марганца

Описанная ниже спектрометрическая методика используется при содержании MnO не более 5%, а при анализе образцов с большим содержанием родохрозитового компонента следует прибегать к титрованию ЕДТА [95].

Марганец в аликвотной части раствора окисляется в кислой среде персульфатом аммония в присутствии азотнокислого серебра (катализатор) с образованием перманганата, имеющего розовую окраску [308]. Добавляется фосфорная кислота, чтобы устранить влияние железа (образуется фосфат железа), а для предотвращения помутнения раствора за счет взаимодействия следов хлоридов с ионами серебра добавляется соль ртути. Измеряется абсорбция раствора и сопоставляется со стандартной кривой марганца.

Аликвотное количество, содержащее 0,05—0,5 *мг* Mn в виде MnO, помещается в 100-*мл* мензурку. Если содержание марганца неизвестно, вначале используют 10 *мл* аликвотного раствора. Если же появляется хотя бы слабая розовая окраска после окисления, количество аликвотного раствора увеличивают.



Ф и г. 10. Гипотетическая стандартная кривая зависимости величины абсорбции от содержания MnO, используемая в спектрометрии.

Длина волны 525 *ммк*, объем 50 *мл*, камера 1 *см*.

Из мерного цилиндра добавляют 2 *мл* раствора, характеризуемого ниже. Этот раствор получают растворением 37,5 *мг* сульфата ртути в 200 *мл* концентрированной азотной кислоты с последующим добавлением 100 *мл* фосфорной кислоты (85%) и 0,017 *г* азотнокислого серебра. Раствор охлаждается и разбавляется до 500 *мл*. Добавляется 0,5 *г* персульфата аммония, после чего объем раствора устанавливается приблизительно 30 *мл* воды. Окисление достигается кипячением 10 *мин*, после чего раствор охлаждают до комнатной температуры. В случае присутствия марганца появляется розовая окраска ($KMnO_4$). Приливают раствор в колбу объемом 50 *мл* и устанавливают объем приливанием свежекипяченой и охлажденной воды. Тщательно встряхивают содержимое до полного смешивания. Абсорбция раствора по возможности быстро сопоставляется с водой в 1-*см* камере с использованием спектрофотометра с длиной волны 525 *ммк*. Абсорбция анализируемого раствора сопоставляется со стандартной кривой, построенной по определениям в аликвотных количествах стандартного раствора марганца, приготовленного аналогичным способом.

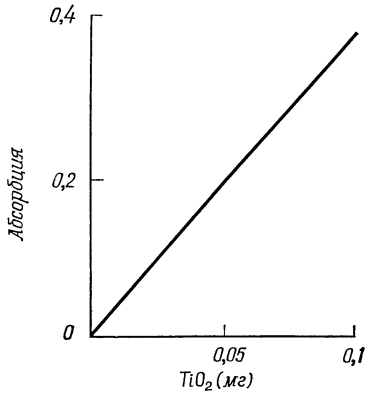
Построение стандартной кривой (фиг. 10). Стандартный раствор марганца можно приготовить, растворив 0,1114 *г* перманганата калия в 1 *л* воды, содержащей 5 *мл* 10%-ного (*г*/*мл*) раствора солянокислого гидроксиламина. 1 *мл* такого раствора будет содержать 0,05 *мг* марганца в виде MnO. Готовят по крайней мере 6 аликвотных стандартных растворов марганца, содержащих от 0,05 до 0,5 *мг* в стаканчиках, устанавливая объем приливанием воды примерно до 30 *мл*; далее производят окисление по методике, описанной выше. Охлаждают растворы до комнатной температуры, переносят

их в 50-*мл* мерные колбы и устанавливают объемы до метки. После этого строится кривая зависимости величины абсорбции от количества миллиграммов марганца в 50 *мл* раствора.

Примечание. Поскольку марганец осаждается в виде гидроокиси в группе R_2O_3 не всегда полностью, определение его следует проводить также и на более поздней стадии анализа, в осадке пирофосфата магния (см. раздел, посвященный весовому определению магния). В случае определения кальция и магния методом титрования ЕДТА аликвотное количество фильтрата, полученного после отделения R_2O_3, следует выпарить досуха с 1 *мл* серной кислоты для удаления хлоридов, а затем применять описанный выше метод.

Определение титана

Титан образует желтый комплекс с тироном (1,2-дигидроксилбензол 3,5-дисульфоновой кислоты) [321], который более чувствителен, чем желтый комплекс перекиси титана, обычно используемый при анализе горных пород. pH раствора регулируется введением буфера, так как максимальная абсорбция наблюдается при pH 5,0. Окисное железо, присутствующее в этом растворе образует с тем же реагентом розово-фиолетовый комплекс, поэтому в раствор вводится несколько миллиграммов дитианита натрия для восстановления железа до закисного состояния (комплекс закисного железа с тироном бесцветен). Поскольку дитианит натрия очень быстро разлагается с освобождением коллоидальной серы, величину абсорбции исследуемого раствора следует определять не позже, чем через 15 *мин* после приготовления раствора.



Фиг. 11. Гипотетическая стандартная кривая зависимости величины абсорбции от содержания TiO_2, используемая в спектрометрии.

Длина волны 430 *ммк*, объем задается, камера 1 *см*.

Аликвотное количество раствора, содержащее 0,01—0,1 *мг* титана в виде TiO_2, помещается в 50-*мл* мерные колбы, после чего объем доводится точно до 50 *мл* водой. Обычно принято использовать в качестве аликвота 5-*мл* порции растворов. Добавляют приблизительно 100 *мг* тирона, а затем 25 *мл* буферного раствора. Последний приготовляется растворением 40 *г* уксуснокислого аммония приблизительно в 500 *мл* воды с добавлением 15 *мл* ледяной уксусной кислоты, после чего объем раствора доводится до 1 *л* водой. Если в испытуемом растворе появляется розово-фиолетовая окраска, вводят 10—20 *мг* дитианита натрия для восстановления присутствующего в растворе железа в бесцветное закисное состояние.

Когда железа в образце больше 10%, например в сидерите, может происходить повторное окисление комплекса с тироном за счет кислорода воздуха. В этом случае железо сохраняют в закисном состоянии в виде бесцветного комплекса с ЕДТА, который не окисляется на воздухе [72].

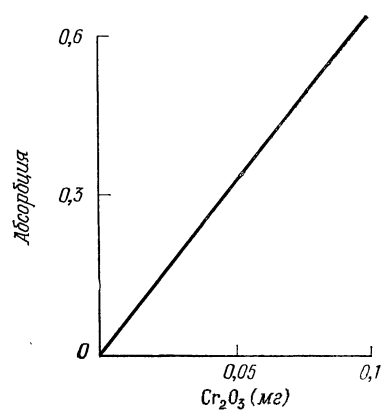
Измерение абсорбции раствора по сравнению с водой производится в 1-*см* кювете спектрофотометра при длине волны 430 *ммк*. Сопоставляют абсорбцию испытуемого раствора со стандартной кривой, построенной по аликвотным количествам стандартного раствора титана, приготовленного аналогичным способом.

Построение стандартной кривой (*фиг. 11*). Стандартный раствор титана можно приготовить, сплавив в платиновом тигле 0,02 *г* чистой двуокиси титана с 2 *г* бисульфата калия. После охлаждения тигля спек растворяют

в том же тигле в 3%-ной (по объему) серной кислоте, нагревая тигель вплоть до получения прозрачного раствора. После этого объем раствора увеличивается до 1 *л* добавлением 1%-ной (по объему) серной кислоты. В 1 *мл* такого раствора содержится 0,02 *мг* титана в виде TiO_2. В 100-*мл* мерные колбы помещают по крайней мере 6 аликвотных порций стандартного раствора титана, в которых количество титана меняется от 0,02 до 0,1 *мг*. Вводят буферный раствор. После измерения абсорбции строится кривая зависимости величины абсорбции от количества титана.

Определение хрома

Хром (0,02—0,1 *м*^{2} Cr_2O_3) окисляется в аликвотной части раствора персульфатом аммония в присутствии азотнокислого серебра (катализатор). Железо из раствора выделяется при нейтрализации раствора твердым углекислым натрием. Получившийся осадок центрифугируется и отбрасывается. Раствор подкисляется серной кислотой и вводится избыток ее в 1 *мл*. Затем прибавляется 10 *мл* 0,1%-ного (*г*/*мл*) раствора дифенилкарбазида в ацетоне, образующего розовый комплекс с хроматом [282]. Абсорбция раствора измеряется при длине волны 540 *ммк*. Полученная величина сопоставляется со стандартной кривой хрома, построенной по раствору бихромата калия (фиг. 12).



Фиг. 12. Гипотетическая стандартная кривая зависимости величины абсорбции от содержания Cr_2O_3, используемая в спектрофотометрии.

Длина волны 540 *ммк*, объем 50 *мл*, камера 1 *см*.

Примечание. Присутствующий в растворе марганец в виде перманганата усиливает интенсивность окраски, возникающей в результате реакции между хромом и дифенилкарбазидом [71], и может быть устранен восстановлением ЕДТА. Раствор 0,1%-ной (*г*/*мл*) ЕДТА вводится в колбу по каплям вплоть до полного исчезновения окраски, обусловленной перманганатом. Эта последняя операция отпадает, если окраска перманганата в исследуемом растворе отсутствует.

Определение фосфора

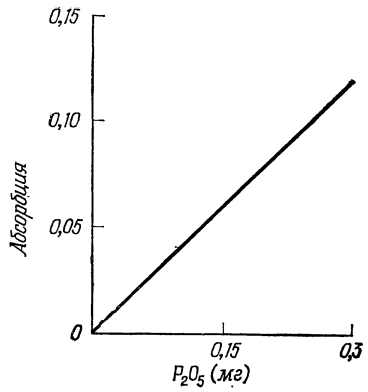
Фосфор в аликвотной части раствора смешивается с молибдатом ванадия до образования желтой ванадиево-молибденово-фосфорной кислоты [173]. Поскольку раствор реактива обладает собственной абсорбцией при 430 *ммк*, из определяемой величины абсорбции испытуемого раствора вычитается абсорбция реагента. Полученная в результате этого вычитания величина сопоставляется со стандартной кривой фосфора. Аликвотный раствор с содержанием 0,01—0,3 *мг* фосфора в виде P_2O_5 помещают в 50-*мл* мерную колбу, после чего объем раствора примерно доводится до 15 *мл*. Если содержание фосфора низкое, берется аликвотный раствор 15 *мл*. Добавляют 10 *мл* раствора молибдата ванадия. Готовят раствор реактива растворением 1,25 *мг* метаванадата аммония (NH_4VO_3) в 400 *мл* 50%-ной (по объему) азотной кислоты. Отдельно растворяют 50 *мг* молибдата аммония в 400 *мл* воды и отфильтровывают твердые частицы, которые могли не раствориться. Приливают раствор молибдата аммония к раствору с метаванадатом аммония и доводят объем смеси до 1 *л*.

Объем испытуемого раствора доводят до 50 *мл* прибавлением воды и встряхивают до полного перемешивания. Через 5 *мин* измеряют абсорбцию раствора в 1-*см* кювете спектрофотометром при длине волны 430 *ммк*.

Холостой раствор готовят добавлением 10 *мл* раствора молибдата ванадия в 50-*мл* мерную колбу, в которой раствор доводится водой до метки.

Сравнивают абсорбцию исследуемого раствора со стандартной кривой фосфора, построенной по аликвотным растворам, полученным тем же способом.

Построение стандартной кривой (фиг. 13). Стандартный раствор фосфора можно приготовить, растворив стандартный фосфорит (например, образец, Национального бюро стандартов № 56) добавлением 25 *мл* 50%-ной (по объему) азотной кислоты и к навеске фосфорита в 150-*мл* мензурке. Мензурка накрывается часовым стеклом и выдерживается в течение нескольких часов на водяной бане вплоть до растворения навески фосфорита. Удобно пользоваться стандартным раствором с содержанием 0,02 *мг/мл* фосфора в виде P_2O_5. Разбавленные растворы фосфора нельзя хранить в полиэтиленовых сосудах, так как фосфор адсорбируется на их стенках.



Фиг. 13. Гипотетическая стандартная кривая зависимости величины абсорбции от содержания P_2O_5, используемая в спектрофотометрии.

Длина волны 430 *ммк*, объем 50 *мл*, камера 1 *см*.

Примечание. При высоком содержании не весь фосфор будет осаждаться с группой R_2O_3 и частично будет переходить в фильтрат. В этом случае необходимо добавить для подкисления фильтрата небольшое количество хлористого алюминия, а затем осаждать фосфат алюминия путем введения гидроокиси аммония по способу, описанному выше в разделе, посвященном группе R_2O_3. Осадок промывается для освобождения от солей кальция и магния 1%-ным (*г/мл*) раствором азотнокислого аммония, а затем растворяется в теплой 3%-ной (по объему) серной кислоте. Раствор переносится в мерную колбу (объемом 50 *мл*), берется аликвотное количество раствора и из него определяется фосфор с помощью раствора молибдата ванадия, как это было описано выше.

Определение алюминия

Алюминий определяют двумя методами — весовым и титрованием с ЕДТА [20]. Имеются также методы, основанные на спектрофотометрических измерениях после извлечения оксината алюминия [241].

При использовании схемы анализа с отделением группы R_2O_3 (фиг. 7 *А*) алюминий можно определять путем вычитания других компонентов из суммы R_2O_3. Этот метод обычно называется «по разности». Если при анализе образца применяется схема, показанная на фиг. 7 *Б*, то прибегают к методу определения алюминия титрованием с ЕДТА.

Весовой метод «по разности». При использовании этой методики следует принимать во внимание несколько положений. Во-первых, в прокаленном осадке группы R_2O_3 окислы присутствуют в следующей форме: Fe_2O_3, TiO_2, Mn_2O_3, Cr_2O_3, фосфор преимущественно в виде Al_2PO_4, а избыток алюминия в виде Al_2O_3. Содержание Mn_2O_3 вычисляется по количеству марганца, определенного в виде MnO, посредством умножения на коэффициент 1,11, а PO_4 вычисляют умножением определенного количества P_2O_5 на коэффициент 1,35.

При втором положении следует учитывать, что при небольшом количестве алюминия в группе R_2O_3 ошибки, возникшие при определении других компонентов, могут сильно уменьшать точность определения глинозема. Если в анализируемом образце присутствует много железа, например

в образце с сидеритом, этот компонент можно отделить на ионообменной колонке, при этом железо остается в колонке, а другие компоненты вымываются [73]. Преимущество такого разделения компонентов несомненно, после него глинозем получается как относительно крупная составная часть, а, следовательно, его содержание определяется с большей точностью.

Определение кальция

Известны два мокрых химических метода определения кальция: 1) весовой с осаждением оксалата[1] кальция и последующим прокаливанием до окиси кальция, 2) титрованием с ЕДТА. Преимущество второго — его быстрота.

Третий удобный физико-химический метод — определение MgO и CaO — описан Чилингаром и Терри [43]. Образец нагревают в микротигле с постоянной скоростью в токе CO_2; определяют термо-весовые соотношения и по потерям веса — содержания MgO и CaO.

Весовой метод определения кальция [125]. К фильтрату, полученному после осаждения группы R_2O_3, приливается вода до объема около 250 *мл* в стакан на 600 *мл*. После подкисления несколькими каплями соляной кислоты раствор нагревают до кипения. В момент кипения раствора добавляют 10 *мл* 5%-ного (*г/мл*) раствора оксалата аммония и 1—2 капли универсального индикатора. Затем по каплям вводится гидроокись аммония до изменения цвета индикатора с красного на голубой. Раствор продолжают кипятить 10—20 *мин*. Для предотвращения бурного выделения пузырьков воздуха в стакан помещается стеклянная палочка.

Стакан с раствором помещают на 1—2 *часа* на водяную баню, а затем выдерживают при комнатной температуре 4—5 *час* для более полного осаждения оксалата кальция.

Отфильтровывают осадок через фильтровальную бумагу 540, а затем промывают 3 или 4 раза 1%-ным (*г/мл*) раствором щавелевокислого аммония.

Растворяют осадок в ранее использовавшемся стакане соляной кислотой и промывают фильтр горячей водой. Вновь осаждают щавелевокислый кальций из раствора около 250 *мл* добавлением 5 *мл* щавелевокислого аммония в присутствии гидроокиси аммония, как раньше. (Повторно осаждают в почти лишенном солей растворе, чтобы предотвратить соосаждение других ионов, например, магния). После 10-минутного кипячения осадок вновь выдерживают, как и в первый раз. Далее осадок фильтруют через фильтровальную бумагу 540 и промывают 1%-ным (*г/мл*) раствором оксалата аммония.

Прокаливают осадок во взвешенном платиновом тигле вначале при небольшой температуре, а под конец при 1100°. После охлаждения в эксикаторе в течение 30 *мин* взвешивают и получают содержание кальция в виде окиси. Прокаливание повторяют до получения постоянного веса.

Примечание. В осадке совместно с CaO присутствует SrO. Последняя определяется методом пламенной фотометрии и вычитается из суммарного веса осадка.

Метод определения кальция титрованием [229]. Фильтрат, полученный при отделении осадка группы R_2O_3, помещают в мерную колбу объемом, например, 250 *мл* и дополняют ее водой. Тщательно взбалтывают содержимое.

Помещают в стакан на 250 *мл* аликвотный раствор, содержащий приблизительно 25 *мг* Ca в виде CaO. Добавляют 10 *мл* концентрированной азотной кислоты и выпаривают на водяной бане до получения сухого осадка, чтобы удалить соли аммония. Промывают стенки стакана, добавляют 2 *мл* азотной кислоты и вновь выпаривают раствор. Добавляют к осадку приблизительно 50 *мл* воды и переносят в 250 *мл* коническую колбу, добавляют 10 *мл* 10%-ного (*г/мл*) раствора гидроокиси натрия (pH должен быть $\simeq$ 12)

[1] Оксалат кальция — щавелевокислый кальций.— *Прим. ред.*

и несколько миллиграммов цианистого натрия и солянокислого гидроксиламина. Колбу закупоривают и выдерживают в ней раствор в течение часа. За это время весь магний переходит в осадок в виде гидроокиси магния.

После выстаивания добавляют несколько миллиграммов реактива Паттона и Ридерса [1]). Этот реактив обычно разбавляют в пропорции 0,0375 *г* — 20 *г* хлористого натрия, титруют 1%-ным (*г/мл*) раствором ЕДТА (двунатриевая соль) до изменения красного цвета индикатора на ярко-голубой.

Раствор ЕДТА устанавливают по стандартному раствору кальция, приготовленного из окиси кальция, полученной нагреванием химически чистого карбоната кальция до 1000° в течение 1 *час*, а затем охлаждаемого в эксикаторе 30 *мин*. Растворяют 1 *г* свежепрокаленной CaO в 100 *мл* 5%-ной (по объему) соляной кислоты и разбавляют этот раствор до 1 *л* водой. Каждый миллилитр раствора будет содержать 1 *мл* Ca в виде CaO. Для стандартизации раствора ЕДТА используют порции стандартного раствора кальция до 25 *мл*.

Определение магния

Существуют 2 метода определения магния: весовой — с осаждением пирофосфата магния [2]) и титрование с ЕДТА. В случае незначительного содержания магния, например менее 1%, как в некоторых известняках, следует пользоваться методом титрования.

