

Э.М.ГАЛИМОВ

ГЕОХИМИЯ

СТАБИЛЬНЫХ

ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА

ГЕОХИМИЯ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА

*Ответственный редактор
акад. А. П. Виноградов*



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА»
Москва 1968

Геохимия стабильных изотопов углерода. Э. М. Галимов. Изд-во «Недра», 1968 г., стр. 226.

Углерод, изотопии которого посвящена эта книга, — один из наиболее распространенных и подвижных элементов земной коры. Он входит в состав органических соединений, многих пород и минералов, в том числе нефти, природного газа, графита, угля, алмазов и т. д. Совершая интенсивный цикл в литосфере, углерод участвует в многообразных химических превращениях, и его изотопный состав может быть использован в качестве индикатора особенностей генезиса и геологической истории пород и минералов.

В книге изложены основные вопросы геохимии стабильных изотопов углерода, рассмотрены физико-химические и биологические процессы разделения изотопов в естественных условиях, приведены сведения об относительном содержании изотопов углерода C^{13}/C^{12} в живых организмах и погребенном органическом веществе, минералах осадочных и изверженных пород, горючих ископаемых и газах, описано распределение изотопов в космических телах, геосферах, охарактеризована проблема космической и геологической эволюции углерода и его изотопов. Особое внимание уделено геологической интерпретации наблюдаемых закономерностей распределения изотопов углерода в природных объектах.

Книга рассчитана на широкий круг специалистов, интересующихся вопросом применения изотопов в геологии.

Таблиц 73, иллюстраций 41, библиографических названий 259.

На поверхности Земли благодаря удивительной способности атомов углерода давать прочные связи друг с другом образовались миллионы его соединений. Эта способность атомов углерода — одно из главных свойств, которое явилось основанием к появлению водно-углеродного типа жизни на нашей планете. И сегодня, когда, с одной стороны, делаются попытки синтезировать «живое вещество» (как это сделали американские ученые из Станфордского университета, получившие ДНК, а затем синтезировавшие, правда, используя ферменты, вирус, который размножался), а с другой стороны, в порядок дня наука поставила проблему поисков жизни на других планетах, интерес к химии углерода быстро растет. Этот интерес не ограничивается биогенным циклом углерода, который нам ближе всего. Углерод участвует во многих других геохимических и космохимических процессах и циклах.

Открытие и изучение изотопов углерода вместе с тем показало, что наши представления о процессах превращения его, а следовательно, о характере природных процессов, в которых он участвует, были бы далеко не полными без знания изотопных равновесий. Я имею в виду стабильные изотопы углерода. В различных природных процессах идет в той или иной степени фракционирование изотопов углерода, причем имеется общая тенденция повышения содержания «тяжелого» углерода C^{13} в соединениях параллельно степени окисления их углерода — CH_4 , C , CO , CO_2 , CO_3^{-2} .

Распространенность ядер C^{12} и C^{13} в нашей солнечной системе определяется термоядерными реакциями, идущими на Солнце. Однако на других звездах были обнаружены иные распространности C^{12} и C^{13} . Таким образом, мы уже встречаемся с фракционированием изотопов углерода в первичном нуклеогенезе. Но мы не знаем, как отразился этот первичный процесс в планетарной стадии эволюции вещества. С этой стороны исключительный интерес представляет изотопный состав углерода метеоритов.

Мы в настоящее время знаем, что изотопный состав углерода метеоритов неодинаковый; в богатых углеродом каменных метеоритах («углистых») больше C^{13} ($\delta C^{13} = -0,52\%$), чем во всех остальных метеоритах ($\delta C^{13} = -2,5\%$), содержащих углерода

столько же, сколько его в любой магматической горной породе Земли. Число падений на Землю «углистых» метеоритов и тем более их масса ничтожно малы по сравнению со всеми другими метеоритами. Можно предположить, что это различие в изотопном составе метеоритов — результат химической дифференциации вещества в допланетную стадию.

Углерод в метеоритах находится преимущественно в виде рассеянного графита, однако за последние несколько лет в углистых метеоритах были обнаружены многочисленные углеродистые органические соединения сложного состава, а также графит и алмаз. Как выяснилось сейчас, графит и алмазы метеоритов имели изотопный состав «тяжелый» ($\delta C^{13} = -0,6\%$), а продукты гидрирования углерода (его органические соединения) — «легкий» ($\delta C^{13} = -2,5\%$). Но замечательнее всего то, что в конце концов был объяснен механизм образования органических соединений в метеоритах. Вначале считали, что они имеют биогенное происхождение, со всеми отсюда вытекающими следствиями. Но затем выяснилось, что если смеси из CO , CH_4 , CO_2 , NH_3 , SO_2 , H_2O и т. д., т. е. отвечающие по составу вулканическим газам, облучать ультрафиолетом, протонами, электронами и т. п., то идет абиогенный синтез и образуются все органические соединения, обнаруженные в метеоритах, идентичные аналогичным биогенным продуктам, с той большой разницей, что они все оптически не активны, в противоположность органическим соединениям биогенного синтеза.

Совершенно естественно было предположить, что подобный процесс имел место и на Земле в очень отдаленном прошлом, когда атмосфера была менее плотная (не было азота и кислорода) и не поглощала космических лучей, когда «солнечный ветер», возможно, был более интенсивным. Этот процесс абиогенного синтеза органических соединений на базе вулканических газов Земли, возможно, предшествовал появлению водно-углеродного типа жизни. С появлением этой жизни (образование мощной азотно-кислородной атмосферы — экранирование Земли от галактического излучения) абиогенный синтез прекратился.

Несколько слов о фракционировании изотопов углерода в процессах на Земле. Основной источник углерода на поверхности Земли — углерод пород мантии, который в виде главным образом CO_2 дегазуруется при выплавлении вещества мантии, вулканизме и образовании земной коры. Углерод магматических пород Земли, в том числе ультраосновных пород мантии, имеет одинаковый изотопный состав, а именно: отвечающий среднему составу углерода всех метеоритов (т. е. $\delta C^{13} = -2,5\%$). Вместе с тем изотопный состав углерода вулканогенной углекислоты, карбонатитов и алмазов одинаковый, но более «тяжелый», чем углерода горных пород ($\delta C^{13} = -0,6\%$), т. е. такой же, как, например, изотопный состав графита или алмазов метеоритов. Таким образом, возникает представление, что углерод пород мантии при высоких температурах и давлениях и каталитическом влиянии пород реагирует с

водой самих пород и в этом процессе $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$, осложненном реакциями $2CO + 2H_2O \rightarrow CH_4 + CO_2$ и $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ и др., происходит, как следует из многочисленных данных, фракционирование изотопов углерода. Эндогенная углекислота, карбонатиты, алмазы — продукты этих связанных пространственно процессов имеют, как мы видели, одинаковый «тяжелый» углерод.

Интересно, что метан и немногие другие абиогенные углеводороды, отмеченные в вулканических газах в виде следов, иногда обнаруживаются в ничтожно малых количествах и в магматических горных породах и имеют «легкий» изотопный состав ($\delta C^{13} = -2,5 - 3,0\%$). Это очень важно заметить. Метан и другие углеводородные гомологи подобного происхождения — чрезвычайно редкое явление, а самое главное, все эти продукты оптически не активны. Метан образуется как побочный продукт главной реакции $C + H_2O$ при низких температурах и давлениях. Подобное изотопное фракционирование углерода — «легкий» в CH_4 и «тяжелый» в CO_2 — имеет место и в биохимических процессах.

Нужно со всей ясностью подчеркнуть, что «метановая» линия, сопровождаемая в магматическом (и вулканическом) процессе следами других невысоких гомологов углеводородов, представляет в общем, так сказать, минералогический интерес на фоне биогенного синтеза органических соединений из углекислоты и никогда не приводила к неорганическому синтезу нефти.

Следующий процесс фракционирования углерода происходит в биогенном цикле. При фотосинтезе уже происходит фракционирование углерода CO_2 ($\delta C^{13} = -0,6\%$). В этом процессе биогенного синтеза углеводород тканей растений (а затем и животных) обогащается C^{12} . Изотопный состав тканей организмов, органического вещества осадочных пород, углей, нефтей «легкий» и ($\delta C^{13} = -2,5\%$) практически одинаковый. Эти продукты имеют оптическую активность. Таким образом, «живое вещество» является единственным источником органического вещества углей, нефтей, сланцев и других осадочных горных пород. Наконец, нужно еще упомянуть о фракционировании изотопов углерода в процессе карбонат-бикарбонатного равновесия, садки твердых карбонатов кальция и магния. Как хорошо известно, при этом изотопный состав углерода морских карбонатов оказывается наиболее «тяжелым».

Я назвал лишь самые главные процессы фракционирования изотопов углерода и совершенно не касался механизма этих процессов. Вероятно, еще много других процессов разделения изотопов углерода будет открыто. Мне представляется, что те читатели, которые захотят более детально разобраться в процессах фракционирования изотопов углерода, с большой пользой прочтут книгу Э. М. Галимова «Геохимия стабильных изотопов углерода», в которой автор не только изложил свои оригинальные работы, но и стремился дать полную сводку сведений о процессах фракционирования углерода.

Академик А. П. Виноградов

В этой книге я пытался обобщить имеющиеся экспериментальные данные по природной распространенности изотопов углерода, уделив, может быть, немного больше внимания тем результатам, которые были получены в лаборатории, где я работаю.

Мы еще сравнительно мало знаем о термодинамике и кинетике изотопных реакций даже в простых случаях, не говоря уже о сложных системах, встречающихся в природе. Тем не менее мне казалось важным не ограничиваться изложением фактов, но попытаться объяснить их, учитывая известные механизмы фракционирования изотопов и геологические реальности, ибо только зная процессы, контролирующие распределение изотопов в природе, можно надеяться на эффективное применение изотопных методов для решения геологических задач.

Мне приходилось, постольку поскольку это имело отношение к геохимии изотопов углерода, касаться некоторых спорных геологических проблем, таких как генезис нефти и углеводородных газов, битумов изверженных пород, источников углерода в мантии и т. д. Излагая свою точку зрения, я исходил исключительно из изотопных данных, умышленно избегая всякой другой аргументации.

Я хочу выразить мою живейшую признательность вице-президенту АН СССР академику А. П. Виноградову, оказавшему мне честь представить эту работу читателю, профессору В. Н. Дахнову — за всестороннюю помощь, профессору Н. Б. Вассоевичу, В. А. Гриненко и Н. Г. Кузнецовой, просмотревшим рукопись и сделавшим ценные для меня замечания.

Известно шесть изотопов углерода, из них четыре радиоактивны (табл. 1).

Таблица 1

Изотопы углерода

Изотоп	Распространенность, %	Тип распада	Период полураспада	Ядерные реакции*	Избыток массы Δ, Мэв
${}^6\text{C}^{10}$	—	β^+	19,1 сек	${}^5\text{B}^{10} + {}_1^1\text{p}^1 \rightarrow {}^6\text{C}^{10} + {}_0^1\text{n}^1$ ${}^6\text{C}^{12} + \gamma \rightarrow {}^6\text{C}^{10} + 2{}_0^1\text{n}^1$	15,67
${}^6\text{C}^{11}$	—	β^+	20,4 мин	${}^4\text{Ge}^9 + {}_2^4\text{He}^4 \rightarrow {}^6\text{C}^{11} + 2{}_0^1\text{n}^1$ ${}^5\text{B}^{10} + {}_1^1\text{p}^1 \rightarrow {}^6\text{C}^{11} + \gamma$ ${}^6\text{C}^{12} + \gamma \rightarrow {}^6\text{C}^{11} + {}_0^1\text{n}^1$ ${}^6\text{C}^{12} + {}_0^1\text{n}^1 \rightarrow {}^6\text{C}^{11} + 2{}_0^1\text{n}^1$	10,65
${}^6\text{C}^{12}$	98,87—98,98	Стабилен	—		0
${}^6\text{C}^{13}$	1,02—1,13	Стабилен	—		3,12
${}^6\text{C}^{14}$	—	β^-	5568 лет	${}^6\text{C}^{13} + {}_1^1\text{H}^2 \rightarrow {}^6\text{C}^{14} + {}_1^1\text{p}^1$ ${}^6\text{C}^{13} + {}_0^1\text{n}^1 \rightarrow {}^6\text{C}^{14} + \gamma$ ${}^7\text{N}^{14} + {}_0^1\text{n}^1 \rightarrow {}^6\text{C}^{14} + {}_1^1\text{p}^1$	3,02
${}^6\text{C}^{15}$	—		2,4 сек	${}^6\text{C}^{14} + {}_1^1\text{H}^2 \rightarrow {}^6\text{C}^{15} + {}_1^1\text{p}^1$	9,87

* По А. Сибгору (1956 г.).

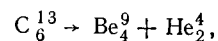
Легкие радиоактивные изотопы углерода C^{10} и C^{11} быстро распадаются с испусканием позитрона, поэтому в природе они отсутствуют. Они нашли широкое применение в лабораторных исследованиях в качестве меченых атомов. С использованием изотопов C^{10} и C^{11} в 30—40-х годах были выполнены классические работы М. Кальвина по исследованию механизма фотосинтеза.

В дальнейшем короткоживущие изотопы C^{10} и C^{11} в подобного рода исследованиях были вытеснены более удобным в работе изотопом C^{14} .

Изотоп углерода C^{14} , называемый также радиоуглеродом, является β^- -излучателем и распадается с периодом полураспада 5568 ± 30 лет. Изотоп C^{14} широко применяется в качестве индикатора при исследовании биологических, биохимических и некоторых технологических процессов.

Таблица стабильных изотопов легких элементов

Атомный номер	Символ элемента	Атомная распространенность (Si=10 ⁶ атомов)			Массовое число А	Относительное содержание изотопов, %	Избыток массы Δ мзв
		хондриты	земная кора	атмосфера Солнца			
1	H	—	—	3,6 · 10 ¹⁰	1	99,985	7,29
2	He	—	—	—	2	0,015	13,13
3	Li	3,38 · 10	7,0 · 10 ²	2,88 · 10 ⁻¹	3	10 ⁻⁵	14,93
					4	~100	2,42
4	Be	6,4 · 10 ⁻¹	4,5 · 10	7,24	6	7,52	14,09
					7	92,48	14,91
5	B	7,7	1,15 · 10 ²	—	9	100	11,35
					10	18,7	12,05
6	C	5,19 · 10 ³	1,85 · 10 ³	1,66 · 10 ⁷	11	81,3	8,67
					12	98,89	0
7	N	8,96 · 10	—	3,02 · 10 ⁶	13	1,11	3,12
					14	99,635	2,86
8	O	3,4 · 10 ⁶	2,97 · 10 ⁶	2,88 · 10 ⁷	15	0,365	0,10
					16	99,759	-4,74
9	F	1,1 · 10 ³	3,36 · 10 ³	—	17	0,037	-0,81
					18	0,204	-0,78
10	Ne	5,7 · 10 ⁻¹	—	—	19	100	-1,49
					20	90,92	-7,04
11	Na	4,75 · 10 ⁴	1,05 · 10 ⁵	1,34 · 10 ⁴	21	0,257	-5,73
					22	8,82	-8,02
12	Mg	9,0 · 10 ⁵	6,8 · 10 ⁴	7,94 · 10 ⁵	23	100	-9,53
					24	78,60	-13,93
13	Al	7,79 · 10 ⁴	2,9 · 10 ⁵	5,0 · 10 ⁴	25	10,11	-13,19
					26	11,29	-16,21
14	Si	10 ⁶	10 ⁶	10 ⁶	27	100	-17,20
					28	92,27	-21,49
					29	4,68	-21,89
					30	3,05	-24,43



так как

$$M(C_6^{13}) < M(Be_4^9) + M(He_2^4),$$

где M — масса ядра, определяемая суммой массового числа (А) и избытка массы (Δ).

Пользуясь значениями A и Δ из табл. 2, легко убедиться в том, что оно, так же как ядро другого стабильного изотопа углерода C_6^{12} , устойчиво в отношении любых других вариантов распада.

Химические свойства изотопов, обусловленные зарядом ядра и соответственно числом электронов в атомных оболочках, идентичны, если не считать некоторой деформации электронных энергетических уровней, вызванной различным строением ядра. Стабильные изотопы углерода отличаются лишь массой и значением ядерного спина. Последний характеризуется числом $s=0$ для ядра C^{12} и $s=\frac{1}{2}$ для ядра C^{13} . Основное различие изотопов проявляется в свойствах, функционально связанных с массой. Масса входит в выражение для целого ряда термодинамических и физических констант, контролирующих поведение изотопов в физико-химических системах. Хотя эти различия очень невелики, они в определенных условиях приводят к заметному разделению изотопов.

Углерод относится к числу легких элементов. Относительная разница в массах его изотопных ядер значительна по сравнению с большей частью других химических элементов. Это преимущество до некоторой степени условно, поскольку фракционирование изотопов в природе происходит в составе различных химических соединений и зависит от относительной разницы масс изотопных молекул. Более важно то, что углерод образует в природе легкие и легкоподвижные соединения, такие как CO_2 , CH_4 , карбонат-ион и т. п. Подвижность, интенсивный круговорот в геосферах, участие в многообразных химических превращениях вообще — отличительная черта углерода. Это делает его геохимическую историю чрезвычайно насыщенной и создает благоприятные предпосылки для разделения изотопов в естественных условиях.

Углерод — один из самых распространенных элементов.

Анализ изотопного состава элементов осуществляется на масс-спектрометре, основанном на принципе разделения ионов по массе в электромагнитном поле. Созданы десятки типов масс-спектрометров, отличающихся характером анализирующего поля (неоднородное и однородное магнитное поле, радиочастотное поле, квадрупольное поле, различные пространственные комбинации магнитного и электрического полей), а также конструкцией ионного источника, способом регистрации ионов и т. д.

Для измерения относительной распространенности изотопов, т. е. для решения основной задачи, которая ставится перед масс-спектрометрией при геохимических исследованиях, как правило, используются двухлучевые масс-спектрометры с однородным магнитным полем.

Разделение изотопов в этом приборе основано на известном законе электродинамики

$$\vec{F} = e[\vec{v} \times \vec{B}], \quad (1)$$

который состоит в том, что на частицу с зарядом e , попадающую в магнитное поле с вектором индукции \vec{B} и движущуюся в нем со скоростью \vec{v} , действует сила \vec{F} , направленная перпендикулярно плоскости, в которой лежат векторы \vec{v} и \vec{B} .

Под влиянием этой силы ион начинает двигаться по дуге окружности, радиус которой определяется из формулы

$$F = \frac{Mv^2}{r}. \quad (2)$$

Исследуемый элемент в виде газообразного соединения (углерод в виде CO_2) вводится в ионный источник (рис. 1) масс-спектрометра, где производится его ионизация пучком электронов.

Под действием ускоряющего напряжения U , приложенного между ионным источником и корпусом камеры, заряженные ионы приобретают кинетическую энергию

$$\frac{Mv^2}{2} = eU. \quad (3)$$

Пройдя через систему щелей, предназначенных для создания коллимированного ионного пучка, ионы попадают в камеру анализатора. Камера расположена между полюсными наконечниками электромагнита, создающего магнитное поле \mathbf{B} . В зависимости от формы полюсных наконечников может быть создано поле различной конфигурации. В масс-спектрометре МИ-1305 используется магнитное поле 60°-ного секторного типа (масс-спектрометр Нира). Магнитное поле сортирует ионы по массе; кроме того, оно обла-

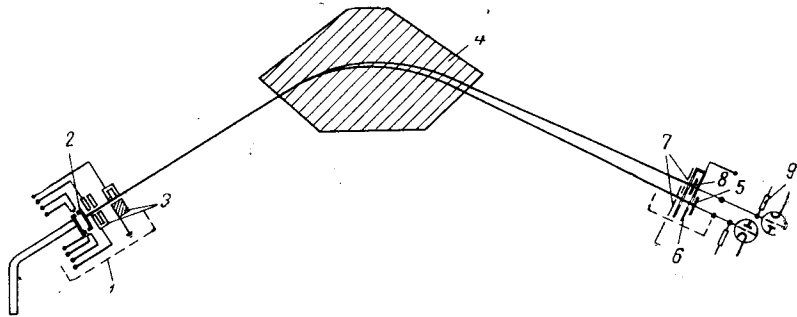


Рис. 1. Принципиальная схема двухлучевого секторного масс-спектрометра с однородным магнитным полем

1 — ионный источник; 2 — ионизационная камера; 3 — элементы ионной оптики; 4 — электромагнит; 5 — коллекторы; 6 — приемник ионов; 7 — входные щели; 8 — супрессорная сетка; 9 — входной электрометрический каскад

дает ионно-оптическими свойствами, так что ионы, выходящие из щели ионного источника с некоторым разбросом по направлению, фокусируются в плоскости коллектора.

Приемник ионов представляет собой систему двух входных щелей, двух электродов-коллекторов и супрессорной сетки. Ионные пучки, соответствующие исследуемым изотопам, попадают на коллекторы, и ток, пропорциональный числу ионов, поступающих на коллектор в единицу времени, усиливается и измеряется.

Комбинация уравнений (1), (2), (3) дает так называемое основное уравнение масс-спектрометра

$$\frac{M}{e} = \frac{r^2 B^2}{2U} \quad (4)$$

из которого следует, что, управляя напряженностью магнитного поля, можно изменять траектории ионов таким образом, чтобы ионы различной массы последовательно проходили через щель приемника, образуя массовый спектр.

При измерении относительной распространенности изотопов массовый спектр не записывается, а прибор действует в режиме так называемого изотопного компаратора, особенности которого состоят в следующем.

Двухлучевой метод анализа. Ионные лучи, соответствующие

исследуемым массам, измеряются в статическом положении и одновременно. Одновременное измерение ионных токов, соответствующих исследуемым изотопам, позволяет значительно снизить все виды погрешностей, связанных с нестабильностями, имеющими короткий период. Этот метод был впервые предложен Ф. Астоном (Aston, 1930). В современных масс-спектрометрах используется конструкция двойного коллектора для измерения изотопного состава легких элементов, описанная А. Ниром (Nier, 1947).

Применение стандарта. Практически на масс-спектрометре определяется не отношение изотопов, а различие между изотопным составом элемента в исследуемом образце и изотопным составом того же элемента в некотором эталонном образце, т. е. стандарте. Сравнение всех изучаемых образцов с одним и тем же стандартом позволяет избавиться от погрешностей систематического характера (дискриминация по массам, нелинейность измерительной схемы) и снизить влияние нестабильностей, имеющих длительный период. Регистрируемое различие в изотопном составе образца и стандарта калибруется. Калибровка обычно производится на выходе прибора. Более корректной является калибровка на входе по методу двух стандартов, предложенному В. И. Устиновым, Э. М. Галимовым и В. А. Гриненко (1965).

Компенсационный метод регистрации. А. Нир, Э. Ней, М. Инграмм (Nier, Ney, Ingram, 1947) разработали балансную схему измерения ионных токов. По этой схеме ионные токи, соответствующие изотопным массам анализируемого образца, направляются навстречу друг другу, и схема балансируется. Когда в ионном источнике образец заменяется стандартом, изотопный состав которого отличен от изотопного состава образца, схема выходит из состояния равновесия, а величина раскомпенсации служит мерой различия между изотопным составом образца и стандарта.

Идентичность условий для образца и стандарта является основным требованием, предъявляемым к сравнительному методу анализа. Во-первых, измерения образца и стандарта должны быть возможно более сближены по времени, чтобы исключить погрешности, связанные с дрейфом режима масс-спектрометра. Во-вторых, каналы напуска для образца и стандарта должны быть идентичны в смысле объемов, вакуумных сопротивлений, температур и материалов, чтобы исключить неодинаковое фракционирование изотопов в газовом потоке. Система напуска, позволяющая быстро сравнивать образец со стандартом, была описана Ч. Мак-Кини и др. (Mc Kinney и др., 1950). Метод расчета элементов системы напуска и анализа погрешностей, возникающих за счет неидентичности напускных каналов, предложен Э. М. Галимовым, В. А. Гриненко и В. И. Устиновым (1965а).

При таком методе отношение изотопов определяется не в абсолютных, а в относительных величинах δ .

$$\delta = \frac{(i^*/i)_{обр}}{(i^*/i)_{ст}} - 1,$$

где i^* и i — ионные токи, соответствующие изотопным массам. Изотопный состав углерода представляют в значениях δC^{13} , выраженных в ‰

$$\delta C^{13} = \left[\frac{(C^{13}/C^{12})_{обр}}{(C^{13}/C^{12})_{ст}} - 1 \right] 100\%.$$

При переходе от отношения ионных токов к отношению изотопов вводятся некоторые корректирующие коэффициенты (Устинов, Гриненко, 1966).

Точность определения величины δ составляет на современных приборах $\pm (0,01-0,05)\%$. Способы расчета инструментальных погрешностей при масс-спектрометрическом анализе изотопного состава элементов уже были описаны (Craig, 1957; Галимов и др., 1965, 1965а).

Поскольку измерения изотопного состава углерода производятся в двуокиси углерода по ионным пикам 44 и 45 массы, на масс-спектрометре фактически регистрируется величина

$$\delta_{изм} = \left[\frac{R_{45(обр)}}{R_{45(ст)}} - 1 \right] \cdot 100, \quad (5)$$

где

$$R_{45} = \frac{C^{13}O^{16}O^{16} + C^{12}O^{16}O^{17}}{C^{12}O^{16}O^{16}}.$$

Изотопная молекула CO_2 , обладающая массой 45, образуется, кроме изотопа C^{13} , комбинацией атомов, содержащей изотоп кислорода O^{17} , поэтому регистрируемая величина зависит от изотопного состава кислорода в пробе.

Переход от относительных величин к абсолютному значению $R_{13} = C^{13}/C^{12}$ осуществляется следующим образом.

Вслед за определением величин $\delta_{изм}$ для изотопов углерода по ионным пикам 46 и 44 массы измеряется относительная величина кислородного отклонения образца от стандарта

$$\delta O^{18} = \left[\frac{R_{18(обр)}}{R_{18(ст)}} - 1 \right] \cdot 100, \quad (6)$$

где $R_{18} = O^{16}O^{18}/O^{16}O^{16}$.

Изменение колебательных частот при добавлении одного нейтрона к ядру таково, что в системах, находящихся в термодинамическом равновесии, константа разделения изотопов увеличивается в квадратичной зависимости с добавлением каждого нейтрона, иначе говоря,

$$\frac{R_{18(обр)}}{R_{18(ст)}} = \left[\frac{R_{17(обр)}}{R_{17(ст)}} \right]^2, \quad (7)$$

где $R_{17} = O^{16}O^{17}/O^{16}O^{16}$.

Отсюда, принимая во внимание равенство (6), имеем

$$R_{17(обр)} = R_{17(ст)} (\delta O^{18} \cdot 10^{-2} + 1)^{1/2}. \quad (8)$$

Так как выражение в скобках близко к единице, соотношение (8) можно преобразовать:

$$R_{17(обр)} = R_{17(ст)} \cdot \left(\frac{\delta O^{18} \cdot 10^{-2}}{2} + 1 \right).$$

Из выражения (5) определяем $R_{45(обр)}$

$$R_{45(обр)} = R_{45(ст)} (\delta_{изм} \cdot 10^{-2} + 1).$$

Теперь можно найти $R_{13} = C^{13}/C^{12}$. По определению $R_{45} = R_{13} + R_{17}$. Отсюда

$$R_{13(обр)} = R_{45(обр)} - R_{17(обр)} = R_{13(ст)} (\delta_{изм} \times 10^{-2} + 1) + R_{17(ст)} \left(\delta_{изм} \cdot 10^{-2} - \frac{\delta O^{18}}{2} \cdot 10^{-2} \right). \quad (9)$$

Зная изотопный состав углерода и кислорода стандарта и измерив на масс-спектрометре относительные величины $\delta_{изм}$ и δO^{18} , можно вычислить абсолютное изотопное отношение углерода для исследуемого образца.