Весовой метод определения магния [125]. В цилиндре объемом 1 *л* доводят объем двух фильтратов, полученных при осаждении кальция (см. раздел — Определение кальция титрованием), приблизительно до 800 *мл*. Подкисляют раствор несколькими каплями соляной кислоты и вводят несколько капель универсального индикатора. Добавляют 10 *мл* 10%-ного (*г/мл*) раствора фосфорнокислого аммония и взбалтывают для смешивания. По каплям прибавляют гидроокись аммония и интенсивно взбалтывают раствор вплоть до начала осаждения пирофосфата магния. Прекращают добавление гидроокиси аммония и интенсивно взбалтывают раствор в течение нескольких минут. При медленном осаждении образуется крупнокристаллический осадок. Гидроокись аммония добавляют вплоть до появления пурпурной окраски индикатора (pH 11). Добавляют избыток гидроокиси аммония из расчета 5 *мл* на каждые 100 *мл* раствора. Затем раствор оставляют выстаиваться на ночь.

Выстоявшийся раствор фильтруют через фильтровальную бумагу 540 и промывают осадок 5%-ным (по объему) раствором гидроокиси аммония 3 или 4 раза. Растворяют осадок в ранее использовавшемся стакане 20%-ной (по объему) соляной кислотой и тщательно промывают фильтр в 200—300 *мл* воды. Добавляют 5 *мл* 10%-ного (*г/мл*) раствора фосфорнокислого аммония и несколько капель универсального индикатора. Повторно получают осадок тем же способом, как это делалось из раствора объемом около 800 *мл*. Фильтруют и промывают осадок по той же методике, как и ранее, и прокаливают его во взвешенном платиновом тигле. При фильтрации пирофосфата магния необходимо тщательно следить за тем, чтобы поверхность стеклянной воронки выше фильтровальной бумаги оставалась сухой. В противном случае осадок будет сползать на стеклянную воронку. Это можно исправить, смывая частицы обратно на фильтровальную бумагу этиловым спиртом.

Осадок прокаливают при минимальной температуре и свободном доступе воздуха, чем предотвращается восстановление фосфата. Затем температура медленно повышается приблизительно до 1000°. Перед взвешиванием тигель

---

[1] Сложная нафтойная кислота: 2-гидрокси-1 (2-гидрокси-4-сульфо-1-нафтилазо)-3 нафтойная кислота.

[2] В действительности осадок представляет собой фосфат магния и аммония, а пирофосфат магния получают путем прокаливания.

охлаждают в эксикаторе в течение 30 *мин*. Осадок прокаливается несколько раз до получения постоянного веса.

Поскольку марганец может не полностью переходить в осадок группы R_2O_3, осадок пирофосфата магния проверяют на содержание Mn.

Проверка осадка на содержание марганца. Прокаленный осадок растворяют в 5 *мл* 15%-ной (по объему) серной кислоты и переносят этот раствор в мерную колбу, например объемом 50 *мл*. Во всем растворе или в его аликвотной части определяют марганец в виде перманганата по методике, описанной при рассмотрении группы R_2O_3. Определенное количество марганца суммируется с ранее установленным в группе R_2O_3.

Вес марганца в виде MnO пересчитывается на $Mn_2P_2O_7$ умножением на коэффициент 2 и вычитается из весового количества Mg в виде $Mg_2P_2O_7$. По остатку вычисляется MgO (0,3621 × $Mg_2P_2O_7$ = MgO).

Определение магния методом титрования [42]. Оба фильтрата, полученные при отделении осадка группы R_2O_3, сливают в мерную колбу (например, объемом 250 *мл*) и доливают водой. Встряхивают раствор до полного смешивания.

Аликвотное количество раствора, содержащее, например, 25 *г* Mg в виде MgO, наливают в стакан объемом 250 *мл* и подкисляют соляной кислотой. Затем добавляют 5 *мл* 5%-ного (*г/мл*) раствора щавелевокислого аммония для осаждения присутствующего кальция и при слабом кипячении нейтрализуют раствор гидроокисью аммония с добавлением избытка этого раствора в 2—3 *мл*. После 10-минутного кипячения охлаждают раствор и выдерживают его 2 *час*, затем отфильтровывают щавелевокислый кальций через фильтровальную бумагу 540 в коническую колбу объемом 250 *мл*.

Проверяют фильтрат на полноту осаждения кальция добавлением 1—2 капель 5%-ного (*г/мл*) раствора щавелевокислого аммония. При нагревании в случае полного осаждения кальция фильтрат должен оставаться прозрачным. В случае помутнения фильтрата добавляют еще 5 *мл* раствора щавелевокислого аммония, кипятят, отстаивают и фильтруют раствор, как указывалось выше.

Доводят раствор почти до кипения и добавляют 1—2 капли 10%-ного (*г/мл*) раствора солянокислого гидроксиламина для восстановления присутствующего марганца. Затем добавляют 10 *мл* буферного раствора гидроокиси аммония (к 60 *г* NH_4Cl, растворенным в 200 *мл* воды, добавляют 570 *мл* гидроокиси аммония и разбавляют этот раствор до 1 *л*).

Добавляют 1—2 *мл* раствора черного солохрома (эриохромовый черный) (0,2 *г* реактива, растворенные в 50 *мл* этилового спирта), затем титруют с 1%-ным (*г/мл*) раствором ЕДТА (двунатриевая соль) до изменения красного цвета индикатора на ярко-голубой.

Раствор ЕДТА устанавливается по стандартному раствору магния, полученному из окиси магния. Последнюю получают нагреванием в течение часа при 1000° химически чистого карбоната магния с последующим охлаждением в эксикаторе в течение 30 *мин*. Растворяют 1 *г* свежепрокаленной MgO в 5 *мл* соляной кислоты и разбавляют раствор до 1 *л* водой. Каждый миллилитр такого раствора содержит 1 *мг* магния в виде MgO. Для установления раствора ЕДТА используют 25 *мл* порции стандартного раствора магния.

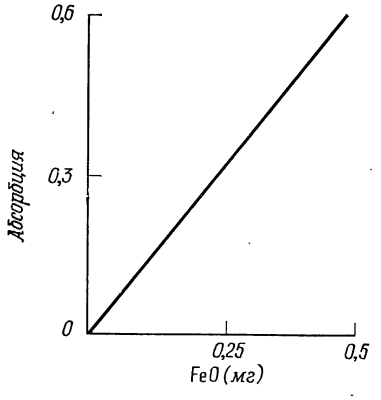
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАКИСНОГО ЖЕЛЕЗА

Аппаратура. Берется 250-*мл* коническая колба с хорошо подогнанной резиновой пробкой, в которой имеется 3 отверстия. В два отверстия вводятся стеклянные трубки, изогнутые под прямым углом. Одна трубка предназначена для введения бескислородного инертного газа, например CO_2 или N_2. На вторую насаживается зажим Бунзена, регулирующий выпуск газа. В третье отверстие помещают воронку с зажимом емкостью 20 *мл*.

Методика. Образец растворяют в соляной кислоте без доступа кислорода для предотвращения окисления закисного железа. Добавляют раствор 2,2′-дипиридила, который образует с железом устойчивый комплекс, предотвращающий окисление железа во время его отделения в качестве нерастворимого материала при фильтрации. Берут навеску образца с содержанием 0,05—0,5 *мг* железа.

Если железа в анализируемом образце много, следует брать такую навеску, чтобы после 10-кратного разбавления содержание его в растворе находилось в указанных пределах.

Навеску переносят в коническую колбу и туда приливается 20 *мл* воды. Затем содержание колбы тщательно взбалтывают для смачивания образца. Через колбу в течение 5—10 *мин* пропускают инертный газ для вытеснения воздуха.



Ф и г. 14. Гипотетическая стандартная кривая зависимости величины абсорбции от содержания FeO, используемая в спектрофотометрии.

Длина волны 522 *ммк*, объем 100 *мл*, камера 1 *см*.

В воронку медленно приливают 10 *мл* 10%-ной (по объему) соляной кислоты, для чего используют зажим Бунзена в колбе. После прекращения бурной реакции образца зажим Бунзена поднимают в нормальное положение, и колба нагревается на водяной бане при температуре 50—60° в течение 30 *мин*, что обеспечивает полное протекание реакции. Затем колба охлаждается до комнатной температуры на воздухе или в холодной воде.

Вынимают трубку, через которую в воронку вводился газ, и добавляют 10 *мл* 0,2%-ного (*г/мл*) раствора 2,2′-дипиридила, приготовленного в 1,5%-ной (по объему) соляной кислоте. Через предварительно промытую водой фильтровальную бумагу 541 раствор отфильтровывают в колбу объемом 100 *мл*, стенки конической колбы при этом обмывают небольшими порциями воды. Осадок несколько раз промывают небольшими порциями воды. Если по расчетам присутствуют не более 0,5 *мг* железа, добавляют 25 *мл* буферного раствора уксуснокислого натрия (272 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ на 1 *л*) и доливают водой до 100 *мл*.

Если по расчетам в растворе присутствует 5 *мг* железа, доводят объем его до 100 *мл*, тщательно смешивают, пипеткой отбирают из него 10 *мл* аликвотного раствора и переносят в другую такую же колбу. Сюда же добавляют 5 *мл* 0,2%-ного (*г/мл*) раствора 2,2′-дипиридила и 5 *мл* буферного щавелевокислого натрия и доводят объем водой до 100 *мл*.

Измеряют абсорбцию раствора по сравнению с водой в 1-*см* камере спектрофотометром при длине волны 522 *ммк*. Сопоставляют абсорбцию испытуемого раствора со стандартной кривой (фиг. 14), которая может быть вычислена по кривой, построенной для определения суммарного железа.

Содержание окисного железа определяют вычитанием из суммарного железа количества закисного железа, пересчитанного на Fe_2O_3.

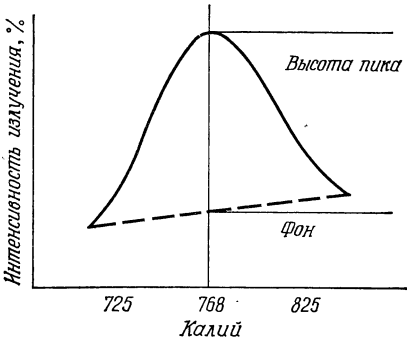
ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЯ, КАЛИЯ И СТРОНЦИЯ

При определении этих элементов методом пламенной фотометрии производится измерение интенсивности испускаемого ими излучения в растворе, подвергнутом воздействию пламени [60]. Раствор анализируемого образца вводится в пламя и возникающее при этом излучение сопоставляется со стандартным, полученным в тех же условиях. Известны различные комбинации

оборудования и характера пламени. Приводимые здесь детали относятся к пламенному фотометру Бекмана, но методика определения фона и исключения интерференции излучений одинаковы во всех случаях.

Интерференция. При определении натрия и калия их излучение преимущественно интерферирует с ионами группы R_2O_3, например Fe и Al, а также с Ca и Mg. Некоторые интерферирующие элементы, например Fe и Ca, испускают собственное излучение, интерферирующее с излучением щелочей. Другие элементы (Al и Mg) уменьшают интенсивность излучения щелочей. В связи с этим перед определением щелочей методом пламенной фотометрии необходимо производить отделение группы R_2O_3 и кальция.

Если нужно определить только стронций, отделяется группа R_2O_3 [69] и получают совместный осадок Ca и Sr в виде оксалата. Интерференция,



Ф и г. 15. Построение кривой для определения фонового излучения и высот пиков исследуемых образцов и эталона (в качестве примера использован калий).

Наиболее благоприятные длины волн для определения отдельных элементов приведены в табл. 7. Во всех последующих измерениях, предназначенных для получения приближенной величины интенсивности излучения элементов (фиг. 16) или с использованием методики введения стандарта (фиг. 17), фоновое излучение вычитается и в графических построениях учитывается лишь высота пиков. Длины волн приведены в миллимикронах.

обусловленная магнием, элиминируется путем стандартной техники разбавления, при этом сначала вычитается величина фонового излучения.

Фоновое излучение. При определении небольших количеств натрия и калия ($<0{,}1\%$) щель фотометра должна быть увеличена, с тем чтобы можно было определить величину чужеродного излучения. Это излучение, не связанное с определяемыми элементами, называется фоновым (фиг. 15). При определении калия необходимо брать отсчет при 725 и 825 *ммк* и графически определять величину фонового излучения при 768 *ммк*. В табл. 7 приведены длины волн, по которым определяют величины пиков определяемых излучений и фоновые радиации.

Таблица 7

Длины волн, используемые для измерения излучения щелочных элементов, *ммк*

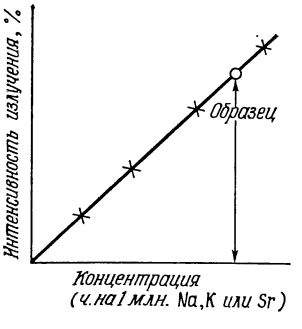
	Na	K	Sr
Излучение определяемого элемента (пиковое)	588	768	461
Фоновое излучение	580 или 600	725 или 825	466

Приготовление растворов для нахождения натрия и калия. Помещают 0,5 *г* образца в 250-*мл* стакан, добавляют 25 *мл* воды, а затем 10 *мл* 50%-ной (по объему) соляной кислоты. Помещают стакан на 30 *мин* в водяную баню для полного растворения карбонатной части образца. Смывают капельки, попавшие на часовое стекло, в стакан и добавляют 1 *г* химически чистой щавелевой кислоты. Нагревают раствор, вначале слабо до растворения образца, а затем почти до кипения. Через раствор пропускают пары аммиака вплоть до его нейтрализации, определяемой по универсальной индикаторной бумажке. На этой стадии компоненты группы R_2O_3 будут осаждаться

в виде гидроокиси и кальция в виде оксалата. Обычный способ получения паров аммиака для нейтрализации заключается в пропускании сжатого воздуха через промывалку с гидроокисью аммония. После нейтрализации раствора стакан ставят в паровую баню на 10 *мин* для более полного осаждения.

Осажденные гидроокиси и щавелевокислый кальций отделяют центрифугированием, используя при этом прозрачные стеклянные трубки. Отделившийся раствор собирают в 50-*мл* мерную колбу. В раствор добавляют 1,5 *мл* соляной кислоты, после чего выдерживают на холоде, затем в него доливают воду до метки. Этот раствор используется для определения содержания натрия и калия. Эталонный раствор готовят с тем же количеством реактивов, как указывалось выше.

Приготовление раствора для определения стронция. Навеску образца 0,5 *г* помещают в 250-*мл* стакан, добавляют 25 *мл* воды, а затем 10 *мл* 50%-ной (по объему) соляной кислоты. Стакан помещают на 30 *мин* в водяную баню для полного растворения образца. Смывают капельки, попавшие



Фиг. 16. Построение кривой интенсивности излучения по четырем стандартам.

Стандарты подобраны с таким расчетом, чтобы интенсивность определяемого образца находилась в пределах интервала интенсивностей излучения стандартов. В каждом случае перед нанесением на диаграмму вычитается фоновое излучение. Приближенное содержание (ч. на 1 млн.) элемента в растворе получается в проекции на горизонтальную ось. Эта величина используется при подборе концентраций стандартных растворов в том случае, если возникает необходимость прибегнуть к методике стандартного разбавления (см. фиг. 17).

на часовое стекло, в тот же стакан. Пропускают через раствор пары аммиака вплоть до его нейтрализации, устанавливаемой универсальной индикаторной бумажкой. После нейтрализации раствора выдерживают в течение 10 *мин* стакан на паровой бане до полного осаждения гидроокисей. Отделяют осадок центрифугированием, используя прозрачные стеклянные трубки. Оставшийся раствор собирают в 50-*мл* мерную колбу, добавляют 1,5 *мл* соляной кислоты и выдерживают на холоду, а затем доливают водой до метки. Этот раствор используется для определения стронция.

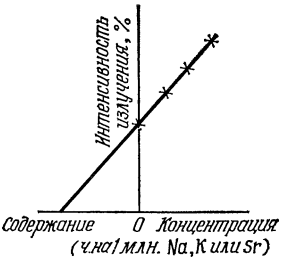
Приготовление стандартных растворов. В три 100-*мл* стакана помещают соответственно высушенные химические чистые вещества в следующих количествах: 2,54 *г* хлористого натра (стандарт Na), 1,91 *г* хлористого калия (стандарт K) и 1,685 *г* карбоната стронция. Растворяют эти навески в 20—50 *мл* воды (в стакан с карбонатом стронция добавляют незначительное количество HCl для растворения $SrCO_3$), переводят растворы в колбы объемом 1 *л* и доводят их до полного объема 1%-ной (по объему) соляной кислотой. Концентрация натрия, калия и стронция в этих растворах составляет 1000 ч. на 1 млн., затем эти растворы разбавляют 1%-ной (по объему) соляной кислотой до необходимых концентраций. Пределы концентраций обычно от 1 до 10 и от 10 до 100 ч. на 1 млн.

Приближенное определение. Прежде всего производят приближенное определение содержаний прямым сопоставлением излучения данного образца со стандартами с большим или меньшим содержанием. Шкалу длин волн устанавливают на максимум излучения определяемого элемента и устанавливают ширину щели таким образом, что интенсивность стандартного раствора с большим содержанием составляет 80—90%.

После этого вводят в пламя попеременно стандартные растворы и испытуемый раствор, повторяя операцию до тех пор, пока не получат постоян-

ные отсчеты и испытуемый раствор не окажется между двумя стандартами. Записывают отсчеты и производят эту же операцию с теми же растворами, но с установкой шкалы на длины волн фонового излучения для определения интенсивности последнего. Вычитают интенсивность фонового излучения из ранее полученных отсчетов, а затем используют полученные величины для приближенного определения искомого содержания.

Определение путем стандартного разбавления. Получив приближенное значение содержания рассмотренным выше способом, помещают 5-*мл* аликвотные количества испытуемого раствора в четыре 25-*мл* колбы. В первую добавляют 5 *мл* воды, а в остальные три добавляют по 5 *мл* стандартных



Фиг. 17. Построение кривой для определения точного содержания элемента методом «стандартного разбавления».

Точка *1* с наименьшей величиной излучения отвечает 5 *мл* исследуемого образца, концентрация которого была ранее определена приближенно, плюс 5 *мл* воды. Точка *2* — 5 *мл* изучаемого образца плюс 5 *мл* стандартного раствора примерно такой же концентрации, как приближенно определенная концентрация исследуемого образца. Точка *3* — 5 *мл* исследуемого раствора плюс 5 *мл* стандартного раствора с концентрацией на 50% выше, чем в точке *2*. Точка *4* с наибольшей величиной излучения отвечает 5 *мл* исследуемого образца плюс 5 *мл* стандартного раствора с концентрацией на 5 *м* выше, чем в точке *2*. Во всех случаях вычитается фоновое излучение и на диаграмму наносятся лишь высоты пиков. Точка *О* отвечает лишь нулевому разбавлению, ее не следует путать с «точкой нулевого содержания», которая располагается левее на горизонтальной оси. Вес элементов в микрограммах равняется содержанию в частях на 1 млн. $\times 50$; вес элемента в граммах $\times 100$ и деленный на вес образца дает содержание (точки 1—4 отмечены крестиками).

растворов с таким расчетом, чтобы в первой из них содержание было равно приближенно определенному искомому содержанию, а в остальных концентрации были бóльшие. Тщательно взбалтывают все четыре раствора, а затем вводят их в приведенной выше последовательности в пламя, установив шкалу длин волн на величину излучения искомого элемента. Берут отсчет. Повторяют эту операцию с установкой шкалы на длину волны фонового излучения для определения его интенсивности. Если фоновое излучение присутствовало, вычитают его из первых отсчетов.

Полученные величины наносят на график, как показано на фиг. 17. Линии, соединяющие нанесенные точки, продолжают до пересечения с абсциссой графика и точкой пересечения определяют искомую концентрацию элемента в образце.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНОЙ СЕРЫ [283]

Навеску образца до 25 *г* помещают в 400-*мл* стакан и добавляют 100 *мл* насыщенной бромной воды, перемешивают для более полного смачивания образца, добавляют по каплям азотную кислоту вплоть до растворения образца. Необходимо избегать бурной реакции, приводящей к потере H_2S и занижающей результаты определения. После растворения образца слабо нагревают раствор для удаления избытка брома.