Чтобы не проводить измерения δO^{18} для каждого образца в отдельности, следует уравнивать изотопный состав кислорода в пробах CO_2 , подготавливаемых к изотопному анализу углерода. Для этого при окислении углерода образцов пользуются, например, одним и тем же источником кислорода и, измерив однажды его изотопный состав, вводят во все результаты анализов одну и ту же величину кислородной поправки.

В геохимической литературе принято представлять результаты изотопных анализов в относительных величинах δC^{13}

$$\delta C^{13}_{(обр-ст)} = \left(\frac{R_{13(обр)}}{R_{13(ст)}} - 1 \right) 100. \quad (10)$$

Использование относительных величин δC^{13} значительно упрощает геохимические расчеты. Эти величины наглядно сопоставляются с термодинамическими и кинетическими константами разделения изотопов.

Принимая во внимание выражения (9) и (10), находим

$$\delta C^{13}_{(обр-ст)} = \delta_{изм} \left[\frac{R_{45(ст)}}{R_{13(ст)}} \right] - \left[\frac{R_{17(ст)}}{2R_{13(ст)}} \right] \delta O^{18}. \quad (11)$$

Например, при использовании в качестве стандарта эталона «подмосковный известняк», который принят нами в качестве лабораторного стандарта, применяется следующая формула:

$$\delta C^{13}_{(обр-ст)} = 1,0673 \delta_{изм} - 0,0331 \delta O^{18}. \quad (12)$$

Практически каждый исследователь пользуется собственным стандартом (табл. 3), но для лучшей сопоставимости полученные результаты пересчитываются по отношению к общепринятому стандарту, в качестве которого в настоящее время используется предложенный Г. Крейгом (Craig, 1957) эталон PDB, представляющий собой углерод карбоната кальция окаменелости *Belemnites americana* позднемелового возраста из формации Пи-Ди (Южная Каролина, США).

Таблица 3

Абсолютный изотопный состав стандартов

Стандарт	$C^{13}/C^{12} \cdot 10^5$	$O^{18}/O^{16} \cdot 10^5$	Исследователи
Золенхофенский	1123,00	415,00	А. Нир (США)
PDB	1123,72	415,80	Г. Крейг (США)
Стокгольмский	1112,12	409,40	Ф. Викман (Швеция)
Базельский	1126,83	417,13	П. Берчи (Швейцария)
Веллингтонский	1121,84	414,07	Т. Рефтер (Новая Зеландия)
NBS	1122,53	414,08	Ф. Молер (США)
Подмосковный известняк	1124,98	412,39	Э. М. Галимов, В. А. Гриненко (СССР)

Углерод стандарта PDB характеризуется абсолютной величиной отношения C^{13}/C^{12} , равной $1123,72 \cdot 10^{-5}$. Эта величина принимается за «ноль» ($\delta C^{13} = 0,00$). Величины δC^{13} со знаком «плюс» соответствуют избытку, а со знаком «минус» — дефициту изотопа C^{13} в исследуемом образце по сравнению со стандартом.

Приведение любого лабораторного стандарта к стандарту PDB осуществляется по формуле

$$\delta C^{13}_{(обр-РДВ)} = \delta C^{13}_{(обр-ст)} + \delta C^{13}_{(ст-РДВ)} + 10^{-2} \delta C^{13}_{(обр-ст)} \cdot \delta C^{13}_{(ст-РДВ)}. \quad (13)$$

В дальнейшем все изотопные данные как наши, так и других исследователей приведены в значениях δC^{13} относительно стандарта PDB. В тех случаях, когда авторы сообщают результаты своих анализов в абсолютных значениях или по отношению к другим стандартам, произведен, где возможно, пересчет этих данных в величины δC^{13} .

Один из наиболее ответственных этапов изотопного анализа — перевод исследуемого образца в форму, удобную для масс-спектрометрических измерений. Точность анализа во многих случаях лимитируется не приборной погрешностью, а искажениями, которые вносятся в процессе приготовления пробы.

Наиболее подходящим соединением для анализа изотопного состава углерода на масс-спектрометре является двуокись углерода.

Подготовка образцов состоит в переводе углерода исследуемых веществ в CO_2 . При этом должна быть обеспечена полная идентичность изотопного состава исходного углерода и CO_2 , т. е. в процессе приготовления пробы должно быть исключено фракционирование изотопов (что достигается обычно 100%-ным переводом в CO_2 исходного углерода) и обеспечено отсутствие примесей.

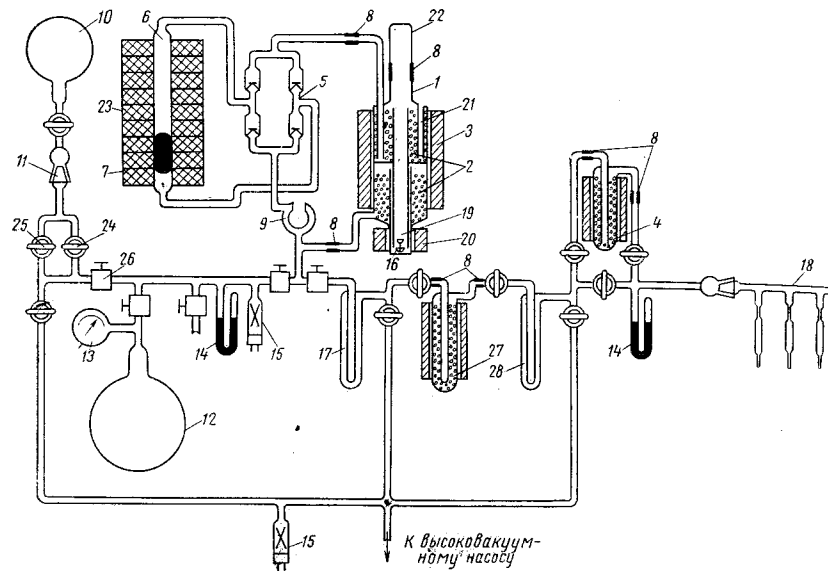


Рис. 2. Схема установки для получения масс-спектрометрических проб CO_2 из различных углеродсодержащих веществ

- 1 — реактор; 2 — окись меди; 3 — печь реактора; 4 — печь с двуокисью марганца; 5 — система клапанов; 6 — циркуляционный насос; 7 — поршень насоса; 8 — переход кварц-молибден; 9 — ловушка; 10 — баллон для газового образца; 11 — шлиф; 12 — баллон для хранения очищенного кислорода; 13 — металлический вакуумметр; 14 — ртутный манометр; 15 — манометрическая лампа; 16 — чашечка для сжигаемого образца; 17 — ловушка; 18 — гребенка ампул; 19 — камера сжигания; 20 — печь камеры сжигания; 21 — карман для терпары; 22 — трубка из молибденового стекла; 23 — секционная катушка электромагнита; 24 — дозирующий кран; 25 — стеклянный вакуумный кран; 26 — металлический вакуумный кран; 27 — печь с металлической медью; 28 — ловушка

На рис. 2 показана схема установки, используемой в нашей лаборатории (МИНХиГП) и позволяющей применять единую методику подготовки проб из любых углеродсодержащих веществ — твердых, жидких и газообразных.

Основной частью установки является система сжигания, состоящая из лабиринтового кварцевого реактора и циркуляционного насоса с блоком клапанов. В системе сжигания полностью исключены шлифы и прочие смазываемые сочленения. Переходы с кварцевого стекла на молибденовое всюду осуществляются при помощи спаев с применением стекол промежуточных типов.

Ввод образца осуществляется через верхнюю трубку, которую

после этого запаивают. Образец помещают в камеру сжигания, нагревателем для которой служит печь 20. В зависимости от характера обрабатываемого вещества температуру в камере сжигания повышают до 900—1200° С. При анализе летучих соединений, например нефти, образец предварительно замораживают на время, достаточное для откачки системы, заменяя печь 20 сосудом Дьюара с жидким азотом. Систему откачивают высоковакуумным насосом до остаточного давления порядка 10^{-6} тор. После получения необходимого вакуума в систему циркуляции подают очищенный кислород из баллона 12 до достижения в системе давления 100—150 тор.

Реактор устроен таким образом, что сжигаемый образец находится между двумя карманами с окисью меди. Этим исключается возможность проникновения неокисленных соединений углерода в систему циркуляции и загрязнение последней, а также достигается полное окисление углерода. Окись меди при помощи печи 3 нагревают до 800° С.

Циркуляционный насос состоит из цилиндра и точно подобранного к нему по диаметру стеклянного поршня, внутри которого запаян железный сердечник. Поршень перемещается при помощи электромагнита, представляющего собой секционированную катушку. Рабочий участок электромагнита перемещается от секции к секции, увлекая за собой поршень. Двухполупериодное действие циркуляционного насоса обеспечивается блоком клапанов. Опыт показал, что насос описанной конструкции обеспечивает циркуляцию газа в системе вплоть до разрежения $5 \cdot 10^{-2}$ тор.

Газообразные углеводороды сжигаются в этой же системе, но без напуска кислорода во избежание образования взрывоопасной смеси.

Если в сжигаемом образце наряду с углеродом присутствует азот, который содержится, например, в большом количестве в некоторых природных газах, в системе может образоваться N_2O , массовый спектр которой совпадает с массовым спектром CO_2 . Отношение изотопных масс N_2O ($N^{14}N^{15}O^{16}/N^{14}N^{14}O^{16}=0,0077$) резко отличается от среднего отношения рабочих масс CO_2 ($C^{13}O^{16}O^{16}/C^{12}O^{16}O^{16}=0,0119$), вследствие чего даже небольшая примесь N_2O может привести к существенному искажению результата изотопного анализа. Для очистки пробы CO_2 от N_2O предусмотрена печь 27, наполненная металлической медью. При нагревании печи до 500° С проходит реакция ($Cu + N_2O = CuO + N_2$), которая позволяет избавиться от вредной примеси. Другая печь 4 с MnO_2 предназначена для связывания SO_2 .

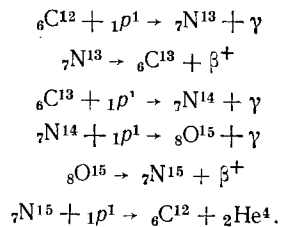
Методом сжигания готовят пробы для изотопного анализа углерода нефтей, углеводородных газов, графита, карбида, алмазов и т. п. Карбонаты также можно разлагать в реакторе с получением CO_2 — при температуре 1100° С. Однако в природе карбонаты часто содержат органические остатки, графит и другие углеродсодержащие примеси, поэтому карбонаты обычно

переводят в CO_2 , обрабатывая кислотой. Для этой цели используют 100%-ную ортофосфорную кислоту, имеющую низкое давление насыщенного пара и пригодную для работы в вакууме. Безводная ортофосфорная кислота не вносит искажений в изотопный состав кислорода проб CO_2 , что важно при определении изотопного состава кислорода (Mc Crea, 1950). Если предполагается осуществить только анализ углерода, целесообразно применять кислоту, разбавленную дистиллированной водой известного изотопного состава, что позволяет путем обмена с кислородом воды нивелировать вариации δO^{18} кислорода карбонатов и тем самым унифицировать корректирующую поправку на O^{17} для всех образцов (Галимов, 1966а).

НУКЛЕОСИНТЕЗ В ЗВЕЗДАХ

Отношение распространенностей ядер C^{13} и C^{12} , равное приблизительно 1:90 в объектах солнечной системы, сложилось в результате процесса первичного нуклеосинтеза.

Г. Бете (Bethe, 1940) предложил следующий механизм термоядерной реакции, объясняющей относительную распространенность изотопов углерода с преобладанием легкого изотопа:



Этот цикл реакций состоит в последовательном соединении четырех ядер водорода с образованием ядра гелия. Исходное ядро C^{12} регенерируется в конечной реакции, и количество углерода, таким образом, остается в системе неизменным. Углерод здесь выступает в роли катализатора.

Вероятность выхода суммарной реакции Бете превышает вероятность непосредственного синтеза гелия из ядер водорода. В ходе каталитического термоядерного синтеза выделяется очень большая энергия, порядка 28 Мэв, идущая на пополнение энергии звезд. В промежуточных стадиях реакции Бете принимает участие изотоп углерода C^{13} . Равновесному состоянию каталитической реакции соответствует определенное соотношение изотопов C^{13} и C^{12} , причем оно близко к установленному для углерода Земли и метеоритов.

Изучение спектральных линий показало, что оба стабильных изотопа углерода присутствуют в атмосфере Солнца. Предпринимались попытки измерить отношение C^{13}/C^{12} . Имеющиеся данные противоречивы. Из последних работ, содержащих прямо противоположные выводы, укажем работы Г. Рифини (Righini, 1963) и

Дельбюлл (Burnett и др., 1965). По данным измерений Г. Рифини отношение C^{13}/C^{12} в атмосфере Солнца составляет 1/10 000. Л. Дельбюлл, вычисливший отношение C^{13}/C^{12} по интенсивности спектральной линии $C^{13}N^{14}$, нашел его равным 1/100, что в пределах ошибки эксперимента близко к земному углероду. Большинство исследователей полагают, что изотопный состав углерода в солнечной атмосфере близок к земному, но, вероятно, отличается несколько меньшим содержанием изотопа C^{13} .

Механизм термоядерной реакции Г. Бете, по-видимому, не универсален. Г. А. Шайн (1942), например, обнаружил в изотопном составе углерода красных гигантов преобладание тяжелого изотопа C^{13} . В отдельных звездах отношение $C^{13}:C^{12}$ изменялось от 1 до 19. По данным А. Мак-Келлара (Mc Kellar, 1949, 1950), в некоторых классах звезд содержание изотопа C^{13} от 1,5 до 30 раз превышает земное.

НУКЛЕОСИНТЕЗ НА ДОПЛАНЕТНОЙ СТАДИИ РАЗВИТИЯ СОЛНЕЧНОЙ СИСТЕМЫ. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА МЕТЕОРИТОВ

Единственным доступным космическим веществом является пока вещество метеоритов. Благодаря отсутствию физико-химических процессов дифференциации и миграции элементов, метеориты в значительной мере сохранили состав, присущий веществу на допланетной стадии развития солнечной системы.

А. П. Виноградов (1958, 1959, 1959а, 1961, 1962а, 1962б, 1965) выдвинул и развивает гипотезу возникновения земной коры и оболочек Земли в результате процесса, сходного по своему механизму с зонной плавкой. В применении к Земле это означает наличие очагов выплавления, движущихся от центральных частей планеты (в пределах мантии) к периферии. При этом дифференциация вещества осуществляется не по плотности или не только по плотности, а по устойчивости к плавлению. Наиболее легкоплавкие ингредиенты и продукты дегазации вещества мантий образуют земную кору.

В основе этой теории лежит предположение о холодном образовании Земли и планет в результате агломерации метеоритного вещества, главным образом хондритов. Хондриты являются наиболее распространенными представителями каменных метеоритов и составляют почти 90% всех зарегистрированных находок метеоритов. Эксперименты с зонной плавкой метеоритов показали, что вещество хондритов разделяется на оливиновую породу и базальтическое стекло, что аналогично расщеплению вещества мантий на дуниты и базальтическую магму. Существует много аналогий в распределении элементов и минералов в процессе дифференциации вещества мантии и ее метеоритной модели.

Общность истории Земли и метеоритов позволяет использо-

вать данные об изотопном составе углерода метеоритов для суждения об изотопном составе первичного углерода Земли.

Измерения, выполненные А. Ниром, Е. Гульбрансеном (Nier, Gulbransen, 1939) и Б. Мёрфи (Murphey, 1941), показали, что изотопный состав углерода метеоритов близок к изотопному составу горных пород Земли. Этот вывод был подтвержден позже А. В. Трофимовым (1950), исследовавшим большую группу метеоритов.

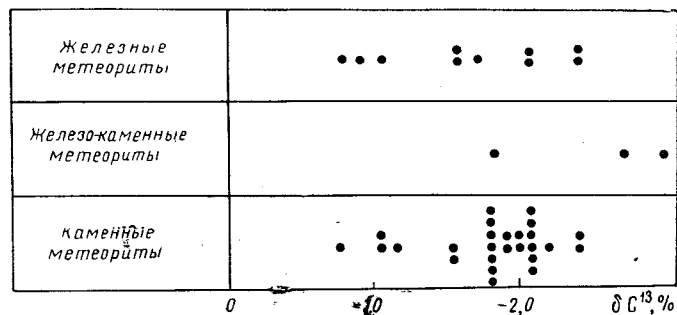


Рис. 3. Изотопный состав углерода метеоритов (по данным А. В. Трофимова)

ритов. На рис. 3 представлены данные А. В. Трофимова, пересчитанные в значения δC^{13} . Эти величины являются до некоторой степени условными, так как А. В. Трофимов не пользовался определенным стандартом, который позволил бы сравнить его результаты с данными более поздних работ.

Из сопоставления величин C^{13}/C^{12} железных, железо-каменных и каменных метеоритов следует, что диапазон вариаций величин δC^{13} приблизительно одинаков для метеоритов всех типов и составляет более 2%. Следует отметить, что Г. Крейг (1954) в железном метеорите Каньон Дьябло определил для углерода графитового включения в троилите значение $\delta C^{13} = -0,63\%$ и для углерода карбида железа $\delta C^{13} = -1,79\%$. Глобула графита из Ярдымлинского железного метеорита имела $\delta C^{13} = -0,5\%$ (Виноградов и др., 1967).

Если принять во внимание, что δC^{13} углерода геологических объектов колеблется от +1,6 до -8,0, то вариации изотопного состава метеоритного углерода (δC^{13} приблизительно от -0,5 до -3,0%) оказываются в пределах этого диапазона. Это наряду со многими другими фактами подтверждает предположение об общей истории Земли и метеоритов. Однако сами колебания изотопного состава углерода метеоритов довольно велики.

Содержание углерода в хондритах и железных метеоритах составляет сотые доли процента. В то же время существует довольно редкая разновидность метеоритов, в которых содержание углерода достигает нескольких процентов от их общей массы. Это так

называемые углистые хондриты. В настоящее время известно около 30 экземпляров углистых хондритов. Главная их особенность наряду с высоким содержанием углерода — присутствие воды и окисленное состояние железа. Металлическое железо, обычное для метеоритов, почти полностью отсутствует в углистых хондритах. Своеобразным феноменом, присущим углистым хондритам, является наличие в них «органических» соединений. Из углистых хондритов органическими растворителями экстрагируется битумообразное вещество, представляющее собой сложную смесь углеводородов, смол и гуминоподобных соединений. Некоторые исследователи идентифицировали ароматические углеводороды, фенолы, аминокислоты и углеводы (Mason, 1963). «Органический» материал составляет до 5% углистого вещества. Доказана абиогенная природа органических соединений в углистых хондритах (Виноградов, Вдовыкин, 1964).

Изотопный состав углерода углистых хондритов был исследован Д. Боато (Boato, 1954) (табл. 4).

Таблица 4
Изотопный состав углерода углистых хондритов

Название метеорита	Содержание углерода в метеорите, %	δC^{13} , %		Исследователи
		суммарного углерода	битумного углерода	
Старое Борискино	2,06	-0,85	-2,26	Виноградов и др. (1967)
Грозная	0,56	-2,05	-2,87	То же
Каинсаз	0,68	-1,53	-1,88	»
Новый Урей (ахондрит)	2,26	-0,71	-2,77	»
Гоалпара (ахондрит)	2,75	—	—	»
Ivuna	3,3	-0,66	—	Д. Боато (Boato, 1954)
Orgueil	2,8	-1,14	—	То же
Mighei	1,6	-0,99	—	»
Mighei	—	-1,11	-2,20	Виноградов и др. (1967)
Santa Cruz	2,2	-0,43	—	Д. Боато (Boato, 1951)
Murray	1,9	-0,39	—	То же
Nawapali	1,9	-1,00	—	»
Haripura	1,6	-0,37	—	»
Cold Bokkeveld	1,6	-0,52	—	»
Cold Bokkeveld	2,98	-1,46	—	Виноградов и др. (1967)
Mokoia	0,84	-1,74	—	Д. Боато (Boato, 1954)
Felix	0,47	-1,64	—	То же
Indarch	0,40	-1,29	—	»
Lance	0,34	-1,57	—	»

Углерод анализировался им в целом, без выделения органической составляющей. Для 14 образцов метеоритов были определены значения δC^{13} от -0,37 до -1,88%, т. е. углерод оказался значительно тяжелее углерода каменных и железо-никелевых метеоритов. Этот вывод подтверждается результатами приведенных Д. Боато двух анализов каменных хондритов Richardson ($\delta C^{13} =$

= -2,46%) и Forest City ($\delta C^{13} = -2,43\%$). В каждом из метеоритов содержалось всего 0,02% углерода. Из табл. 4 видно, что существует корреляция между количеством углерода в метеорите и его изотопным составом.

Изотопный состав углерода битуминозного вещества углистых хондритов изучался М. Бриггсом (Briggs, 1963), который не обнаружил отличия его изотопного состава от изотопного состава суммарного углерода. Однако, по сообщению В. Нейги (Nagy, 1967) в метеорите Orgueil углерод битумов характеризуется величиной $\delta C^{13} = -2,38\%$, т. е. более чем на 1% обогащен изотопом C^{12} по сравнению с суммарным углеродом. А. П. Виноградов, О. И. Кропотова, Г. П. Вдовыкин и В. А. Гриненко (1967) произвели более детальное исследование отдельных фаз углерода углистых хондритов и показали, что углерод битумов во всех изученных метеоритах отличается повышенной концентрацией C^{12} (табл. 4).

В углистых хондритах углерод присутствует также в форме графита, алмаза и карбонатов. В метеорите Новый Урей А. П. Виноградовым и др. (1967) был определен изотопный состав алмаза ($\delta C^{13} = -0,57\%$) и графита ($\delta C^{13} = -0,63\%$). В метеорите Orgueil Р. Клейтон (Clayton, 1963) определил изотопный состав углерода двух карбонатных минералов — доломита — $CaMg(CO_3)_2$ и брюннерита — $(Fe, Mg)CO_3$. Величины δC^{13} , измеренные в пяти пробах, колебались от +5,86 до +6,44%. Такое высокое содержание изотопа C^{13} не установлено ни в одном из исследованных природных соединений углерода на Земле. В углистом хондрите Yuupa низкое содержание карбонатного материала не позволило определить изотопный состав углерода с точностью выше $\pm 1\%$, но в пределах этой ошибки результат анализа совпал с величиной δC^{13} , установленной для карбонатного углерода метеорита Orgueil.

Существенное разделение изотопов между углеродом углистой и карбонатной фаз одного фрагмента метеорита трудно объяснить какими бы то ни было известными физико-химическими процессами фракционирования изотопов. Более вероятно, что за широкий диапазон колебаний изотопного состава углерода метеоритов ответственны ядерные процессы.

Согласно гипотезе В. Фаулера, Д. Гринштейна и Ф. Хойла (Fowler, Grinstead, Hoyle, 1962), развитой в недавней работе Д. Бёрнета и др. (Burnett и др., 1965), на раннем этапе развития планетной системы происходит нуклеосинтез легких ядер (Li, Be, B) в результате ядерного расщепления (скальвания) более тяжелых ядер (C, N, O) нуклонами высоких энергий. Эту энергию частицы приобретали, ускоряясь в сильном магнитном поле раннего Солнца. Одной из таких реакций является образование изотопа углерода C^{13} путем расщепления ядра O^{16} нейтронами с энергией 350 Мэв. В экспериментальных условиях выход C^{13} в реакции $O^{16} + n^1 (350 \text{ Мэв}) \rightarrow C^{13} + He^4$ составил 19 ядер на 10^6 ядер Si

(Burnett и др., 1965). Учитывая, что в земной коре и метеоритах содержится приблизительно $1,7 \cdot 10^3$ ядер C на 10^6 ядер Si, а $C^{13} : C^{12} = 1 : 90$, получаем также 19 ядер C^{13} на 10^6 ядер Si, т. е. выход тяжелого изотопа углерода в реакции скальвания в предельном случае достаточен, чтобы объяснить образование всего C^{13} в солнечной системе.

На наш взгляд, указанная ядерная реакция удовлетворительно объясняет некоторые вариации изотопного состава углерода метеоритов, например относительное обогащение изотопом C^{13} углерода углистых метеоритов. Очевидно, что при прочих равных условиях нуклеосинтез C^{13} в результате реакции скальвания O^{16} будет эффективнее в среде с большим содержанием кислорода.

Углистые хондриты формировались, согласно Б. Мейсону (Mason, 1963), в среде, характеризовавшейся высоким парциальным давлением кислорода. Именно поэтому в углистых и оливино-пироксенитовых хондритах свободное железо в устойчивом состоянии не могло существовать длительное время, и некоторая часть этого элемента была окислена до двухвалентного состояния.

Следовательно, обогащение суммарного углерода углистых хондритов тяжелым изотопом может быть приписано избыточному нуклеосинтезу C^{13} в результате реакций $O^{16} + n^1 \rightarrow C^{13} + He^4$ при формировании углистых хондритов в среде с высоким содержанием кислорода по сравнению с железными и железо-каменными метеоритами, которые кристаллизовались при более низких концентрациях кислорода.

Изложенное выше позволяет утверждать, что нуклеосинтез изотопов углерода протекал в процессе термоядерных реакций до образования солнечной системы и был скорректирован ядерными реакциями с участием частиц высокой энергии в допланетном веществе на раннем этапе развития солнечной системы. Эти процессы обусловили изотопный состав углерода в метеоритах и Земле и космогенные вариации δC^{13} в первичном углероде.

В термодинамических условиях Земли роль чисто ядерных реакций становится ничтожной. Под влиянием физико-химических процессов происходит лишь перераспределение в различных земных объектах и геосферах концентраций изотопов, унаследованных от первичного источника.

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Поведение молекул в химических реакциях определяется их энергетическим состоянием, которое можно выразить через колебательные частоты. В свою очередь колебательные частоты зависят непосредственно от массы молекул и, следовательно, различны для изотопных молекул.

В двухатомной молекуле, которую с хорошим приближением можно рассматривать как гармонический осциллятор, частота колебаний зависит от массы следующим образом:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}, \quad (14)$$

где ν — колебательная частота ($\frac{1}{сек}$);
 μ — приведенная масса

$$\mu = \frac{M_a M_b}{M_a + M_b}; \quad (15)$$

M_a и M_b — масса атомов, входящих в состав молекулы;
 f — силовая постоянная, зависящая от энергии связи атомов в молекуле.

Если молекулы являются изотопными, т. е. в одной из них атом M_a , например, заменен изотопом M_a^* , то отношение частот таких молекул равно

$$\frac{\nu}{\nu^*} = \sqrt{\frac{\mu^*}{\mu}}, \quad (16)$$

если принять силовые постоянные для изотопных молекул одинаковыми. Индексом * в дальнейшем будем отмечать более тяжелый изотоп.

Так как $\mu^* > \mu$, то $\nu^* < \nu$, т. е. молекула, содержащая тяжелый изотоп, имеет более низкую колебательную частоту.

Колебательная энергия ($E_{кол}$) связана с частотой соотношением

$$E_{кол} = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (17)$$

где n — квантовое число, соответствующее номеру энергетического уровня;

h — постоянная Планка.

При температуре абсолютного нуля колебательная энергия находится на самом нижнем уровне — $n=0$

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu. \quad (18)$$

В отличие от свободных атомов, для которых $E_0=0$, молекулы обладают «нулевой» энергией, отличной от нуля.

Сложные молекулы с числом атомов $\geq N$ в колебательном отношении могут рассматриваться как система, состоящая из $3N-6$ гармонических осцилляторов

$$E_0 = \frac{1}{2} h \sum_{3N-6} \nu_i. \quad (19)$$

Молекулы, содержащие тяжелый изотоп, в силу $\nu^* < \nu$ имеют более низкую колебательную энергию.

Вращательная энергия молекул ($E_{вращ}$) также зависит от массы. Для двухатомной молекулы

$$E_{вращ} = \frac{L(L+1)h^2}{2\pi^2 I}, \quad (20)$$

где L — номер вращательного уровня;
 I — момент инерции, равный μr^2 (r — расстояние между центрами атомов в молекуле).

Подобно колебательной энергии вращательная энергия молекулы, содержащей тяжелый изотоп, имеет меньшую величину. Нулевая вращательная энергия молекул, как следует из формулы (7), равна нулю.

Таким образом, энергетическое состояние молекулы зависит от массы и неодинаково у аналогичных молекул, отличающихся изотопным составом. В свою очередь, энергетическое состояние молекулы определяет ее реакционную способность и поведение в обменных процессах. Следствием различия в энергиях (в частности, нулевых) изотопных молекул является термодинамический и кинетический изотопный эффект.

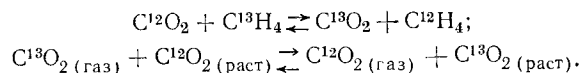
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ

Основные термодинамические функции (свободная энергия F , термодинамический потенциал Φ , энтропия S и т. п.) могут быть выражены через статистические суммы. Статистическая сумма представляет собой результат суммирования энергетических состояний по всем уровням всех молекул данного сорта, входящих в систему.

Через статистические суммы может быть выражена константа равновесия (K) реакции изотопного обмена, отличие которой от единицы определяет величину термодинамического изотопного эффекта.

Изотопный обмен заключается в перераспределении изотопов между молекулами одинакового или различного химического состава, находящимися в рассматриваемой системе.

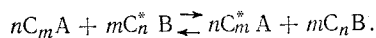
Примерами реакций изотопного обмена с участием изотопов углерода являются



При этом в реакциях, достигших стадии равновесия, изотопный состав компонентов системы (например, метана и двуокиси углерода) вследствие термодинамического изотопного эффекта оказывается неодинаковым.

Вычисление констант реакций изотопного обмена основано на методах статистической термодинамики (Бродский, 1948, 1957; Фаулер, Гуггенгейм, 1948).

В общем случае реакцию изотопного обмена можно представить в следующем виде:



Константа изотопного обмена

$$K = \frac{[\text{C}_m^* \text{A}]^n [\text{C}_n^* \text{B}]^m}{[\text{C}_m^* \text{A}]^n [\text{C}_n^* \text{B}]^m}.$$

Изменение стандартной свободной энергии процесса определяется через константу равновесия

$$\Delta F^\circ = -RT \ln K. \quad (21)$$

Как известно, константа равновесия может быть выражена через статистические суммы участников реакции

$$\ln K = n \ln Z_{\text{C}_m^* \text{A}} + m \ln Z_{\text{C}_n^* \text{B}} - n \ln Z_{\text{C}_m^* \text{A}} - m \ln Z_{\text{C}_n^* \text{B}}. \quad (22)$$

Следовательно,

$$K = \left(\frac{Z_{\text{C}_m^* \text{A}}}{Z_{\text{C}_m^* \text{A}}} \right)^n : \left(\frac{Z_{\text{C}_n^* \text{B}}}{Z_{\text{C}_n^* \text{B}}} \right)^m. \quad (23)$$

Статистическую сумму Z можно представить в виде сомножителей, соответствующих слагаемым энергии молекулы

$$Z = Z_{\text{пост}} Z_{\text{вр}} Z_{\text{кол}} Z_{\text{эл}} Z_{\text{яд}} e^{-F_0/kT}, \quad (24)$$

где индексы относятся к поступательному, вращательному и колебательному движениям молекулы, а также к электронным энерге-

тическим уровням и ядерным спинам; E_0 — нулевая энергия, k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Статистические суммы для электронных и ядерных уровней выпадают из расчета, поскольку $Z_{\text{эл}}$ и $Z_{\text{яд}}$ для изотопов практически одинаковы.

Для остальных статистических сумм известны следующие соотношения:

$$Z_{\text{пост}} = \text{const} \frac{M^{3/2} T^{5/2}}{p}, \quad (25)$$

где M — молекулярная масса, p — давление или концентрация;

$$Z_{\text{вр}} = \text{const} \frac{IT}{s}, \quad (26)$$

где s — число симметрий молекулы;

$$Z_{\text{кол}} = \prod_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{1}{1 - e^{-h\nu_i/kT}} \right), \quad (27)$$

где ν_i — колебательная частота.

Для отношения статистических сумм изотопных разновидностей молекул, исходя из выражений (25), (26), (27), получают

$$\frac{Z_{\text{C}_m^* \text{A}}}{Z_{\text{C}_m^* \text{A}}} = \frac{Z^*}{Z} = \frac{sI^* M^{*3/2} e^{-\frac{h\nu^*}{2}|kT} \left(1 - e^{-\frac{h\nu^*}{2}|kT} \right)}{s^* I M^{3/2} e^{-\frac{h\nu}{2}|kT} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{2}|kT} \right)}. \quad (28)$$

Это соотношение верно для двухатомных молекул, имеющих одну основную частоту колебаний.

Используя правило произведения частот теоремы Теллера — Редлиха, можно в простом виде представить отношение статистических сумм для сложных многоатомных молекул, имеющих несколько основных колебательных частот:

$$\frac{Z^*}{Z} = \frac{s}{s^*} \prod_{i=1}^{3N-6} \frac{\nu_i^* e^{-\frac{h\nu_i^*}{2}|kT} \left(1 - e^{-h\nu_i^*/kT} \right)}{\nu_i e^{-\frac{h\nu_i}{2}|kT} \left(1 - e^{-h\nu_i/kT} \right)}. \quad (29)$$

Для двухатомных молекул с одинаковыми ядрами $s=2$, а при разных ядрах $s=1$.

Обычно вводят обозначение $u_i = h\nu_i/kT$ и представляют отношение статистических сумм в следующем виде:

$$\frac{Z^*}{Z} = \prod_{i=1}^{3N-6} \frac{u_i^* e^{-\frac{u_i^*}{2}} \left(1 - e^{-u_i^*} \right)}{u_i e^{-\frac{u_i}{2}} \left(1 - e^{-u_i} \right)}. \quad (30)$$

Существует ряд приближенных выражений, упрощающих вычисление отношения статистических сумм. Наибольшей распространенностью пользуются приближения Г. Юри (Urey, 1947) и Я. Бигеляйзена и М. Гепперт-Майер (Bigeleisen, G.-Mayer, 1947). Г. Юри предложил следующую формулу:

$$\ln(Z^*/Z) = \sum_{i=1}^{3N-6} \ln \frac{u_i^*}{u_i} + \sum_{i=1}^{3N-6} \delta_i \coth x_i, \quad (31)$$

где

$$x_i = \frac{u_i + u_i^*}{4} \quad \text{и} \quad \delta_i = \frac{u_i - u_i^*}{2}.$$

Аппроксимирующее выражение, предложенное Я. Бигеляйзенем и М. Гепперт-Майер, записывается в виде

$$Z^*/Z = 1 + \sum_{i=1}^{3N-6} G(u_i) \Delta u_i, \quad (32)$$

где

$$G(u_i) = \frac{1}{2} - \frac{1}{u_i^*} - \frac{1}{e^{u_i} - 1}, \quad \Delta u_i = u_i - u_i^*.$$

Выражение Я. Бигеляйзена и М. Гепперт-Майер более удобно для расчетов, тем более, что функция $G(u_i)$ табулирована (Рогинский, 1956), но дает менее точное приближение. В табл. 5 приведены данные, полученные в результате непосредственных вычислений по формуле (30) и по приближенным формулам (31) и (32).

Таблица 5
Сравнительные результаты вычислений отношений статистических сумм, выполненных различными методами

	Расчет на вычислительной машине (Thode и др., 1965)	Приближение Г. Юри	Приближение Я. Бигеляйзена и М. Гепперт-Майер
$Z^*(C^{13}O_3^-)/Z(C^{12}O_3^-)$	1,1926	1,1926	1,1750
$Z^*(C^{13}O_2)/Z(C^{12}O_2)$	1,1837	1,1837	1,1678

Отношения статистических сумм, которые определяют константу равновесия в реакциях изотопного обмена, являются, в конечном счете, функцией только колебательных частот и температур. Колебательные частоты определяются из спектроскопических данных. Примеры значений колебательных частот некоторых углеродных соединений приведены в табл. 6.

Таблица 6
Основные колебательные частоты некоторых соединений углерода (Thode и др., 1965)

Соединение	Частота, cm^{-1}			
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
$C^{12}O_2(\text{газ})$	1342,86	667,30	2349,30	—
$C^{13}O_2(\text{газ})$	1344,66	648,65	2283,46	—
$C^{12}O_2(\text{раст})$	1338,70	665,20	2342,00	—
$C^{13}O_2(\text{раст})$	1340,49	646,61	2276,37	—
$C^{12}O_3^-$	1063,00	1415,00	680,00	879,00
$C^{13}O_3^-$	1063,00	1375,75	677,49	851,38

Из выражений (28), (29) и (30) видно, что Z^*/Z приближается к единице с увеличением температуры; из этого следует, что термодинамический изотопный эффект при высоких температурах, как правило, минимален.

Зная колебательные частоты, можно представить константы равновесия реакций изотопного обмена в виде функций от температуры. Для таких геохимически важных углеродсодержащих соединений, как карбонат-ион, двуокись углерода, окись углерода и элементарный углерод, расчеты были выполнены Г. Юри (Urey, 1947), для метана обменные константы вычислил Г. Крейг (1954).

Из табл. 7 вытекает, что концентрация изотопа C^{13} в различных соединениях возрастает в направлении $CH_4 \rightarrow C^2 \rightarrow CO_2 \rightarrow CO_3^-$, т. е. по степени окисленности, причем разделение изотопов, как правило, уменьшается с увеличением температуры.

Константу равновесия реакции изотопного обмена легко вычислить, определив экспериментально изотопный состав компонентов обменной системы. Пользуясь обозначениями, введенными в предыдущем разделе, выражение (23) для константы изотопного обмена можно преобразовать к следующему виду:

$$K = \frac{\left(\frac{C^{13}}{C^{12}}\right)_A}{\left(\frac{C^{13}}{C^{12}}\right)_B} = \frac{R_A}{R_B} = \frac{\delta_A + 1}{\delta_B + 1} \approx 1 + (\delta_A - \delta_B), \quad (33)$$

т. е. термодинамический изотопный эффект численно равен выраженной в значениях δ разности изотопного состава компонентов реакций, находящихся в состоянии равновесия изотопного обмена, плюс единица. Например, в системе $CO_2 - CO_3^-$ разница в изотоп-

Таблица 7

Константы равновесия реакций изотопного обмена углерода
(Крейг, 1954)

	$\frac{C^{13}O_3}{C^{12}O_3}$	$\frac{C^{13}O_2}{C^{12}O_2}$	$\frac{C_{алм}^{13}}{C_{алм}^{12}}$	$\frac{C^{13}H_4}{C^{12}H_4}$	$\frac{C^{13}O}{C^{12}O}$	T, °K
$\frac{Z^*}{Z}$	1,2358	1,2169	1,2081	1,1369	1,1085	273,1
	1,2057	1,1909	1,1785	1,1220	1,0970	298,1
	1,1274	1,1233	1,1077	1,0821	1,0559	400
	1,0529	1,0656	1,0516	1,0458	1,0350	600
$\frac{C^{13}O_3}{C^{12}O_3}$	1,000	1,016	1,023	1,087	1,115	273,1
		1,012	1,023	1,075	1,099	298,1
$\frac{C^{12}O_3}{C^{13}O_3}$		1,004	1,018	1,042	1,058	400
		0,999 ₄	1,014	1,026	1,037	500
		0,997 ₅	1,011	1,016	1,025	600
$\frac{C^{13}O_2}{C^{12}O_2}$		1,000	1,007	1,070	1,098	273,1
			1,010	1,051	1,086	298,1
			1,014	1,038	1,055	400
			1,014	1,026	1,038	500
			1,013	1,019	1,029	600
$\frac{C_{алм}^{13}}{C_{алм}^{12}}$			1,000	1,053	1,090	273,1
				1,050	1,074	298,1
				1,024	1,039	400
				1,012	1,023	500
				1,005	1,015	600
$\frac{C^{13}H_4}{C^{12}H_4}$				1,000	1,026	273,1
					1,023	298,1
					1,015	400
					1,011	500
					1,009	600

ном составе углерода CO_2 и $CO_3^{==}$ составляет 1,2% и, следовательно, константа равновесия изотопного обмена (K) равна 1,012.

КИНЕТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ

В природе часты процессы, равновесие в которых не достигается. Это процессы, происходящие в незамкнутых системах, а также необратимые реакции, например разложение органического вещества и т. п.

Концентрация исходных и конечных продуктов таких реакций зависит от скорости их. Соответственно относительное содержание изотопов в различных компонентах системы определяется реакционной способностью молекул различного изотопного состава, причем, очевидно, в продуктах реакции будет накапливаться изотоп, с участием которого реакция протекает быстрее. Неодинаковая

скорость реакции изотопных молекул является причиной кинетического изотопного эффекта.

Скоростью химической реакции типа $A+B \rightarrow AB$ называется скорость ω изменения концентрации участвующего в ней вещества

$$\omega = - \frac{dc}{dt} = K c_A c_B, \quad (34)$$

где c_A и c_B — концентрации исходных веществ;

K — коэффициент пропорциональности, носящий название константы скорости реакции.

Так как реакция осуществляется путем соударения молекул, скорость ее должна быть пропорциональна числу соударений ξ . Для ξ известно следующее соотношение:

$$\xi = 2 \left(\frac{2\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} r^2 n_A n_B, \quad (35)$$

где n_A и n_B — числа молекул, вступающих в реакцию;

μ и r — как и прежде, приведенная масса и приведенный радиус молекулы.

Однако не любое столкновение приводит к реакции. Для того чтобы реакция осуществилась, необходимо, чтобы энергия столкновения превысила некоторую критическую величину E , называемую энергией активации.

Следовательно, скорость реакции пропорциональна числу соударений и вероятности появления пар, энергия столкновения которых превышает или равна энергии активации

$$\omega = \sigma \xi \eta(E), \quad (36)$$

где σ — коэффициент пропорциональности.

Больцмановское распределение молекул по энергиям дает для числа молекул, обладающих энергией E , величину

$$\eta(E) = e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (37)$$

Следовательно,

$$\omega = \sigma \left(\frac{2\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} r^2 n_A n_B e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (38)$$

Для бимолекулярной реакции $\omega = K c_A c_B$ или, поскольку концентрации в данном случае выражены через числа молекул, n_A и n_B , $\omega = K n_A n_B$. Отсюда для константы скорости получаем

$$K = \sigma r^2 \left(\frac{2\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (39)$$

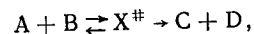
Обозначив, как обычно, константу скорости для молекул, содержащих тяжелый изотоп K^* , получим для отношения констант скоростей изотопных молекул

$$\frac{K}{K^*} = \sqrt{\frac{\mu^*}{\mu}} e^{-\frac{E-E^*}{RT}}. \quad (40)$$

Таким образом K/K^* , определяющее величину кинетического изотопного эффекта, зависит непосредственно от отношения приведенных масс изотопных молекул и от их энергетического состояния, которое, как мы видели, для изотопных молекул неодинаково.

Для расчета кинетического изотопного эффекта желательно его величину, так же как и в случае термодинамического изотопного эффекта, выразить через основные колебательные частоты. Такую возможность предоставляет введение понятия переходного комплекса. В теории переходного комплекса энергия активации понимается как энергия, необходимая для образования переходного комплекса. Переходный комплекс, обладающий максимальной потенциальной энергией, неустойчив и превращается в продукты реакции или распадается до исходных веществ.

Согласно М. Полянью (1934 г.) — одному из создателей теории переходного комплекса, число находящихся в системе молекул переходного комплекса невелико, и они пребывают в состоянии равновесия с исходными веществами



где X^\ddagger — переходный комплекс. Индексом \ddagger в дальнейшем будем обозначать все параметры, относящиеся к переходному комплексу.

Основываясь на этих положениях, константу скорости реакции можно выразить через константу равновесия переходного комплекса K^\ddagger :

$$K = \frac{kT}{h} \kappa K^\ddagger, \quad (41)$$

где κ — так называемый коэффициент классической трансмиссии. Полагают, что κ одинакова для молекул аналогичных переходных комплексов разного изотопного состава (Рогинский, 1956).

Для изотопных молекул отношение констант скоростей сводится, таким образом, к отношению констант равновесия соответствующих переходных комплексов

$$\frac{K}{K^*} = \frac{K^\ddagger}{K^{\ddagger*}}. \quad (42)$$

В свою очередь константы равновесия определяются через статистические суммы способом, аналогичным изложенному выше.

Окончательное выражение для отношения констант при переходном комплексе, состоящем из n атомов, имеет вид

$$\frac{K}{K^*} = \frac{s^{\ddagger*} s}{s^\ddagger s^*} \left(\frac{\mu^\ddagger}{\mu^{\ddagger*}} \right)^{1/2} \prod_{i=1}^{3N-7} \left[\frac{\nu_i^{\ddagger*} e^{-\frac{h\nu_i^{\ddagger*}}{2kT}} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i^{\ddagger*}}{kT}} \right)}{\nu_i^\ddagger e^{-\frac{h\nu_i^\ddagger}{2kT}} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i^\ddagger}{kT}} \right)} \right] \times \prod_{i=1}^{3N-7} \left[\frac{\nu_i^* e^{-\frac{h\nu_i^*}{2kT}} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i^*}{kT}} \right)}{\nu_i e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right)} \right]. \quad (43)$$

Введя обозначение $u_i = h\nu_i/kT$ с соответствующими индексами, принимая $\frac{u_i - u_i^*}{u_i^*} \approx \frac{\Delta u_i}{u_i} \ll 1$ и пользуясь функцией Я. Бигеляйзена и М. Гепперт-Майер, выражение (43) можно значительно упростить (Bigeleisen, 1949)

$$\frac{K}{K^*} = \frac{ss^{\ddagger*}}{s^\ddagger s^*} \left(\frac{\mu^\ddagger}{\mu^{\ddagger*}} \right)^{1/2} \left(1 - \sum G(u_i)^\ddagger \Delta u_i^{\ddagger*} + \sum G(u_i) \Delta u_i \right). \quad (44)$$

Расчет кинетических изотопных эффектов для различных реакций требует знания строения и частот соответствующего переходного комплекса. Эти сведения далеко не всегда доступны, и часто расчеты основаны на предположительных моделях.

Из анализа выражений (43) и (44) можно сделать несколько общих выводов относительно величины и знака кинетического изотопного эффекта.

При увеличении температуры функция $G(u)$ стремится к нулю и, следовательно, отношение констант скоростей приближается к выражению

$$\frac{K}{K^*} = \frac{ss^{\ddagger*}}{s^\ddagger s^*} \left(\frac{\mu^\ddagger}{\mu^{\ddagger*}} \right)^{1/2}. \quad (45)$$

Из этого следует, что в отличие от термодинамического изотопного эффекта, практически отсутствующего при высоких температурах, кинетический изотопный эффект имеет место при любых температурах. Кроме того, поскольку $\mu^{\ddagger*} > \mu^\ddagger$, то $K/K^* > 1$, т. е. реакция с легким изотопом идет быстрее, по крайней мере при высоких температурах. Так, в молекулах органического вещества связь по $C^{12}-C^{12}$ рвется быстрее, чем связь по $C^{12}-C^{13}$. Следовательно, при разложении органического вещества, например при реакции декарбосилирования, в продуктах реакции должен преобладать легкий изотоп и, наоборот, остаток должен обогащаться изотопом C^{13} (табл. 8).

Таблица 8
Кинетический изотопный эффект в реакциях декарбоксилирования
(по А. И. Бродскому, 1957)

Реакция	Изучаемая связь	T, °C	K/K*
Декарбоксилирование уксусной кислоты $\text{CH}_3\text{C}^*\text{OOH} \rightarrow \text{C}^*\text{O}_2 + \text{CH}_4$	C ¹² —C ¹⁴	—	1,06
Декарбоксилирование трихлоруксусной кислоты $\text{C}^*\text{Cl}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}^*\text{HCl}_3$	C ¹² —C ¹³	70	1,034—1,040
Декарбоксилирование мезитиленовой кислоты $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}^*\text{OOH} \rightarrow \text{C}^*\text{O}_2 + (\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$	C ¹² —C ¹³	60	1,037—1,041
Декарбоксилирование малоновой кислоты $\text{CH}_2 \times \text{COOH} \cdot \text{C}^*\text{OOH} \rightarrow \text{C}^*\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$	C ¹² —C ¹³	138	1,020—1,028

Если принять $\Sigma G(u_i) \Delta u_i^\ddagger = 0$, то, как следует из уравнения (31), кинетический эффект будет максимальным. Вышезаписанное условие осуществляется при равенстве изотопных колебательных частот $\nu^\ddagger = \nu^{**}$ в переходном комплексе. Это соответствует такой модели переходного комплекса, где связь, по которой происходит распад комплекса, оказывается полностью разорванной, а энергетическое состояние изотопных комплексов — одинаковым.

Поскольку в реагирующих веществах молекулам, содержащим тяжелый изотоп, соответствует более низкая частота ($\nu^* < \nu$) и более низкая колебательная энергия, энергия активации для них оказывается выше энергии активации для молекулы с легким изотопом и $\Sigma G(u_i) \Delta u_i > 0$. Так как при этом условия в уравнении (44) выражение в скобках больше единицы, то $K/K^* > 1$, реакция идет быстрее с легким изотопом.

Фактически $\Sigma G(u_i) \Delta u_i^\ddagger \neq 0$, но, как правило, $\Sigma G(u_i) \Delta u_i^\ddagger < \Sigma G(u_i) \Delta u_i$, поэтому в большинстве случаев реакция с легким изотопом идет быстрее, чем реакция с тяжелым изотопом.

Однако если исходные вещества представляют собой свободные изотопные атомы, для которых, как известно, нулевая энергия равна нулю, и, следовательно, $\Sigma G(u_i) \Delta u_i = 0$, выражение в скобках уравнения (44) оказывается меньше единицы. При этом возможны случаи, когда $K/K^* < 1$, т. е. реакция идет быстрее с тяжелым изотопом. Наконец, если $\Sigma G(u_i) \Delta u_i^\ddagger > \Sigma G(u_i) \Delta u_i$, то также возможно $K/K^* < 1$. Этот случай соответствует такой модели переходного комплекса, при которой реагирующие связи оказываются более прочными, чем в исходных молекулах.

В геохимических задачах часто бывает важным рассчитать кинетический изотопный эффект процесса по экспериментальным данным, включающим изотопный состав исходного вещества и продуктов реакции, а также степень завершенности реакции.

Из кинетических уравнений изотопных реакций следует, что

$$\frac{d[\text{AB}]}{d[\text{A}^*\text{B}]} = \frac{K}{K^*} \frac{[\text{AB}]}{[\text{A}^*\text{B}]}, \quad (46)$$

где [AB] и [A*B] — концентрации изотопных молекул.

Интегрируя это уравнение и проведя несложные преобразования, получим, согласно Я. Бигеляйзену (Bigeleisen, 1952)

$$\frac{K}{K^*} = \frac{\ln(1-f)}{\ln\left[1-f \frac{R_B}{R_A}\right]}, \quad (47)$$

где R_A и R_B — изотопный состав (т. е. для углерода отношение концентраций C¹³/C¹²) соответственно исходного вещества и продукта реакции;

f — степень завершенности реакции, равная отношению концентрации продукта реакции к исходному веществу в момент регистрации изотопного состава.

При выводе формулы для кинетического изотопного эффекта вводится условие $A^*/A \ll 1$, которому отвечает изотопный состав углерода (C¹³/C¹² ≈ 0,011). Выражение (47) позволяет вычислить кинетический изотопный эффект на любой стадии неравновесного процесса. Быстро и наглядно сопоставить разделение изотопов, наблюдаемое в ходе опыта, с величиной кинетического изотопного эффекта позволяет следующее свойство выражения (47). В первоначальный момент реакции, т. е. при $f \ll 1$

$$\frac{K}{K^*} \rightarrow \frac{R_A}{R_B} \approx 1 + (\delta_A - \delta_B), \quad (48)$$

т. е. кинетический изотопный эффект численно равен выраженной в значениях δ разности изотопного состава исходного вещества и продукта плюс единица. Например, при разложении 10 процентов щавелевой кислоты выделившаяся CO₂ имеет изотопный состав углерода, на 0,033 ($\delta = -3,3\%$) отличающийся от исходного, т. е. кинетический изотопный эффект $\left(\frac{K}{K^*}\right)$ составляет приблизительно 1,033.

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРИВОДЯЩИЕ К РАЗДЕЛЕНИЮ ИЗОТОПОВ

Масштабы разделения изотопов углерода в природе в результате таких физических процессов, как испарение, диффузия, адсорбция и др., менее значительны, чем фракционирование их в химических системах и биологическое разделение.

Испарение жидкости или твердого вещества сопровождается фракционированием изотопов, механизм которого не отличается от описанного выше.

Константа равновесия при испарении соответствует давлению пара $P_{\text{п}}$ и определяется из выражения

$$\Delta F^0 = -R_0 T \ln P_{\text{п}}, \quad (49)$$

аналогичного выражению (8) для константы равновесия обменной реакции.

Изотопный эффект при испарении жидкости в закрытой системе может быть определен через статистические суммы компонентов системы так, как это делается при расчете термодинамического изотопного эффекта.

Изотопный эффект при испарении жидкости в открытой системе можно рассматривать как частный случай кинетического изотопного эффекта, когда степень фракционирования изотопов определяется различием скоростей перехода в газовую фазу молекул, отличающихся изотопным составом, а энергия активации приобретает смысл работы выхода с поверхности жидкой или твердой фазы. Поскольку энергетическое состояние молекулы, содержащей тяжелый изотоп, характеризуется более низким уровнем, вероятность фазового перехода и, следовательно, скорость испарения для тяжелой изотопной фракции, как правило, меньше, чем для легкой.

Для описания фракционирования изотопов в неравновесных процессах обычно употребляют коэффициент разделения изотопов α , который характеризует распределение их в компонентах физической или химической системы на любой стадии процесса, а в системах, находящихся в состоянии равновесия, совпадает с константой изотопного равновесия K .

Различие в изотопном составе жидкости и ее пара оценивается коэффициентом разделения

$$\alpha = R_A / R_B, \quad (50)$$

где R_A и R_B — соответственно изотопный состав жидкости и пара.

Если первоначальный объем жидкости составлял V_0 , а изотопный состав ее, выраженный в атомных долях содержания одного из изотопов, — N_0 (в этом случае $R_A = \frac{N_0}{1-N_0}$), а после выпаривания остаток характеризовался соответствующими величинами V и N , то коэффициент разделения изотопов можно связать с этими величинами следующим соотношением:

$$N = N_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{\alpha-1}{\alpha}}. \quad (51)$$

Это выражение носит название формулы Релея для простого выпаривания (А. И. Бродский, 1957).

Обозначив через f степень выпаривания, численно равную отношению объема испарившегося вещества к исходному объему, а

через R_{Δ} — изотопный состав остатка и разрешив путем несложных преобразований формулу Релея в отношении α , получим

$$\alpha = \frac{\ln(1-f) \frac{R_A}{R_B}}{\ln(1-f)}. \quad (52)$$

Эта формула по виду напоминает формулу Я. Бегиляйзена для кинетического изотопного эффекта и позволяет определить коэффициент разделения изотопов для однократного процесса испарения по изотопному составу исходного вещества и остатка.

Диффузия. Различное энергетическое состояние и отсюда различная подвижность изотопных молекул приводят к разделению изотопов в процессах переноса вещества: диффузии, термодиффузии, транспортных реакций и пр.