После удаления основной массы брома отфильтровывают нерастворимый остаток через фильтровальную бумагу 541. Промывают остаток 3 или 4 раза горячей водой. Вводят в фильтрат 10 *мл* соляной кислоты и выпаривают до получения сухого остатка на водяной бане для удаления азотной кислоты. Прибавляют к остатку 250 *мл* горячей воды и нагревают до кипения.

Снимают стакан с нагревателя и добавляют 10 *мл* соляной кислоты для подкисления раствора (0,5 н.). При непрерывном помешивании медленно добавляют 10 *мл* горячего 5%-ного (*г/мл*) раствора хлорида бария. Выдерживают стакан 2 *час* на водяной бане, затем отфильтровывают осадок через фильтровальную бумагу 540 и промывают небольшими порциями холодной воды. Промывают до тех пор, пока фильтрат не освободится от хлорида, а это можно узнать, прилив несколько капель фильтрата в пробирку с 1—2 *мл* 1%-ного (*г/мл*) раствора азотнокислого серебра. Прокаливают осадок в предварительно взвешенном платиновом тигле в условиях свободного доступа воздуха, что предотвращает восстановление сульфата бария. Прокаливание продолжают до получения постоянного веса. Вычисляют содержание серы в образце по весу прокаленного $BaSO_4$ (0,13735 $BaSO_4 = S$).

Определение трехокиси серы (National Bureau of Standard Methods, 1928). Навеску образца до 25 *г* помещают в 400-*мл* стакан и добавляют разбавленную 500%-ную (по объему) соляную кислоту вплоть до растворения образца. Затем дополнительно вводят 10 *мл* кислоты и выпаривают раствор почти досуха. Эта операция приводит к удалению присутствующих в навеске сульфидов, сохраняя сульфатные ионы в остатке. Доводят объем горячей водой до 250 *мл* и отфильтровывают нерастворимый остаток через фильтровальную бумагу 541. Промывают остаток 3 или 4 раза горячей водой. Раствор нагревают до кипения. Осаждают сульфат, фильтруют и прокаливают осадок по способу, описанному выше для определения суммарной серы.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРА [283]

Присутствующие в нейтральном растворе образца ионы хлора титруются раствором азотнокислого серебра. При небольшом избытке ионов серебра в растворе появляется красная окраска (хромовокислое серебро), свидетельствующая о конечной точке титрования. Поверхность образца должна быть очищена разбавленной 5%-ной (по объему) азотной кислотой.

Навеску образца в 2—5 *г* помещают в 250-*мл* стакан, приливают достаточное для растворения образца количество азотной кислоты и накрывают стакан стеклом. Нагревают раствор для прекращения реакции, а затем отфильтровывают через фильтровальную бумагу 541. Выпаривают фильтрат досуха на водяной бане и сушат в течение одного часа для удаления избытка азотной кислоты.

Растворяют остаток в 100 *мл* воды и переводят раствор в 250-*мл* коническую колбу. Проверяют нейтральность раствора универсальной индикаторной бумажкой и добавляют небольшой избыток химически чистого твердого щавелевокислого аммония.

Добавляют 1 *мл* 2,5%-ного (по объему) раствора хромовокислого калия в качестве индикатора и производят титрование раствором азотнокислого серебра (1,699 *г* $AgNO_3/л$). Момент окончания титрования фиксируется появлением красного хромовокислого серебра. 1 *мл* раствора азотнокислого серебра равен 0,0 003 546 *г* хлора.

Дифференциальный термический анализ

В настоящее время установки для дифференциального термического анализа (ДТА) используются в рядовых петрографических и минералогических лабораториях. Эта методика широко применяется при изучении карбонатных минералов и пород. Современные термические установки производят непрерывную регистрацию эндотермических и экзотермических эффектов в виде термограмм с фиксируемой скоростью нагревания, чувствительностью анализа и атмосферой нагревания образца.

В табл. 8 приведена классификация карбонатных минералов, термическое поведение которых рассмотрено в настоящей главе.

Таблица 8

Классификация некоторых карбонатных минералов

Группа кальцита	Группа арагонита	Группа доломита
Сидерит	Арагонит	Доломит
Магнезит	Фатерит	Анкерит
Кальцит	Стронцианит	

В табл. 9 приведен химический состав образцов карбонатных минералов, термограммы которых рассматриваются ниже. Эти термограммы определялись по образцам, размельченным до —150 *меш* (британский стандарт).

Таблица 9

Химический состав некоторых карбонатных минералов[1]

Минерал	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$FeCO_3$	$MnCO_3$	$BaCO_3$	$SrCO_3$	$BaSO_4$	SiO_2	Fe_2O_3	Сумма
Анкерит	51,63	19,05	28,23	1,09	—	—	—	0,07	—	100,07
Кальцит	98,70	Сл.	0,48	—	—	—	—	—	—	99,18
Доломит	50,82	39,33	5,52	Сл.	—	—	—	4,33	—	100,00
Магнезит	—	99,40	0,96	—	—	—	—	—	—	100,36
Сидерит	1,46	9,50	81,86	6,38	—	—	—	0,48	0,10	99,78
Фатерит	0,70	—	—	—	95,57	2,16	1,61	—	—	100,04
Стронцианит	7,60	—	—	—	—	92,42	—	—	—	100,02

[1] В этой главе рассмотрены кривые ДТА и ТГА приведенных в таблице минералов. Анализы предоставлены Государственной химической лабораторией Западной Австралии, Рудным управлением Нового Южного Уэлса и Школой прикладной геологии университета Нового Южного Уэлса.

Нагрев производился со скоростью 15° в 1 *мин*. В случае если образцы нагревались в атмосфере какого-либо газа, последний подавался со скоростью 2 *л* в 1 *мин*. Детально методика термического анализа и аппаратура описаны в другой статье автора [291].

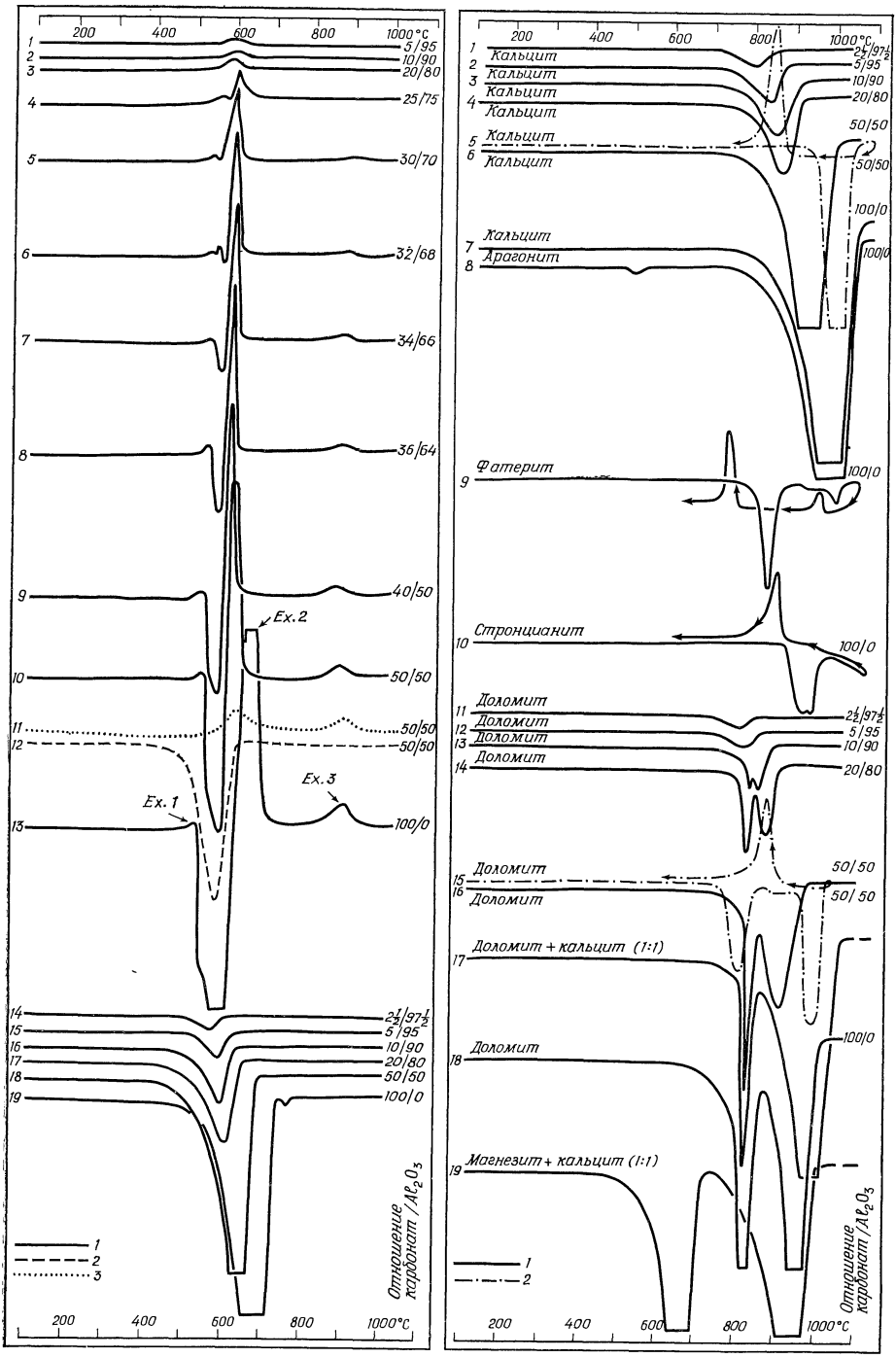
В ряде работ приведены данные по термическому поведению более редких карбонатов [13, 267, 296]; проводились также специальные исследования влияния на конфигурацию термограмм различных условий [11], а также кристалличности образцов [10].

ГРУППА КАЛЬЦИТА[1]

Сидерит ($FeCO_3$)

Термограмма сидерита, полученная в воздушной среде, характеризуется одним эндотермическим пиком *Ed.1* (иногда ему предшествует небольшой экзотермический пик *Ex.1*), за которым следуют два экзотермических пика *Ex.2* и *Ex.3* (фиг. 18, кривая 13). Эти пики проявляются приблизительно при следующих температурах: 520, 590, 675 и 850°. Автор [287] рассмотрел противоречивые представления о механизме разложения сидерита и показал, что наиболее приемлемым следует считать механизм, предложенный

[1] О термографии родохрозита ($MnCO_3$) и смитсонита ($ZnCO_3$) см. соответственно работы [172 и 296].



Ф и г. 18. Дифференциальные кривые нагревания сидерита (кривые 1—13) и магнезита (кривые 14—19).

Отражены конфигурации кривых чистых карбонатов, а также влияния разбавления инертным материалом и атмосферы печи. Атмосфера нагревания: *1* — воздух, *2* — азот, *3* — CO_2.

Ф и г. 19. Дифференциальные кривые нагревания кальцита, арагонита, фатерита, стронцианита и доломита.

Отдельными термограммами иллюстрируется форма кривых образцов чистых минералов, влияние добавок инертного вещества, атмосферы печи, а также различия между доломитом и близкой к нему смеси магнезита и кальцита. Атмосфера нагревания: *1* — воздух, *2* — CO_2.

Калпом и др. [180]. Разложение сидерита происходит по следующим трем реакциям:

1) $FeCO_3 \rightarrow FeO + CO_2$ эндотермическая (*Ed.1*),

2) $2FeO + O \rightarrow \alpha Fe_2O_3 + \gamma Fe_2O_3$ экзотермическая (*Ex.2*),

3) $\gamma Fe_2O_3 \rightarrow \alpha Fe_2O_3$ экзотермическая (*Ex.3*).

Небольшой экзотермический пик *Ex.1* связывали с непосредственным окислением FeO, высвобождающейся при первых стадиях слабого разложения $FeCO_3$ [226]. Однако при небольшом увеличении температуры скорость эндотермического разложения быстро возрастает, и эндотермический эффект (*Ed.1*) начинает преобладать. Главный экзотермический эффект *Ex.2* обычно частично налагается на предшествующий ему эндотермический пик, размеры которого в связи с этим несколько уменьшаются. На термограммах, полученных в атмосфере CO_2 или инертных газов, наблюдается лишь один полностью развитый эндотермический эффект *Ed.1*, обусловленный реакцией 1 (фиг. 18, кривая 12). Термограммы, полученные в атмосфере N_2 и CO_2, сходны, и во втором случае лишь начало реакции и ее пик проявляются при несколько более высоких температурах. Вероятно, проявляется и вторая реакция, поскольку конечный продукт разложения сидерита представлен магнетитом (Fe_3O_4) (ср. [172]). Эта реакция должна проходить очень медленно и равномерно, поскольку на термограммах не обнаруживается никакого дополнительного пика:

$$3FeO + CO_2 \longrightarrow Fe_3O_4 + CO\uparrow$$

Возможность проявления такой реакции уже указывалась ранее [258], и медленное окисление FeO, образующейся при нагревании сидерита в атмосфере азота, связывалось с осуществлением именно этой реакции [35].

Для многих карбонатных минералов в хорошо воспроизводимых условиях было определено влияние на форму термограмм добавления инертного материала в виде алунда [290]. Сидерит обнаруживается термографически в смесях с алундом при содержании 2,5—5% и 1—2% соответственно для анализа в воздушной и азотной атмосфере.

Конфигурация термограмм сидерита в смеси с алундом претерпевает наибольшее изменение при изменениях содержания сидерита от 30 до 40 вес.%. Для этого интервала становится очень заметным уменьшение эндотермического пика *Ed.1* по мере уменьшения содержания сидерита, связанное с прогрессивным наложением экзотермического пика *Ex.2* (фиг. 18). При содержании сидерита около 30% на термограммах наблюдается лишь небольшой экзотермический пик, а экзотермический пик *Ex.3* совершенно ослабевает. При дальнейшем уменьшении содержания сидерита и этот единственный экзотермический пик быстро уменьшается в размерах и при содержании менее 20% выглядит на термограммах как незначительный излом. Эти наблюдения в деталях совпадают с данными других авторов [250]. В атмосфере кислорода этот процесс происходит интенсивнее. Таким образом, эндотермический пик полностью подавляется, даже когда в навеске присутствует 100% сидерита [226, 227, 250]. Аналогичный эффект наблюдался при тонком помоле образца перед производством термического анализа [250].

Магнезит ($MgCO_3$)

Термографии магнезита посвящены многочисленные работы, приведенные в статьях Швоба [258], Уорна [288] и Смикач-Клосса [267]. Дифференциальный термический анализ и механизм разложения родохрозита при нагревании детально рассмотрен Калпом и др. [182] и Киссингером и др. [172], аналогичные данные о брейнерите и пистомезите приведены в работах Бекка [13] и Швоба [258].

Термограмма магнезита, полученная в воздушной среде, состоит из одного крупного асимметричного эндотермического пика, обусловленного простой необратимой реакцией: $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2\uparrow$ [258]. Пик обычно приурочен к интервалу температур между 660—700° (фиг. 18). При больших температурах появляются иногда дополнительные небольшие пики (фиг. 18, кривая 19), связанные с присутствием незначительных количеств Ca, Fe и Mn. Предположение об образовании промежуточных оксикарбонатов [28] не подтвердилось при рентгеновских и оптических исследованиях [13].

Форма термограммы мало изменяется от атмосферы нагревания [138, 258, 290]. Однако присутствие всего лишь 1% NaCl смещает пик в сторону низких температур на 50°C [14], при этом резче проявляется начальный перегиб кривой [296]. Влияние прогрессивного разбавления инородным материалом приводит к постепенному уменьшению высоты пика, его площади и температуры, тогда как чувствительность определимости составляет приблизительно один процент (фиг. 18 [290]).

Кальцит ($CaCO_3$)

Опубликованы обзоры литературы по термографии кальцита [290, 296]. Термограммы, полученные на воздухе или в среде азота, сходны и представлены одним крупным асимметричным экзотермическим пиком, обусловленным реакцией $CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2\uparrow$. Максимум пика обычно приходится на интервал температур 960—990°.

Признаки некоторого нарушения и даже заметного раздвоения эндотермических пиков кальцита и арагонита связывались с разложением двух типов $CaCO_3$ — первичного кальцита и кальцита, возникшего в результате изменения арагонита [91, 129, 296]. Таким образом, на термограммах образцов, состоящих из смеси двух генераций кальцита, заметно различающихся по степени кристалличности, можно ожидать проявления сходных эффектов. При термическом анализе в динамической атмосфере CO_2 [251] по сравнению со статической [290] наблюдается уменьшение ширины пика и смещение его в сторону больших температур приблизительно на 60° (фиг. 19, кривые 5 и 6).

На термограммах смеси кальцита и кварца проявляется небольшой экзотермический изгиб, обусловленный образованием волластонита ($CaSiO_3$) и непосредственно следующий за «кальцитовым» экзотермическим пиком [196]. Подтвердить эту реакцию удалось лишь при очень тонком измельчении и смешении составных частей [290]. На термограммах смеси сидерита или магнезита с кварцем в отличие от смеси кварца с кальцитом не появляются какие-либо пики, которые можно было бы приписать образованию железистых или магнезиальных силикатов.

При последовательном разбавлении кальцита инертным материалом наблюдается постепенное уменьшение высоты, площади и температуры пика. Нижний предел определения кальцита в смесях составляет около 1% (фиг. 19 [290]).

ГРУППА АРАГОНИТА[1]

Арагонит ($CaCO_3$)

Термограммы арагонита и кальцита сходны, образуют крупный эндотермический пик, обусловленный той же реакцией: $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2\uparrow$. Кроме того, у арагонита проявляется небольшой эндотермический эффект между примерно 400 и 600°, связанный с изменением ромбического арагонита в тригональный кальцит (фиг. 19, кривая 8). Этот эффект не обнаруживается, если содержание арагонита значительно менее 35%. Чувствительность определения этого пика различна в зависимости от характера термографического оборудования.

[1] Церуссит детально изучен Уорном и Бейлиссом [292].

Фатерит[1] ($BaCO_3$) и стронцианит ($SrCO_3$)

Опубликованные в работах разных авторов термограммы фатерита и стронцианита очень близки друг к другу [9, 54, 128, 166, 267, 290; [Dilling, 1950]. На термограмме фатерита присутствуют два небольших резких эндотермических пика с максимумами примерно при 820 и 980°, обусловленные обратимыми превращениями модификаций α- в β- и β- в γ-формы. На кривых охлаждения проявляются два сходных экзотермических пика при несколько более низких температурах, обусловленные превращениями γ- в β- и α-формы (фиг. 19, кривая 9). До температуры 350° этот карбонат не разлагается.

На термограмме стронцианита ниже 1000° появляется небольшой резкий эндотермический пик (находящийся близко к 930°), обусловленный превращением ромбической модификации в тригональную. Поскольку эта инверсия имеет обратимый характер, на кривой охлаждения при температурах около 850° проявляется соответствующий экзотермический пик (фиг. 19, кривая 10). При температурах примерно выше 1000° начинается экзотермическое разложение минерала, пик которого на термограммах находится при температуре около 1200° [296].

Присутствие стронцианита в кальците, эндотермические пики которых обычно совпадают, можно установить по наличию экзотермического пика превращения стронцианита на кривой охлаждения. Если, однако, охлаждение ведется в атмосфере CO_2, этот пик будет затушевываться пиком рекарбонатизации кальцита.