Диффузионный поток описывается известным дифференциальным уравнением

$$D \left(\frac{\partial^2 x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial c}{\partial t}, \quad (53)$$

где D — коэффициент диффузии,
 c — концентрация вещества.

$$D = \frac{l v}{3}, \quad (54)$$

где l — длина свободного пробега молекул;
 v — средняя скорость движения молекул.

Согласно кинетической теории газов средняя скорость зависит от массы молекул

$$v = \left(\frac{3kT}{M} \right)^{1/2}, \quad (55)$$

поэтому коэффициент диффузии также зависит от массы. Коэффициенты диффузии изотопных компонентов газовой смеси относятся как корни квадратные из масс изотопных молекул

$$\frac{D^*}{D} = \frac{\sqrt{M}}{\sqrt{M^*}}. \quad (56)$$

Если длина свободного пробега молекул больше геометрических размеров структурных элементов среды, в которой происходит движение газа (например, диаметра пор или отверстий в перегородке), то коэффициент разделения изотопов между продиффундировавшей частью и остатком определяется простым соотношением

$$\alpha = \sqrt{\frac{M^*}{M}}. \quad (57)$$

В природе диффузия углеводородных газов и CO_2 происходит в поровом пространстве осадочных пород. Однако в условиях естественного залегания горных пород коэффициенты диффузий очень малы. Для CO_2 , CH_4 , C_2H_6 они колеблются в пределах 10^{-5} — 10^{-8} $\text{см}^2/\text{сек}$ (Соколов, 1965).

Термодиффузия. Явление термодиффузии (эффекта Соре) заключается в избирательной концентрации компонентов газовой смеси на холодной и горячей стенке. Термодиффузионное разделение изотопов обусловлено зависимостью постоянной термодиффузии от массы молекул.

Коэффициент разделения изотопов с достаточной точностью определяется следующим выражением (Бродский, 1957):

$$\ln \alpha = R_T \frac{105}{118} \left(\frac{M^* - M}{M^* + M} \right) \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (58)$$

где T_2 и T_1 — температуры горячей и холодной стенки в $^\circ\text{K}$;

R_T — множитель, равный 0,22 для CO_2 и 0,40 для CH_4 в температурном интервале 300—600 $^\circ\text{K}$.

Величина α , вычисленная по формуле (45), близка к единице. Термодиффузионный изотопный эффект невелик, однако он может быть значительно усилен в результате поперечной тепловой конвекции (Clusius, Diekel, 1938). Если газ помещен между двумя вертикальными (например, цилиндрическими) стенками, вдоль горячей стенки возникает восходящий конвекционный поток, а вдоль холодной стенки — нисходящий. Вследствие этого в верхней части накапливается изотоп, концентрирующийся у горячей стенки (обычно легкий), а в нижней части — изотоп, концентрирующийся у холодной стенки.

Этот принцип используется для практического разделения изотопов. В термодиффузионных колонках высотой в несколько метров при разности температур 300—400 $^\circ\text{C}$ удается добиться 4—5-кратного обогащения смеси редким изотопом.

Другие процессы разделения изотопов, например центрифугирование, электролиз, фотохимическое и электромагнитное разделение, не имеют существенного геохимического значения. В природе широко распространены адсорбционные явления. Однако разделение изотопов Li, K и др. на адсорбентах типа цеолитов не дало значительного эффекта (Glueskauf и др., 1949).

АТМОСФЕРА

Относительное содержание CO_2 в атмосфере невелико — немногим более 0,03%. В пересчете на углерод это составляет $1,2 \cdot 10^{-4}$ вес. %, что ниже средней распространенности углерода в земной коре. Тем не менее геохимическая роль атмосферной CO_2 весьма значительна.

Воздушная CO_2 является основным источником углерода для биохимического синтеза. Первичное вовлечение углерода в биосферу осуществляется автотрофными организмами путем фотосинтеза. При современных масштабах развития жизни на Земле каждое тысячелетие различными формами жизни связывается до 30% атмосферной CO_2 . Часть ее возвращается в атмосферу после отмирания организмов, часть навсегда покидает атмосферу, трансформируясь в углеродсодержащие минералы.

Концентрация атмосферной CO_2 поддерживается постоянной за счет углекислотного резерва гидросферы. Существует непрерывный обмен между воздушной двуокисью углерода и углекислотой, которая в свободном состоянии и в виде бикарбоната присутствует в водном растворе. Совместно с карбонатами и растворенной углекислотой воздушная CO_2 образует единую физико-химическую обменную систему: $\text{CO}_2(\text{атм.})$ — $\text{HCO}_3^-(\text{гидр.})$ — $\text{CO}_3^{2-}(\text{карб.})$. Парциальное давление CO_2 в атмосфере отвечает равновесному состоянию указанной системы.

Таким образом, атмосферная CO_2 представляет собой общее звено органического и неорганического цикла углерода. Этим двум ветвям круговорота углерода соответствуют два наиболее важных процесса разделения изотопов углерода, протекающих в природе. Первый из них — биологическое фракционирование изотопов — приводит к существенному обогащению органического вещества легким изотопом по сравнению с атмосферной CO_2 . Второй процесс обуславливает дифференциацию изотопов в системе атмосфера — гидросфера. Каждая из стадий изотопнообменной системы $\text{CO}_2(\text{атм.})$ — $\text{HCO}_3^-(\text{гидр.})$ — $\text{CO}_3^{2-}(\text{карб.})$ характеризуется термодинамическим изотопным эффектом. Согласно теоретическим

представлениям, рассмотренным выше, тяжелый изотоп углерода концентрируется в карбонат-ионе. Вследствие этого морские карбонаты наиболее изотопно-тяжелые соединения углерода в природе.

В табл. 9 приведены данные Ч. Килинга (Keeling, 1958, 1961), проводившего систематическое изучение изотопного состава и концентрации атмосферной углекислоты в различных районах Се-

Таблица 9

Изотопный состав атмосферной CO₂

Образец	Место взятия	δC ¹³ *, %	Исследователи
Морской воздух (δC ¹³ _{ср} = -0,71%)	Тихий океан, открытое море Тихий океан, экваториальные воды] Южный берег Калифорнии, 10 км от берега	-0,71 -0,70 -0,69	Ч. Килинг (Keeling, 1961)
Горный воздух (δC ¹³ _{ср} = -0,72%)	Снеговые горы, Калифорния, высота над уровнем моря 3800 м Говард Поккет, Аризона, высота над уровнем моря 2100 м	-0,71 -0,73	То же »
Воздух пустынь (δC ¹³ _{ср} = -0,73%)	Пустыня «Кактусовый заповедник», Аризона Каменная пустыня, Калифорния	-0,74 -0,72	» »
Лесной воздух (δC ¹³ _{ср} = -0,98%)	Еловый лес, Московская область Березовый и сосновый лес, Московская область Сосновый лес, Сьерра-Невада, Калифорния Лес красного дерева, Калифорния	-1,10 -1,09 -0,91 -1,02	Э. М. Галимов (1966) То же Ч. Килинг (Keeling, 1961) То же
Сельский воздух (δC ¹³ _{ср} = -0,95%)	Заливной луг в пойме р. Истры, Московская область Ячменное поле, Московская область Кустарник полевой, Московская область Травяной луг, Индиана Обширный луг, Вирджиния	-1,07 -0,84 -0,95 -1,28 -0,87	Э. М. Галимов (1966) То же » Ч. Килинг (Keeling, 1961) То же
Городской воздух (δC ¹³ _{ср} = -0,85%)	г. Чикаго	-0,74 -0,99 -0,82	Г. Крейг (1954) То же »

* Вычислялась средняя величина из нескольких определений, выполненных в указанном районе.

верной Америки и акваториях Тихого океана, Г. Крейга (1954) и наши (Галимов, 1966).

Наиболее характерным для атмосферы в целом является изотопный состав морского воздуха, свободного от влияния посторонних источников CO₂. В воздухе над экваториальными водами Тихого океана δC¹³ колеблется от -0,67 до -0,73%, при средней величине -0,71% (Keeling, 1961).

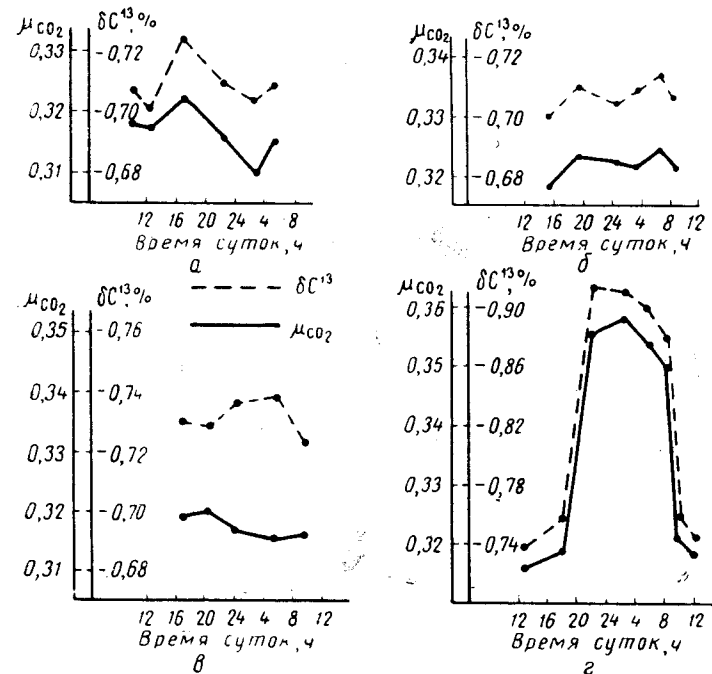


Рис. 4. Суточные вариации концентрации и изотопного состава атмосферной CO₂. По данным Ч. Килинга (Keeling, 1961)
а — морской воздух (Восточная часть Тихого океана); б — горный воздух (Говард Поккет, Аризона); в — воздух пустыни (Аризона); г — лесной воздух (Сьерра-Невада, Калифорния)

Изотопный состав углерода CO₂ в воздушном слое над поверхностью океана не остается неизменным. В течение суток он изменяется по сравнению со средней величиной на ±0,1%. Как видно на рис. 4, а, изменения изотопного состава происходят синхронно с изменениями концентрации CO₂. Суточные вариации концентрации CO₂ (μCO₂) и δC¹³ связаны с суточными колебаниями фотосинтетической активности. В верхнем слое воды в светлое время суток идет бурное поглощение углекислоты фитопланктоном. Расход углекислоты компенсируется в результате растворения дополнительного количества атмосферной CO₂. Ночью фотосинтез прекращается, и выдыхаемая растениями CO₂ возвращается в воду,

а избыток ее выделяется в атмосферу. Поскольку в процессе фотосинтеза происходит преимущественное усвоение изотопа C^{12} , естественно, что изменение концентрации CO_2 сопровождается соответствующим изменением ее изотопного состава.

Изотопный состав горного воздуха отличается особым постоянством. Измеренные величины δC^{13} колеблются от $-0,70$ до $-0,74\%$. Средняя величина δC^{13} , равная $-0,72\%$, совпадает со средним значением δC^{13} для морского воздуха, составляющим $-0,71\%$. Следовательно, в обширных воздушных пространствах над океанами и на различных высотах изотопный состав атмосферной CO_2 близок к значению $\delta C^{13} = -0,7\%$, что дает основание, следуя Ч. Килингу, принять эту величину в качестве средней для атмосферы. Как и следовало ожидать, в воздухе на больших высотах суточные колебания концентрации и изотопного состава CO_2 незначительны (см. рис. 4, б), но корреляция между ними сохраняется. Атмосферная CO_2 в районах пустынь во всех отношениях сходна с CO_2 горного воздуха. Суточные колебания слабо выражены (см. рис. 4, в). Над крупными растительными массивами суши изотопный состав CO_2 заметно отличается от рассмотренных выше зон.

Лесной воздух, а также приземной слой воздуха над лугами, пашнями и пр. обогащен углекислотой более легкого изотопного состава. Источником углекислоты, обогащенной изотопом C^{12} , является органический углерод.

В лесном воздухе минимальные значения δC^{13} установлены для CO_2 в густом лиственном и еловом лесу ($\delta C^{13} = -1,10\%$). Более высокие значения δC^{13} характеризуют воздушную CO_2 разреженного соснового леса (δC^{13} от $-0,73$ до $-0,92\%$). Вообще более проветриваемые и менее влажные участки, где локальные скопления CO_2 сравнительно быстро удаляются, характеризуются меньшим обогащением углерода CO_2 легким изотопом.

Исключительно резко выражена связь изотопного состава с концентрацией углекислоты (см. рис. 4, г). Амплитуда суточных колебаний величины δC^{13} достигает $0,2\%$. В соответствии с суточным циклом фотосинтеза воздушная CO_2 в максимальной степени потребляется в дневное время и высвобождается ночью. В результате биологического фракционирования изотопов углерода растениями преимущественно связывается $C^{12}O_2$, что находит свое отражение в соответствующем повышении концентрации $C^{13}O_2$ в дневном воздухе.

Ч. Килинг (Keeling, 1961) исследовал также годовые вариации δC^{13} воздушной CO_2 . Из графика, приведенного на рис. 5, следует, что в течение года происходят синхронные изменения концентрации и изотопного состава CO_2 . Минимальные значения CO_2 и повышенные значения δC^{13} соответствуют летним месяцам в связи с увеличением в это время общей биомассы и повышения фотосинтезирующей активности растений. В зимние месяцы преобладают процессы биохимического разложения органического ве-

щества и CO_2 возвращается в атмосферу. Следует отметить, что амплитуда годовых вариаций δC^{13} и μ_{CO_2} не превышает суточных колебаний.

Современные города становятся фактором, приобретающим серьезное геохимическое значение. По данным Г. Крейга (1954), средний изотопный состав CO_2 городского воздуха Чикаго характеризуется величиной $-0,85\%$. Обогащение городского воздуха

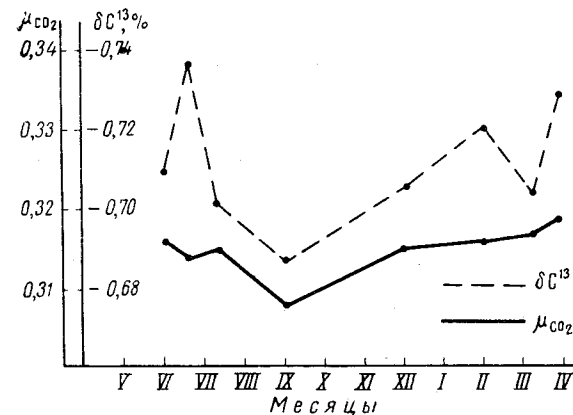


Рис. 5. Годичные вариации концентрации и изотопного состава атмосферной CO_2 (Keeling, 1961)

легким изотопом вызвано загрязнением его продуктами сгорания органического топлива, природного газа ($\delta C^{13} = -4,1\%$), нефтепродуктов ($\delta C^{13} = -3,0\%$) и т. п.

Подытоживая сказанное, отметим три факта, важных для дальнейшего изложения.

1. Изотопный состав углерода атмосферы в целом, как одной из геосфер, соответствует величине $-0,7\%$.

2. Изотопный состав CO_2 , потребляемой наземными растениями, т. е. исходной для реакции фотосинтеза наземных растений, характеризуется в среднем значением δC^{13} , близким к $-1,0\%$.

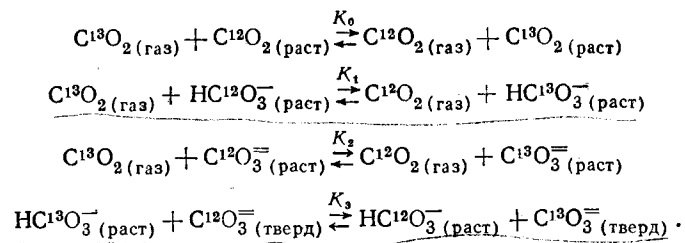
3. CO_2 морского воздуха, являющаяся компонентой неорганической изотопно-обменной системы $CO_2-HCO_3^-CO_3^{--}$, имеет δC^{13} , равное приблизительно $-0,7\%$.

ГИДРОСФЕРА

Неорганический углерод в гидросфере присутствует в виде карбонат-иона, бикарбонат-иона, свободной углекислоты, а также в составе различных углеродсодержащих комплексных неорганических соединений и угольной кислоты.

Между углеродом гидросферы, находящимся в любой из указанных форм, и углеродом CO_2 атмосферы происходит непрерыв-

ный изотопный обмен в ходе следующих основных обменных реакций:



Угольная кислота присутствует в морской воде в незначительном количестве и, как полагают Г. Тод и др. (Thode и др., 1965), по своему изотопному составу и поведению в обменных реакциях аналогична растворенной CO_2 . Что касается комплексных соединений, то их роль в распределении изотопов углерода в гидросфере пока не выяснена.

В основных чертах разделение изотопов углерода в системе атмосфера — гидросфера контролируется приведенными обменными реакциями. Рассмотрим более подробно термодинамический изотопный эффект каждой из них.

$\text{CO}_2(\text{газ}) - \text{CO}_2(\text{раст})$. Часть угольной кислоты находится в водном растворе в виде двуокиси углерода. Ф. Абельсон и Т. Хоринг (1960 г.) попытались оценить экспериментально величину константы K_0 . Результаты, полученные ими, показали, что фракционирование изотопов в этой системе незначительно, и константа равновесия K_0 равна 1,0009. Позже эти результаты были подтверждены Г. Тодом и др. (Thode и др., 1965). При помощи электронно-счетной машины они вычислили, что K_0 при 25°C равен 1,0008.

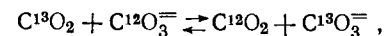
$\text{CO}_2(\text{газ}) - \text{HCO}_3^-(\text{раст})$. Растворение воздушной CO_2 , образование угольной кислоты, диссоциация ее с образованием бикарбонат-иона и обратный процесс — первый цикл изотопно-обменного механизма, регулирующего распределение изотопов в естественной системе атмосфера — гидросфера — карбонаты.

Величина термодинамического изотопного эффекта на этой стадии не поддается точному расчету, так как неизвестны точные значения колебательных частот для бикарбонат-иона. Существуют также трудности при определении константы K_1 опытным путем, связанные главным образом с тем, что бикарбонатный раствор никогда не бывает чисто бикарбонатным. Этим, вероятно, объясняются расхождения в результатах, полученных различными исследователями при экспериментальном определении константы K_1 .

По данным Я. Фогеля (Vogel, 1959a), при достижении изотопно-обменного равновесия в системе $\text{CO}_2(\text{газ}) - \text{HCO}_3^-(\text{раст})$ бикарбонат-ион в среднем на 0,5% обогащается изотопом C^{13} по сравнению с газообразной двуокисью углерода. Более высокое значение для константы K_1 установили Ф. Абельсон и Т. Хоринг (1960 г.),

применившие ионно-обменную методику для определения изотопного состава углерода бикарбоната. Они получили величину K_1 , равную при 25°C 1,0083, допустив, что в процессе ионного обмена не происходит фракционирования изотопов. Г. Тод и др. (Thode и др., 1965) двумя независимыми экспериментальными способами установили K_1 , равное 1,0071 и 1,0083. Г. Тод и его соавторы полагают, что наиболее вероятным значением константы равновесия изотопного обмена в системе $\text{CO}_2(\text{газ}) - \text{HCO}_3^-(\text{раст})$ является 1,0077.

$\text{CO}_2(\text{газ}) - \text{CO}_3^{=}\text{ (раст)}$. Константа равновесия реакции вида



содержащей крайние члены рассматриваемой естественной изотопно-обменной системы, впервые была определена Г. Юри и Л. Грейфом (Urey, Greiff, 1935), которые нашли ее равной при 25°C 1,012. Эта величина, несколько уточненная и рассчитанная для более широкого интервала температур, была подтверждена последующими работами Г. Юри (Urey, 1947, 1958).

Г. Тод и др. (Thode и др., 1965) произвели новое определение константы K_2 , используя современные спектроскопические данные о колебательных частотах $\text{CO}_2(\text{газ})$ и $\text{CO}_3^{=}\text{ (раст)}$ (см. табл. 6). Рассчитанная на электронной вычислительной машине константа K_2 равна 1,0075 при 25°C , т. е. значительно отличается от K_2 , установленной Г. Юри.

Столь же противоречивы результаты экспериментальных определений константы K_2 . Я. Фогель (Vogel, 1959a) получил разделение изотопов углерода в экспериментальной обменной системе $\text{CO}_2 - \text{CO}_3^{=}$, соответствующее константе изотопного обмена — $K_2 = 1,0089$. Ф. Абельсон и Т. Хоринг (Abelson, Hoering, 1960) в подобных опытах получили $K_2 = 1,0083$.

А. Рейд и Г. Юри (1943 г.), производившие обменное обогащение карбонат-иона изотопом C^{13} в фракционной колонке в присутствии катионов NH_4^+ в растворе, нашли, что коэффициент обогащения, отнесенный к однократному фракционированию, составляет 1,007. Г. Тод и др. (Thode и др., 1965) измеряли разделение изотопов в результате однократной реакции $\text{CO}_2(\text{газ}) - \text{CO}_3^{=}\text{ (раст)}$. Для того чтобы обеспечить равновесие изотопного обмена, применялась в качестве катализатора карбоангидраза, ускоряющая реакцию изотопного обмена. Коэффициент разделения изотопов, установленный в этих опытах, оказался в большинстве случаев значительно больше вычисленного этими исследователями теоретически. Воспроизводимость результатов отдельных опытов оказалась довольно низкой. Для одних и тех же экспериментальных условий были получены значения K_2 от 1,0066 до 1,0166 при температуре 27°C . Г. Тод и др. приходят к выводу, что скорее всего константа равновесия изотопного обмена $\text{CO}_2(\text{газ}) - \text{CO}_3^{=}\text{ (раст)}$ характеризуется величиной 1,013.

ный таким образом, как теоретические, так и экспериментальные оценки константы K_2 неоднозначны. Очевидно, впредь до получения более обоснованных значений имеет смысл сохранить предложенную Г. Юри величину K_2 , равную 1,012, которая обычно применяется в геохимических расчетах.

HCO_3^- (раст) — CO_3^{2-} (твер). М. Мак-Кри (Mc Crea, 1950) поставил опыты с целью изучить фракционирование изотопов углерода в

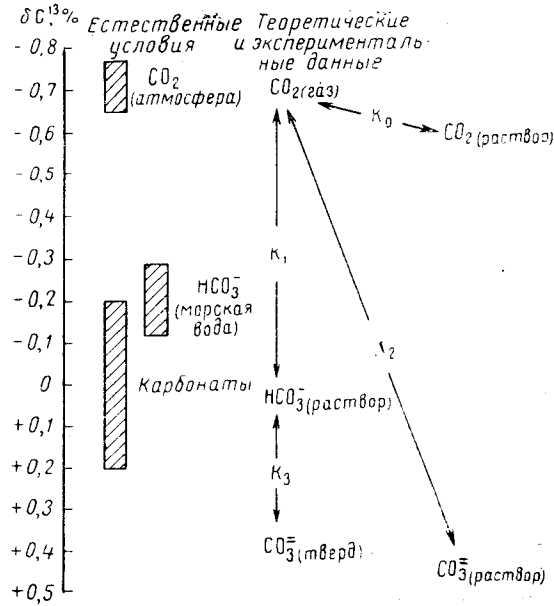


Рис. 6. Распределение изотопов углерода в системе атмосфера — гидросфера

процессе осаждения твердого осадка из бикарбонатного раствора. В системе $\text{HCO}_3^- - \text{CaCO}_3$ константа разделения K_3 оказалась равной 1,0042 при 0°C и 1,0038 при 25°C , т. е. при нормальных условиях осаждающийся CaCO_3 обогащается изотопом C^{13} приблизительно на 0,4% по сравнению с бикарбонатом раствора.

М. Мак-Кри установил также, что фракционирование имеет место только при медленном осаждении, когда углерод твердой фазы успевает прийти в изотопное равновесие с бикарбонатом раствора, и не происходит при быстрой кристаллизации карбоната кальция.

Таким образом, все изотопно-обменные реакции, протекающие между атмосферной углекислотой и неорганическим углеродом гидросферы, направлены так, что приводят к обогащению последнего изотопом C^{13} .

Количество двуокиси углерода, находящейся в свободном и гидролизованном состоянии в мировом океане ($64 \cdot 10^{12}$ т), намного превышает содержание CO_2 в атмосфере ($2,16 \cdot 10^{12}$ т). Огромный углекислотный резерв гидросферы поддерживает концентрацию и изотопный состав воздушной CO_2 на постоянном уровне. Изотопный состав атмосферной CO_2 является поэтому естественным началом отсчета для шкалы распределения изотопов в системе атмосфера — гидросфера. Изотопный состав атмосферной CO_2 (δC^{13}) характеризуется в среднем величиной $-0,7\%$. Зная константы разделения, можно предсказать изотопный состав всех компонентов рассматриваемых изотопных систем.

Теоретическая схема распределения изотопов представлена на рис. 6. Там же указаны пределы колебания изотопного состава углерода атмосферной CO_2 , бикарбоната морской воды и морских карбонатов по результатам изотопного анализа естественных образцов. По данным Г. Крейга (Craig, 1954), бикарбонат морской воды имеет среднее значение $\delta C^{13} = -0,2\%$ с пределами изменения δC^{13} от $-0,13$ до $-0,29\%$ (табл. 10).

Таблица 10
Изотопный состав углерода бикарбоната морской воды (Craig, 1954)

Акватория	δC^{13} , %
Атлантический океан . .	-0,22
» »	0,29
» »	0,13
Средиземное море	-0,20

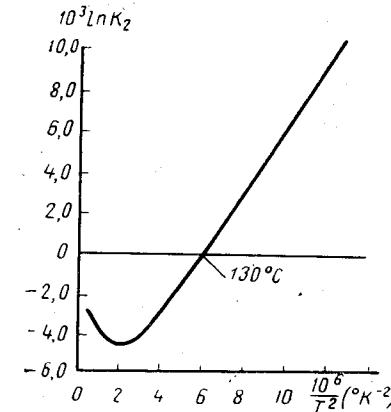


Рис. 7. Зависимость константы K_2 реакции изотопного обмена $\text{CO}_2 - \text{CO}_3^{2-}$ от температуры (Thode и др., 1965)

Диапазон колебаний величин δC^{13} только для морских известняков составляет от $+0,6$ до $-0,9\%$. Однако 70—80% всех карбонатов имеют δC^{13} в пределах от $+0,2$ до $-0,2\%$ со средним значением, близким к $\delta C^{13} = 0,0$.

В естественной системе отчетливо наблюдается тенденция к последовательному обогащению углерода изотопом C^{13} от атмосферной углекислоты к бикарбонату морской воды и карбонатным осадкам (см. рис. 6). Но наблюдаемое в природе разделение изотопов меньше, чем то, которое отвечает вычисленным или установленным экспериментально константам равновесия соответствующих изотопно-обменных систем. Это объясняется рядом причин, главная из которых — отсутствие истинного равновесия в системе атмосфера — океан — карбонаты.

Константа изотопного обмена, как следует из приведенных

выше термодинамических соотношений, является функцией температуры.

Как правило, с увеличением температуры фракционирование изотопов в обменных реакциях уменьшается, и константа равновесия стремится к 1. На рис. 7 показана зависимость константы K_2 от температуры.

При температуре 130°C в системе $\text{CO}_2 - \text{CO}_3^{=}$ константа равновесия $K_2 = 1,0000$ и термодинамический изотопный эффект отсутствует. Характерной особенностью этой изотопно-обменной реакции является инверсия константы при температуре, превышающей 130°C . При высоких температурах изотоп C^{13} концентрируется уже не в карбонат-ионе, а в газообразной двуокиси углерода. В природе условия, благоприятные для реализации инверсионной изотопно-обменной системы $\text{CO}_2 - \text{CO}_3^{=}$, существуют в гидротермальных растворах. В диапазоне температур, характерных для естественной системы атмосфера — гидросфера — карбонаты, константа K_2 всегда > 1 .

Используя линейный участок кривой $K_2 = f(T^\circ)$ (см. рис. 7), можно определить, что при изменении температуры на 10° константа разделения изотопов изменяется приблизительно на $0,15\%$. Однако в природе зависимость изотопного состава углерода карбонатов от температуры почти не улавливается, вероятно, также вследствие отсутствия истинного равновесия в естественной системе $\text{CO}_2 - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{=}$.

В заключение еще раз подчеркнем, что явление обогащения морских карбонатов тяжелым изотопом — фундаментальный факт в геохимии изотопов углерода.

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА В ПРОЦЕССЕ ФОТОСИНТЕЗА

Идея о биологическом фракционировании изотопов была высказана В. И. Вернадским задолго до того, как появилась практическая возможность измерить естественные вариации изотопного состава элементов.

А. Нир и Е. Гульбрансен (Nier, Gulbransen, 1939) впервые экспериментально установили, что изотопный состав органического и неорганического углерода различен, причем органическое вещество обогащено легким изотопом. Вслед за тем Б. Мерфи (Murphey, 1941), Б. Мерфи и А. Нир (Murphey, Nier, 1941), измерив относительное содержание изотопа C^{12} в углероде живых организмов, ископаемой древесины, торфа и угля, нашли, что оно приблизительно на $2-3\%$ выше, чем в углероде атмосферной углекислоты и карбонатов.

Лабораторные эксперименты по выращиванию растений на искусственных средах с применением меченого углерода C^{14} и C^{11} показали, что растения извлекают из окружающей среды преимущественно легкий изотоп углерода, и, таким образом, причиной изотопного эффекта является избирательная ассимиляция исходной углекислоты (Weigl, Calvin, 1949).

Схема на рис. 8 отражает распределение изотопов углерода в биосфере по данным Ф. Викмана (Wickman, 1952), П. Берчи (Baertschi, 1953), Г. Крейга (Craig, 1954), Т. Рафтера (Rafter, 1955), П. Паркера (Parker, 1964) и др. Как следует из схемы, изотопный состав живого органического вещества в зависимости от экологической принадлежности изменяется в пределах δC^{13} от $-0,7$ до $-3,2\%$. Среди наземных растений, имеющих в среднем $\delta\text{C}^{13} = -2,55\%$, повышенным содержанием изотопа C^{12} отличаются тропические виды (средняя величина $\delta\text{C}^{13} = -2,83\%$). Менее обогащены легким изотопом водоросли. Морские растения, например, характеризуются диапазоном величин δC^{13} от $-0,7$ до $-1,8\%$.

Как же осуществляется биологическое фракционирование изотопов?

На первый взгляд обогащение органического вещества легким изотопом объясняется суммарным кинетическим эффектом биохимии.

мических и транспортных реакций, протекающих в организме. Возникновение кинетического изотопного эффекта обусловлено необратимым и открытым характером биохимических реакций. Для биологических систем свойственны последовательность и многостадийность превращения вещества, причем коэффициенты изотопного разделения отдельных стадий умножаются и общий кинетический изотопный эффект многократно возрастает. К этому

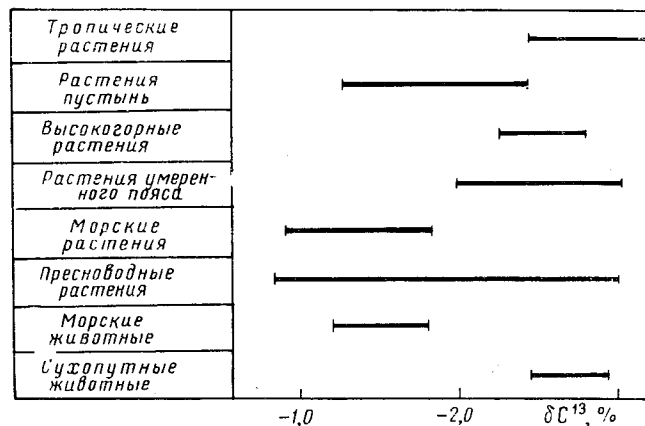


Рис. 8. Распределение изотопов углерода в биосфере

следует добавить эффект разделения изотопов в процессе транспорта вещества — при движении его через пористые перегородки, мембраны, капилляры и т. д.

Однако существует ряд факторов, ограничивающих биологический изотопный эффект. К числу этих факторов относится неодинаковая скорость реакций на отдельных стадиях цепи превращений. Если одно из звеньев этой цепи отличается низкой скоростью течения процесса, то суммарный кинетический изотопный эффект предыдущих этапов окажется сглаженным, и изотопное обогащение будет определяться сравнительно небольшим однократным кинетическим эффектом.

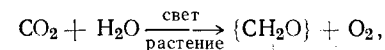
С. З. Рогинский и С. Э. Шноль (1963), рассматривая этот вопрос применительно к циклическим биохимическим реакциям (цикл Кребса), процессам полимеризации (синтез РНК и ДНК), процессам, идущим по матричному механизму (синтез белка), пришли к выводу, что разделение изотопов в этих процессах определяется не более чем однократным кинетическим или термодинамическим изотопным эффектом.

Фракционирование изотопов, обусловленное диффузией вещества через поры внутриклеточных и межклеточных перегородок, ограничено тем, что ассимилированный углерод входит в состав многоатомных молекул, так что относительная разница в массе

изотопных молекул оказывается несущественной. Большинство исследователей поэтому считают (и это подтверждается экспериментальными данными), что разделение изотопов углерода происходит в самой начальной стадии усвоения CO₂ в процессе фотосинтеза.

Ассимиляция углекислоты под действием света лежит в основе биосинтеза сложных органических соединений, осуществляемого автотрофными организмами (растениями и некоторыми видами бактерий).

Реакцию фотосинтеза принято записывать в следующем виде:



где {CH₂O} — элементарное звено образующихся в клетках первичных продуктов ассимиляции углерода.

Световая энергия поглощается хлорофиллом или заменяющими его пигментами, которые входят в состав хлоропластов у растений и хроматофоров — у бактерий. При помощи ферментов, находящихся в хлоропластах, продукты первичной фотохимической реакции включаются в сложные циклы физико-химических процессов, приводящих к образованию белков, липидов, углеводов и т. д.

М. Кальвин и др. (Bassham, Calvin, 1957) показали, что первичным более или менее стойким продуктом фиксации CO₂ является 3-фосфоглицериновая кислота — 2HOOC·CH(OH)·CHO × H₂PO₄. Дальнейшие превращения этой кислоты приводят к образованию углеводов: гексоз и полисахаридов.

Другим способом ассимиляции CO₂ является так называемый цикл Кребса — цикл трикарбоновых кислот. Начало этого цикла связано с образованием пировиноградной кислоты — CH₃·CO × COOH. В конечном счете, углерод фиксируется в карбоксильных группах аминокислот. Как показали С. Рубен и др. (Ruben и др., 1939), ассимиляция CO₂ в цикле Кребса не требует участия света.

Реакции фотосинтеза предшествует физическое вовлечение CO₂ в растительную ткань путем растворения воздушной углекислоты в цитоплазме растения. Поскольку этот процесс является неравновесным, он может сопровождаться кинетическим изотопным эффектом.

Первоначально такое предположение сделал П. Берчи (Baerischi, 1952, 1953), основываясь на аналогии процессов абсорбции CO₂ растениями и связывания углекислоты неорганическими поглотителями. Например, при связывании двуокиси углерода раствором гидроокиси бария часть углекислоты, поглощенной Ba(OH)₂ и осажденной в виде карбоната бария, обогащается приблизительно на 1,1% легким изотопом углерода по сравнению с исходной CO₂. Г. Крейг (1954) наблюдал в банках с гидроокисью

бария, оставленных открытыми на воздухе, образование осадка с δC^{13} от $-2,45$ до $-2,54\%$, т. е. обогащенным изотопом C^{12} почти до уровня, характерного для растений.

Однако подобный механизм разделения изотопов не является адекватным для биологических систем как с физико-химической точки зрения, так и с точки зрения величины изотопного эффекта. Р. Парк и С. Эпштейн (Park, Epstein, 1960) предположили, что дифференциация изотопов в процессе фотосинтеза осуществляется в два этапа. На первой стадии происходит предпочтительное поглощение из атмосферного воздуха $C^{12}O_2$ и растворение ее в цитоплазме растений. Разделение здесь обусловлено кинетическим эффектом. На втором этапе в процессе синтеза органических соединений из растворенной в цитоплазме CO_2 извлекается фракция, в свою очередь обогащенная изотопом C^{12} .

С целью подтверждения этих предположений Р. Парк и С. Эпштейн поставили серию экспериментов, используя в качестве объекта опытов листья томатов.

Растворенная в цитоплазме двуокись углерода была извлечена серной кислотой. Изотопный состав ее, как и ожидалось, оказался промежуточным между изотопным составом атмосферной углекислоты и углерода растений в целом. Среднее значение δC^{13} оказалось равным $-1,4\%$, с отклонениями в отдельных опытах на $0,3-0,5\%$. Поглощаемая растением углекислота имела $\delta C^{13} = -0,7\%$.

Отсюда фактор обогащения на первой стадии оказался равным

$$\frac{(C^{13}/C^{12})_{CO_2}}{(C^{13}/C^{12})_{раств. CO_2}} = 1,007.$$

Довольно широкие вариации фактора обогащения в отдельных опытах Р. Парк и С. Эпштейн объяснили конкуренцией кинетического и термодинамического эффекта. В случае, если адсорбция CO_2 растением осуществляется быстро, а обратная диффузия незначительна, преобладает кинетический эффект с максимально возможным разделением 1,014 (согласно П. Берчи и Г. Крейгу). Наоборот, если созданы условия для равновесного обмена поглощаемой и диффундирующей из растения CO_2 , растворенная в цитоплазме углекислота и углекислота атмосферы уподобляются системе $CO_2 - HCO_3^-$ раствора, в которой, как известно, равновесный изотопный обмен приводит к разделению изотопов с накоплением C^{13} в бикарбонате.

Таким образом, на первой стадии фактор обогащения, а вместе с тем изотопный состав растения меняются в зависимости от преобладающей роли того или иного процесса поглощения CO_2 .

Второй этап разделения изотопов углерода Р. Парк и С. Эпштейн моделировали реакцией получения 3-фосфоглицериновой кислоты. Согласно изложенным выше представлениям внедрение ассимилируемого углерода в эту кислоту означает начало его

пути в цепи химических превращений после извлечения его из цитоплазмы. В результате эксперимента было обнаружено, что 3-фосфоглицериновая кислота на $1,74\%$ обогащена легким изотопом углерода C^{12} по сравнению с углеродом бикарбонатного буфера.

На этой стадии

$$\frac{(C^{13}/C^{12})_{раств. CO_2}}{(C^{13}/C^{12})_{фикс. углерода}} = 1,0174$$

или, объединяя коэффициенты разделения обеих стадий

$$\frac{(C^{13}/C^{12})_{CO_2}}{(C^{13}/C^{12})_{фикс. углерода}} = 1,007 \cdot 1,017 = 1,024.$$

Принимая во внимание, что δC^{13} атмосферной CO_2 равна $-0,7\%$, δC^{13} растений согласно константе 1,024 может принимать значения, близкие к $-3,0\%$. Таким образом, модель Р. Парка и С. Эпштейна хорошо согласуется с наблюдаемым изотопным составом углерода растений.

Поскольку фракционирование изотопов происходит внутри растения в результате преимущественного извлечения из цитоплазмы C^{12} в процессе синтеза органических соединений, остающаяся обедненная легким изотопом углекислота, очевидно, должна удаляться из растения. Изотопный состав выдыхаемой растениями углекислоты не отличается от изотопного состава самих растений (Baertschi, 1953), но двуокись углерода, которую выделяют растения через корни, на $1,3\%$ изотопно тяжелее углерода растения в целом (Park, Epstein, 1960). Таким образом, неиспользованная CO_2 , растворенная в цитоплазме, транспортируется в корни и выделяется затем в почву.

Ф. Абельсон и Т. Хоринг (Abelson, Hoering, 1961) исследовали изотопный состав углерода аминокислот водоросли *Chlorella pyrenoidosa* и некоторых других организмов, выращенных в среде с искусственным питанием. Декарбоксилируя часть аминокислот, они выделяли и анализировали изотопный состав углерода, входящего в функциональную группу $COOH$ аминокислот. В табл. 11 приведены результаты их анализов.

Обращает на себя внимание резкое утяжеление карбоксильного углерода. По мнению Ф. Абельсона и Т. Хоринга, это значит, что часть углерода входит в протоплазму путем, отличным от реакции с образованием 3-фосфоглицериновой кислоты. Таким путем является цикл трикарбоновых кислот. Этот цикл, как упоминалось, заключает в себе извлечение CO_2 из цитоплазмы с помощью пировиноградной кислоты. В конечном счете синтезируемый таким путем углерод оказывается в карбоксильных группах аспаргиновой и глутаминовой кислоты. Очевидно, фракционирование изотопов, сопровождающее этот процесс, носит совершенно иной характер. Результатом его является обогащение изотопом

Таблица 11

Содержание C^{13} в аминокислотах фотосинтезирующей хлореллы (углерод питающей углекислоты имеет $\delta C^{13}=0$),
углерод хлореллы — $\delta C^{13}=-1,13\%$

Аминокислота	δC^{13} , %
Аспаргиновая (COOH·CHNH ₂ ·CH ₂ ·COOH)	
общий углерод	-0,35
карбоксильная группа	+0,87
декарбоксилированный остаток	-1,57
Глутаминовая (COOH·CHNH ₂ ·CH ₂ ·CH ₂ ·COOH)	
общий углерод	-0,99
карбоксильная группа	+0,96
декарбоксилированный остаток	-1,48
Аланиновая (COOH·CH ₂ NH ₂ ·CH ₃)	
общий углерод	-0,59
карбоксильная группа	+1,19
декарбоксилированный остаток	-1,48

C^{13} определенной части органического вещества по сравнению с исходным углеродом.

Как уже было отмечено, цикл Кребса может протекать без участия света, т. е. нефотосинтетически. Ф. Абельсон и Т. Хоринг использовали свойство хлореллы гетеротрофно усваивать углерод для того, чтобы оценить фракционирование при нефотосинтетической ассимиляции углерода. С этой целью они поместили культуру хлореллы в питательную среду — глюкозу, полностью лишив ее освещения и углекислоты. Некоторые результаты опыта приведены в табл. 12.

Таблица 12

Содержание C^{13} в аминокислотах нефотосинтезирующей хлореллы (углерод глюкозы имеет $\delta C^{13}=0$)

Аминокислота	δC^{13} , %	
	общий углерод	карбоксильная группа
Аспаргиновая	-0,29	-0,26
Глутаминовая	-0,03	+0,19
Аланиновая	+0,05	-0,17

ты свидетельствует о том, что накопление C^{13} в карбоксиле фотосинтезирующей хлореллы не является следствием какой-либо особой реакции разделения, а происходит за счет остаточной CO_2 , обедненной легким изотопом в процессе синтеза 3-фосфоглицериновой кислоты.

Из опытов Ф. Абельсона и Т. Хоринга с очевидностью следует, что освещенность является одним из факторов, контролирующих изотопный состав растений. Это подтвердили экспериментально Е. Дегенс и Д. Хант (Degens, Hunt, 1967), показавшие, что растения, до определенного момента развивавшиеся нормально (с есте-

ственной сменой светлого и темного периодов), а затем освещавшиеся непрерывно в течение 15 суток, изменили свой изотопный состав от $-1,6$ до $-2,2\%$, т. е. более чем на $0,5\%$ обогатились изотопом C^{12} .

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КОМПОНЕНТОВ РАСТЕНИЙ

В пределах растительной ткани изотопы углерода распределены неравномерно, что обусловлено некоторым отличием изотопного состава углерода основных компонентов живого вещества: белков, жиров, углеводов.

Ф. Абельсон и Т. Хоринг (Abelson, Hoering, 1961) выделили и измерили изотопный состав отдельных фракций органических соединений из выращенных в лаборатории фотосинтезирующих микроорганизмов.

Таблица 13

Изотопный состав углерода некоторых фракций фотосинтезирующих микроорганизмов (Abelson, Hoering, 1961)

Водоросли	δC^{13} , %		
	общего углерода клеток	липидов	аминокислот
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	-1,89	-2,28	-1,6
<i>Onocystis nidulens</i>	-1,48	-1,89	-1,3
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	-1,19	-1,73	-1,01
<i>Chromatium sp.</i>	-1,78	-2,05	-1,73

Как видно из табл. 13, липиды в среднем на $0,4\%$ обогащены легким изотопом углерода по сравнению с питающей углекислотой, которая в этих опытах имела $\delta C^{13}=0$. Липиды понимаются здесь в широком смысле, т. е. к ним относят все соединения, растворимые в эфире или в смеси эфира со спиртом (жиры, смолы, воски, стеролы, бальзамы, масла, пигменты). Весьма важным является установленный Ф. Абельсоном и Т. Хорингом факт, что обогащение липидов не является фотосинтетическим процессом.

Таблица 14

Изотопный состав углерода некоторых фракций нефотосинтезирующих (гетеротрофно развивающихся) микроорганизмов (δC^{13} глюкозы равна 0)

Водоросли	δC^{13} , %		
	общего углерода клеток	липидов	аминокислот
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	-0,01	-0,7	0,00
<i>Escherichia coli</i>	-0,19	-0,7	-0,18

Это показал эксперимент с водорослями, выращенными гетеротрофно (в глюкозе) и в темноте.

Из табл. 14 видно, что в отсутствие фотосинтеза почти не произошло фракционирования изотопов общего углерода клеток, в то же время липиды оказались обогащенными легким изотопом в среднем на 0,6%.

П. Паркер (Parker, 1964) исследовал изотопный состав углерода жирных кислот, которые составляют большую часть липидной фракции (табл. 15). Жирные кислоты обогащены легким изото-

Таблица 15
Изотопный состав жирных кислот микроорганизмов и водорослей

Организмы	Тип кислоты	δC^{13} , %
<i>Ulva sp.</i>	Общий углерод	-2,0
	Пальмитиновая	-2,7
	Стеариновая	-2,7
	Олеиновая	-2,7
	Линолевая	-2,7
	Линоленовая	-2,7
Морская трава <i>Thalassia sp.</i>	Общий углерод	-0,77
	Пальмитиновая	-2,1
	1-гексадециновая	-2,3
	Стеариновая	-2,15
	Олеиновая	-2,2
	Линолевая	-2,2
	Линоленовая	-1,9
Планктон	Общий углерод	-2,15
	Миристиновая	-2,6
	Пальмитиновая	-2,8
	Стеариновая, олеиновая и линолевая	-2,7

пом C^{12} по сравнению с общим углеродом. Это обогащение может достигать весьма значительной величины, например для *Thalassia* и др., для которой в значениях δC^{13} составляет 1,4%. Изотопный состав отдельных жирных кислот, входящих в состав одного организма, почти одинаков.

На рис. 9 показано распределение изотопов углерода в отдельных фракциях органического вещества (Hunt, Degens, 1967). Углеводы, включая целлюлозу, занимают по изотопному составу среднее положение по отношению к липидам и белкам, что и следовало ожидать, поскольку углерод жирных кислот относительно обогащен изотопом C^{12} , а аминокислот — изотопом C^{13} .

Р. Парк и С. Эпштейн (Park, Epstein, 1960) исследовали изотопный состав углерода хлорофилла. Основой химического строения хлорофилла, так же как и входящего в состав крови гемоглобина, служит порфириновое ядро. Гемоглобин, хлорофилл и множество других родственных им соединений объединяются под общим названием порфирины. В опытах Р. Парка и С. Эпштейна

углерод хлорофилла имел δC^{13} только на +0,05%, отличающуюся от углерода растения в целом. По мнению этих исследователей, хлорофиллы синтезируются в цикле трикарбоновых кислот из фракции, которая не обогащается дополнительно изотопом C^{12} . Данные об изотопном составе хлорофилла представляют особый интерес в связи с проблемой порфиринов в нефтях, которые по своей структуре аналогичны хлорофиллу.

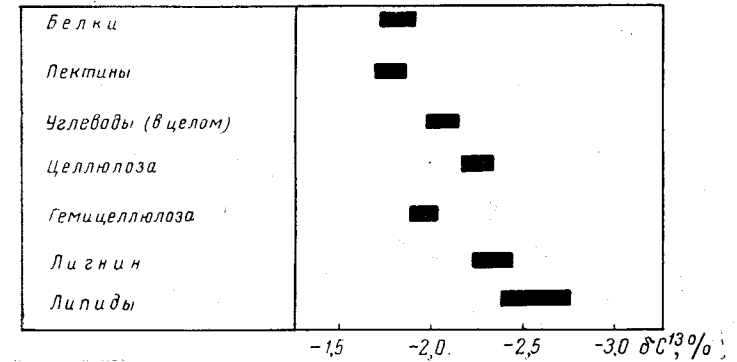


Рис. 9. Изотопный состав углерода различных фракций органического вещества (Degens, Hunt, 1967)

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА АВТОТРОФНЫХ ОРГАНИЗМОВ

Наземные растения

Биологическое фракционирование изотопов, как можно было заметить, зависит не только от внутренних, но и от внешних факторов, регулирующих процесс биосинтеза. Следовательно, среда должна играть заметную роль в формировании изотопного состава органического вещества. Действительно, экологическое распределение изотопов — одна из характерных сторон геохимии изотопов углерода в биосфере.

Наибольшее обогащение легким изотопом среди наземных растений свойственно тропическим растениям (средняя величина $\delta C^{13} = -2,83\%$), наименьшее — растениям пустынь (средняя величина $\delta C^{13} = -1,65\%$). Растения умеренного пояса имеют в среднем $\delta C^{13} = -2,51\%$ (см. табл. 16, рис. 8). К последней группе примыкают по изотопному составу высокогорные растения (средняя величина $\delta C^{13} = -2,53\%$). Таким образом, различие между средними значениями δC^{13} , характеризующими крайние по изотопному составу экологические группы наземных растений, составляет почти 1,2%, причем экстремальные величины δC^{13} для наземных растений в целом — 1,24 и —3,22%.

Таблица 16

Изотопный состав углерода наземных растений

Образец	Местонахождение	δC^{13} , %	Исследователи
1	2	3	4
<i>Растения тропических лесов</i>			
<i>Trigunaea ecuadorensis</i>	Эквадор	-3,05	Ф. Викман (Wickman, 1952) То же
<i>Leonia cymosa</i>	Икитос, Перу	-2,85	»
<i>Chrysochlamys weberbaueri</i>	Тинго-Мария, Перу	-2,88	»
<i>Sclerobium</i>	Тинго-Мария, Перу	-2,43	»
<i>Mimusops ditandriifolium</i>	Либерия	-2,76	Г. Крейг (1954)
Железное дерево, <i>Rhamnidium ferreum</i>	Маршалльские острова	-2,73	То же
<i>Ficus paraensis</i>	Икитос, Перу	-2,85	Ф. Викман (Wickman, 1952) То же
<i>Cordia nodosa</i>	Тинго-Мария, Перу	-3,22	»
<i>Carludovica palmata</i>	Рио-Пита, Перу	-3,18	»
<i>Omedia aspera</i>	Тинго-Мария, Перу	-2,52	»
	Среднее	-2,83	
<i>Растения пустынь</i>			
<i>Calligonum acanthopterum</i>	Туркмения	-1,24	Ф. Викман (Wickman, 1952) »
<i>Arthropytum arborescens</i>	Рептек, Туркмения	-1,27	»
<i>Haloxylon aphyllum</i>	Средняя Азия	-1,27	»
<i>Salsola richteri</i>	Туркмения	-1,30	»
<i>Tamarix androssovi</i>	Аму-Дарья, Туркмения	-2,43	»
<i>Ostragalus paucijugus</i>	Уч-Аджи, Туркмения	-2,37	»
	Среднее	-1,65	
<i>Высокогорные растения</i>			
Сосна <i>Pinus contorta</i>	Нью-Мексико (высота над уровнем моря 3700 м)	-2,25	Г. Крейг (1954)
Пихта <i>Abies lasiocarpa</i>	Северо-Западный Вайоминг (2300 м)	-2,79	То же
Сосна <i>Pinus contorta</i>	Северо-Западный Вайоминг (2200 м)	-2,71	»
Пихта <i>Abies lasiocarpa</i>	Южный Вайоминг (3000 м)	-2,33	»
<i>Sterculia excelsa</i>	Боливия (2700 м)	-2,61	»
Ива <i>Salix bebbiana</i>	Южный Вайоминг (2100 м)	-2,50	»
	Среднее	-2,53	
<i>Растения умеренного пояса</i>			
Клен <i>Acer saccharinum</i>	Иллинойс, США	-2,70	Г. Крейг (1954)
Ясень <i>Fraxinus excelsior</i>	Швейцария	-2,35	»
Кедр <i>Chamaecyparis obtusa</i>	Япония	-2,33	»

Продолжение табл. 16

Образец	Местонахождение	δC^{13} , %	Исследователи
1	2	3	4
<i>Dacrydium cupressinum</i>	Новая Зеландия	-2,57	Г. Крейг (1954)
<i>Lycopodium selago</i>	Калдас, Бразилия	-2,52	Ф. Викман (Wickman, 1952) То же
<i>Lycopodium selago</i>	Росток, Швеция	-2,78	»
<i>Marchantia berteroana</i>	Пуеце, Чили	-2,65	»
<i>Marchantia polymorpha</i>	Смаланд, Швеция	-2,63	»
<i>Marchantia</i>	Тасмания	-2,58	»
	Среднее	-2,51	

Выше подчеркивалось, что обогащение углерода растений изотопом C^{12} осуществляется в два этапа. На первом происходит преимущественное поглощение $C^{12}O_2$ из воздуха, на втором — преимущественное вовлечение в биосинтез $C^{12}O_2$ из углекислоты, растворенной в цитоплазме, и выделение обогащенного C^{13} остатка через корни. С этими двумя этапами разделения изотопов углерода в процессе фотосинтеза связаны два способа регулирования изотопного состава растений, осуществляемого внешними факторами.

Поскольку неиспользованная и выделяемая растениями CO_2 обогащена тяжелым изотопом, то, очевидно, растение будет тем более легкого изотопного состава, чем более интенсивным будет процесс высвобождения углекислоты, обедненной легким изотопом. В свою очередь, интенсивность этого процесса находится в прямой связи с интенсивностью обмена веществ.

Из уравнения материального баланса вытекает соотношение:

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{R_b - R_c}{R_a - R_c}$$

где N_a и N_b — число атомов соответственно ассимилированного и выделенного растениями углерода в виде CO_2 ;

R_a и R_b — отношение изотопов C^{13}/C^{12} в тех же фракциях;
 R_c — среднее значение отношения для всего углерода, включенного в процесс.

Если $R_b > R_a$, то чем меньше N_a/N_b , тем меньше R_a , т. е. чем больше количество выделяемой CO_2 , чем интенсивнее обменный процесс, тем больше обогащение растений изотопом C^{12} .

Указанное выше соотношение было предложено Г. Крейгом (Craig, 1954) для случая баланса ассимилированного углерода и углерода, выделяемого при дыхании. Следует уточнить, что в этом понимании соотношение не применимо, поскольку, как показали П. Берчи (Baertschi, 1953), а также Р. Парк и С. Эпштейн (Park, Epstein, 1960), изотопный состав CO_2 , выделяемой при дыхании,

идентичен изотопному составу органического углерода, т. е. $R_6 = R_a$. В связи с этим под R_6 следует понимать изотопный состав углекислоты, высвобождаемой через корневую систему.