ГРУППА ДОЛОМИТА[2]

Доломит $CaMg(CO_3)_2$

Обзор литературы по термографии доломита приведен в ряде работ [101, 258, 267, 288].

Термограммы доломита, полученные на воздухе или в среде азота, сходны и представлены двумя крупными эндотермическими пиками (фиг. 19, кривая 18). Максимумы этих пиков приблизительно при 800 и 950°. Обычно считается, что первый и второй эндотермические пики обусловлены выделением CO_2, соответственно связанной с ионами Mg и Ca в решетке минерала.

Первый и второй пики доломита проявляются при значительно более высокой и несколько меньшей температуре, чем соответствующие пики магнезита и кальцита [13]. Одно это позволяет отличать доломит от магнезита, кальцита или их смеси (фиг. 19, кривая 19). В смесях доломита и кальцита пики разложения $CaCO_3$ обоих минералов налагаются друг на друга, но присутствие значительного количества кальцита можно предполагать, исходя из непропорционально большого суммарного пика $CaCO_3$ (фиг. 19, кривые 16 и 17; [291]). Иногда неполное наложение этих пиков приводит к некоторому сдваиванию суммарного пика [267]. Несмотря на то что примесь солей заметно влияет на начальную температуру разложения доломита, положение второго пика остается неизменным [219].

При дифференциальном термическом анализе доломита в атмосфере CO_2 температура проявления первого и второго пика соответственно понижается и повышается, на кривой охлаждения (в CO_2) в этом случае присутствует лишь экзотермический пик рекарбонатизации кальцита (фиг. 19, кривая 15). По мере разбавления доломита инородным материалом размеры, площадь и температуры пиков постепенно уменьшаются. Однако понижение темпера-

---

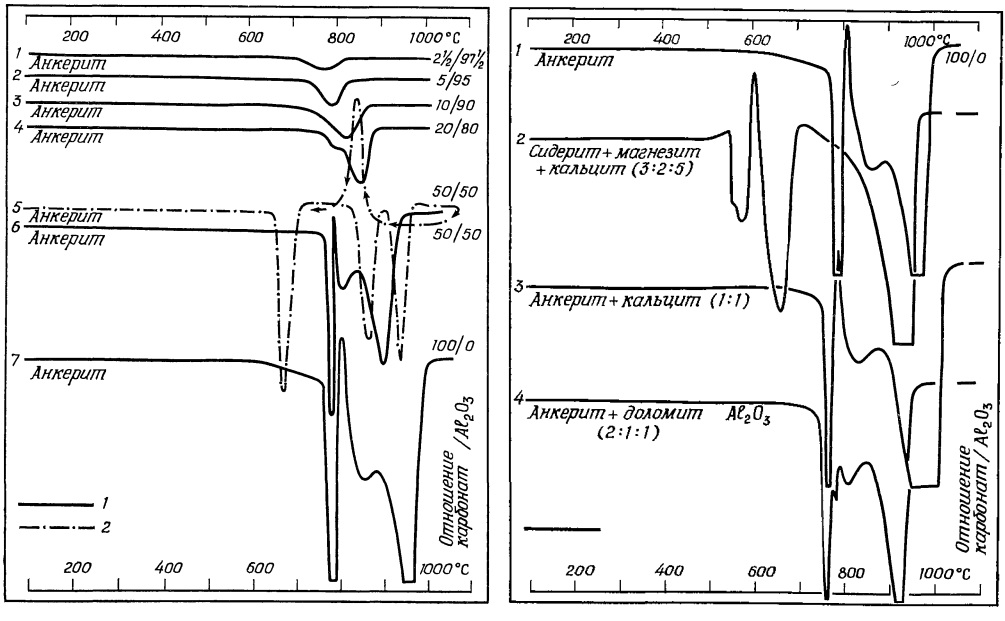
[1] Термограммы бромлита $BaCa(CO_3)_2$ и барито-кальцита опубликованы Бекком [13].

[2] О термограммах хантита $Mg_3Ca(CO_3)_4$ см. в работах [9, 92, 174].

туры второго пика происходит намного быстрее, чем первого. В конечном счете при содержании доломита менее 20% эти пики постепенно сливаются и образуют один пик. Этот последний обнаруживается при содержании доломита примерно около 1% (фиг. 18; [290]).

Анкерит $Ca(Mg, Fe)(CO_3)_2$

Термограммы анкерита, полученные в воздушной среде, имеют три эндотермических эффекта, максимумы которых обычно приурочены соответственно к интервалам температур: 700—800°, 830—870°, 930—950° С. Первый



Ф и г. 20. Дифференциальные кривые нагревания анкерита, отражающие влияние разбавления инертным материалом и атмосферы печи.

Атмосфера нагревания: *1* — воздух, *2* — CO_2.

Ф и г. 21. Дифференциальные кривые нагревания смеси карбонатных минералов. Все кривые получены в воздушной среде.

пик иногда сменяется экзотермическим эффектом, который обычно в различной мере подавляется непосредственно предшествующим и следующим за ним пиками (ср. опубликованные термограммы в работах [101, 267, 288]).

Увеличение размера второго эндотермического пика с ростом содержания двухвалентного железа и получение сходного пика при нагревании смеси кальцита с гематитом [178], очевидно, позволяют отказаться от представления о механизме диссоциации анкерита, предложенном Бекком (Beck, 1951) и Смикач-Клоссом [267].

По мнению Калпа и соавторов, выделение CO_2, связанной с ионами, находящимися в решетке в позициях магния, обусловливает возникновение первого пика. При этом высвобождается MgO и FeO; последний компонент окисляется непосредственно в γ-Fe_2O_3, обусловливая экзотермический эффект. Образование $Fe_2O_3 \cdot CaCO_3$ обусловливает второй эндотермический пик, а, следовательно, размеры последнего зависят от содержания Fe^{2+}. Выделение CO_2 из $Fe_2O_3 \cdot CaCO_3$ и оставшегося $CaCO_3$ вызывает третий эндотермический пик. Конечные продукты разложения анкерита состоят из MgO и $CaO \cdot Fe_2O_3$. Различия в температурном пике на термограмме позволяют отличать анкерит от смеси сидерита, магнезита и кальцита. Присут-

ствие примеси кальцита можно определить по увеличению последнего эндотермического эффекта, как это уже отмечалось для доломита (фиг. 21, кривые 1, 2 и 3). Как уже было сказано, при содержании сидерита менее 30% термографические определения лучше вести в атмосфере азота.

Эффект прогрессивного разбавления анкерита инородным материалом похож на наблюдающийся у доломита, однако все три пика анкерита сливаются при содержании, значительно меньшем, чем 20% (фиг. 20). На термограммах, полученных в атмосфере CO_2, пики анкерита разобщаются отчетливее, чем у доломита (фиг. 20, кривая 5).

Смеси карбонатов

На термограммах, полученных на воздухе искусственных биминеральных (1 : 1) смесей рассматриваемых выше девяти карбонатов, не обнаруживается никаких признаков взаимодействия. Все пики отдельных карбонатов удается различать даже в смесях доломита и анкерита, хотя иногда и наблюдается взаимное наложение отдельных эффектов [290].

Хотя детального изучения смесей всех этих карбонатов в различных соотношениях не производилось, можно полагать, что они определимы в таких смесях при дифференциальном термическом анализе. Нижние пределы определимости их в таких смесях должны быть сходными с определенными для серии разбавления отдельных минералов инородными примесями. В связи с накоплением пиков нижние пределы определимости доломита и анкерита в смесях могут быть несколько выше, за исключением смесей сидерита и родохрозита. Высказанное выше положение подтверждено специальными исследованиями смесей карбонатов [38, 92, 174, 180, 182, 291, 296]. Проблемы, возникающие в результате большого количества пиков, обнаруживающихся на термограммах образцов, содержащих несколько минералов, в значительной мере разрешились в результате использования метода двойного дифференциального термического анализа [123] и анализа искусственных смесей.

Дополнительные данные по термографии минералов, которые могут встречаться в относительно небольших количествах в карбонатных породах, приведены в работе Маккензи [205].

ТЕРМОВЕСОВОЙ АНАЛИЗ

Термовесовой анализ (TGA), которым регистрируется изменение веса образца при его нагревании с постоянной скоростью, комплементарен дифференциальному термическому анализу и позволяет получить данные по изменениям веса, соответствующие пикам ДТА. Такие изменения скорости потери веса часто выражаются на кривых TGA лишь слабыми изменениями их наклона, хотя в литературе указывалось, что термовесовые кривые улучшаются при анализе в автогенерирующих атмосферах [102, 103]. Описаны одновременные определения кривых TGA и ДТА [172, 227]. Проведено исследование карбонатов Fe, Mg и Ca в присутствии NaCl, флюсующих веществ, в атмосфере CO_2 и паров воды [258]. В ряде работ приведены многочисленные термовесовые кривые этих же карбонатов [35, 36, 227, 290]. Термовесовые кривые родохрозита и церуссита приведены в работах Киссингера и др. [172], а также Уорна и Бейлисса [292].

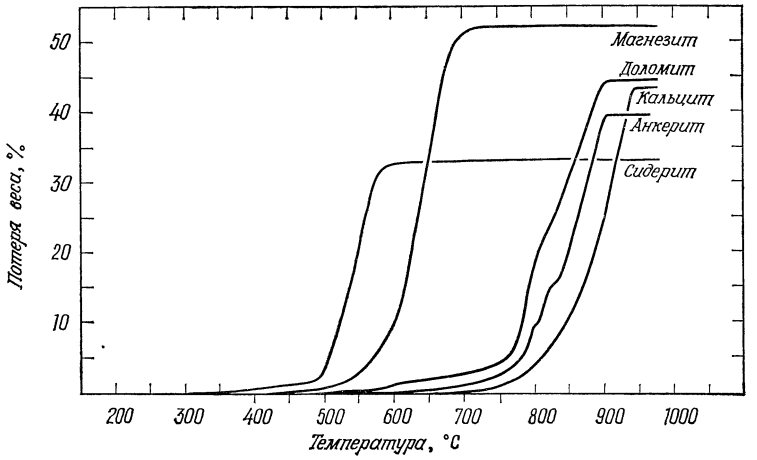
На фиг. 22 приведены термовесовые кривые карбонатных минералов, для которых выше рассмотрены дифференциальные кривые нагревания (за исключением стронцианита и фатерита). Термовесовые кривые арагонита и кальцита идентичны. Приведенные термовесовые кривые получены непрерывным взвешиванием на термовесах Стентена с чувствительностью до 1 *мг* и с использованием навесок весом 1 *г*, растертых до 100 *меш* (британский

стандарт). Скорость нагревания 5,5° С в 1 *мин.* Диагностический характер сами по себе имеют кривые магнезита, сидерита, доломита, анкерита и кальцита. Термографические исследования смесей карбонатных минералов пока не производились, однако вероятно, что, за исключением доломита и анкерита или кальцита с доломитом, возможно определение карбонатов в смесях по термовесовым кривым. Недостаток термовесовых кривых заключается в значительно большем нижнем пределе определимости, чем по дифференциальным кривым нагревания.

РЕНТГЕНОВСКИЙ АНАЛИЗ

Некоторые из многочисленных работ, посвященных рентгеновскому анализу, дают хорошее представление об этой методике и применяющемся оборудовании [5, 29, 116].

Рентгенограммы карбонатов и ассоциирующихся с ними минералов имеют характерные отражения, пользуясь которыми их можно диагностицировать посредством сопоставления с такими эталонами, как картотека порошкограмм ASTM [32]. Специальные рентгенограммы тригональных карбонатов



Фиг. 22. Термовесовые кривые нагревания образцов сидерита, магнезита, кальцита, доломита и анкерита, для которых на фиг. 18—21 приведены простые дифференциальные кривые нагревания.

приведены в работе Графа [113]. Несмотря на многочисленность линий или пиков на рентгенограммах, отдельные карбонатные минералы в смесях удается определить при использовании различных рентгеновских методов.

По относительной интенсивности сильнейших отражений доломита и кальцита на дифрактограммах порошков можно, пользуясь калибровочными кривыми [275], определять содержания этих минералов. В равной мере это относится и к доломитово-магнезитовым смесям. Описан вариант этой методики применительно к полированным шлифам и зернам, соединенным в пластической связующей массе [154, 302]. Предел определимости порядка 5%, предполагаемый этими авторами, относится также к магнезиту, сидериту, родохрозиту и обычно ассоциирующимся с ними минералам, которые перечислены в упомянутых работах. Однако альбит, гипс и полигалит могут давать интерферирующие отражения.

В работе Диболда и др. [70] приводится описание рентгеновского метода определения химического состава увлажненных препаратов [147] и детальное его сопоставление с другими, ранее применявшимися рентгеновскими

методиками определения содержаний кальцита, доломита, кварца и глинистых минералов в карбонатных породах. Количественное определение кальцита, доломита и кварца, количественную и качественную оценку минералов глинистой фракции, а также состава кальцита и доломита можно производить четырьмя способами: 1) методом внутреннего стандарта [1]; 2) методом вычитания; 3) рентген-дифрактометрическим методом с выделением глинистой фракции; 4) усовершенствованным методом Харкера и Таттла [137]. В работе Диболда и соавторов рассмотрены достоинства методов Тенанта и Бергера, а также Хилтропа и Лемиша.

Измерением интенсивности главных пиков можно достигнуть точности определения содержания кальцита, арагонита или смеси этих минералов в 1% [149].

Состав отдельных членов серии доломит — железистый доломит — анкерит можно оценивать по дифракционным данным Хови и Брудхёрста [151], а также Голдсмита и др. [110]. Розенберг [246], выявил соотношения величины угла 2θ и состава в карбонатных системах $MgCO_3$ — $FeCO_3$ и $MnCO_3$ — $FeCO_3$.

Граф и Голдсмит [115] выявили зависимость между составом магнезиальных кальцитов и кальциевых доломитов и величиной ребра их элементарных ячеек. Этот метод был детально применен Скиннер [263] и в усовершенствованном виде использован для измерения небольших изменений межплоскостных расстояний кальцита, связанных с вхождением в решетку Mg^{2+} [285].

На основе приемов, предложенных Чейвом [41], Голдсмитом и др. [109], Тафтом и Харбаухом [273], построены калибровочные кривые, по которым можно определять содержание арагонита, кальцита и магнезиального кальцита, используя отношение интенсивностей их дифракционных пиков.

Рентгеновские методики, использованные в упомянутых выше работах, позволяют производить быструю оценку минерального состава карбонатных пород. В связи с этим следует отметить наблюдение Гото [111], что фатерит и кальций, содержащий стронцианит, можно спутать с арагонитом, причем не только их рентгеновские характеристики, но и отношение к таким химическим испытаниям, как реакция Мейгина, близки к свойственным арагониту.

Хупер [149] описал метод определения элементов-примесей электронным рентгенохимическим микрозондированием при исследовании фораминифер и обсудил его достоинства по сравнению с другими методиками.

ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КАРБОНАТОВ

Некоторые минералы, например кальцит, доломит, флюорит и калиевый полевой шпат, излучают свет при нагревании до температур ниже белого каления. Такое излучение (термолюминесценция) проявляется в в образце лишь один раз, но в случае, если его экспонировать в рентгеновских или гамма-лучах, свечение будет происходить и при повторном нагревании. По данным Даниэлса и др. [57], у предварительно облученных ^{60}Co природных карбонатов обнаруживаются четыре термических пика термолюминесценции: при 120—140°, 150—190°, 210—250°, 290—310°. Два низкотемпературных пика часто не проявляются, поскольку образцы до исследования находились в среде с достаточно высокой температурой, не допускавшей смещения электронов с их нормальных позиций. Однако Целлер и Пирн [323] наблюдали пик термолюминесценции при 125° у образцов известняка из Антарктиды.

Теоретическое объяснение явления термолюминесценции и методы его изучения рассмотрены в многочисленных работах [3, 16, 56, 67, 163, 193, 228, 233, 256, 262, 322, 326].

Неоднократно различные исследователи высказывали мысль, что термолюминесценция может быть полезной в прикладных и научных геологических исследованиях. Однако было установлено, что кривые термолюминесцентного свечения карбонатных осадков «соответствуют алгебраической сумме различных физических и химических факторов» [16], в том числе: минерального состава [56, 163, 193, 215, 223, 239, 324], характера полиморфных модификаций [163, 324], соотношения присутствующих минералов [158, 163, 193, 233], присутствия различных элементов или минералов-примесей [56, 163, 233, 324, 326], облучения радиоактивными минералами [56, 57, 193, 228, 233, 256, 326], величины нагрева [24, 158, 215], давления [8, 56, 158, 325], степени перекристаллизации и проявления полиморфных переходов [56, 158, 163, 215, 326], а также геологической истории и характера диагенетических превращений [262].

Поскольку некоторые из этих факторов увеличивают, а другие уменьшают интенсивность и характер люминесценции, а также в связи с тем, что одновременно или последовательно могут действовать несколько факторов, не представляется неожиданным, что получаются кажущиеся противоречивые результаты исследования. Тем не менее некоторый успех при исследовании люминесценции карбонатов был достигнут в следующих областях: 1) в определении их возраста [322, 325, 326]; 2) в корреляции и изучении зональности карбонатных осадков [16, 56, 193, 228, 233, 256]; 3) в определении количественного соотношения кальцита и доломита [193, 233]; 4) в определении генезиса доломитов [262]; 5) в изучении биогенных карбонатов кальция [163]; 6) в исследовании температур и давления, существовавших в процессе эволюции карбонатных пород [2, 132]. В то же время многие аналогичные исследования свидетельствуют о том, что, несмотря на отдельные успехи в прикладной интерпретации термолюминесценции, это явление пока еще нельзя использовать для достоверных систематических определений генетического характера, и в этом направлении, по мнению большинства исследователей, требуются дальнейшие более обстоятельные работы (см. также [152]).

РАДИОУГЛЕРОДНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАРБОНАТНЫХ ОСАДКОВ

Рядом исследователей детально описан метод определения абсолютного возраста осадков с использованием изотопа ^{14}C [78, 195, 224, 235]. Эта методика имеет огромное значение для приближенного определения абсолютного возраста новейших карбонатных осадков и, следовательно, особенно полезна для оценки скорости седиментации. Однако проявляется ряд факторов, увеличивающих или уменьшающих видимый возраст в связи с процессами изменения или миграции изотопов. Во многих случаях наиболее благоприятные объекты для определения абсолютного возраста по ^{14}C — это древесный уголь, хорошо сохранившаяся древесина и торф. Под влиянием космического излучения происходят изменения в генерации ^{14}C в пределах 2%.

В литературе рассмотрены причины расхождений в величинах абсолютного возраста, определенных радиоуглеродным методом в различных составляющих осадков [273]. При этом был проанализирован углерод карбонатного и органического вещества. «Из десяти образцов в шести возраст оказался бóльшим по карбонатному углероду по сравнению с органическим, в трех он был меньше по карбонатному углероду, а в одном были установлены одинаковые цифры по обеим составляющим осадков». Причины таких расхождений недостаточно ясны, однако предполагается четыре возможных их объяснения (см. также [89]).

1. В материале анализируемых карбонатных осадков могли присутствовать частицы, поступившие из различных пространственно и генетически источников, возраст которых менялся. Примеры проявления этого фактора приведены как в работе Тафта и Харбауха [273], так и в работах других авторов [78, 314, 316].

2. Вторая причина может заключаться в том, что организмы усваивали углерод с дефицитом изотопа ^{14}C по сравнению с его содержанием в атмосфере, например, «древний» карбонатный углерод мог сформироваться в результате жизнедеятельности организмов, использовавших материал, поступавший с речными водами с участков суши, на которых были развиты древние карбонатные породы. В связи с этим пониженное содержание ^{14}C в карбонатной фауне могло обусловливать их кажущийся более древний возраст, чем в действительности.