Прямые определения величины N_a/N_6 (Rabinowitch, 1952) дают следующие результаты: для растений арктической зоны — 8,9, для растений умеренного пояса — 8,1, для растений тропических лесов — 3,3. Таким образом, в условиях тропического климата, где метаболическая активность максимальна, растения более всего обогащены легким изотопом, в пустынях обмен веществ, наоборот, набогатится на крайне низком уровне, чему и соответствует слабое обогащение растений легким изотопом. Фигурально выражаясь, растения пустынь, обладающие скудными ресурсами для биосинтеза, не могут позволить себе привередливость к изотопному составу потребляемого углерода, поэтому их изотопный состав приближается к изотопному составу атмосферной CO_2 .

Другой механизм биологического фракционирования изотопов, объясняющий экологическую дифференциацию изотопного состава наземных растений, выдвинул Ф. Викман (Wickman, 1952), согласно которому последовательное обогащение растений изотопом C^{12} происходит в результате накопления вокруг растений продуктов их метаболизма, частично вновь реализуемых в процессе фотосинтеза. Видоизмененный вариант этой гипотезы развил Ч. Килинг (Kelling, 1961a), исходивший из известных суточных изменений скорости фотосинтеза и дыхания растений.

Результатом суточного цикла фотосинтеза и циркуляции воздуха будет, с одной стороны, периодическое накопление легкой CO_2 вокруг растений, с другой стороны, перидический вынос остаточной углекислоты, обогащенной $C^{13}O_2$, из области, прилегающей к растению.

Ч. Килинг произвел измерения изотопного состава углерода в атмосфере, в воздушном пространстве вблизи растений, а также углерода самих растений. Как видно на рис. 4, в лесном воздухе колебания μ_{CO_2} и δC^{13} весьма значительны, а соответствующие кривые подобны. Кривая, характеризующая суточные изменения изотопного состава и концентрации воздушной CO_2 в районе Говард Покет, относящемся к хорошо проветриваемому высокогорному склону, сильно выположена. На рис. 10 показана зависимость между δC^{13} двуокиси углерода и величиной максимальной концентрации CO_2 в воздушном пространстве близ растений в течение суток.

Итак, площади, наиболее открытые ветрам и, следовательно, с непрерывной (а не циклической) циркуляцией воздуха, наименее благоприятны для накопления изотопа C^{12} в растениях. Наоборот, там, где воздух преимущественно застойный и циркуляция его осуществляется в результате суточных колебаний температуры, растения в большей степени обогащаются легким изотопом. Этот механизм фракционирования изотопов действует в том же направлении, что и связанный с интенсивностью обмена веществ.

Он, в частности, удовлетворительно объясняет топографическую корреляцию изотопного состава растений, которую наблюдал Ч. Килинг. Однако сам по себе изотопный эффект такого рода, очевидно, невелик и обуславливает вариации изотопного состава в пределах 0,1—0,2%.

Что касается видовых различий, то они, вероятно, существуют, но в большинстве случаев маскируются влиянием особенностей среды, которая в процессе регулирования изотопного состава растений играет роль гораздо более сильного фактора. В табл. 16 и 17 приведены несколько пар одного вида, взятых из различных районов, например, *Artemisia tridentata* (из Южного и Северного Вайоминга, США), *Selaginella selaginoides* (из Швеции и Канады), *Lycopodium selago* (из Швеции и Бразилии) и др. Во всех случаях наблюдается различие в изотопном составе индивидуумов, принадлежащих к одному виду, на 0,2—0,3% величины δC^{13} . Морские представители *chara* резко отличаются между собой (δC^{13} равна —0,96 и —1,68%) и еще более значительно — от своих пресноводных сородичей (δC^{13} равна —1,68 и —1,98%). Таким образом, диапазон внутривидовых колебаний изотопного состава растений сопоставим с диапазоном вариаций δC^{13} для растений в целом.

В то же время при определенных условиях видовые различия могут проявиться достаточно отчетливо. Например, П. Паркер (Parker, 1964), изучавший распределение изотопов углерода в организмах, относящихся к единому с точки зрения места и условий обитания сообществу (эстуария Редфиш, Мексиканский залив), нашел, что индивидуумы одного вида имеют одинаковый изотопный состав, хотя в целом для исследованного бассейна характерны колебания δC^{13} от —0,7 до —1,8%.

Никаких систематических различий между изотопным составом углерода высших и низших растений не было установлено. Как те, так и другие характеризуются приблизительно одинаковыми средними значениями и диапазоном вариации величины δC^{13} в своей экологической группе. Это подтверждает, между прочим, тот факт, что биологическое фракционирование изотопов осуществляется на клеточном уровне, а сложные процессы транспортировки и превращения веществ, свойственные высшим организмам, как правило, не вызывают дополнительного разделения изотопов. В связи с этим вряд ли изотопный состав растений зависит от их

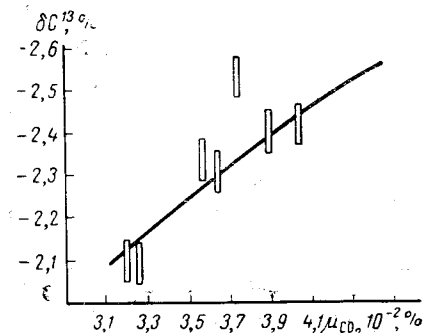


Рис. 10. Зависимость δC^{13} двуокиси углерода от ее средней концентрации в воздухе вблизи растений. По Ч. Килингу (Keeling, 1961)

Изотопный состав углерода морских и пресноводных растений

биологического возраста, так как по мере развития организма видоизменяются сложные функции, а химизм элементарных процессов сохраняется неизменным.

Ф. Викман (Wickman, 1952) сопоставил изотопный состав и возраст значительного числа видов растений и пришел к выводу об отсутствии какого-либо возрастного эффекта. Ч. Килинг (Keeling, 1961a), правда, отметил, что молодые деревья несколько больше обогащены легким изотопом, но он связывал это не с возрастом, а с высотой растения, поскольку в низкорослых растениях более заметно проявляется процесс циклического обогащения. Такой же точки зрения придерживаются К. Мюнних и Я. Фогель (Münnich, Vogel, 1959), обнаружившие, что в высоких деревьях (Верхняя Бавария) содержание легкого изотопа в углеводе древесины постепенно понижается к вершине; в этом же направлении уменьшается концентрация CO_2 в лесном воздухе.

Уникальную возможность исследовать изменение изотопного состава углерода в растениях на протяжении 2500 лет использовал Г. Крейг (Craig, 1954). В его распоряжении находился поперечный срез секвойи *Sequoia gigantea* из Сьерра-Невады (Калифорния), жившей с 928 г. до н. э. до 1649 г. н. э. Г. Крейг измерил изотопный состав древесины по радиусу через 50-летние интервалы. Возраст колец уточнял по радиоуглероду. Оказалось, что изотопный состав углерода с возрастом секвойи менялся весьма незначительно: отклонение величины δC^{13} от среднего значения не превысило 0,2%.

Морские и пресноводные растения

Углерод растений, обитающих в водной среде (табл. 17), существенно обеднен легким изотопом по сравнению с углеродом наземных растений.

Морские растения характеризуются диапазоном величины δC^{13} от $-0,7$ до $-1,8\%$ и средней величиной $\delta\text{C}^{13} = -1,37\%$. Изотопный состав пресноводных растений ближе к изотопному составу растений суши и колеблется от $-0,96$ до $-2,80\%$ (средняя величина $\delta\text{C}^{13} = -2,11\%$). Р. Парк и С. Эпштейн (Park, Epstein, 1960) поставили опыт, вырастив растение одного и того же вида в воде и в воздухе, причем растения в обоих случаях снабжались углекислотой из одного и того же источника. Величина δC^{13} для листьев, выращенных в воде, составила $-2,17\%$, а для листьев, выращенных в воздухе, $-2,7\%$.

Снижение концентрации изотопа C^{12} в растениях, произрастающих в водной среде, можно объяснить следующим образом. Двуокись углерода, растворенная в воде, ввиду равновесного обмена с газообразной CO_2 накапливает в бикарбонате изотоп C^{13} . Поскольку углекислота, растворенная в воде, и углекислота, растворенная в цитоплазме растений, находятся в одной и той же фазе, кинетический эффект в том виде, в каком он наблюдается в наземных растениях, поглощающих CO_2 из воздуха, здесь отсут-

Образец	Местонахождение	δC^{13} , %	Исследователи
<i>Морские растения</i>			
<i>Thalassia testudinum</i> (листья)	Мелководная, морская эстуария на побережье Мексиканского залива, Техас, США	-1,01	П. Паркер (Parker, 1964)
<i>Thalassia testudinum</i> (корни)		-0,7	То же
<i>Diplanthera wrightii</i>		-1,05	»
<i>Ruppia maritima</i>		-1,07	»
<i>Laurenica poitei</i>		-1,18	»
<i>Laurenica obtusa</i>		-1,5	»
<i>Enteromorpha salina</i>		-1,8	»
<i>Digenia simplex</i>		-1,8	»
<i>Corallina</i> sp.	Дезерт, штат Мэн	-1,7	Г. Крейг (1954)
<i>Halimeda</i> sp.	Майами, Флорида	-1,53	То же
<i>Penicillus</i> sp.	Лонг-Кей, Флорида	-1,33	»
<i>Ulva lactuca</i>	Венеция, Италия	-1,32	Ф. Викман (Wickman, 1952)
			То же
<i>Chara crinita</i>	Сканья, Швеция	-0,96	»
<i>Chara tomentosa</i>	Эрегрунд, Швеция	-1,68	»
<i>Sargassum natans</i>	Саргасово море, Атлантический океан	-1,32	»
<i>Sargasseum globulariaefolium</i>	Сидней, Австралия	-1,62	»
<i>Zostera marina</i>	Фиуме, Югославия	-1,47	»
	Среднее	-1,37	
<i>Пресноводные растения</i>			
<i>Chara foetida</i>	Сальта, Аргентина	-1,98	Ф. Викман (Wickman, 1952)
<i>Chara fragilis</i>	оз. Рингшен, Швеция	-1,68	То же
<i>Lobelia dortmana</i>	оз. Лильшен, Швеция	-2,46	»
<i>Typha angustifolia</i>	оз. Норрсюен, Швеция	-2,59	»
<i>Butomus umbellatus</i>	оз. Рольботон, Швеция	-2,59	»
<i>Potamogeton densus</i>	Сирия	-2,58	»
<i>Paspaleum distichum</i>	Фишук, Южная Африка	-1,13	»
<i>Potamogeton polygomi</i>	Калдас, Бразилия	-2,80	»
<i>Paspaleum distichum</i>	Калифорния, США	-1,11	»
	Среднее	-2,11	

ствует; действует только вторая ступень фракционирования изотопов с коэффициентом 1,017 согласно модели Р. Парка и С. Эпштейна.

Если принять во внимание, что δC^{13} морского бикарбоната составляет $-0,2\%$, то это объясняет верхний предел ($\delta\text{C}^{13} = -1,82\%$) обогащения морских растений легким изотопом.

Ввиду сравнительно низкой скорости диффузии CO_2 в водной среде водоросли вынуждены более экономно расходовать углекислоту, поглощенную цитоплазмой, большую ее часть переводя в органические соединения, а меньшую выделяя. Очевидно, что чем

сильнее эта тенденция, тем более приближается изотопный состав растения к изотопному составу исходного бикарбоната. Это объясняет нижний предел обогащения изотопом C^{12} ($\delta C^{13} = -0,91\%$) морских растений.

С точки зрения экологической корреляции изотопного состава морских растений представляет интерес наблюдавшаяся В. Саккетом и М. Уильямом (Sacket, William, 1965) зависимость δC^{13} морского планктона от температуры бассейна. Углерод морского планктона, обитающего в высокоширотных районах Южной Атлантики, где температура поверхности океана в среднем около $0^\circ C$, обогащен изотопом C^{12} на $0,6\%$ по сравнению с морским планктоном из тропических акваторий.

Пресноводные растения имеют широкий диапазон изменения изотопного состава углерода. По данным Ф. Викмана (Wickman, 1952), он характеризуется значениями δC^{13} от $-0,83$ до $-3,01\%$. С. Она и Е. Диви (Oana, Deevey, 1960) нашли, что средний изотопный состав озерного планктона характеризуется $\delta C^{13} = -3,0\%$, причем некоторые разновидности обогащены легким изотопом до $\delta C^{13} = -3,29\%$.

Таким образом, для пресноводных растений характерно в среднем более высокое содержание легкого изотопа углерода, чем для морских. При этом нижняя граница обогащения изотопом C^{12} для морских и пресноводных растений совпадает ($\delta C^{13} = -0,81$ и $-0,83\%$ соответственно), а верхняя для пресноводных растений значительно выше, причем иногда концентрация C^{12} в них превышает содержание C^{12} в растительном углероде суши.

Солевой состав пресноводных водоемов существенно отличен от морских. Причем это различие в наибольшей мере касается содержания биогенных элементов: N, Fe, P, SiO_2 , а также С. Доля карбонат-иона в озерной воде увеличивается на два порядка. В такой же пропорции возрастает содержание в пресной воде органического вещества. Само по себе это еще не объясняет более легкий изотопный состав пресноводных растений по сравнению с морскими, так как бикарбонат, служащий источником углерода фотосинтезирующих организмов, должен в результате обмена с CO_2 атмосферы обогащаться тяжелым изотопом C^{13} точно так же, как в морской системе HCO_3^- (мор) — CO_2 (атмосфера).

Высокая концентрация углерода в пресноводных бассейнах обусловлена, очевидно, не только их собственной биологической активностью, но и поступлением значительных масс органического вещества и органической (почвенной) углекислоты с суши. Пресноводные бассейны в отличие от морских нельзя рассматривать как системы, закрытые в отношении источников CO_2 . Непрерывный приток посторонней органической CO_2 сдвигает баланс изотопного обмена в сторону увеличения содержания легкого изотопа в бикарбонат-ионе. Экспериментальные данные вполне согласуются с таким представлением. С. Она и Е. Диви (Oana, Deevey, 1960) установили, что бикарбонат озерных вод штат Коннектикут

характеризуется $\delta C^{13} = -0,86\%$. Я. Фогель (Vogel, 1959a) для нескольких проб бикарбоната пресных вод дает среднюю величину $\delta C^{13} = -1,39\%$.

Таким образом, автотрофные пресноводные организмы получают в качестве источника углерода углекислоту, в значительной степени обогащенную легким изотопом углерода. В процессе фотосинтеза происходит дальнейшее, биологическое фракционирование изотопов. Принимая во внимание максимальный фактор фракционирования (1,017) для растений, произрастающих в воде, легко объяснить верхний предел обогащения легким изотопом углерода пресноводных растений.

В тех случаях, когда поступление органической CO_2 с суши незначительно или отсутствует, условия изотопного обмена в пресноводном бассейне приближаются к условиям морского бассейна. Именно для таких ситуаций, вероятно, характерны весьма низкие концентрации изотопа C^{12} в пресноводных растениях, совпадающие по величине δC^{13} с нижним пределом обогащения легким изотопом морских растений.

Неравномерность поступления углерода с суши, если она соизмерима со скоростью изотопного обмена между бикарбонатом и атмосферой CO_2 , очевидно, должна сказываться на изотопном составе пресноводных организмов. С. Она и Е. Диви (Oana, Deevey, 1960) установили сезонную стратификацию в изотопном составе органического вещества озерных осадков, которая, возможно, является следствием сезонных колебаний в изотопном составе озерного планктона. В условиях типичного морского бассейна такое явление невозможно.

П. Паркер (Parker, 1964) наблюдал изменение изотопного состава неорганического углерода бикарбоната морской воды, вызванное суточными вариациями фотосинтезирующей активности морских организмов. Изменение кривой на рис. 11 в сторону более положительных значений объясняется усиленным фотосинтезом водорослей в дневное время. Ночью фотосинтез приостанавливается и легкая CO_2 возвращается в воду в процессе дыхания, вследствие чего изотопный состав углерода бикарбоната изменяется в сторону более отрицательных значений δC^{13} . Эти суточные колебания аналогичны тем, которые наблюдал Ч. Килинг в изотопном составе атмосферной CO_2 над растительными массивами суши.

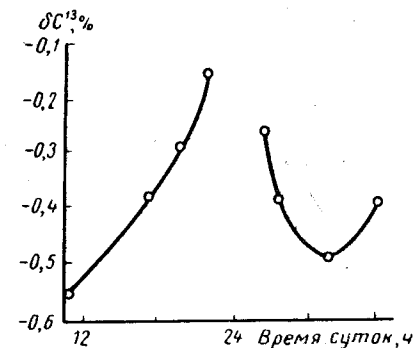


Рис. 11. Суточные вариации изотопного состава бикарбоната в бассейне Редфиш, Мексиканский залив (Parker, 1964)

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА ГЕТЕРОТРОФНЫХ ОРГАНИЗМОВ

Данные по изотопному составу углерода животного происхождения относятся главным образом к зоопланктону и беспозвоночным.

Г. Крейг (1954) измерил относительное содержание изотопов углерода мягких тканей морских беспозвоночных. Значения δC^{13} для них (от $-1,07$ до $-1,79\%$) оказались в тех же пределах, что и для морских растений. В. Саккет (Sackett, 1963) отмечает, что зоопланктон в Мексиканском заливе имеет тот же изотопный состав, что и служащий ему пищей фитопланктон. По данным Б. Мерфи (Murphey, 1941), желатин и казеин животного происхождения имеют изотопный состав, сходный с изотопным составом наземных растений. Т. Рафтер (Rafter, 1955) измерил изотопный состав углерода в нескольких образцах тканей морских и наземных животных. Белки из коровьей кости имели $\delta C^{13} = -2,77\%$, а костный жир — $\delta C^{13} = -2,93\%$. Некоторые виды панцирных рыб имели изотопный состав углерода мягких тканей от $-1,46$ до $-1,50\%$.

П. Паркер (Parker, 1964) исследовал изотопный состав углерода некоторых обитателей морского залива Редфиш (табл. 18).

зультатами экспериментов Ф. Абельсона и Т. Хоринга (Abelson, Hoering, 1961), показавших на примере хлореллы, что гетеротрофное усвоение углерода не сопровождается обогащением органического вещества легким изотопом C^{12} и является подтверждением факта, который мы неоднократно подчеркивали, что биологическое фракционирование изотопов — процесс, протекающий преимущественно на границе живого и неживого, на стадии первоначального биосинтеза.

Таблица 18
Изотопный состав углерода животных

Образец	δC^{13} , %	
	общего углерода	углерода жиров
Коричневая креветка	-1,2	-1,5
Травяная креветка	-1,5	-2,0
Манящий краб	-1,4	-1,9
Голубой краб	-1,8	-2,0
Мягкие ткани моллюска	-2,7	—
Мягкие ткани устрицы	-1,6	—
Серебристый окунь	-1,2	-1,4
Лобан	-1,3	-1,5
Рыба-игла	-1,7	—

Изотопный состав их, за исключением моллюска, находится в тех же пределах, что и изотопный состав углерода морских водорослей.

Липидная фракция органического вещества животных обогащена легким изотопом, хотя и в меньшей степени, чем соответствующая фракция в растениях.

Из приведенных данных следует, что изотопный состав животного углерода совпадает с изотопным составом соответствующего растительного источника углерода, иначе говоря, в процессе ассимиляции растительного углерода в тканях животных не происходит фракционирования изотопов. Это хорошо согласуется с ре-

ИСКОПАЕМЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД. ОРГАНОГЕННЫЕ УГЛЕКИСЛОТА И МЕТАН

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ ПРИ БИОХИМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

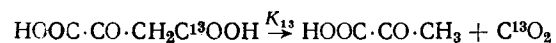
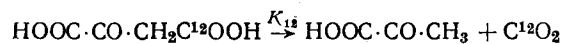
Отмершие живые организмы испытывают последовательные биохимические превращения, приводящие к распадению сложных биологических систем на все более простые соединения. Дegrаdация органического вещества происходит обычно в результате реакций брожения и биохимического окисления в присутствии бактерий. Окисление может протекать как в аэробных, так и в анаэробных условиях. В последнем случае микроорганизмы используют в качестве источника кислорода сульфаты или CO_2 .

Газообразные продукты разложения органического вещества — CO_2 и CH_4 — включаются в новый цикл углерода в биосфере. Часть органического вещества гумифицируется, захороняется в осадке и дает начало ряду горючих ископаемых. Биохимические реакции сопровождаются изотопными эффектами, причем по своим масштабам и геохимическим последствиям разделение изотопов при разложении органического вещества не уступает изотопному фракционированию в процессе фотосинтеза.

Начальная стадия разложения органического вещества — различные реакции декарбоксилирования с выделением CO_2 . Установлено, что декарбоксилирование органических кислот сопровождается разделением изотопов углерода.

А. Вуд (Wood, 1964) исследовал кинетический изотопный эффект в реакции декарбоксилирования щавелевоуксусной кислоты.

В реакциях изотопных молекул



константа скорости реакции K_{12} выше K_{13} , поэтому в образующейся двуокиси углерода содержание C^{12} больше, чем в исходном продукте, особенно в начальной стадии реакции. В некатализируемой реакции декарбоксилирования щавелевоуксусной кислоты

в водном растворе при 25°C кинетический изотопный эффект K_{12}/K_{13} составляет 1,0418.

А. Вуд предпринял интересную попытку изучить изотопный эффект при декарбоксилировании щавелевоуксусной кислоты под действием редкоземельных катализаторов, обладающих различными магнитными свойствами. Это должно было выявить парамагнитный изотопный эффект, обусловленный ядерным парамагнетизмом C^{13} в противоположность отсутствию магнитного момента у C^{12} .

Однако полученные А. Вудом результаты анализов (табл. 19) не доказывают наличия парамагнитного изотопного эффекта при нормальных условиях в изученной им реакции.

Таблица 19
Кинетический изотопный эффект при реакции
декарбоксилирования щавелевоуксусной кислоты
на редкоземельных катализаторах

Катализатор	Магнетизм	K_{12}/K_{13}
Иттрий	Диамагнетик	$1,0356 \pm 0,0028$
Диспрозий	Парамагнетик	$1,0342 \pm 0,0017$
Гадолиний	»	$1,0351 \pm 0,0041$

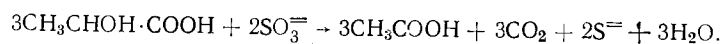
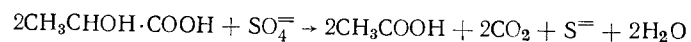
В реакции декарбоксилирования малоновой кислоты величина K_{12}/K_{13} , по данным различных исследователей (Bigeleisen, Friedman, 1949; Lindsay и др., 1951; Ropp, Raean, 1952), находится в пределах 1,018—1,030.

Я. Бигеляйзен с сотрудниками (Bigeleisen, Allen, 1951; Bothner-Vu, Bigeleisen, 1951) исследовал разделение изотопов углерода при декарбоксилировании трихлоруксусной и мезитиленовой кислот. Кинетический изотопный эффект K_{12}/K_{13} в первом случае составил 1,034, а во втором 1,037.

Результаты исследований показывают, что при химическом разложении органического вещества наблюдается обогащение выделяющейся CO_2 легким изотопом, обусловленное кинетическим изотопным эффектом. Кинетический изотопный эффект для различных реакций декарбоксилирования в среднем близок к величине K_{12}/K_{13} , равной 1,030, что приблизительно соответствует разнице в 3% между δC^{13} высвобожденной CO_2 и исходного органического углерода в начальной стадии реакции.

И. Каплан и С. Ритенберг (Kaplan, Rittenberg, 1964) исследовали изотопный эффект при микробиологическом окислении лактата. Окисление производилось в анаэробных условиях сульфатредуцирующими бактериями *Desulfovibrio desulfuricans*. По существу, в этом случае происходило декарбоксилирование лактата, так как CO_2 , выделяющаяся из лактата при окислении его

Desulfovibrio desulfuricans, образуется почти исключительно в результате расщепления карбоксильной группы.



Опыты проводились на развивающихся и покоящихся культурах при разных температурах и скоростях реакций. Как следует из табл. 20, метаболическая CO_2 во всех опытах оказалась не-

Таблица 20

Разделение изотопов углерода в процессе метаболизма *Desulfovibrio desulfuricans* на лактате (Kaplan, Rittenberg, 1963)

Окислитель	Содержание лактата, моль	Температура, °С	Количество использованного лактата, %	Скорость образования продуктов	$\delta^{13}\text{C}_{\text{СООН}}$, %	
					углерода CO_2	углерода клеток
<i>Развивающаяся культура</i>						
				$M_{\text{CO}_2} \cdot 10^3$ мл·ч		
$\text{SO}_4^{=2}$	0,02	30	7,9	1,4	-0,55*	-0,59
$\text{SO}_4^{=2}$	0,04	30	6,4	2,3	-0,58	-0,63
$\text{SO}_4^{=2}$	0,08	30	4,2	1,9	-0,78	-0,58
<i>Покоящаяся культура</i>						
				$M_{\text{CO}_2} \cdot 10^{12}$ клетка·ч		$\text{CO}_2/\text{S}^{**}$
$\text{SO}_4^{=2}$	0,12	35	0,6	9,1	-0,74	2,0
$\text{SO}_4^{=2}$	0,12	15	0,6	1,9	-0,88	2,1
$\text{SO}_3^{=2}$	0,12	35	0,6	6,6	-1,28	1,2
$\text{SO}_3^{=2}$	0,12	25	0,8	3,3	-1,08	1,3
$\text{SO}_3^{=2}$	0,12	15	1,0	2,0	-0,92	1,4
$\text{SO}_3^{=2}$	0,12	5	0,5	0,3	-0,69	—
$\text{SO}_3^{=2}$	0,12	35	0,4	5,3	-0,98	—
$\text{SO}_3^{=2}$	0,12	15	2,1	4,6	-0,91	—
$\text{SO}_3^{=2}$	0,12	—	3,0	1,4	-0,89	1,6

* Значения δ измерены по отношению к $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ карбоксильного углерода исходного лактата.

** Отношение молярных концентраций.

сколько обогащенной легким изотопом по сравнению с углеродом карбоксила. Однако наблюдаемый изотопный эффект невелик. Коэффициент разделения α , рассчитанный по этим данным, равен приблизительно 1,005 для развивающихся *Desulfovibrio desulfuri-*

cans и 1,011 для покоящейся культуры, т. е. меньше, чем при неорганическом декарбоксилировании. Создается впечатление, что бактерии фактически препятствуют преимущественному выделению C^{12}O_2 , обусловленному кинетическим изотопным эффектом, причем чем интенсивнее микробная жизнедеятельность, тем в большей степени подавляется кинетический изотопный эффект. Тенденция к выделению изотопно-тяжелой CO_2 при микробиологическом разложении органического вещества подтверждается также результатами опытов по метановому брожению.

Метановое брожение наряду с биохимическим окислением является распространенным путем деградации органического вещества. В. Розенфельд и С. Силвермен (Rosenfeld, Silberman, 1959), используя культуру метанопроизводящих бактерий, изучили изотопный состав CH_4 и CO_2 , выделяющихся в процессе ферментации метанола. Во всех опытах CH_4 обогащался легким изотопом по сравнению с исходным углеродом метанола. В первой порции CH_4 изотопное обогащение достигало 9,4% при 23°С. С увеличением температуры скорость образования метана возрастала, а обогащение изотопом C^{12} несколько снижалось — до 8,3% при 30°С (табл. 21).