3. В погребенные осадки в результате проникновения роющих организмов, например моллюсков и червей, мог поступать более молодой органический материал.

4. Многие животные усваивают тонкие карбонатные частицы с пищей, и если эти организмы усваивали «древний» карбонатный углерод и использовали его при формировании скелетов, то данные определения абсолютного возраста последних по ^{14}C могут быть аномальными.

Эмери и Брей [78] определили абсолютный возраст различных фракций образцов карбонатных пород: фораминифер, тонкозернистого карбонатного вещества, суммарного карбонатного вещества и извлеченного углерода. Эти два исследователя пришли к выводу, что наиболее достоверные цифры абсолютного возраста среды в бассейнах Южной Калифорнии получаются при использовании суммарного органического углерода.

Другие возможные факторы, влияющие на цифры радиоуглеродного абсолютного возраста, рассмотрены Кейтом и Андерсоном [168], а также Рубином и др. [252]. Эти исследователи пришли к выводу, что ошибки в цифрах радиокарбонового абсолютного возраста, определяемого по раковинам, могут достигать нескольких тысяч лет. По мнению Бергера и др. [15], конхиолиновое вещество раковин, аналогичное коллагеновому материалу костей, может быть специально выделено для определения абсолютного возраста, цифры которого в этом случае должны быть точнее, чем по кальцитовому материалу раковин, подвергшемуся более значительным вторичным изменениям.

Опубликованные материалы свидетельствуют, что интерпретация данных определения абсолютного возраста радиоуглеродным методом все еще содержит много неопределенностей. Эти неопределенности отчасти связаны даже с точным определением периода полураспада ^{14}C, который ранее принимался равным 5568 $\pm$ 30 лет [195], а в настоящее время увеличен до 5730 $\pm$ 40 лет [108], и в большей мере — с недостаточно ясными первичными и вторичными факторами, контролирующими содержание радиоуглерода. Непрерывное расширение исследований по этой проблеме, несомненно, будет увеличивать надежность определения абсолютного возраста карбонатных осадков радиоуглеродным методом.

Необходимо также отметить, что в настоящее время ведутся исследования по использованию редких примесей урана, гелия, протактиния и тория в карбонатах для определения абсолютного возраста [30, 90, 274, 278].

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО РАСПРЕДЕЛЕНИЮ ИЗОТОПОВ В КАРБОНАТНЫХ ОСАДКАХ

Исследования соотношений изотопов все более широко привлекаются к решению проблем петрологии карбонатных пород. Большая часть этих работ посвящена соотношениям $^{18}O/^{16}O$ и $^{13}C/^{12}C$ и в меньшей мере —

$^{24}Mg/^{26}Mg$ (а также $^{48}Ca/^{45}Ca$) (сумме Ca). В некоторых недавних статьях рассмотрены теоретические вопросы фракционирования изотопов, методы изотопного анализа и приведена библиография более ранних работ по проблеме [47, 50, 58, 161, 209, 235].

Несмотря на то что существует обширная информация о распределении стронция [317], соотношениям изотопов этого элемента посвящены лишь единичные исследования. Ряд исследователей предполагает, что изотопы стронция можно использовать для определения абсолютного возраста [177, 181, 304]. Однако Херцог и др. [146] предполагают, что изотопы стронция затруднительно использовать в этих целях (см. [235]).

Величина соотношения изотопов $^{13}C/^{12}C$ используется в следующих целях: 1) для различения известкового материала морского и пресноводного или континентального происхождения [46, 50, 65, 66, 168, 198, 203, 284, 297, 303]; 2) при изучении генезиса доломитов и в петрологии известняков [64, 66, 247, 309]; 3) в исследовании известковых ленточных глин [303]; 4) при изучении диагенетических изменений карбонатных пород [49, 66, 124, 161, 198, 247, 301, 305]. Проведен ряд исследований филогенетических различий известково-карбонатной фауны и флоры с использованием соотношений изотопов [50, 51, 124, 168, 198, 203, 238, 273]. На основании изотопных исследований высказано предположение, что многие современные отложения игольчатого арагонита образовались в результате дезинтеграции известковых водорослей [204]. Аналогичные заключения могут быть получены по изотопным соотношениям относительно происхождения и разграничения других известковых образований — водорослей, багамитов, фекальных комочков.

Соотношение $^{18}O/^{16}O$ используется в следующих целях: 1) для выявления палеотермического режима [47, 79, 83, 96, 198, 280]; 2) для разграничения сингенетических, диагенетических, гидротермальных и метаморфических карбонатов [66, 81]; 3) в исследованиях процессов рудоотложения [81]; 4) при изучении доломитов [64 66]; 5) при рассмотрении общих вопросов петрогенезиса и диагенеза карбонатных осадков [47, 64, 66, 96, 124, 297]; 6) для разграничения морских и пресноводных осадков [64, 66]. Интересны данные по различиям в соотношениях изотопов кислорода некоторых право- и левосторонних фораминифер и их влияния на точность определений соотношения этих изотопов [200].

Было установлено, что при дальнейшем изучении соотношений изотопов магния можно получить важную информацию по проблеме происхождения доломитов, а возможно, и других магнезиальных карбонатов [58].

Посредством изучения распределения ^{45}Ca производилось исследование способа, скорости и количества карбоната кальция, отложившегося за счет ряда известь выделяющих организмов [18, 162, 307].

Более детальную информацию по исследованиям соотношений изотопов в карбонатных минералах и породах можно найти в работе Дегенса [63].

ЛИТЕРАТУРА

1. Alexander L. E., Klug P. H., X-Ray Diffraction Procedure, 2 ed. Wiley, New York, N.Y., 716, p., 1959.
2. Angino E. E., Pressure effects on thermoluminescence of limestone relative to geologic age, Journ. Geophys., Res., 64, 569—573, 1959.
3. Angino E. E., Siegel F. R., The effects of trace elements on natural thermoluminescence, Compass, 36, 296—303, 1959.
4. Arrhenius G., Kjellberg G., Libby W. F., Age determination of Pacific chalk ooze by radiocarbon and titanium content, Tellus, 3, 222—229, 1951.
5. Azároff L. V., Buerger M. J., The Powder Method in X-Ray Crystallography, McGraw-Hill, New York, N.Y., 342 p., 1958.
6. Banks J. E., Particle-type well logging, Bull. Am. Assocu Petrol. Geologists, 34, 1729—1736, 1950.

7. Barlett H. H., Radiocarbon datability of peat, marl, caliche and archeological materials, Science, **114**, 55, 1951.
8. Barnes V. E., Thermoluminescence of Pre-Simpson Paleozoic rocks, *in*: V. E. Barnes, P. E. Cloud, L. P. Dixon Jr., R. L. Folk, E. C. Jonas, A. R. Palmer, E. J. Tynan (Eds.), Stratigraphy of the Pre-Simpson Paleozoic Subsurface Rocks of Texas and Southeast New Mexico, Univ. Texas, Publ., **5924**, 293 p., 1959.
9. Baron G., Caillère S., Lagrange R., Pobeguin Th., Étude du Mondmilch de la Grotte de la Clamouse et de quelques carbonates et hydrocarbonates Alcalino-Terreux, Bull. Soc. Franç. Minéral. Crist., **82**, 150—158, 1959.
10. Bayliss T., Effect of particle size on differential thermal analysis, Nature, **201**, 1019, 1964.
11. Bayliss P., Warne S., The effects of controllable variables on differential thermal analysis, Am. Min., **47**, 775—778, 1962.
12. Beales F. W., Limestone peels, Journ. Alberta Soc. Petrol. Geologists, 8, 132—135, 1960.
13. Beck C. W., Differential thermal analysis curves of carbonate minerals, Am. Min. **35**, 985—1013, 1950.
14. Бепр Л. Г., О влиянии примеси солей на диссоциацию доломита, ДАН СССР, 38, № 1, 27—31, 1943.
15. Berger R., Horney A. G., Libby W. F., Radiocarbon dating of bone and shell from their organic components, Science, **144**, (3621), 999—1001, 1964.
16. Bergstrom R. E., Subsurface correlation of some Pennsylvanian limestones of the Mid-continent by thermoluminescence, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, **40**, 918—942, 1956.
17. Berry L. G., Mason B., Mineralogy, Descriptions, Determinations, Freeman, San Francisco, Calif., 630 p., 1959.
18. Bevelander G., Calcification in molluscs, III, Intake and deposition of ^{45}Ca and ^{32}P in relation to shell formation, Biol. Bull., **102**, 9—15, 1952.
19. Bisque R. E., Analysis of carbonate rocks for calcium, magnesium, iron, and aluminium with E.D.T.A., Journ. Sediment. Petrol., **31**, 113—122, 1961.
20. Bisque R. E., Lemish J., Chemical characteristics of some carbonate aggregate as related to durability of concrete, Highway Res. Board, Bull., **196**, 129—145, 1958.
21. Bisque R. E., Lemish J., Insoluble residue-magnesium content relationship of carbonate rocke from the Devonian Cedar Formation, Journ. Petrol., **29**, 73—76, 1959.
22. Bissell H. J., Combined preferential staining and cellulose peel technique, Journ. Sediment. Petrol., **27**, 417—420, 1957.
23. Bloss F. D., An Introduction to the Methods of Optical Crystallography, Holt, Rinehart and Winston. New York, N.Y., 294 p., 1961.
24. Bouma A. H., Sedimentology of some Flusch Deposits, A Graphic Approach to Facies Interpretation, Elsevier, Amsterdam, 168, p., 1962.
25. Bradley D. E., Evaporated carbon films for use in electron microscopy, Brit. Journ., Appl. Phys., **5**, 65—66, 1954.
26. Bradley D. E., Replica techniques in applied electron microscopy, Journ. Roy. Microscop. Soc., **79**, 101—119, 1960.
27. Bradley W. F., Burst J. F., Graf G. L., Crystal chemistry and differential thermal effects of dolomite, Am. Min., 38, 207—218, 1953.
28. Brill O., Über die Dissoziation der Karbonate der Erdalkalien und des Magnesiankarbonate, Z. Anorg. Allgem. Chem., **45**, 285, 1905.
29. Brindley G. W., Experimental methods, *in*: G. Brown (Ed.), The Identification and Crystal Structures of Clay Minerals, Mineral. Soc. (Clay Mineral Group), London, 1—50, 1961.
30. Broecker W. S., A preliminary evaluation of uranium series inequilibrium as a tool for absolute age measurement on marine carbonates, Journ. Geophys. Res., **68**, 2817—2834, 1963.
31. Broecker W. S., Orr P. C., Radiocarbon chronology of Lake Lahontan and Lake Bonneville, Bull. Geol. Soc. Am., **69**, 1009—1032, 1958.
32. Brown G. (Ed.), The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals, Mineral. Soc. (Clay Mineral Group), London, 544 p., 1961.
33. Buehler E. J., The use of peels in carbonate petrology, Journ. Sediment. Petrol., **18**, 71—73, 1948.
34. Burger D., Notes on some carbonate minerals in the iron ore deposits of the Iron Duke Area, South Middleback Range, South Australia, Australian Inst. Mining Met. Proc., **208**, 55—80, 1963.
35. Caillère S., Rappel de la signification des phénomènes thermiques à propos de de l'étude de la sidérose, Bull. Soc. Franç. Minéral. Crist., **85**, 122—124, 1962.
36. Caillère S., Pobeguin Th., Contribution à l'étude des carbonates simples anhydres, Bull. Soc. Franç. Minéral. Crist., **83**, 36—41, 1960.
37. Calvert S. E., Veevers J. J., Minor structures of unconsolidated marine sediments revealed by X-radiorgaphy, Sedimentology, **1**, 287—295, 1962.

38. Capdecomme L., Pulou D., Nouveau dispositif d'analyse thermique différentielle, Bull. Soc. Franç. Minéral. Crist., **77**, 969—973, 1954.
39. Carozzi A. V., Contribution à l'étude des rythmes de sédimentation, Arch. Sci. (Geneve), **3**, 17—40, 95—146, 1950.
40. Carozzi A. V., Micromechanisms of sedimentation in the epicontinental environment, Journ. Sediment. Petrol., **28**, 133—150, 1958.
41. Chave K. E., Aspects of the biochemistry of magnesium, 2, Calcareous sediments and rocks, Journ. Geol., **62**, 587—599, 1954.
42. Cheng K. L., Kurtz T., Bray R. H., Determination of calcium, magnesium and iron in limestones, Anal. Chem., **24**, 1640—1644, 1952.
43. Chilingar G. V., Terry R. D., Simplified technique of determining calcium and magnesium content of carbonate rocks, Petrol. Engr., **26** (12), 368—370, 1954.
44. Chilingar G. V., Bissell H. J., Wolf K. H., Diagenesis of carbonate rocks, *in*: G. Larsen, G. V. Chilingar (Eds.), Diagenessis in Sediments, Elsevier, Amsterdam, 1967.
45. Clayton R. N., Oxygen-isotope fractionation in the system carbonate-water, Journ. Chem. Phys., **30**, 1246—1250, 1959.
46. Clayton R. N., Degens E. T., Use of carbon-isotope analyses for differentiating freshwater and marine sediments, Bull., Am. Assoc. Petrol. Geologists, **43**, 890—897, 1959.
47. Clayton R. N., Epstein S., The relationship between $^{18}O/^{16}O$ ratios in coexisting quartz, carbonate and iron oxides from various geological deposits, Journ. Geol., 66, 352—373, 1958.
48 Clowes F., Coleman J. B., Quantitative Chemical Analysis, 15 ed. Churchill, London, 90 p., 1944.
49. Compston W., The carbon isotopic compositions of certain marine invertebrates and coals from the Australian Permian, Geochim. et Cosmochim. Acta, **18**, 1—22, 1960.
50. Craig H., The geochemistry of the stable carbon isotopes, Geochim. et Cosmochim. Acta, **3**, 53—92, 1953.
51. Craig H., Carbon-13 in plants and the relation between carbon-13 and carbon-14 variations in nature, Journ. Geol. **62**, 115—149, 1954.
52. Cuvillier J., Corrélations Stratigraphiques par Microfacies en Aquitaine Occidentale, Brill, Leiden, 34 p., 1951a.
53. Cuvillier J., Abstract of Cuvillier (1951a), and discussion by Henson, Thomas, and Reichel, World Petrol. Congr., Proc., 3rd, The Hague, 1951, Sect. 1, Geol. Geophys., 446—448, 1951b.
54. Cuthbert F. L., Rowland R. A., Differential thermal analysis of some carbonate minerals, Am. Min., **32**, 111—116, 1947.
55. D'Albissin M., De Rango C., Etude de la microstructure des roches calcaires par l'observation au microscope électronique de l'orientation de figures de corrosion, Bull. Soc. Franç. Minéral. Crist., 85, 170—176, 1962.
56. Daniels F., Thermoluminescence analysis, *in*: J. D. Haun, L. W. LeRoy (Eds.), Subsurface Geology in Petroleum Exploration, Colo. School Mines, Golden, Colo., 179—202, 1958.
57. Daniels F., Boyd C. A., Saunders D. F., Thermoluminescence as a research tool, Sci., **117**, 343—349, 1953.
58. Daughtry A. C., Perry D., Williams M., Magnesium isotopic distribution in dolomite, Geochim. et Cosmochim. Acta, **26**, 857—866, 1962.
59. Davies T. T., Hooper P. R., The determination of the calcite/aragonite ratio in mollusc shells by X-ray diffraction, Mineral. Mag., **33**, 608—612, 1963.
60. Dean J. A., Flame Photometry, McGraw-Hill, New York, N. Y., 354 p. 1960.
61. Deer W. A., Howie R. A., Zussman J., Rock-forming Minerals, 5, Non-silicates, Longmans, London, 371 p., 1962.
62. Deffeyes K. S., Martin E. L., Absence of carbon-14 activity in dolomite from Florida Bay, Sci., **136** (3518), 782, 1962.
63. Degens E. T., Stable isotope distribution in carbonates, *in*: G. V. Chilingar, H. J. Bissell, R. W. Fairbridge (Eds.), Carbonates Rocks, B. Elsevier, Amsterdam, 193—208, 1967.
64. Degens E. T., Epstein S., Stable isotope studies on marine and continental dolomites from Recent and ancient sediments, Geol. Soc. Am., Spec. Papers, **68**, 160—161, 1962a.
65. Degens E. T., Epstein S., Relationship between $^{18}O/^{16}O$ ratios in coexisting carbonates, cherts and diatomites, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, **46**, 534—542, 1962b.
66. Degens E. T., Epstein S., Oxygen and carbon isotope ratios in coexisting calcites and dolomites from Recent and ancient sediments, Geochim. et Cosmochim. Acta, **28**, 23—44, 1964.
67. Degens E. T., Williams E. G., Keith M. L., Environmental studies of Carboniferous sediments, 2, Application of geochemical criteria, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, **42**, 981—987, 1958.

68. De Vries H., Measurement and use of natural radio-carbon, *in*: P. H. Abelson (Ed.), Researches in Geochemistry, Wiley, New York, N. Y., 511 p., 1959.
69. Diamond J. J., Flame photometric determination of strontium in Portland cement, Anal. Chem., **27**, 913—915, 1955.
70. Diebold F. E., Lemish J., Hiltrop C. L., Determination of calcite, dolomite, quartz and clay content of carbonate rocks, Journ. Sediment. Petrol., **33**, 124—139, 1963.
71. Easton A. J., The determination of chromium in the presence of manganese in rocks and minerals, Anal. Chim. Acta, **31**, 189—191, 1964.
72. Easton A. J., Greenland L., The determination of titanium in meteoritic material, Anal. Chim. Acta, **29**, 52—55, 1963.
73. Easton A. J., Lovering J. F., The analysis of chondritic meteorites, Geochim. et Cosmochim. Acta, **27**, 753—767, 1963.
74. Easton A. J., Lovering L. F., Determination of small quantities of potassium and sodium in stony meteoritic material, rocks and minerals, Anal. Chim. Acta, **30**, 543—548, 1964.
75. Easton W. H., An improved technique for photographing peel sections of corals, Journ. Paleontol., **16**, 261—263, 1942.
76. Ellingboe J., Wilson J., A quantitative separation of non-carbonate minerals from carbonate minerals, Journ. Sediment. Petrol., **34**, 412—418, 1964.
77. Emery K. O., The Sea off Southern California, A Modern Habitat of Petroleum, Wiley, New York, N. Y., 366, p., 1960.
78. Emery K. O., Bray E. E., Radiocarbon dating of California Basin sediments, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, **46**, 1839—1856, 1962.
79. Emiliani C., Paleotemperature analysis of the Caribbean cores A-254-BR-C and CP-28, Bull. Geol. Soc. Am., **75**, 129—144, 1964.
80. Emiliani C., Edwards G., Tertiary ocean-bottom temperatures, Nature, **171**, 878—888, 1953.
81. Engel A.E.J., Clayton R. N., Epstein S., Variations in isotopic composition of oxygen and carbon in Leadville limestone and its hydrothermal and metamorphic phases, Journ. Geol., **66**, 374—393, 1958.
82. Epstein S., The variations of the $^{18}O/^{16}O$ ratio in nature and some geologic implications, *in*: P. H. Abelson (Ed.), Researches in Geochemistry, Wiley, New York, N. Y., 217—240, 1959.
83. Epstein S., Buchsbaum R., Lowenstam H. A., Urey H. C., Revised carbonate-water isotopic temperature scale, Bull. Geol. Soc. Am., **64**, 1315—1326, 1953.
84. Epstein S., Graf D. L., Degens E. T., Oxygen isotope studies on the origin of dolomite, *in*: H. Craig, S. L. Miller, G. T., Wasserburg (Eds.), Isotopic and Cosmic Chemistry, North Holland, Amsterdam, 169—180, 1963.
85. Ericson D. B., Wollin G., Micropaleontological and isotope determinations of Pleistocene climates, Micropaleontology, **2**, 257—270, 1956.
86. Evamy B. D., The application of a chemical staining technique to a study of dedolomitization, Sedimentology, **2**, 164—170, 1963.
87. Fairbanks E. E., A modification of Lemberg's staining methods, Am. Min. **10**, 126—127, 1925.
88. Fairbridge R. W., Stratigraphic correlation by microfacies, Am. Journ. Sci., **252**, 683—694, 1954.
89. Fairbridge R. W., Eustatic changes in sea level, *in*: L. H. Ahrens, F. Press, S. K. Runcorn, H. C. Urey (Eds.), Physics and Chemistry of the Earth, Pergamon, London, **4**, 99—185, 1961.
90. Fanale F. P., Schaeffer O. A., Dating of fossil aragonite shells and corals by the U-He method, Geol. Soc. Am. Progr. Ann. Meeting, 1964, p. 59, 1964.
91. Faust G. T., Thermal analysis studies on carbonates, 1, Aragonite and calcite, Am. Min., **35**, 207—224, 1950.
92. Faust G. T., Huntite, $MgCa(CO_3)_4$, a new mineral, Am. Min., **38**, 4—24, 1953.
93. Feigl F., Spot Tests in Inorganic Analysis, 4 ed., Elsevier, Amsterdam, 518, p., 1954.
94. Feigl F., Spot Tests in Inorganic Analysis, 5 ed., Elsevier, Amsterdam, 600 p., 1958.
95. Flascka H., Direct volumetric determination of divalent manganese with EDTA in presence of other metals, Chem. Anal., **42**, 56—58, 1953.
96. Flügel E., Flügel-Kahler E., Mikrofazielle and geochemische Gliederung eines obertriadischen Riffes der nördlichen Kalkalpen, Mitt. Museum Bergbau Geol., Tech. Landesmuseum «Joanneum» (Craz). **24**, 129 p., 1962.
97. Folk R. L., Sorting in some carbonate beaches of Mexico, Trans. N. Y. Acad. Sci., **25**, 222—244, 1962.
98. Folk R. L., Robles R., Carbonate sands of Isla Perez, Alacran Reef Complex, Yucatan, Journ. Geol., **72**, 255—292, 1964.

99. Folk R. L., Hayes M. O., Shoji R., Carbonate sediments of Isla Mujeres, Quintana Roo, Mexico and vicinity, Guidebook Field Trip Peninsula Yucatan, New Orleans Geol. Soc., 85—100, 1962.
100. Friedman G. M., Identification of carbonate minerals by staining methods, Journ. Sediment. Petrol., **29**, 87—97, 1959.
101. Габинет М. П., О доломитах и сидеритах в менелитовой серии советских Карпат, ССР минерл., Сб. Львовск. геол. об-ва, № 13, 349—361, 1959.
102. Garn P. D., Thermal analysis — a critique, Anal. Chem., 33, 1247—1251, 1959.
103. Garn P. D., Kessler J. E., Thermogravimetry in self-generating atmospheres, Anal. Chem., 32, 1563—1565, 1960.
104. Gault H. R., Weiler K. A., Studies on carbonate rocks, III, Acetic acid for insoluble residues, Proc. Penn. Acad. Sci., 29, 181—185, 1955.
105. Gedroiz K., On the absorptive power of soils, U. S., Dept. Conserv., 1922.
106. Gilbert C. M., Turner F. J., Use of the universal stage in sedimentary petrography, Am. Journ. Sci., **247**, 1—26, 1949.
107. Glover E. G., Methods of solution of calcareous materials using the complexing agent, EDTA, Journ. Sediment. Petrol., 31, 622—626, 1961.
108. Godwin F. R.S., Radiocarbon dating — Fifth International Conference, Nature, **195**, (4845), 943—945, 1962.
109. Goldsmith J. R., Graf D. L., Joensuu O. I., The occurrence of magnesium calcites in nature, Geochim. et Cosmochim. Acta, 7, 212—230, 1955.
110. Goldsmith J. R., Graf D. L., Witters J., Northrop D. A., Studies in the system $CaCO_3$ — $MgCO_3$ — $FeCO_3$, Journ. Geol., 70, 659—688, 1962.
111. Goto M., Some mineralogical-chemical problems concerning calcite and aragonite, with special reference to the genesis of aragonite, Journ. Fac. Sci., Hokkaido Univ., 1, 571—640, 1961.
112. Graf D. L., Geochemistry of carbonate sediments and sedimentary carbonate rocks, IV, Isotopic composition, Illinois State Geol. Surv., Circ, 308, 5—23, 1960.
113. Graf D. L., Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates, Am. Min., **46**, 1283—1316, 1961.
114. Graf D. L., Minor element distribution in sedimentary carbonate rocks, Geochim. et Cosmochim. Acta, **26**, 849—856, 1962.
115. Graf D. L., Goldsmith J. R., Dolomite-magnesian calcite relations at elevated temperatures and CO_2 pressures, Geochim. et Cosmochim. Acta, **7**, 109—128, 1955.
116. Graf D. L., Goldsmith J. R., Carbonate mineralogy, *in*: Subsurface Geology of Eniwetok Atoll, U. S., Geol., Surv., Profess. Papers, **260-BB**, 1048—1053; 1065—1066, 1963.
117. Grasenick F., Geymeyer W., Eine elektron-mikroskopische Methode zur Untersuchung von Kalzit und Aragonit, Radex Rundschau, 1962, 33—42, 1962.
118. Grayson J. F., The conversion of calcite to fluorite, Micropaleontology, **2**, 71—78, 1956.
119. Grégoire C., Structure of the conchiolin cases of the prisms in Mytilus edulis L. J. Biophys. Biochem. Cytol., 9, 395—400, 1961.
120. Grégoire C., On submicroscopic structure of the Nautilus shell, Inst. Roy. Sci. Nat. Belg., Bull., 38, 2—56, 1962.
121. Grégoire C., Monty C., Observations au microscope electronique sur le calcaire à pâte fine entrant dans le constitution de structures stromatolithiques du Viséen moyen de la Belgique, Ann. Soc. Géol. Belg., Bull., 85, 389—397, 1962.
122. Grim R. E., Clay Mineralogy, McGraw-Hill, New York, N.Y., 500 p., 1953.
123. Grimshaw R. W., Heaton E., Roberts A. L., Constitution of refractory clays, II, Trans. Brit. Ceram. Soc., 44, 76—92, 1945.
124. Gross M. G., Variations in the $^{18}O/^{16}O$ and $^{13}C/^{12}C$ ratios of diagenetically altered limestones on the Bermuda Islands, Journ. Geol., 72, 170—194, 1964.
125. Groves A. W., Silicate Analysis, 2 ed. Allen and Unwin, London, 336 p., 1951.
126. Grunau H. R., Mikrofacies und Schichtung ausgewählter, jungmesozoischer, Radiolaritführender Sediment-Serien der Zentral-Alpen, Brill, Leiden, 179 p., 1959.
127. Gruss H., Exhalativ-sedimentäre Mangankarbonat-Lagerstätten, Neues Jahrb. Mineral., Abhandl., 92, 47—107, 1958.
128. Gruver R. M., Differential thermal studies of ceramic materials, I, Characteristic heat effects of some carbonates, Journ. Am. Ceram. Soc., 33, 96—101, 1950a.
129. Gruver R. M., Differential thermal analysis studies of ceramic materials, II, Transition of aragonite to calcite, Journ. Am. Ceram. Soc., 33, 171—174, 1950b.
130. Hagn H., Facies und Microfauna der Gesteine der Bayerischen Alpen, Brill, Leiden 79 p., 1955.
131. Hamblin W. K., X-radiography in the study of structures in homogeneous sediments, Journ. Sediment. Petrol., 32, 201—210, 1962.
132. Handin J. W., Higgs D. V., Lewis D. R., Weyl P. K., Effects of gamma-radiation on the experimental deformation of calcite and certain rocks, Bull. Geol. Soc. Am. 68, 1203—1224, 1957.

133. Hanzawa S., Facies and Micro-organisms of the Paleozoic, Mesozoic and Cenozoic Sediments of Japan and her Adjacent Islands, Brill, Leiden, 420 p., 1961.
134. Harbaugh J. W., Marine bank development in Plattsburg Limestone (Pennsylvanian), Neodesha-Fredonia Area, Kansas, Geol. Surv. Kansas, Bull., 134, (8), 289—331, 1959.
135. Harbaugh J. W., Use of factor analysis in recognizing facies boundaries, Am. Assoc. Petrol. Geologists, 48, 529 1964.
136. Harbaugh J. W., Demirmen F., Application of factor analysis to petrologic variations of Americus Limestone (Lower Permian), Kansas and Oklahoma, Geol. Surv. Kansas, Spec. Distribution Publ., 15, 40 p., 1964.
137. Harker R. I., Tuttle O. F., Studies in the system CaO — MgO — CO_2, Am. Journ. Sci., 253, 274—282, 1955.
138. Haul R.A.W., Heystek H., Differential thermal analysis of the dolomite decomposition, Am. Min., 37, 166—179, 1952.
139. Haun J. D., LeRoy L. W. (Eds.), Subsurface Geology in Petroleum Exploration, Colo. School Mines, Golden, Colo., 887 p., 1958.
140. Hay W. W., Towe K. M., Electron-microscope studies of Braarudosphaera higelowi and some related Coccolithophorids, Sci., 137, (3528), 426—427, 1962.
141. Hayes J. R., Miscellaneous petrologic analyses, *in*: J. D. Haun, L. W. LeRoy (Eds.), Subsurface Geology in Petroleum Exploration, Colo. School Mines, Golden, Colo., 95—118, 1958.
142. Hedberg R. M., Dip. determination in carbonate cores, Journ. Sediment. Petrol., 33, 680—693, 1963.
143. Heeger J. E., Uber die microchemische Untersuchung fein verteilter Carbonate im Gesteinsschliff. Zentr. Mineral., 1913, 44—51, 1913.
144. Heezen B. C., Johnson III, G. L., A peel technique for unconsolidated sediments, Journ. Sediment. Petrol., 32, 609—613, 1952.
145. Henbest L. G., The use of selective stains in paleontology, Journ. Paleontol., 5, 355—364, 1931.
146. Herzog L. F., Aldrich L. T., Holyk W. K., Whiting F. B., Ahrens L. H., Variations in strontium isotope abundance in minerals, II, Radiogenic ^{87}Sr in biotite, feldspar and celestite, Trans. Am. Geophys. Union, 34, 461—470, 1953.
147. Hiltrop C. L., Lemish J., A method for determining the relative abundance and composition of calcite and dolomite in carbonate rocks, Proc. Iowa Acad. Sci., 67, 237—245, 1960.
148. Hirst D. M., Nicholls G. D., Techniques in sedimentary geochemistry, 1, Separation of the detrital and non-detrital fractions of limestones, Journ. Sediment. Petrol., 28, 468—481, 1958.
149. Hooper K., Electron probe X-ray microanalysis of Foraminifera: an exploratory study, Journ. Paleontol., 38, 1082—1092, 1964.
150. Howell J. E., Dawson K. R., Technique for optical determination of iron-bearing dolomites, Can. Mineralogists, 6, 292—294, 1958.
151. Howie R. A., Broadhurst F. M., X-ray data for dolomite and ankerite, Am. Min., 43, 1210—1214, 1958.
152. Hsu K. J., Chemistry of dolomite formation, *in*: G. V. Chilingar, H. J. Bissell, R. W. Fairbridge (Eds.), Carbonate Rocks, B. Elsevier, Amsterdam, 169—191, 1967.
153. Huegi Th., Gesteinsbildend wichtige Karbonate und deren Nachweis mittels Farbmethoden, Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt., 25, 114—140, 1945.
154. Hughes P. W., Bradley W. F., Glass H. D., Mineralogical analysis of carbonate rocks by X-ray diffraction, Journ. Sediment. Petrol., 30, 619—626, 1960.
155. Hunt J. M., Jamieson G. W., Oil and organic matter in source rocks of petroleum, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, 40, 477—488, 1956.
156. Imbrie J., Purdy E. G., Classification of modern Bahamian carbonate sediments, *in*: W. E. Ham (Ed.), Classification of Carbonate Rocks, Am. Assoc. Petrol. Geologists, Mem., 1, 253—272, 1962.
157. Imbrie J., Statistical approaches to paleoecology, *in*: J. Imbrie, N. Newell (Eds.), Approaches to Paleoecology, Wiley, New York, N. Y., 407—422, 1964.
158. Ingerson E., Problems of geochemistry of sedimentary carbonate rocks, Geochim. et Cosmochim. Acta, 26, 815—848, 1962.
159. Ireland H. A., Curved surface sections for microscopic study of calcareous rocks, Am. Assoc. Petrol. Geologists, 34, 1737—1739, 1950.
160. Ives Jr., Evaluation of acid etching of limestones, State Geol. Surv. Kansas, Bull., 114 (1), 1—48, 1955.
161. Jeffery P. M., Compssston W., Greenhalgh D., De Laeter J., On the carbon-13 abundance of limestones and coals, Geochim. et Cosmochim. Acta, 7, 255—286, 1955.
162. Jodrey L. H., Studies on shell formation, III, Measurement of calcium deposition in shell and calcium turnover in mantle tissue using the mantle-shell preparation and ^{45}Ca, Biol. Bull., 104, 398—407, 1953.

163. Johnson N. M., Thermoluminescence in biogenic calcium carbonate, Journ. Sediment. Petrol., 30, 305—313, 1960.
164. Johnston J. H., Lower Devonian Algae and encrusting Foraminifera from New South Wales, Journ. Paleontol., 38, 98—108, 1964.
165. Jurik P., Quantitative insoluble residue procedures, Journ. Sediment. Petrol., 34, 666—668, 1964.
166. Kauffman A. J., Dilling E. D., Differential thermal curves of certain hydrous and anhydrous minerals, with a description of the apparatus used, Econ. Geol., 45, 222—244, 1950.
167. Keith M. L., Isotopic within-shell variation in mollusks, in relation to their environment, Geol. Soc. Am., Spec. Papers, 73 (1962), 185, 1962.
168. Keith M. L., Anderson G. M., Radiocarbon dating — fictitious results with mollusk shells, Sci., 141 (3581), 634—637, 1963.
169. Keith M. L., Degens E. T., Geochemical indicators of marine and fresh-water sediments, *in*: P. H. Abelson (Ed.), Researches in Geochemistry, Wiley, New York, N.Y., 38—61, 1959.
170. Keith M. L., Anderson G. M., Eichler R., Carbon and oxygen isotopic composition of mollusk shells from marine and fresh-water environments, Geochim. et Cosmochim. Acta, 28, 1757—1786, 1964.
171. Kennedy G. C., Charts for correlation of the optical properties with chemical composition of some common rock-forming minerals, Am. Min., 32, 561—573, 1947.
172. Kissinger H. E., McMurdie H. F., Simpson B. S., Thermal decomposition of manganous and ferrous carbonates, Journ. Am. Ceram. Soc., 39, 168—172, 1956.
173. Kitson R. R., Mellon M. G., Colorimetric determination of phosphorous as molybdivanado phosphoric acid, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16, 379—383, 1944.
174. Koblencz V., Nemecz E., Huntite from the Dorog Mine, Dorog, Hungary, Foldt. Kozl., 83, 391—395, 1953.
175. Kübler B., Calcites magnésiennes d'eau douce dans le Tertiare supérieur du Jura Neuchâtelois (Canton de Neuchâtel), Suisse, Eclogae. Geol. Helv., 51, 676—685, 1958.
176. Kudymov B. Y., Spectral Well Logging, Elsevier, Amsterdam, 77 p. 1962.
177. Kulp J. L., Sr-isotope age project-progress report, Geol. Soc. Am. Abstr., 61, 1479, 1950.
178. Kulp J. L., Research upon the Sr-isotope method of age determination, Geol. Soc. Am., Interim Proc., 2, 4, 1951.
179. Kulp J. L., The carbon-14 method of age determination, Sci. Monthly, 75, 259—267, 1952.
180. Kulp J. L., Kent P., Kerr P. F., Thermal study of the Ca-Mg-Fe carbonate minerals, Am. Min., 36, 643—670, 1951.
181. Kulp J. L., Turekian K., Boyd D. W., Strontium content of limestones and fossils, Bull. Geol. Soc. Am., 63, 701—716, 1952.
182. Kulp J. L., Wright H. D., Holmes R. J., Thermal study of rhodochrosite, Am. Min., 34, 195—219, 1949.
183. Lamar J. E., Acid-etching in the study of limestones and dolomites, Illinois State Geol. Surv., Circ., 156, 1—47, 1950.
184. Lamar J. E., Thompson K. B., Sampling limestone and dolomite deposits for trace and minor elements, Illinois State Geol., Surv., Circ., 221, 18 p., 1956.
185. Lane D. W., Improved acetate peel technique, Journ. Sediment. Petrol., 32, 870, 1962.
186. Lane N. G., Environment of deposition of the Grenda Limestone (Lower Permian) in Southern Kansas, Univ. Kansas Publ., State Geol. Surv. Kansas, Bull., 130 (3), 117—164, 1958.
187. Lee P. J., Correlation of sediments by using an electronic digital computer, Mr. H. H. Ling's 70th Birthday Jubilee volume, Petrol. Geol. Taiwan, 2, 137—147, 1963.
188. Lees A., Etching technique for use of thin sections of limestones, Journ. Sediment. Petrol., 28, 200—202, 1958.
189. Leitmeier H., Feigl F., Eine einfache Reaction zur Unterscheidung von Calcit und Aragonit, Mineral. Petrog. Mitt., 45, 447—456, 1934.
190. Lemberg J., Zur microchemischen Untersuchung von Calcit und Dolomit, Z. Deut. Geol. Ges., 39, 489—492, 1887.
191. Lemberg J., Zur microskopischen Untersuchung von Calcite, Dolomit and Predazzit, Z. Deut. Geol. Ges., 40, 357—359, 1888.
192. Lemberg J., Zur microchemischen Untersuchung einiger Minerale, Z. Deut. Geol. Ges., 44, 224—242, 1892.
193. Lewis D. R., The thermoluminescence of dolomite and calcite, J. Phys. Chem., 60, 698—701, 1956.
194. Lewis D. R., Weyl P. K., Handin J. W., Higgs D. V., Effects of plastic deformation on absorption spectrum and thermoluminescence of calcite, Bull. Am. Phys Soc., Ser. 2 (1), 87, 1956.
195. Libby W. F., Radiocarbon Dating, Univ. of Chicago Press, Chicago, Ill., 175 p., 1955.