Таблица 21

Разделение изотопов углерода углекислоты и метана, выделяющихся в процессе метанового брожения

Условия опыта	Коэффициент разделения α			Исследователи
	$\frac{\text{C}_{\text{орг}}}{\text{CH}_4}$	$\frac{\text{CO}_2}{\text{C}_{\text{орг}}}$	$\frac{\text{CO}_2}{\text{CH}_4}$	
0,1 М. метанол, 30 °С	1,081	—	—	В. Розенфельд и С. Силвермен (Rosenfeld, Silberman, 1959)
0,25 М. метанол, 30 °С	1,083	—	—	То же
0,25 М. метанол, 23 °С	1,094	—	—	»
0,1 М. метанол, 30 °С	1,080	—	—	Н. Накаи (Nakai, 1961)
0,1 М. уксусная кислота, 30 °С	1,080	—	—	То же
0,1 М. уксусная кислота, 30 °С	1,080	1,003	1,083	»
0,1 М. уксусная кислота, 30 °С	1,067	1,007	1,074	»
Теоретическая константа равновесия CO_2 — CH_4 , 25 °С	—	—	1,061	Г. Крейг (1954)

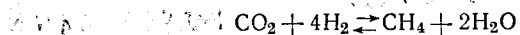
Опыты с метановым брожением продолжил Н. Накаи (Nakai, 1961). Метанопроизводящие бактерии выращивались им на метаноле и уксусной кислоте. Предельное обогащение метана легким изотопом достигало 8,0% при 30°С. Напротив, метаболическая

CO₂ была несколько обеднена изотопом C¹² — на 0,3—0,7% по сравнению с исходным органическим углеродом. Коэффициент разделения изотопов (α) между CO₂ и CH₄, вычисленный в начальной стадии опыта, составил, так же как и у В. Розенфельда и С. Силвермена, 1,090.

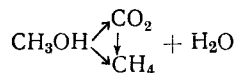
Замечено, что по мере течения ферментационного эксперимента обогащение метана легким изотопом постепенно уменьшается. Н. Накаи продолжительное время выдерживал ферментационную суспензию совместно с продуктами реакции в замкнутом объеме. Как следует из табл. 22, суммарный изотопный состав продуктов реакции, а следовательно, и исходного вещества, почти не изменялся в интервале от 7 до 25 дней опыта. За то же время δC¹³ метана изменялась от —9,43 (при δC¹³ исходного вещества —2,24%) до —7,06%, а CO₂ — от —1,78 до —0,92%. В целом коэффициент разделения CO₂/CH₄ уменьшился от 1,083 до 1,066.

Это явление можно объяснить тем, что наряду с биологическим кинетическим эффектом, который резко проявляется в начальной стадии процесса, происходит изотопный обмен между продуктами биохимической реакции. Термодинамический изотопный эффект в обменной системе CO₂—CH₄ обуславливает накопление изотопа C¹² в метане. Теоретическая константа равновесия изотопного обмена CO₂—CH₄ составляет 1,061 при 25°С, т. е. очень близка к конечной величине разделения, установленной в опытах Н. Накаи.

Н. Накаи (Nakai, 1961) предположил, что изотопный обмен осуществляется посредством следующей обменной реакции, катализируемой бактериями:



Возможен и другой изотопно-обменный механизм, поддерживаемый бактериями. Например, метановое брожение метилового спирта в присутствии бактерий *Methanobacterium omelianski* осуществляется по следующей схеме:



Как показали С. Рубен и М. Камен (Ruben, Kamen, 1940), при добавлении в реакцию углекислоты, меченной изотопом C¹¹, радиоактивный углерод появляется в метане. Это означает, что углекислота не только является конечным продуктом, но, будучи выделена при разложении, сама служит источником кислорода, восстанавливаясь при этом до метана. Метан, в свою очередь, частично может окисляться до CO₂. Такой механизм обеспечивает обмен углеродными атомами между CO₂ и CH₄, следовательно, изотопный обмен.

На рис. 12 представлен построенный по данным Н. Накаи график изменения количеств CO₂ и CH₄ в течение ферментационного

опыта. Количество углекислоты во второй половине опыта остается постоянным или несколько снижается, несмотря на продолжение процесса метанового брожения. Возможно, это происходит в результате восстановления бактериями части метаболической CO₂ до метана и объясняет, таким образом, утяжеление CH₄ в опытах Н. Накаи.

Равновесие изотопного обмена в системе CO₂—CH₄ даже при каталитическом действии бактерий достигается не быстро (табл. 22). Между тем прогрессивное утяжеление метана наблюдалось и в том случае, когда газообразные продукты реакции систематически выдувались азотом из реакционного объема и тем самым исключался продолжительный контакт CO₂ и CH₄. Объяснить это явление только увеличением концентрации C¹³ в остаточном субстрате невозможно, поскольку доля использованного бактериями органического вещества была незначительной по сравнению с исходным количеством его.

Результаты опытов с метановым брожением убеждают в том, что при микробиологическом разложении органического вещества, особенно в присутствии смешанных культур, одновременно или последовательно протекает ряд процессов, находящихся в сложной зависимости один от другого и, возможно, характеризующихся изотопными эффектами различного знака.

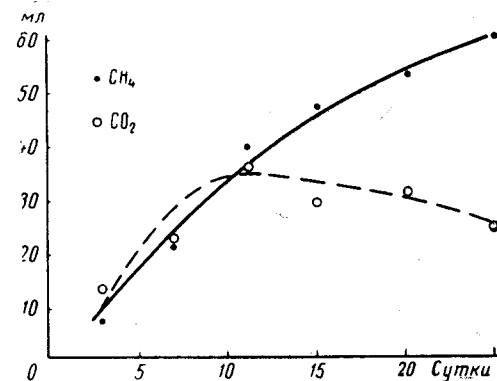


Рис. 12. Выход продуктов метанового брожения CH₄ и CO₂ в течение ферментационного опыта

Таблица 22
Количество и изотопный состав углерода продуктов бактериальной ферментации 0,1 М CH₃COOH (δC¹³ = —2,24%) при 30 °С (Nakai, 1961)

Продолжительность опыта, сутки	CH ₄		CO ₂		CH ₄ + CO ₂
	объем, мл	δC ¹³ , %	объем, мл	δC ¹³ , %	δC ¹³ , %
3	6,9	—9,43	13,1	—1,78	—4,42
7	21,0	—9,31	22,4	—1,85	—5,46
11	40,1	—8,88	34,8	—1,62	—5,51
15	48,2	—7,81	29,8	—1,11	—5,25
20	54,0	—7,85	31,5	—1,10	—5,36
25	62,4	—7,06	25,5	—0,92	—5,28

ОРГАНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД В ОСАДКЕ

Органический углерод, заключенный в молодых осадках, представляет собой промежуточную субстанцию по отношению к живым организмам и углеродсодержащим минералам органического происхождения. Изотопный состав органических минералов, очевидно, в значительной мере определяется направлением преобразования изотопного состава органического вещества в процессе диагенеза осадка.

В табл. 23 приведены некоторые результаты анализов изотопного состава углерода органического вещества морских илов. Обращает на себя внимание обогащение углерода осадков легким изотопом по сравнению с исходным углеродом морских растений и животных. Это обогащение (средняя величина $\delta C^{13} = -2,14\%$) выше верхнего предела, установленного для морских растений ($\delta C^{13} = -1,82\%$), а по сравнению со средним изотопным составом морских водорослей ($\delta C^{13} = -1,37\%$) составляет почти 0,8%.

Относительную обогащенность изотопом C^{12} углерода некоторых образцов можно объяснить примесью органического вещества континентального происхождения. Например, в керне из Средиземного моря В. Эккелман и др. (Eckelmann и др., 1962) определили наличие пыльцы наземных растений и пресноводных водорослей. Не исключено, что это имеет место в мелководных иловых отложениях Флоридского залива и Калифорнийского побережья (Silverman, Epstein, 1958). Однако повышенное содержание изотопа C^{12} характерно также для органического углерода таких осадков, где любая примесь терригенного материала полностью исключается, например в глубоководных осадках экваториальной Атлантики ($\delta C^{13} = -1,93\%$, табл. 23) или Тихого океана (δC^{13} от $-1,95$ до $-2,46\%$) (Landergrén, 1954). Следовательно, обогащение органического вещества в осадке легким изотопом является непосредственным результатом процесса его минерализации.

В связи с этим представляет интерес исследование вариаций изотопного состава углерода в вертикальном разрезе донного осадка. В. Эккелман и др. (Eckelmann и др., 1962) определили относительное содержание изотопов углерода в кернах донных осадков и одновременно их абсолютный возраст, пользуясь радиоуглеродным методом (см. табл. 23). В глубоководном керне из Средиземного моря наблюдается увеличение содержания C^{12} с глубиной от $-2,05$ до $-2,30\%$. В 7-метровом слое ила в донных отложениях Карибского моря содержание C^{12} в органическом веществе возрастает с глубиной от $-2,01$ до $-2,27\%$.

Геохимические исследования показали, что от поверхности дна до глубины 460 см обстановка в донных осадках анаэробна. Они обогащены сульфидами и содержат большое количество органического вещества. Ниже органическое вещество окислено, содержание его невелико, сульфиды не встречаются. Интересно, что в верхнем слое керна (от 100 до 460 см) изотопный состав углерода почти

Изотопный состав углерода органического вещества в морских осадках

Акватория	Глубина моря, м	Абсолютный возраст осадка по C^{14} , лет	Глубина взятия образца от поверхности дна, см	δC^{13} , %	Исследователи
Юго-восточная часть Тихого океана, 270 км от северо-западного берега Южной Африки	2800	0—150 000	0—701	—2,23	В. Эккелман и др. (Eckelmann и др. 1952)
Южная часть Атлантического океана, 90 км от африканского побережья	73	3380 — — 4130 —	70	—2,08	То же
			110	—2,10	
			140	—2,02	
			200	—2,03	
			230	—2,03	
280	—2,03				
Экваториальная Атлантика	3840	80 000	320	—1,93	»
Карибское море, вблизи побережья Венесуэлы	460	— 11 000 — — — — —	100	—2,01	»
			200	—2,03	
			300	—2,03	
			400	—2,06	
			460	—2,04	
			480	—2,21	
			601	—2,32	
701	—2,27				
Средиземное море	2816	—	136	—2,21	»
Средиземное море	2816	— — —	80	—2,05	»
			595	—2,29	
			785	—2,30	
Флоридский залив		Содержание органического вещества (г на 100 г сухого осадка)	152—167	—2,03	С. Сильвермен и С. Эпштейн (Silverman, Epstein, 1958)
			0,07	—2,15	
			0,17	—2,62	
			0,47	—2,60	
			0,25	—2,60	
Среднее . . .				—2,14	

постоянен (δC^{13} от $-2,01$ до $-2,04\%$), в то время как в интервале от 460 до 701 см δC^{13} изменяется от $-2,04$ до $-2,27\%$. Органическое вещество, экстрагированное из донного осадка Флоридского залива, также обнаружило корреляцию изотопного состава углерода с глубиной: в интервале от 150 до 200 см δC^{13} изменяется от $-2,03$ до $-2,60\%$ (Silverman, Epstein, 1958). В том же направлении увеличивалось и количество органического вещества, содержащегося в иле. В интервале 175—180 см был встречен пропласток, почти целиком состоящий из остатков морских растений *Thalassia testudium* ($\delta C^{13} = -2,62\%$). Произрастающие в морской воде современные представители этого вида имеют $\delta C^{13} = -1,2\%$. С. Ландергрэн (Landergrén, 1954) установил, что органическое вещество, экстрагированное из верхней части керна со дна Тихого океана, имеет $\delta C^{13} = -2,08\%$, а из нижней части — в среднем $-2,28\%$.

Дифференциация изотопного состава органического углерода в разрезе осадка наблюдается не всегда. Например, все анализы керна, взятого из залива Санта Барбара в интервале от 15 до 200 см, дали одинаковую величину δC^{13} , равную $-2,33\%$. То же самое характерно для донного ила из южной части Атлантического океана, где δC^{13} углерода органического вещества в интервале 70—280 см остается в узких пределах — от $-2,10$ до $-2,03\%$ (см. табл. 23). Однако углерод органического вещества осадка в целом заметно обогащен легким изотопом по отношению к возможному источнику. Очевидно, в этом случае процесс, идущий с фракционированием изотопов, локализуется на донной поверхности, не проникая в глубь осадка.

Таким образом, органическое вещество, захороненное в морских осадках, повсеместно существенно обогащено легким изотопом по сравнению с углеродом морских организмов. Кроме того, существует тенденция к последовательному накоплению изотопа C^{12} от более молодых к более древним слоям ила.

Объяснение этим фактам можно дать, предположив, что диагенез осадка сопровождается фракционированием изотопов, которое состоит в преимущественном удалении из органического вещества тяжелого изотопа углерода. Однако описанные выше процессы биохимического разложения органического вещества не обеспечивают такого разделения изотопов. Наоборот, кинетический изотопный эффект при распаде органических соединений, в том числе при различных реакциях декарбоксилирования, обуславливает выделение легкой CO_2 и обогащение остатка тяжелым изотопом. Углекислота, образующаяся в результате окисления органического вещества сульфатредуцирующими бактериями, также обогащена изотопом C^{12} . Продукты разложения органического вещества при метановом брожении — CO_2 и CH_4 , как следует из табл. 22, в сумме характеризуются относительно более высоким содержанием C^{12} , чем исходный углерод.

В. Саккет и Р. Томпсон (Sackett, Thompson, 1963) исследовали изотопное фракционирование в процессе неорганического окисле-

ния осадка. С этой целью они обработали биомассу осадка перекисью водорода. Оказалось, что органическое вещество, потерявшее примерно треть своего углерода, обогащается тяжелым изотопом в среднем на $0,18\%$. Изученные биохимические реакции, таким образом, не объясняют механизма разделения изотопов углерода в органическом веществе осадка.

Однако обогащение осадка изотопом C^{12} может возникнуть не только в результате фракционирования изотопов углерода, но и вследствие селективного характера разложения органического вещества. Как выше отмечалось, распределение изотопов в отдельных компонентах растений неравномерное. Наиболее обогащена легким изотопом липидная фракция растений. С другой стороны, известно, что жиры, смолы, воски обладают наибольшей сопротивляемостью к разложению, поэтому их доля в процессе превращения органического осадка должна увеличиваться, повышая тем самым содержание C^{12} в органическом углероде.

Другой возможный путь обогащения осадка изотопом C^{12} вытекает из установленного Ф. Абельсоном и Т. Хорингом (Abelson, Hoering, 1961) факта повышенной концентрации изотопа C^{13} в карбоксильных группах аминокислот. Поскольку декарбоксилирование белков является одной из распространенных реакций, протекающих при участии бактерий, возможно, что разрушение и удаление карбоксильной группы приводит к дополнительному обогащению органического вещества в целом легким изотопом.

В отличие от морских осадков изотопный состав углерода органического вещества пресноводных водоемов менее изменен по сравнению с изотопным составом исходного растительного материала. В. Саккет и Р. Томпсон (Sackett, Thompson, 1963) измерили отношение C^{13}/C^{12} органического углерода речных осадков. Диапазон колебаний величины δC^{13} для 18 образцов донного ила из рек штатов Алабама и Миссисипи (США) составил от $-2,43$ до $-2,83\%$, средняя величина $-2,62\%$. В. Эккелман и др. (Eckelmann и др., 1962) проанализировали несколько образцов органического углерода из осадков дельты р. Ориноко в северо-восточной части Венесуэлы. Возраст осадков, определенный радиоуглеродным методом, несколько больше 11 000 лет. Изотопный состав углерода здесь характеризуется средним значением $-2,5$. Такую же величину δC^{13} для органических скоплений болот и дельт рек нашли В. Броеккер и А. Уолтон (Broecker, Walton, 1959). С. Она и Э. Диви (Oana, Deevey, 1960) исследовали изотопный состав планктона и органических илов в озерах штата Коннектикут (США). Величина δC^{13} , характеризующая органическое вещество ила, колеблется от $-2,75$ до $-3,25\%$. Пресноводный планктон имеет среднее значение δC^{13} , близкое к $-3,0\%$.

Сопоставление среднего изотопного состава органического вещества пресноводных илов ($\delta C^{13} = -2,65\%$) со средним изотопным составом пресноводных растений ($\delta C^{13} = -2,11\%$) показывает, что разделение изотопов углерода в процессе диагенеза

пресноводных осадков происходит в том же направлении, что и в морских условиях, но соответствующий изотопный эффект значительно меньше. Объяснением может служить то обстоятельство, что растения суши, как известно, содержат меньше жиров и других липидов, чем морской планктон и водоросли. Кроме того, липидная фракция морских растений отличается особенно высокой концентрацией легкого изотопа по отношению к прочим компонентам. В наземных и пресноводных растениях это различие меньше.

Наряду с дифференциацией изотопного состава органического углерода по вертикальному разрезу донного осадка существуют площадные вариации δC^{13} . В. Саккет и Р. Томпсон (Sackett, Thompson, 1963) исследовали изотопный состав органического углерода в кернах донных осадков на обширной площади, охватывающей реки и лагуны южного побережья Соединенных Штатов, мелководную шельфовую часть Мексиканского залива, изолированную от океана рифовым барьером, и открытые воды Мексиканского залива. Изотопный состав углерода для образцов морских осадков Мексиканского залива характеризуется δC^{13} от $-1,9$ до $-2,1\%$. Среднее значение δC^{13} для лагунных и речных осадков $-2,62\%$. При этом в мелководной части морского бассейна изотопный состав углерода осадков меняется в направлении от берега к открытому морю (δC^{13} от $-2,6$ до $-2,0\%$).

Площадные вариации изотопного состава вызваны главным образом смещением в различных пропорциях органического вещества морского происхождения и органического материала, выносимого с суши. Однако в масштабе различных климатических зон определенную роль может играть экологическая корреляция в исходном для осадков морском планктоне. В. Саккет и М. Уильям (Sackett, William, 1965) наблюдали систематическое заметное обогащение морского планктона в холодных водах Южной Атлантики изотопом C^{12} по сравнению с планктоном теплых морей. В соответствии с этим органический углерод в осадках пролива Дрейк и Аргентинского залива в высоких широтах Южной Атлантики обогащен изотопом C^{12} по сравнению с образцами из экваториальных районов приблизительно на $0,6\%$.

ПОЧВЕННАЯ УГЛЕКИСЛОТА

Характерная особенность почвы как части биосферы — интенсивное развитие жизни, высокая концентрация органического вещества и интенсивная переработка его в условиях хорошего доступа кислорода. Среди прочих геосфер почва отличается максимальным числом оборотов биологических процессов и является поэтому одним из наиболее мощных генераторов CO_2 в природе. Ежегодно в почве образуется $13,5 \cdot 10^{10}$ т CO_2 (Успенский, 1956), т. е. в течение приблизительно 500 лет через нее проходит количество CO_2 , равное содержанию углекислоты в мировом океане.

От интенсивности поступления почвенной CO_2 , как указывалось выше, зависит состояние изотопно-обменной системы CO_2 — HCO_3^- — CO_3^{2-} в пресноводных водоемах и, следовательно, изотопный состав углерода пресноводных организмов и осадков. Почвенная углекислота принимает участие в процессах, протекающих в коре выветривания. Двуокись углерода, выделяющаяся из почвы в атмосферу, обуславливает локальные колебания концентрации и изотопного состава углерода атмосферной CO_2 . Таким образом, геохимическое значение процессов, протекающих в почве, не ограничивается рамками только самой педосферы.

Существуют несколько основных источников поступления углекислого газа в почву: углекислота, образовавшаяся в результате биохимического окисления органического вещества, воздушная углекислота, проникающая в почву в процессе газообмена с атмосферой, углекислота, выделяемая корнями растений, углекислота, образующаяся вследствие выщелачивания карбонатного материала. Основные виды расхода почвенной CO_2 : выделение в атмосферу, растворение и вымывание почвенными водами, образование и вынос углеродсодержащих соединений, поглощение углекислоты в процессе корневого питания растений.

Все перечисленные факторы контролируют как баланс углерода в почве, так и изотопный состав почвенной углекислоты.

Литературные данные об изотопном составе углерода почвенной CO_2 ограничены одной работой автора (Галимов, 1966), касающейся изотопного состава некоторых типов почв, развитых в пределах Московской области (табл. 24). Экстремальные значения δC^{13} в изученных образцах составляют $-1,8$ и $-2,8\%$, т. е. соответствуют крайним значениям диапазона изменения изотопного состава углерода, характерного для наземных растений; средний изотопный состав углерода почвенной CO_2 ($\delta C^{13} = -2,47\%$) очень близок к среднему изотопному составу исходного растительного углерода ($\delta C^{13} = -2,55\%$), т. е. в условиях почвы отсутствует заметный изотопный эффект в системе органический углерод — двуокись углерода.

В результате деятельности микроорганизмов отмершие растения частично разлагаются до простых соединений (CO_2 , H_2O , NH_3 и др.), частично гумифицируются. Распад органических соединений может сопровождаться изотопным эффектом. Однако в почве в отличие от органических осадков и илов биохимические реакции разложения органического вещества идут, как правило, до конца, т. е. в течение определенного интервала времени разлагается все дотоле поступившее в почву органическое вещество, включая гумусовый материал. Если на отдельных стадиях минерализация органического вещества имеет место разделение изотопов, то при установившемся процессе изотопный состав CO_2 совпадает с изотопным составом исходного органического углерода.

Таблица 24

Изотопный состав углерода почвенной углекислоты (Московская область)

Количество CO_2 , %	Глубина отбора пробы, см	Место отбора пробы	$\delta^{13}\text{C}$, ‰
<i>Торфяно-глиевые почвы</i>			
3,69	25	Заболоченный луг, почва темно-бурого цвета	-2,69
1,54	15	То же	-2,75
2,68	20	»	-2,70
0,11	15	Болото	-2,44
3,57	20	Заливной луг	-2,75
0,56	30	Торфяник темно-бурый, рыхлый	-2,56
6,79	15	Торфяник плотный, глинистый	-2,70
Среднее . . .			-2,65
<i>Полевые дерново-подзолистые суглинистые почвы</i>			
0,84	14	Поле, засеянное многолетними травами, почва плотная, серого цвета	-2,45
0,62	17	Поле, засеянное многолетними травами, почва плотная, серого цвета	-2,75
0,32	10	Тот же участок, но почва менее плотная, серая с кремевым оттенком	-2,20
0,40	10	Поле, засеянное ячменем	-2,35
0,61	20	То же	-2,62
1,02	20	»	-2,63
Среднее . . .			-2,50
<i>Лесные дерново-подзолистые суглинистые почвы</i>			
0,18	25	Разреженный участок леса, ниже задернованного слоя, оподзоленный бурый суглинок	-2,67
0,51	25	Разреженный участок леса, ниже задернованного слоя, оподзоленный бурый суглинок	-2,69
0,17	25	Под густой кроной деревьев, суглинок буровато-серый	-2,34
0,16	20	То же	-2,29
Среднее . . .			-2,55
<i>Лесные подзолисто-суглинистые почвы</i>			
—	10	Разреженный еловый лес, почва покрыта хвойной лесной подстилкой, дерн отсутствует, суглинок светло-бурый, подзолистый	-2,29
—	20	То же	-2,35
0,12	15	»	-2,19
0,28	30	»	-2,52
0,10	5	Склон, поросший кустарником, характеристика почвы та же	-2,20
0,12	50	То же	-2,51
Среднее . . .			-2,34

Продолжение табл. 24

Количество CO_2 , %	Глубина отбора пробы, см	Место отбора пробы	$\delta^{13}\text{C}$, ‰
<i>Дерново-супесчаные почвы</i>			
—	22	Березовая роща на высоком берегу реки, мощность дернового горизонта 6—8 см	-2,11
0,61	20	То же	-2,30
0,54	25	»	-2,34
0,38	18	»	-2,46
0,41	16	»	-2,34
0,59	25	»	-2,33
1,01	25	Неглубокий распадок, мощность дернового горизонта 10 см	-2,37
2,02	20	Нижняя терраса р. Рожан, кустарник, почва дерново-песчаная, мощность перегнойного горизонта 14 см	-2,54
Среднее . . .			-2,35
<i>Дерново-карбонатные почвы</i>			
0,19	12	Задернованный слой почвы мощностью 4—6 см, ниже слой супеси с карбонатной щебенкой	-2,55
0,33	15	То же	-2,43
0,44	15	»	-2,58
0,64	20	Более мощный перегнойный горизонт, подстилаемый сильнокарбонатным суглинком	-2,74
0,40	25	То же	-2,50
0,12	25	Травяной склон, палево-бурый суглинок, слабокарбонатный	-2,45
0,20	5	Слабозадернованный участок, коренные известняки на глубине 18—20 см	-1,80
0,35	15	Бровка известнякового карьера, мощность почвенного слоя 20—25 см	-2,40
0,51	15	То же	-2,45
Среднее . . .			-2,48

На рис. 13 представлен график, иллюстрирующий влияние газообмена почвы с атмосферой на изотопный состав почвенной CO_2 . Пунктиром на графике изображена кривая, рассчитанная из условий полного газообмена, при котором доля CO_2 атмосферного происхождения в почвенном воздухе равна концентрации двуокиси углерода в атмосферном воздухе. Для органической двуокиси углерода $\delta^{13}\text{C}$ принята равной $-2,75\%$, а для атмосферной углекислоты $-1,02\%$.

Расчетная кривая повторяет ход экспериментальной зависимости, что позволяет сделать вывод об определенном влиянии интенсивности газообмена на изотопный состав углерода почвенной углекислоты. На расчетную кривую хорошо ложатся точки, соот-

ветствующие бездерновым подзолистым почвам. Кстати сказать, в подзолистых почвах наблюдается не только связь δC^{13} с концентрацией CO_2 , но и в отличие от других типов почв довольно отчетливо выражен вертикальный градиент изотопного состава почвенной CO_2 (см. табл. 24). По-видимому, здесь сказывается отсутствие дернового покрытия, играющего обычно роль своеобразного барьера, препятствующего проникновению атмосферной CO_2 в более глубокие слои почвы.

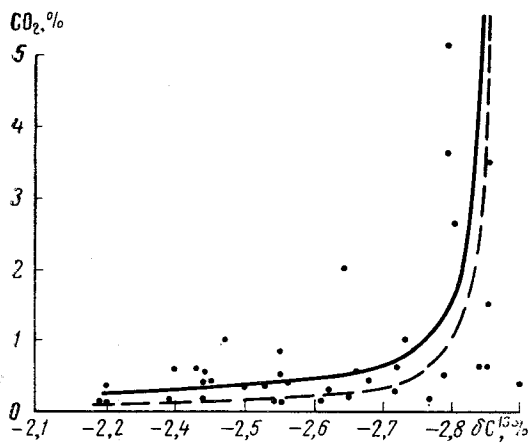


Рис. 13. Зависимость изотопного состава углерода почвенной углекислоты от концентрации ее в почвенном воздухе

шает 1%, значения δC^{13} близки к величине $-2,75\%$. Последняя, вероятно, характеризует максимальную степень обогащения почвенной CO_2 легким изотопом.

В дерново-супесчаных почвах отмечается обедненность почвенной углекислоты изотопом C^{12} ; при относительно высокой концентрации ее в почве.

Р. Парк и С. Эпштейн (Park, Epstein, 1960), как было указано, установили, что часть углекислоты, не извлекаемая из цитоплазмы растения в процессе фотосинтеза, удаляется через корневую систему в почву. Причем углерод этой углекислоты обогащен изотопом C^{13} на 1,3% больше растения в целом. Очевидно, влияние этого фактора на изотопный состав почвенной CO_2 должно возрастать в почвах с хорошо развитой корневой системой и в то же время с низким содержанием органического вещества, а следовательно, и низким выходом изотопно-легкой CO_2 при его разложении.

Песчаные и супесчаные почвы представляют собой типичный пример бесструктурных почв, очень бедных перегноем, обладающих (с точки зрения течения биологических процессов) неудовлетворительным водным режимом, ничтожной поглотительной

способностью и как следствие этого низкой микробиологической активностью и слабым накоплением гумуса. С другой стороны, в исследованном районе супесчаные почвы характеризовались хорошим дерновым покрытием и развитой корневой системой деревьев. Таким образом, здесь существуют условия, при которых заметное место в балансе почвенной CO_2 начинает занимать углекислота, поступающая в почву в процессе корневого дыхания. Это, по-видимому, и находит отражение в установленном для этого типа почв сравнительно высоком содержании в почвенной углекислоте тяжелого изотопа C^{13} .