196. Lippmann N. F., Mineralogische Untersuchungen an einigen Niederhessischen Tertiärtonen, Heidelberger Beitr. Mineral. Petrog., 3, 219—252, 1952.
197. Lloyd R. M., A technique for separating clay minerals from limestones, Journ. Sediment. Petrol., 24, 218—220.
198. Lloyd R. M., Variations in the oxygen and carbon isotope ratios of Florida Bay molluska and their environmental significance, Journ. Geol., 72, 84—111, 1964.
199. Логвиненко Н. В., Карпова Г. В., Космачев В. Г., О системе изоморфных замещений в карбонатах группы кальцита осадочного генезиса, ДАН СССР, 138, № 1, 188—191, 1961.
200. Longinelli A., Tongiorgi E., Oxygen isotopic composition of some right- and leftcoiled Foraminifera, Sci., 144 (3621), 1004—1005, 1964.
201. Loupekine I. S., Graphical derivation of refractive index *e* for the trigonal carbonates, Am. Min., 32, 502—507, 1947.
202. Low J. W., Examination of well cuttings, *in*: J. D. Haun, L. W. LeRoy (Eds.), Subsurface Geology in Petroleum Exploration, Colo. School Mines, Golden, Colo., 17—58, 1958.
203. Lowenstam H. A., Mineralogy, $^{18}O/^{16}O$ ratios, and strontium and magnesium contents of recent and fossil brachiopods and their bearing on the history of the oceans, Journ. Geol., 69, 241—260, 1961.
204. Lowenstam H. A., Epstein S., On the origin of sedimentary aragonite needles of the Great Bahama Bank, Journ. Geol., 65, 364—376, 1957.
205. Mackenzie R. C. (Ed.), The Differential Thermal Investigation of Clays, Mineral. Soc. (Clay Mineral. Group), London, 456 p., 1957.
206. Mann V. I., A spot test for dolomitic limestones, Journ. Sediment. Petrol., 25, 58—59, 1955.
207. Manson V., Imbrie J., Fortran program for factor and vector analysis of geologic data using an I.B.M. 7090 or 7094/1401 computer system, Kansas Geol. Surv. Spec. Dist. Publ., 13, 46 p., 1964.
208. Maxwell W. G. H., Jell J. S., McKellar R. G., Differentiation of carbonate sediments in the Heron Island Reef, Journ. Sediment. Petrol., 34, 294—308, 1964.
209. McCrea J. M., On the isotope chemistry of carbonates and a paleotemperature scale, Journ. Chem. Phys., 18, 849—857, 1950.
210. McCrone A. W., Quick preparation of peel-prints for sedimentary petrography, Journ. Sediment. Petrol., 33, 228—230, 1963.
211. McDiarmid R. A., The application of thermoluminescence to geothermometry, Econ. Geol., 58, 1218—1228, 1963.
212. McIver R. D., Ultrasonics — a rapid technique for removing soluble organic matter from sediments, Geochim. et Cosmochim. Acta, 26, 343—345, 1962.
213. Menning J. J., Vittimberga P., Application des Méthodes Pétrographiques à l'Étude du Paléozoique Ancien du Fezzan. Comp. Franç. Pétroles, Paris, 63 p., 1962.
214. Meyer R., Taylor D. W., Radiocarbon activity of shells from living clams and snails, Sci., 141 (3581), 637, 1963.
215. Moore L. E., Thermoluminescence of sodium sulfate and lead sulfate, and miscellaneous sulfate, carbonates and oxides, Journ. Phys. Chem., 61, 636—639, 1957.
216. Moorhouse W. W., The Study of Rocks in Thin-sections, Harper and Row, New York, N.Y., 514 p., 1959.
217. Müller G., Methoden der Sediment-Untersuchung, Schweizerbart, Stuttgart, 303 p., 1964.
218. Münnich K. O., Vogel J. C., C^{14}-Altersbestimmung von Süsswasser-Kalkablagerungen, Naturwissenschaften, 46, 1—3, 1959.
219. Murray J. A., Fisher H. C., Shade R. W., M.I.T. Fellowship Report, Proc. Nat. Lime Assoc., 49, 95—116, 1951.
220. National Bureau of Standards Methods, Dolomite № 88, U.S. Dept. Comm., Washington, D.C., 1928.
221. Nayudu Y. R., Carbonate deposits and paleoclimatic implications in the Northeast Pacific Ocean, Sci., в печати.
222. North F. J., Limestones, Van Nostrand, New York, N.Y., 467 p., 1930.
223. Ockerman J. B., Daniels F., Alpha-radioactivity of some rocks and common materials, Journ. Phys. Chem., 58, 926, 1954.
224. Östlund H. G., Bowman A. L., Rusnak G. A., Miami natural radiocarbon measurements, 1, Radiocarbon, 4, 51—56, 1962.
225. Ostrom M. E., Separation of clay minerals from carbonate rocks by using acid, Journ. Sediment. Petrol., 31, 123—129, 1961.
226. Papailhau J., Nouveau dispositif d'analyse thermique différentielle, Bull. Soc. Franc. Minéral. Crist., 81, 142—147, 1958.
227. Papailhau J., Appareil d'analyses thermiques ponderales et différentielles simultanées, Bull. Soc. Franç. Minéral. Crist., 82, 367—373, 1959.
228. Parks J. M., Jr., Use of thermoluminescence of limestones in subsurface stratigraphy, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, 37, 125—142, 1953.

229. Patton J., Reeder W., New indicator for titration of calcium with E.D.T.A., Anal. Chem., 28, 1026—1028, 1956.
230. Percival S. F., Glover E. D., Gibson L. B., Carbonate rocks: cleaning with suspensions of hydrogen-iron exchange resin, Sci., 142, 1456—1457, 1963.
231. Peterson M. N. A., Expandable chloritic clay minerals from upper Mississippian carbonate rocks of the Cumberland Plateau in Tennessee, Am. Min., 46, 1245—1269, 1961.
232. Peterson M. N. A., Bien G. S., Berner R. A., Radiocarbon studies of recent dolomite from Deep Spring Lake, California, Journ. Geophys. Res., 68, 6493—6505, 1963.
233. Pitrat C. W., Thermoluminescence of limestones of Mississippian Madison Group in Montana and Utah, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, 40, 942—952, 1956.
234. Ramsden R. M., A colour test for distringuishing limestones and dolomite, Journ. Sediment. Petrol., 24, 282, 1954.
235. Rankama K., Isotope Geology, Pergamon, New York, N.Y., 535 p., 1956.
236. Ray S., Gault H. R., Dodd C. G., The separation of clay minerals from carbonate rocks, Am. Min., 42, 681—685, 1957.
237. Rey M., Nouet G., Microfacies de la Région Prérifaine et de la Moyenne Moulouya, Brill, Leiden, 41 p., 1958.
238. Revelle R., Fairbridge R., Carbonates and carbon dioxide, *in*: Treatise on Marine Ecology and Paleoecology, 1, Geol. Soc. Am., Mem., 67, 239—296, 1957.
239. Rieke J. K., Thermoluminescence of miscellaneous inorganic crystals, Journ. Phys. Chem., 61, 633—636, 1957.
240. Riley J. P., Williams H. P., The microanalysis of silicates and carbonate minerals, 1, Determination of ferrous iron, Mikrochim. Acta, 4, 516—524, 1959a.
241. Riley J. P., Williams H. P., The microanalysis of silicates and carbonate minerals, 4, Determination of aluminum in the presence of interfering elements, Mikrochim. Acta, 6, 826—830, 1959b.
242. Rioult M., Riby R., Examen radiographique de quelques minérais de fer de l'Ordovicien normand, Importance des rayons X en sédimentologie, Bull. Soc. Géol. France, 7 (5), 59—61, 1963.
243. Ritchie A. S., Chromatography in Geology, Elsevier, Amsterdam, 185 p., 1964.
244. Robbins C. R., Keller W. E., Clay and other noncarbonate minerals in some limestones, Journ. Sediment. Petrol., 22, 146—152, 1952.
245. Rodgers J., Distinction between calcite and dolomite on polished surfaces, Am. Journ. Sci., 238, 788—798, 1940.
246. Rosenberg P. E., Synthetic solid solutions in the systems $MgCO_3$ — $FeCO_3$ and $MnCO_3$ — $FeCO_3$, Am. Min., 48, 1396—1400, 1963.
247. Ross C. A., Oana S., Late Pennsylvanian and Early Permian limestone petrology and carbon isotope distribution, Glass Mountains, Texas, Journ. Sediment. Petrol., 31, 231—244, 1961.
248. Ross C. S., Origin of the copper deposits of the Ducktown in the Southern Appalachian region, U. S., Geol., Surv., Profess. Papers, 179, 8, 1935.
249. Rostoker D., Cornish R., Use of the electron microscope in micropaleontological studies, Journ. Paleontol., 38, 423—425, 1964.
250. Rowland R. A., Jonas E. C., Variations in differential thermal analysis curves of siderite, Am. Min., 34, 550—555, 1949.
251. Rowland R. A., Lewis D. R., Furnace atmosphere control in differential thermal analysis, Am. Min., 36, 80—91, 1951.
252. Rubin M., Likins R. C., Berry E. G., On the validity of radiocarbon dates from snail shells, Journ. Geol., 71, 84—89, 1963.
253. Ruotsala A. P., Determination of calcite/dolomite ratios by infrared spectroscopy, Journ. Sediment. Petrol., 34, 676—677, 1964.
254. Sabins F. F., Grains of detrital, secondary, and primary dolomite from Cretaceous of the Western Interior, Bull. Geol. Soc. Am., 73, 1183—1196, 1962.
255. Sacal V., Microfacies du Paléozoique Saharien, Comp. Franç. Pétroles, Paris, 30 p., 1963.
256. Saunders D. F., Thermoluminescence and subsurface correlation of limestones, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, 37, 114—124, 1953.
257. Schwartz F., Eine Unterscheidung von Siderit und Ankerite durch Anfärben, Z. Prakt. Geol., 37, 190—191, 1927.
258. Schwob Y., Les carbonates rhomboédriques simples et complexes de calcium, magnésium et fer (contribution à l'étude de leur dissociation thermique), Publ. Tech. Centre Études Rech. Ind. Liants Hydrauliques (Paris), 22, 105 p., 1950.
259. Schumann H., Die mikroskopische Unterscheidung von Mineralien der Karbonat-Gruppe, Heidelberger Beitr. Mineral. Petrog., 1, 381—393, 1948.
260. Shoji R., Folk R. L., Surface morphology of some limestone types as revealed by electron microscope, Journ. Sediment. Petrol., 34, 144—155, 1964.
261. Short N. M., Ste. Genevieve (Mississippian) Formation at its type locality in Missouri, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, 46, 1912—1934, 1962.

262. Siegel F. R., Artificially induced thermoluminescence of sedimentary dolomites, Journ. Sediment. Petrol., 33, 64—72, 1963.
263. Skinner H. C. W., Precipitation of calcian dolomites and magnesian calcites in the Southeast of South Australia, Am. Journ. Sci., **261**, 449—472, 1963.
264. Skinner H. C. W., Skinner B. J., Rubin M., Age and accumulation rate of dolomite-bearing carbonate sediments in South Australia, Sci., **139**, 335—336, 1963.
265. Sloss L. L., Sequence in Layered Rocks, McGraw-Hill, New York, N.Y., 507 p., 1948.
266. Sloss L. L., Cooke S. R. B., Spectrochemical sample logging of limestones, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, 30, 1888—1898, 1946.
267. Smykatz-Kloss W., Differential-Thermo-Analysen von einigen Karbonat-Mineralen, Beitr. Mineral. Petrog., 9, 481—502, 1964.
268. Stauffer K. W., Quantitative petrographic study of Paleozoic carbonate rocks, Caballo Mountains, New Mexico, Journ. Sediment. Petrol., 32, 357—396, 1962.
269. Sternberg R. M., Belding H. F., Dry-peel technique, Journ. Paleontol., **16**, 135—136, 1942.
270. Stevens R. E., Carron M. K., Simple field test for distinguishing minerals by abrasion pH, Am. Min., 33, 31—49, 1948.
271. Strakhov N. M., Méthodes d'Études des Roches Sédimentaires, Bur. Rech. Géol., Géophys. Minéral., Paris, 1, 541 p., 2, 535 p., 1957.
272. Stuiver M., Carbon isotope distribution and correlated chronology of Searles Lake sediments, Am. Journ. Sci., **262**, 377—392, 1964.
273. Taft W. H., Harbaugh J. W., Modern Carbonate Sediments of Southern Florida, Bahamas, and Espiritu Santo Island, Baja California; A Comparison of Their Mineralogy and Chemistry, Stanford Univ. Publ., Univ. Ser., Geol. Sci., 8 (1964), 133 p., 1964.
274. Tatsumoto M., Goldberg E. D., Some aspects of the marine geochemistry of uranium, Geochim. et Cosmochim. Acta, 17, 201—208, 1959.
275. Tennant C. B., Berger R. W., X-ray determination of dolomite/calcite ratio of a carbonate rock, Am. Min., **42**, 23—29, 1957.
276. Terry R. D., Chilingar G. V., Summary of «Concerning some additional aids in studying sedimentary formations» by M. S. Shvetsov, Journ. Sediment. Petrol., 25 (3), 229—234, 1955.
277. Thugett St. J., Ueber chromatische Reaktion auf Calcit und Aragonit, Zentr. Mineral. Geol. Paläontol., 786—790, 1910.
278. Thurber D., Broecker W., Kaufman A., ^{234}U-^{230}Th method of age determination and its application to marine carbonates, Geol. Soc. Am., Progr. Am. Meeting, 166A, 1963.
279. Tröger W. E., Optische Bestimmung der Gesteinsbildenden Minerale, Schweizerbart, Stuttgart, 147 p., 1959.
280. Urey H. C., Lowenstam H. A., Epstein S., McKinney C. R., Measurement of paleotemperatures and temperatures of the Upper Cretaceous of England, Denmark, and the southeastern United States, Bull. Geol. Soc. Am., **62**, 399—416, 1951.
281. Usdowski H. E., Die Genese der Tutenmergel oder Nagelkalke (cone-in-cone), Beitr. Mineral. Petrog., 9, 95—110, 1963.
282. Van der Walt C. F. J., Van der Merwe A. J., Colorimetric determination of chromium in plant ash, soil, water and rocks, Analyst, 63, 809—811, 1938.
283. Vogel A. I., Quantitative Inorganic Analyst, 2 ed. Longmans, London, 918 p., 1951.
284. Vogel J. C., Ueber den Isotopengehalt des Kohlenstoffs in Süsswasser-Kalkablagerungen, Geochim. et Cosmochim. Acta, **16**, 236—242, 1959.
285. Waite J. M., Measurement of small changes in lattice spacing, Applied to calcites of Pennsylvanian age limestone, Am. Min., 48, 1033—1039, 1963.
286. Walger E., Zur mikroskopischen Bestimmung der Gesteinsbildenden Karbonate im Dünnschliff, Neues Jahrb. Mineral. Monatsch., 8, 182—187, 1961.
287. Warne S., L'analyse thermique différentielle de la sidérite, Bull. Soc. Franc. Minéral. Crist., 84, 234—237, 1961.
288. Warne S., Determination of CO_2 in carbonate rocks by controlled loss on ignition additions and modifications, Journ. Sediment. Petrol., **32**, 877—881, 1962a.
289. Warne S., A quick field or laboratory staining scheme for the differentiation of the major carbonate minerals, Journ. Sediment. Petrol., **32**, 29—38, 1962b.
290. Warne S., The Nature and Significance of Microscopic Mineral Matter in some New South Wales, Coals, Thesis, Univ. New S. Wales, Sydney, W. S. W., 306, p., 1963.
291. Warne S., The identification and evaluation of minerals in coal by differential thermal analysis, Proc. Symp. Inorg. Constitution Fuel, Melbourne, 235—246; 19.1—19.6, 1964.
292. Warne S., Bayliss P., The differential thermal analysis of cerussite, Am. Min., **47**, 1011—1023, 1962.

293. Watabe N., Wilbur K. M., Studies on shell formation, 9, An electron microscope study of crystal layer formation in the oyster, Journ. Biophys. Biochem. Cytol., 9, 761—772, 1961.
294. Watabe N., Sharp D. G., Wilbur K. M., Studies on shell formation, 8, Electron microscopy of crystal growth of the nacreous layer of the oyster Crassostrea virginica, Journ. Biophys. Biochem. Cytol., 4, 281—286, 1958.
295. Wayland R. G., Composition, specific gravity and refractive indices of rhodochrosite; rhodochrosite from Butte, Montana, Am. Min., 27, 614—628, 1942.
296. Webb T. L., Heystek H., The carbonate minerals, *in*: R. C. Mackenzie (Ed.), The Differential Thermal Analysis of Clays Mineral. Soc. (Clay Mineral. Group), London, 329—363, 1957.
297. Weber J. N., Carbon and oxygen isotope ratios as environmental indicators: anomalous results from carbonate shells from beach sediments of Lake Managua, Nicaragua, Nature, 202 (4814), 63, 1964a.
298. Weber J. N., Trace element composition of dolostones and dolomites and its bearing on the dolomite problem, Geochim. et Cosmochim. Acta, 28, 1817—1868, 1964b.
299. Weber J. N., Variations of $^{18}O/^{16}O$ and $^{13}C/^{12}C$ in the calcium carbonate of Pleistocene varved clays from Toronto, Canada, Nature, 202 (4934), 791—792, 1964c.
300. Weber J. N., Keith M. L., Isotopic composition and environment classification of selected limestones and fossils, Geol. Soc. Am., Spec. Papers, 73 (1962), 259, 1962.
301. Weber J. N., La Rocque A., Isotope ratios in marine mollusk shells after prolonged contact with flowing fresh water, Sci., 142, 1666, 1963.
302. Weber J. N., Smith F. G., Rapid determination of calcite/dolomite ratios in sedimentary rocks, Journ. Sediment. Petrol., 31, 130—132, 1961.
303. Weber J. N., Williams E. G., Keith M. L., Paleoenvironmental significance of carbon isotopic composition of siderite nodules in some shales of Pennsylvanian age, Journ. Sediment. Petrol., 34, 814—818, 1964.
304. Wickman F. E., Isotope ratios: a clue to the age of certain marine sediments, Journ. Geol., 56, 61—66, 1948.
305. Wickman F. E., Von Ubisch H., Two notes on the isotopic constitution of carbon in minerals, Geochim. et Cosmochim. Acta, 1, 119—122, 1951.
306. Wickman F. E., Blix R., Von Ubisch H., On the variations in the relative abundance of the carbon isotopes in carbonate minerals, Journ. Geol., 59, 142—150, 1951.
307. Wilbur K. M., Jodrey L. H., Studies on shell formation, 1, Measurement of the rate of shell formation using ^{45}Ca, Biol. Bull., 103, 269—276, 1952.
308. Willard H. H., Greathouse L. H., The colorimetric determination of manganese by oxidation with periodate, Journ. Am. Chem. Soc., 39, 2366—2377, 1917.
309. Williams M., Barghoorn E. S., Biochemical aspects of the formation of marine carbonates, *in*: I. A. Breger (Ed.), Organic Geochemistry, Pergamon, New York, N. Y., 596—604, 1963.
310. Winchell A. N., Elements of Optical Mineralogy, Wiley, New York, N. Y., 551 p., 1951.
311. Winchell A. N., Meek W. B., Birefringence/dispersion ratio as a diagnostic, Am. Min., 32, 336—343, 1947.
312. Wolf K. H., Syngenetic to Epigenetic Processes, Paleoecology, and Classification of Limestones; in Particular Reference to Devonian Limestones of Central New South Wales, Thesis, Univ. Sydney, Sydney, 211 p., 1963a. Unpublished.
313. Wolf K. H., Limestones — Summary Report, Australian Natl. Univ., Canberra, A. C. T., 251 p., 1963b, Unpublished.
314. Wolf K. H., Petrogenesis and paleoenvironment of Devonian algal limestones of New South Wales, Sedimentology, 4 (1/2), 113—177, 1965a.
315. Wolf K. H., «Grain-diminution» of algal colonies to micrite, Journ. Sediment. Petrol., 35, 420—427, 1965b.
316. Wolf K. H., Gradational sedimentary products of calcareous Algae, Sedimentology, 5, 1—37, 1965c.
317. Wolf K. H., Chilingar G. V., Beales F. W., Elemental composition of carbonate skeletons, minerals, and sediments, *in*: G. V. Chilingar, H. J. Bissell, R. W. Fairbridge (Eds.), Carbonate Rocks, B. Elsevier, Amsterdam, 23—149, 1967.
318. Wolf K. H., Conolly J., Petrogenesis and paleoenvironment of limestone lenses in Upper Devonian red-beds of New South Wales, Paleogeography, Paleoclimatol., Paleoecol., 1 (1), 69—111, 1965.
319. Wray J. L., Factors in age determination of carbonate sediments by thermoluminescence, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, 41, 121—129, 1957.
320. Wray J. L., Daniels F., Precipitation of calcite and aragonite, Journ. Am. Chem. Soc., 79, 2031—2034, 1957.
321. Yoe J. H., Armstrong A. R., Colorimetric determination of titanium with disodium-1, 2-dihydroxybenzene-3, 5-disulphonate, Anal. Chem., 19, 100—102, 1947.
322. Zeller E. J., Thermoluminescence of carbonate sediments, *in*: H. Faul (Ed.), Nuclear Geology, Wiley, New York, N. Y., 414 p., 1954.

323. Z e l l e r E. J., P e a r n W. C., Determination of past Antarctic climate by thermoluminescence of rocks, Trans. Am. Geophys. Union, **41**, 118, 1960.
324. Z e l l e r E. J., W r a y J. L., Factors influencing the precipitation of calcium carbonate, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, **40**, 140—152, 1956.
325. Z e l l e r E. J., W r a y J. L., D a n i e l s F., Thermoluminescence induced by pressure and crystallization, Journ. Chem. Phys., **23**, 2187, 1955.
326. Z e l l e r E. J., W r a y J. L., D a n i e l s F., Factors in age determination of carbonate sediments by thermoluminescence, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, **41**, 121—129, 1957.
327. Z e n E - A n, Correlation of chemical composition and physical properties of dolomite, Am. Journ. Sci., **254**, 51—60, 1956.
328. Z u m p e H. M., The detection of phosphatization in calcareous sediments — a fluorescence method, Journ. Sediment. Petrol., **34**, 691—692, 1964.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Адсорбция — диффузия — абсорбция 72—73
Акерманит 160
Активность карбонатного иона 137—138
Ализарин красный *S* 195, 199, 202
Альпийский орогенный пояс 160
Алюминий, опр. 230
Анкерит 11, 244, 246
Аннелиды 33
Арагонит 30, 31, 35, 422, 141, 154, 240, 242
— в дистиллированной воде 114
— влияние химизма и температуры на скорость перекристаллизации 114—118
— — роль иона кальция 118
— — — — магния 115
— устойчивость 62—66
Ароматические асфальтиты 167
Асфальтовые вещества в нефтях 170
Acantharia 47, 50
Alcyonaria 33
Algae 14—26, 40
— *Corallinaceae* 33, 40
Amphineura 40
Amphistegina radiata 52
Anomiidae 40
Archaediscus 155
Articulata 15—26
Arthropoda, *Cirripedia* 40
Australorbis glabratus 42

Бактериальная деятельность 46—47
Бактерии 169, 170
Барий в осадках Тихого океана 60
Бассейн Уиллистон, США 174
Бензидин 200
Битумы 14—26, 174
Брахиоподы 35
— диагенетические изменения отношения $^{18}O/^{16}O$ и содержания $SrCO_3$ и $MgCO_3$ 77
Брусит 160, 161
Brachiopoda 15—26, 40
Bryozoa, элементарный состав 14—26, 33, 35, 40

Витерит 11
— устойчивость 62—66
Водоросли кальцитовые 34
— *Renalcis* 214
Волластонит 160, 161
Выделение нерастворимого остатка 206—240

Гастроподы 76
— отношения Cr/Ca 38
Газолин 167
Гематоксилин 194, 200
Геологическое распределение организмов 31
— — кремнезема и фосфатвыделяющих известьвыделяющих организмов 32
Гидромагнезит 136
Глинистые сланцы
— формация Викинг 171
— — Вудфорд 178
— — Дюверней 178
— — Нордегг 178
Глинопротеин 32
Глины, отношения Br/I, Cl/Br 13
— элементарный состав 14—26
Горизонт Араб-Д 175
Грунтовые воды 135
— отношения Ca/Mg 135
— растворимые карбонаты 142
Группа арагонита 242—243
— доломита 243
— кальцита 239—242
— Чероки 179
— Элк-Пойнт 174
Gastropoda 15—26, 40
Globigerina 50, 54
— элементарный состав 14—26

Двуокись углерода 224
Деформация 156
— механизм 157
Диагенез — эпигенез 81
Диаграмма Неручева 184
Дилатометрия 158
Диопсид 160, 161
Дифенилкарбазид 196
Дифференциально-термический анализ 238
Доломит (ы) 11, 141, 191, 222
— замещение карбоната кальция доломитом 133
— осаждение 129—138
— поверхностные воды 133
— подземные воды 132
— растворимость 129
— соотношения $\delta\ ^{18}O$ 148—150
— — Eh и генезис 138
— условия растворимости 134
— устойчивость 134
— формация Кейбаб 222, 240, 243, 246
— эксперименты по синтезу 131
— элементарный состав 14—26
Доломитизация карбоната кальция 134
Доломитистый известняк 191

Echinodermata 15—26, 33, 40
Echinoidea 15—26
Endothypa Bradyana 155
Eostaffella 155

Железо закисное 233
— окислы 31
— сумма, опр. 226
Железосодержащий анкерит
— — метод окрашивания 201
— доломит
— — метод окрашивания 201
— кальцит
— — метод окрашивания 201

Закон минимума в экологии и геохимии 53, 54

Известковая доломитизация 191
Известняки 154, 191, 173, 176, 194
— влияние давления и температуры 154—165
— Джоана кордильерской миогеосинклинали 56
— морские 144
— нижнедевонские биогермные Найбрайгин, Стьюарт-Таун, Новый Южный Уэльс 222
— органогенные 27
— состав 27
— формации глинистых сланцев 176
— — Трейверси 176
— — Данди Мичиганского бассейна 176
— — Кагола 176
— — Киммеридж 183
— — Лалуна 176, 181, 183
— — Роджерс-Сити 176
— — Трентон бассейна Мичиган 176
— — Эленбергер Техаса 176
— элементарный состав 14—26
Изменение содержания MnO в глинах, алевритах и карбонатных породах Русской платформы 88, 189
— среднего содержания P_2O_5 в карбонатах Русской платформы 90, 91
Изотопы кальция 151
— кислорода 146—151
— — распределение в карбонатах 146
— магния 151
— углерода
— — распределение $^{12}C/^{13}C$, 141, 145, 146
— — с отношением $^{12}C/^{13}/C$ 141
— — фракционирование 143
Инверсия арагонита в кальцит 69
Инфракрасная спектроскопия 158
Inarticulata 15—26

Калий, опр. 234—237
Калькаренит 222
Кальцит (ы) 11, 30, 35, 42, 141, 240, 242, 246
— определение 231
— соотношение $\delta^{18}O$ 148—150
— устойчивость 62—66
Карбогидраты 169
Карбонатиты 145
Карбонатные минералы 244
— — включения флюидов 12
— — второстепенные и редкие элементы 12
— — изоморфизм 11
— — капельный анализ катионов 217—220
— — классификация 239
Карбонатные минералы, определение оптическим методом 210—214
— — равновесие 10
— — химический анализ 220
— — — состав 239
Карбонатные осадки, влияние условий среды на форму частиц 66—67
— — исследования по распределению изотопов 249
— — морские 53
— — полевые исследования 190—191
— — радиоуглеродный метод определения 248—249
— — травление кислотой 191—193
— — химический состав современных и древних 222
Карбонатные породы, волластонитовый контактный мрамор 160
— — геохимические методы 181—184
— — диопсидовый контактный мрамор 160
— — изменение химического состава во времени 95—99
— — и глинистые сланцы как нефтепроизводящие породы 185
— — метод определения 221
— — монтичеллитовый тактит или ксенолиты 160
— — обзор методик окрашивания 194—200
— — окрашивание 193
— — отношение $^{18}O/^{16}O$ 148
— — периклазовый тактит 160
— — распределение органического вещества 177, 181
— — в осадочных фациях 177
— — в породах, лишенных коллекторских свойств 178
— — Саскачеванской группы 174
— — тремолитовый контактный мрамор 160
— — форстеритовый контактный мрамор 160
— — элементарный состав 10—111
— — «эпимрамор» чиполин 160
Карбонатные свиты 145
— — ангарская 176
— — бельская 176
— — булавейская 176
Карбонатные системы, распределение устойчивого изотопа углерода 144, 145
— — фракционирование $^{13}C/^{12}C$ 144
Карбонаты Багамской банки 112
— бактериальные 142
— биологические факторы 10
— Большого Барьерного рифа 112
— гидротермальных жил 145
— диагенез — эпигенез 68—69
— корреляция на основании состава 56
— лагуны Куронг, Австралия 78
— магний в хемогенных карбонатах 57, 58
— механические, вулканогенные и космогенные примеси 57
— неорганические факторы и процессы в связи с элементарным составом 56
— неорганический процесс 10
— неорганическое физико-химическое осаждение 57

Карбонаты, Нижней Калифорнии 112
— определение возраста 55
— отношения $^{13}C/^{12}C$ 56
— — $^{18}O/^{16}O$ 56
— — $^{226}Ra/^{238}U$ 55
— — $^{234}U/^{238}U$ 56
— — $^{234}U^{230}Th$, ^{226}Ra 55
— пределы составов 82
— применение геохимии для практических целей 56
— распределение изотопов углерода 142
— — устойчивого изотопа 141—153
— распространение в природе 128
— растворение, выщелачивание и обесцвечивание 71—72
— растворимость Ca и Cr 58
— региональные аспекты геохимии 78
— современные 82
— спектрофотометрическое определение 223
— стронций в хемогенных карбонатах 58
— термолюминесценция 247—248
— физико-химические факторы 9
— Флоридского и Персидского заливов 112
Кобальт 43
Конкреции, минеральные и химические изменения 93, 94
Кораллы, определение возраста 55
— ругозы 39
Коэффициент линейного расширения 158
Кремнезем 31
Кремни, отношения $^{18}O/^{16}O$ 148
Calcarea 33, 40
Cephalopoda 15—26, 40
Chlorophyceae
—элементарный состав 14—26
Coccolithus 32
Coelenterata 14—26, 40
Collenia 68
Corallinaceae 14—26
Crassostrea virginica 52
Crinoidea Annelida 15—26
Crustacea 35

Ларнит 160
Лигнин 169
Липоид 169
Lingulepus 42
Lithophyllum 54
Lithothamnion 54

Магнезит 241
— устойчивость 125
Магнезон 198
Магний 33—35, 232
Марганец 211
— в нижнефранкских и нижнекаменноугольных отложениях Второго Баку 86
— определение 227
Медь 43
Мервинит 160
Метаморфизм, контактный 161—163
— региональный 162—163
Метеориты 142
Метеорные воды 143
— — отношения $^{13}C/^{12}C$ 143
Метилфиолет 199
Метод пленочных отпечатков 204—206
Методы исследования карбонатных скелетов, минералов и горных пород 189—261
Микрит 155
Минерализованные воды нефтяных полей 135
— — — — зависимость Дебая — Хюккеля 135
Минеральные ассоциации в осадках лагуны Куронг и озерах Южной Австралии 83
— фации, альбитово-эпидотовая 160
— — альмандиново-амфиболитовая 161
— — зеленых сланцев 161
— — пироксеново-роговиковая 160
— — роговиковообманково-роговиковая 160
— — санидинитовая 160
Минеральный состав, влияние температуры и солености вод 48—54
Моллюски 35, 43
Монтичеллит 160
Морская вода 136
— — отношения Mg/Ca 136
— — состав 136
Морские ежи, зависимость содержания магния от температуры 50
Мрамор, формация Жюллестре 158, 159
— — Ноир 155
Macroporella 162
Medusae 15—26
Mollusca 15—26, 33, 40

Натрий, опр. 234—237
Нафтены 167—168
Некарбонатные компоненты 13
— — генезис 71
— — элементарный состав 14—26
Нейтронная активация 221
Нефтеносное поле Абкайк — Гхавер 175
Нефть, в карбонатных породах 166, 169
— в песчаниках формации Вебер, Маркос, Шайнерамб 181
— месторождения Ашли-Валли, Элк-Спрингс 181
— миграция 172—174
— происхождение 166—188
— состав сырой нефти 167
Нижнедевонская формация известняков Ред-Хилл 222
Никель 43
Нитрокласты 154
Нонан 168
Nudibranchia 40

Образование новых центров кристаллов в твердом агрегате 157
Окаменелости 154
— с высоким отношением Sr/Ca 53
— с низким — — 53
Окислы 30
Олигоценовые горизонты формации Асмари 175
Оолитовые известняки острова Андрос 35
Оолиты 154
— Кэт-Кэйя 59
Организмы, влияние химического состава среды осадконакопления 67—68
— зависимость содержания стронция от температуры 50

Органические остатки, биогенные факторы 29—30
— — зависимость состава от солености 51
— — отношения Sr/Ca 40
— — — реконструкция осадочных обстановок 54—55
— — связь состава с условиями среды 53
— — содержание стронция, магния и изотопов кислорода 51
Органическое вещество 14—26
— — ассоциирующееся с карбонатами 44
— — в современных морских осадках 180
— — — — — породах группы Чероки, Канзаса и Оклахомы 181
Осадки Большого Соленого озера, Юта 81
— озера Ист-Твин, Коннектикут 81
— — Мендола, Висконсин 81
Осадочные породы, рентгенографический анализ 217
Отложения $CaCO_3$ 143
Отношения Sr/Ca в скелетах 42
Octocoralla 15—26
Ostreidae 40

Парафины 167, 168
Пелециподы, отношения Si/Ca 38
Перекристаллизация, терм. 154, 157
Периклаз 160
Пламенная фотометрия 221
Породы Zechsteinsalzen 60
Пристан 168
Протодоломит 113
Pectinidae 40
Pelecypoda 15—26, 40
Phaeophyceae 14—26
Phodophyceae 14—26
Polifera 14—26
Prosobranchita 40
Protozoa 14—26

Равновесие $CaCO_{3\ тв} — H_2O_{жидк}$ 150
Раковина, зависимость содержания магния от температуры 49—51
— *Mytilus* 51, 52
— $\delta^{18}O$ известняков и карбонатов 147
Распределение Sr, Mg и отношение Ca/Mg 79—84
— Mn, Sr, P, Cu, Al и Ti в осадках Русской платформы 84—93
— минералов 30
— элементов 27
Распространение элементов в пашийских морских осадках Второго Баку 85
Растворение и осаждение, обусловленное давлением 157
Редкие земли 45
— элементы 43
Рентген-дифрактометрия 159
Рентгенный анализ 246
Рентгенохимия 221
Родизоновая кислота 200
Родохрозит 11, 211

Сера, в нефтях 170
— сумма, опр. 237—238
Серия декарбонитизации 161, 163
Сидерит 11, 211, 240, 246, 222
Силикаты 30
Система CO_2 — бикарбонат — карбонат — вода 146
Скольжение внутризерновое 156
— двойниковое 156
— межзерновое 156
— трансляционное 156
Смеси карбонатов 245
Смолы 168
Содержание элементов в сухом органическом веществе 28
Соленые воды, растворимость $CaCO_3$ 143
Состав органических компонент 27
— органического вещества современных кластических осадков 170
Спектрометрия 221
Спектрофотометрия 221
Спирт NaOH и KOH 196
Спуррит 160
Стиролы 168
Строматолиты 29
Стронцианит 11, 240
Стронций в карбонатах 38
— влияние состава воды 39
— — полиморфизма углекислого газа 39
— в органических остатках 35, 42
— в осадках Тихого океана 60
— определение 60
— филогенетические факторы 40
Структуры диагенетические 154
— седиментационные 154
Сульфаты 30, 31
Scaphopoda 40
Serpula 34

Тальк 160, 161
Термовесовой анализ 245
Термолюминесценция 159
Тиллеит 160
Титан, опр. 228
Тремолит 160, 161
Forschia 155
Trilobita 15—26

Углеводороды 167, 169, 176, 181, 183
— в девонских отложениях Русской платформы 177
— образование 169
— распределение в современных и древних осадках 179
Устрицы 32

Фатерит 240, 242
Фигуры травления 159
Физико-химия карбонатообразования 112—122
Фораминифера 34, 43, 216, 249
Формация (и) Айретон, Альберта 178
— Антрим, Мичиган 178
— верхнеасмарских известняков 175
— Видфорд, Оклахома 178
— глинистых сланцев Уилкокс, Луизиана 178
— Джубайла 175
— доломитов Медисон, Монтана, 178
— — Цехштейна, Дания 178

Формация Дюверней, Альберта 178
— Дювернери, Канада 174
— известково-глинистых сланцев Ниобрара, Вайоминг 178
— известняков Банфф, Нью-Джерси 178
— — Чарльз, Монтана 178
— карбонатных пород, известняки Мишен-Каньон, Монтана 178
— Колверт 35
— Монтери, Калифорния 178
— Нордегг, Альберта 178
— Спрингер, Оклахома 178
— Фронтьер, Вайоминг 178
Форстерит 160, 161
Фосфат 30, 31
— в отложениях Русской платформы 90
Фосфор, опр. 229
Фотобумага 194
Foraminifera 14—26, 33, 40

Химизм доломитообразования 123—140
Химические и физические изменения, вызываемые диагенезом — эпигенезом 74—78
Химическое осаждение карбонатных цемента и желваков 73—74
Хлор, опр. 238
Хром, опр. 238

Целлюлоза 169
Цемент, минеральные и химические изменения 93
Циклопарафины 168

Черви 35

Эксперименты по синтезу минералов 127—128
— по устойчивости минералов 126—127
Элементы в скелетах организмов 43, 44
— — примеси в хемогенных карбонатах 60—61
Эозин 198
Эффект принципа Рикке 157
Viviparus 32
Zoantharia 40
Zooxantellae 59

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 5

Глава 1. К. Х. Вольф, Дж. В. Чилингар, Ф. У. Билес. Элементарный состав карбонатных органических остатков, минералов и осадков. *Перевод С. С. Чекина* 9

Глава 2. У. Х. Тафт. Физико-химия карбонатообразования. *Перевод П. П. Смолина* 112

Глава 3. К. Дж. Хсу. Химизм доломитообразования. *Перевод П. П. Смолина* 123

Глава 4. Э. Т. Дегенс. Распределение устойчивых изотопов в карбонатах. *Перевод П. П. Смолина* 141

Глава 5. Б. Л. Мамет, М. д'Альбиссин. Влияние давления и температуры на известняки. *Перевод П. П. Смолина* 154

Глава 6. Дж. М. Хант. Происхождение нефти в карбонатных породах. *Перевод П. П. Смолина* 166

Глава 7. К. Х. Уолф, А. Дж. Истон, С. Уорн. Методы исследования карбонатных скелетов, минералов и горных пород. *Перевод П. П. Смолина* 189

Предметный указатель 262

«НАУКИ О ЗЕМЛЕ»

т. 30

Карбонатные породы, т. II

Редактор *В. И. ПОПОВА*
Переплет художника *В. М. Новоселовой*
Художественный редактор *В.М. Варлашин*
Технический редактор *Н. А. Иовлева*
Корректор *О. К. Румянцева*

Сдано в производство 20/IV 1970 г.
Подписано к печати 19/XI 1970 г.
Бумага № 1 70×108/16=8,38 бум. л.
23,45 печ. л. Уч.-изд. л. 26,19
Изд. № 5/5095. Цена 3 р. 02 к. Зак. 270

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Московская типография № 16 Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР
Москва, Трехпрудный пер., 9

Сканирование - *AAW*
DjVu-кодирование - *Беспалов*