Дерново-карбонатный тип почв был исследован на юге Московской области, где на поверхность часто выходят известняки каменноугольного возраста. Почва тонким слоем (от 3 до 20—30 см) лежит непосредственно на поверхности известняков. Весь почвенный слой густо «нашпигован» карбонатной щебенкой.

В результате выщелачивания содержащихся в карбонатной почве частичек $CaCO_3$ она пополняется углекислотой со свойственным карбонатам изотопно-тяжелым углеродом. В этих условиях следовало ожидать большего обогащения почвенной CO_2 изотопом C^{13} по сравнению с почвами других типов. Однако (см. табл. 24) здесь средний изотопный состав почвенной углекислоты ($\delta C^{13} = -2,48\%$) не отличается существенно от среднего состава других, некарбонатных почв.

Этому явлению может быть дано следующее истолкование. Обогащение карбонатных почв ионами кальция снижает их кислотность. Нейтрализация почвенного раствора, как известно, влечет за собой усиление микробиологической активности, а следовательно, ускорение процессов гумификации и минерализации органического вещества. В связи с этим карбонатные почвы отличаются повышенной генерацией CO_2 . В частности, исследованные почвы близ пос. Никитское Московской области характеризуются концентрацией CO_2 порядка 0,4—0,6%, несмотря на весьма неблагоприятные условия для сохранности углекислоты. Высокий выход биогенной углекислоты благодаря избытку ионов кальция подавляет эффект обогащения почвенной CO_2 тяжелым изотопом за счет карбонатного углерода; этим объясняются пониженные значения C^{13} углерода почвенной углекислоты.

Следует отметить, что подобное объяснение справедливо лишь для тех случаев, когда развитие карбонатных почв имеет локальный характер. Постоянно высокая карбонатность почвы постепенно приводит к накоплению нерастворимых гуматов кальция, к снижению подвижности питательных веществ и, в конечном счете, к истощению почвы. Если подстилающие почву карбонатные породы распространены на большой территории, углерод карбонатного происхождения включается в более широкий цикл, охватывающий также грунтовые воды, растения и надпочвенный слой воздуха. В конечном счете (за геологическое время) это приводит к региональному утяжелению углерода растений. Такие

Изотопный состав углерода болотного газа

условия существуют, например, на известняковых массивах (яйлах) Горного Крыма, где для почвенного растительного углерода нами было установлено значение $\delta C^{13} = -1,9\%$ и где, следовательно, даже биогенная почвенная CO_2 отличается высоким содержанием изотопа C^{13} .

БОЛОТНЫЙ ГАЗ

Болота представляют собой своеобразный тип пресноводной фации, переходный между нормальными почвами и открытыми водоемами. Обилие органического вещества в условиях высокой влажности и слабой аэрируемости болотистого грунта создает дефицит кислорода и обуславливает развитие процессов метанового брожения.

Если в почвах основным газообразным соединением углерода является CO_2 , то болотный газ состоит преимущественно из метана, содержание которого в нем колеблется от 20 до 95% (Соколов, 1964). Остальная часть приходится на углекислоту и азот.

Среди исследованных природных соединений углерода метан биохимического происхождения обладает самыми низкими значениями δC^{13} . В естественных условиях впервые это было установлено С. Она и Е. Диви (Oana, Deevey, 1960), которые исследовали метан и CO_2 , выделяющиеся из донной тины некоторых заболоченных водоемов штата Коннектикут в Америке (табл. 25). Максимальное обогащение углерода метана легким изотопом достигало величины, характеризующейся $\delta C^{13} = -8,02\%$, что более чем на 5% превышало концентрацию изотопа C^{12} в исходном растительном материале. Напротив, двуокись углерода в составе болотного газа во всех случаях оказывалась несколько обедненной изотопом C^{12} по сравнению с углеродом растений и почвенной углекислотой. Подобная картина распределения изотопов углерода в компонентах болотного газа была подтверждена в дальнейшем Н. Накаи (Nakai, 1960), Е. Диви и М. Стьювером (Deevey, Stuiver, 1964), В. С. Лебедевым (1965).

В ряде случаев метан, встречающийся в молодых осадочных отложениях, также оказывается аномально обогащенным изотопом C^{12} . По изотопному составу он существенно отличается от газов нефтяных месторождений и метана, рассеянного в стратифере. По всей вероятности, такой метан имеет биохимическое происхождение и либо образовался непосредственно в осадках, в условиях, обеспечивающих микробиологическую продукцию метана, либо генетически связан с болотным газом. Н. Накаи (Nakai, 1960), У. Коломбо и др. (Colombo и др., 1964) и автор (Галимов, 1968) описали подобные газовые залежи соответственно в современных отложениях Японии, Италии и палеогеновых отложениях Приаралья (СССР). Распределение изотопов углерода в CH_4 и CO_2 — компонентах газа — такое же, как и в болотном газе. Метан обогащен легким изотопом до $\delta C^{13} = -7,21\%$ (Гали-

Место отбора пробы	Состав газа, %				δC^{13} , %		Исследователи
	CH_4	CO_2	N_2	O_2	CH_4	CO_2	
Заболоченный пруд, Коннектикут США	2,78	0,58	91,4	4,33	-6,56	—	С. Она, Е. Диви (Oana, Deevey, 1950)
То же	65,2	0,38	32,1	1,65	-7,74	-2,06	То же
»	71,5	1,01	26,7	0,07	-7,78	-0,71	»
»	74,8	0,90	23,5	0,08	-8,02	-0,61	»
»	71,5	1,17	26,4	0,05	-7,75	-0,72	»
Болото, Ленинградская область	66,68	2,37*	30,6	0,2	-4,82	—	В. С. Лебедев (1965)
Заболоченный участок речной поймы, Коми АССР	12,91	—	83,0	0,6	-6,55	—	То же
Заболоченный участок, Калининская область	64,68	2,8*	30,7	0,24	-6,40	—	»
Лиман, не сообщающийся с морем, Краснодарский край	79,3	13,2*	—	—	-6,25	—	»
Лиман, сообщающийся с морем, Краснодарский край	34,50	1,02*	—	—	-5,44	—	»
Устье реки, впадающей в Черное море, Краснодарский край	65,0	9,4*	—	—	-5,60	—	»

* Суммарное содержание $CO_2 + H_2S$.

мов, 1968), в то время как в CO_2 концентрируется тяжелый изотоп. Изотопный состав CO_2 характеризуется в среднем величиной δC^{13} , равной $-0,69\%$, а иногда достигающей $+0,2\%$ (Oana, Deevey, 1960).

Таким образом, наблюдаемая в естественных условиях дифференциация изотопов углерода в системе CO_2-CH_4 согласуется с характером фракционирования изотопов в процессе метанового брожения, установленным в лабораторных условиях. Однако имеются и некоторые отличия. В табл. 26 приведены коэффициенты разделения изотопов между исходным органическим веществом и CH_4 , исходным органическим веществом и CO_2 , а также между CO_2 и CH_4 . Последний коэффициент численно равен произведению первых двух:

$$\alpha \left(\frac{C_{орг}}{CH_4} \right) \alpha \left(\frac{CO_2}{C_{орг}} \right) = \alpha \left(\frac{CO_2}{CH_4} \right).$$

Ниже сравниваются значения коэффициентов, рассчитанные по лабораторным данным и результатам полевых наблюдений Н. Накаи (табл. 27).

Коэффициенты разделения изотопов углерода при метановом брожении в естественных условиях

Место взятия пробы	Коэффициенты разделения			Исследователи
	$\alpha \frac{C_{орг}}{CH_4}$	$\alpha \frac{CO_2}{C_{орг}}$	$\alpha \frac{CO_2}{CH_4}$	
Сива, Япония	—	—	1,077	Н. Накаи (Nakai, 1960) То же
Ямагата, Япония	1,046	1,027	1,077	
Ямагата, Япония	—	—	1,063	
Ниигата, Япония	—	—	1,070	С. Она и Е. Диви (Oana, Deevey, 1960)
Токно, Япония	1,059	1,015	1,074	
Коннектикут, США	1,043	1,003	1,046	Н. Накаи (Nakai, 1960) То же
То же	1,051	1,021	1,074	С. Она и Е. Диви (Oana, Deevey, 1960)
»	1,032	1,021	1,053	То же
»	1,028	1,015	1,043	»

Таблица 27

Коэффициенты разделения

Среда	$\alpha \frac{C_{орг}}{CH_4}$	$\alpha \frac{CO_2}{C_{орг}}$	$\alpha \frac{CO_2}{CH_4}$
Искусственная (Ферментационный эксперимент) . .	1,073	1,005	1,078
Естественная (болотный газ)	1,046	1,027	1,074

Метаболическая CO_2 , образующаяся на искусственном субстрате, имеет изотопный состав, почти совпадающий с изотопным составом исходного углерода, тогда как метан резко обогащен изотопом C^{12} . В болотном газе обогащение метана менее значительно, но при этом CO_2 в более заметных количествах концентрирует тяжелый изотоп. В результате константы, характеризующие разделение изотопов в системе $CO_2—CO_4$, оказываются в обоих случаях приблизительно одинаковыми.

Результаты экспериментов показывают, что накопление изотопов C^{13} в двуокиси углерода, по всей видимости, не является непосредственным следствием биохимического разложения органического вещества, т. е. не обусловлено соответствующим кинетическим изотопным эффектом. Причина обогащения CO_2 изотопом C^{13} — в разделении изотопов между продуктами биохимической реакции CO_2 и CH_4 вследствие термодинамического изотопного эффекта, характеризующего обменную систему $CO_2—CH_4$.

Указанный процесс не имеет прямого отношения к разложению органического вещества и является вторичным, хотя бактерии ускоряют изотопный обмен. Поскольку концентрация CO_2 в болотном газе невысока по сравнению с метаном, в процессе изотопного обмена δC^{13} метана остается почти неизменной, в то время как в CO_2 увеличивается содержание тяжелого изотопа до величины, соответствующей константе равновесия системы $CO_2—CH_4$.

Каких-либо закономерностей в изотопном составе CH_4 и CO_2 , связанных с химическим составом болотного газа, глубиной отбора пробы и временем года, обнаружено не было (Oana, Deevey, 1960).

Изотопный состав углей

Образец	Местонахождение	Возраст	$\delta^{13}C$, %	Исследователи
Торф Лигнит Кларен	Онтарио, США Северная Дакота, США Квисленд, Австралия	Плейстоцен	-2,72	Г. Крейг (1954) То же П. Джеффри и др. (Jeffrey и др. 1955)
		Палеоцен	-2,36	
		Мел, поздний альб	-2,68	
» Антрацит Каменный уголь Кларен	Квисленд, Австралия Колорадо, США Швеция Квисленд, Австралия	Мел, ранний альб	-2,73	Г. Крейг (1954) То же П. Джеффри и др. (Jeffrey и др. 1955)
		Мел	-2,56	
		Ранний мел Юра	-2,33 -2,38	
» Дюрэн Кларен	Квисленд, Австралия Новый Южный Уэльс Квисленд, Австралия	Триас	-2,49	» В. Компстон (Compston, 1960) То же
		Пермь	-2,62	
		»	-2,55	
» Дюро-кларен Антрацит	Мусвелбрук, Австралия Квисленд, Австралия Пенсильвания, США	»	-2,34	» г. Крейг (1954)
		»	-2,26	
		Карбон, пенсильванский	-2,42	
Кеннелевый уголь	Кентукки, США	То же	-2,61	То же
Битуминозный уголь	Вирджиния, США	»	-2,35	»
Каменный уголь Графитизированный антрацит	Иллинойс, США Род-Айленд, США	»	-2,29	» »
		»	-2,24	
Среднее . . .			-2,48	

УГОЛЬ

Углеобразование — один из основных путей fossilization органического вещества. Выше были описаны процессы разделения изотопов, сопровождающие превращение органического материала в современных осадках в условиях земной поверхности. Геохимия изотопов углерода древних осадков, в том числе углей, осложняется действием дополнительных факторов: геологического времени, температуры, давления и пр., роль которых в дифференциации изотопов углерода может быть в определенной мере выявлена при сравнительном анализе C^{13}/C^{12} растений и углей.

Кроме того, при рассмотрении изотопного состава углей представляется, по существу, единственная возможность оценить распространенность изотопов в растениях прошлых геологических эпох, так как в отличие от других органических ископаемых, способных к миграции, угли залегают на месте своего образования, и возраст их соответствует геологическому возрасту вмещающих отложений.

Исходным веществом для угля служит древесина наземных растений — лигнин. Обугливание происходит в анаэробных условиях, обычно при погружении органической массы ниже уровня грунтовых вод. Факторы метаморфизма — температура и давление — способствуют процессу углефикации и приводят к последовательному увеличению концентрации углерода от 60—70 до 90—98% в ряду бурые угли — каменные угли — антрациты. Угли высокой степени метаморфизма представляют собой обычно бесструктурное гелифицированное вещество, но большей частью они сохраняют следы первоначальной структуры растительной ткани и содержат форменные элементы, т. е. органические включения, имеющие строение соответствующих растительных микрокомпонентов (кутикул, спор и т. д.).

Изотопный состав угля в целом совпадает с изотопным составом углерода наземных растений. Впервые это было продемонстрировано Б. Мёрфи (Murphey, 1941). В табл. 28 приведены величины $\delta^{13}C$, которые дают представление о пределах колебаний и среднем изотопном составе углей различных типов и возраста.

На рис. 14 показаны изменения $\delta^{13}C$ углерода живых растений и углей различной степени метаморфизма — по данным Г. Крейга (1954), П. Джеффри и др. (Jeffrey и др., 1955) и В. Компстона (Compston, 1960). Сопоставление диапазона колебаний изотопного состава углей и современных растений уместно только для уяснения порядка величин, так как вариации $\delta^{13}C$ растений и углей имеют различную природу. Для растений они обусловлены видовыми и индивидуальными особенностями биосинтеза и конкретными условиями обитания их. В углях эти влияния в значительной степени усреднены, зато проявляются изотопные эффекты, связанные с превращением органического вещества в уголь и его метаморфизмом. Кроме того, приведенная схема отражает распространенность изотопов углерода только в современных растениях, тогда как изотопный состав углей, взятых в целом, включает $\delta^{13}C$, свойственные растениям различных геологических периодов.

Как указывалось выше, внутривидовые колебания изотопного состава растений, относящихся к любой физико-географической провинции, охватывают почти весь интервал δC^{13} , характерный для растений в целом. В осадочных породах определенной палео-экологической группе будет отвечать угольный пласт в пределах данного угольного бассейна.

В. Компстон (Compston, 1960) исследовал образцы, взятые из одного и того же угольного пласта бассейна Ньюкасл (Австра-

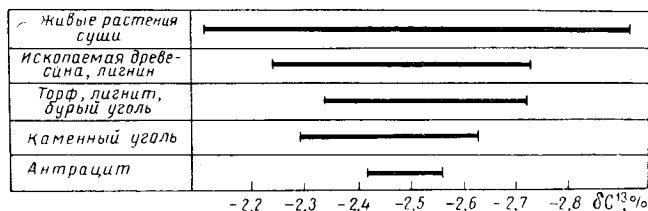


Рис. 14. Изотопный состав углей различной степени метаморфизма

лия) с интервалом приблизительно 20 км. Изотопный состав отдельных образцов отличался не более чем на 0,07% от средней величины δC^{13} , равной $-2,29\%$, причем большая часть образцов угля в пределах экспериментальной ошибки ($\pm 0,2\%$) оказалась идентичного изотопного состава. Такая однородность изотопного состава углерода в пределах угольного пласта свидетельствует о существенной гомогенизации исходной органической массы в процессе углеобразования, которая достигается, очевидно, в первоначальном, насыщенном органическим веществом растворе или геле. Показательно, что такие ингредиенты каменных углей, как фузен и ксилен, представляющие собой измененные, но сохранившие свою структуру негелифицированные фрагменты растений, имеют в пределах пласта больший диапазон вариаций δC^{13} , чем бесструктурные ингредиенты, например кларен или витрен (эввитрен). Что касается среднего изотопного состава ингредиентов и петрографических типов каменных углей, то никаких определенных закономерностей не обнаружено (Jeffrey и др., 1955).

Усреднение изотопного состава в процессе углеобразования может происходить не только в результате гомогенизации органического вещества, но и вследствие потери каких-то крайних по изотопному составу фракций растений. Установленное распределение изотопов в растительных компонентах позволяет предположить, что эти потери обусловлены, с одной стороны, отделением липидов, а с другой, — реакциями декарбоксилирования.

Дальнейшая метаморфизация углей сопровождается изменением их химического состава, которое заключается в удалении кислорода, водорода и углерода в различных пропорциях. В результате увеличивается концентрация углерода и уменьшается

содержание летучих компонентов. Сопоставление химического и изотопного состава углей в широком диапазоне колебаний соответствующих показателей, согласно В. Компстону (Compston, 1960), не выявляет каких-либо закономерностей. Угли с более или менее одинаковым содержанием углерода могут иметь существенно различный изотопный состав (табл. 29).

Таблица 29
Изотопный состав углерода некоторых типов углей
(Ньюкасл, Австралия). Данные В. Компстона (Compston, 1960)

Тип угля	C, %	H, %	δC^{13} , %
Витрен	89,6	5,1	-2,61
Витрен	89,3	5,2	-2,63
Кларен	88,7	5,1	-2,56
Витрен	87,4	5,2	-2,48
Дюро-кларен	87,2	4,7	-2,46
Дюрен	87,0	6,0	-2,53
Витрен	86,9	5,4	-2,35
Витрен	86,8	5,4	-2,56
Дюрен	85,5	4,8	-2,61

На рис. 14 заметна тенденция к сужению интервала вариаций δC^{13} в углях более высокой степени метаморфизма. Следует оговорить, что ограниченные пределы изменения δC^{13} для антрацитов, возможно, связаны с недостаточным числом анализов. В работе Ф. Викмана (Wickman, 1953) приводятся результаты измерений отношения C^{13}/C^{12} для группы антрацитов, соответствующие более широкому диапазону вариаций δC^{13} , чем указанный на схеме.

Так или иначе средняя величина δC^{13} для углей всех типов остается постоянной, что доказывает отсутствие разделения изотопов в процессе метаморфизма углей или, по крайней мере, отсутствие процессов разделения, асимметричных по отношению к среднему изотопному составу углерода углей.

Из указанного выше следует, что угли любой степени метаморфизма сохраняют изотопный состав, близкий к среднему изотопному составу исходного растительного углерода, и могут служить индикаторами средней распространенности изотопов углерода в растениях тех геологических периодов, которые соответствуют возрасту углей.

Из табл. 28 видно, что в длительное геологическое время — от карбона до плейстоцена — изотопный состав углей, а следовательно, и растений характеризовался величинами δC^{13} одного порядка. Этот многозначительный факт свидетельствует о том, что не только механизм фракционирования изотопов при фотосинтезе, но и весь комплекс условий, оказывающих влияние на изотопный состав, включая концентрацию и δC^{13} атмосферной

CO₂, интенсивность биологического цикла и пр., сравнительно мало изменился за указанный период.

В пределах единой угленосной фации, характеризующейся определенным палеоклиматическим и палеоэкологическим комплексом, изотопный состав углерода углей однороден. Влияние палеоэкологического фактора должно сказаться в различии изотопного состава углей, принадлежащих разным угольным бассейнам или образовавшихся в разное время. В. Компстон (Compton, 1960) установил, например, что верхнепермские угли Австралии приблизительно на 0,25% обогащены легким изотопом по сравнению с нижнепермскими, причем это связано с региональным изменением климата, которое в действительности имело место в Австралии на границе поздней и ранней перми.

Таким образом, изотопный состав углей может служить, очевидно, таким же индикатором континентальной палеообстановки, каким является изотопный состав карбонатов для условий морской среды.

НЕФТЬ

Изотопный состав углерода нефти интересовал исследователей с самого начала почти исключительно в связи с вопросом о происхождении ее.

Первым исследованием в этом направлении предпринял С. Вест (West, 1945). Он обнаружил, что нефть характеризуется большой величиной C¹²/C¹³ (порядка —4% в значениях δC¹³). Изотопный состав нефти слабо менялся по разрезу и площади месторождения без видимой закономерности. Позже отношение C¹²/C¹³ в небольшом числе образцов нефти определили А. В. Трофимов (1952) и Г. Крейг (1954). Оба исследователя указали высокие значения C¹²/C¹³, но меньшие, чем С. Вест. Образцы Г. Крейга имели δC¹³, близкие к —2,9%. Ф. Викман (Wickman, 1956) суммировал собственные анализы с данными Г. Крейга и указал пределы значений δC¹³ углерода нефтей —2,31 и —3,68%. Ф. А. Алексеев и В. С. Лебедев (1964) сообщили результаты анализов изотопного состава углерода нескольких образцов нефти из месторождений Краснодарского края, Южной Эмбы и Волгоградской области. Для 13 образцов нефти ими были получены значения δC¹³ от —2,7 до —3,08%, среднее значение δC¹³ = —2,9%.

Таким образом, углерод нефтей характеризуется тем же порядком величин δC¹³, что и углерод биосферы в целом. Следует подчеркнуть, предупреждая упрощенное толкование этого факта, что сам по себе он не является достаточным доказательством органического происхождения нефти. Дело в том, что битумоиды, извлекаемые из изверженных пород, безусловно являющиеся продуктом неорганического синтеза, тоже обогащены изотопом C¹² и практически идентичны по изотопному составу битумоидам осадочных пород и нефтям. Однако появление у неорганических

битумоидов подобного изотопного состава вызвано совсем другими причинами, и это мы покажем позже, когда речь пойдет об изотопном составе эндогенных минералов.

На рис. 15 показано распределение изотопного состава нефтей, охватывающее результаты приблизительно 300 анализов, выполненных различными исследователями (Kvenvolden, Squires, 1967; Müller, Wienholz, 1967; Silverman, Epstein, 1958; Eckelman и др., 1962).

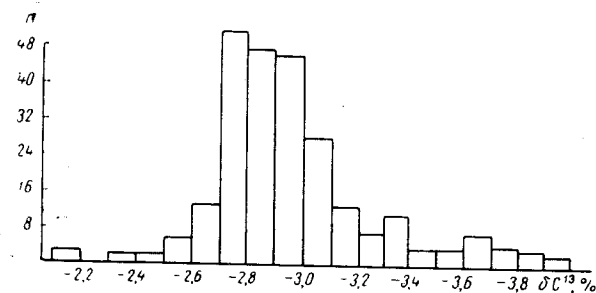


Рис. 15. Гистограмма распределения изотопного состава углерода нефти

Среднее значение δC¹³ углерода нефтей, вычисленное из этих данных, составляет —3,1%. Эта величина заметно отличается от величины, характеризующей средней изотопный состав наземных растений (δC¹³ = —2,5%) и особенно морских растений (δC¹³ = —1,4%). Следовательно, в процессе превращения органического осадка в нефть должен действовать какой-то механизм разделения изотопов, который обуславливал бы смещение изотопного состава нефти в сторону больших концентраций изотопа C¹² по сравнению со средним содержанием его в биосфере.

Рассмотренное выше фракционирование изотопов в процессе диагенеза органического осадка подсказывает, что такой механизм может заключаться в избирательном сохранении и концентрации липидной фракции органического вещества.

Индивидуальные жирные кислоты (пальмитиновая, стеариновая, олеиновая, линолевая и др.), входящие в состав морских водорослей и планктона, обогащены изотопом C¹² на 0,5—0,8%, а в некоторых случаях на 1,5% по сравнению с общим углеродом организмов. Декарбоксилирование жирных кислот, т. е. потеря группы COOH, углерод которой обогащен изотопом C¹³, приведет к еще большему концентрированию легкого изотопа в углеводородах, образующихся в процессе декарбоксилирования. Достигнутая в результате такого превращения органического вещества относительная концентрация изотопа C¹² (средняя величина δC¹³ = —2,14% для морских осадков) все еще значительно ниже среднего содержания его в углероде нефти. То же касается континентальных

условий. Это положение иллюстрируется схемой распространённости изотопов углерода в соответствующих фациях, представленной на рис. 16. Следовательно, между изотопным составом углерода нефти и захороненного органического вещества в морских и пресноводных илах сохраняется разрыв, требующий своего объяснения. Следует подчеркнуть, что возможности дальнейшего фракционирования изотопов в результате избирательного накопления отдельных фракций органического вещества оказываются уже в значительной мере исчерпанными.

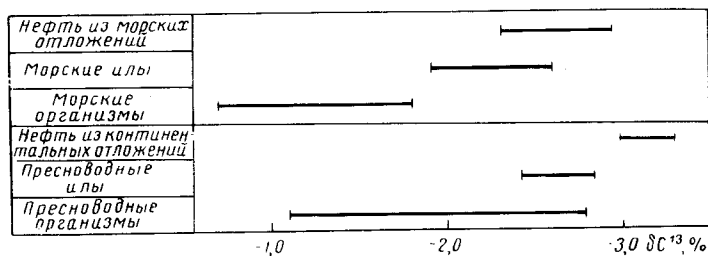


Рис. 16. Распространённость изотопов углерода живых организмов, органических илов и нефтей морских и пресноводных фаций

В связи с этим представляет интерес изотопный состав углерода органического вещества на стадии его эволюции после завершения диагенеза и до превращения в нефть. Этой стадии соответствует нахождение экстрагируемой фракции органического вещества в породе в виде рассеянных битумов или стадия микронепти по Н. Б. Вассоевичу (1959).

Мы совместно с Г. П. Мамчуром (1967 г.) исследовали хлороформенные битумоиды, извлеченные из третичных глин, гипсоангидритов и известняков ряда месторождений Предкарпатья (табл. 30).

Таблица 30

Изотопный состав углерода хлороформенных битумоидов из осадочных пород (Прикарпатье)

Месторождение	Характеристика вмещающих отложений	δC^{13} , ‰
Гора Ратын	Известняк хомогенный, сильнокавернозный	-3,05
	Зона контакта глауконитового песчаника с серосодержащей глиной	-2,69
Язовское	Глина	-3,08
	Гипс с кристаллической серой по трещинам	-3,07
»	Гипс с прослоями глины	-2,93
»	Гипс с прослоями глины	-3,08
»	Гипс заглинизированный	-3,19
Тлумачское	Гипс	-3,19

Инфракрасная спектрометрия битумоидов показала, что они представляют собой смесь углеводородных соединений типа парафинов, а также моно- и дизамещенных ароматических ядер; в них содержится также высшие кетоны, тиокетоны и нитрилы.

Анализ относительного содержания стабильных изотопов углерода показывает, что величина δC^{13} , характеризующая изотопный состав исследованных битумоидов (см. табл. 29), колеблется в сравнительно узких пределах от: -2,69 до -3,19 ‰, при среднем значении $\delta C^{13} = -3,01$ ‰.

Верхнетортонские отложения Предкарпатья, из которых были извлечены исследованные битумоиды, геологи относят к прибрежно-морской лагунной фации. Изучение изотопного состава углерода органических илов современных бассейнов подобного типа показывает, что он характеризуется $\delta C^{13} = -2,11$ ‰ (Мексиканский залив), $\delta C^{13} = -2,35$ ‰ (Флоридский залив), $\delta C^{13} = -2,33$ ‰ (залив Санта-Барбара).

Сопоставляя эти величины со средней величиной δC^{13} исследованных битумоидов, мы констатируем, что углерод последних почти на 1 ‰ легче углерода органического вещества молодых осадков и близок к изотопному составу углерода нефти, т. е. на стадии литогенеза, соответствующей образованию микронепти, концентрация изотопа C^{12} в углероде экстрагируемой фракции органического вещества достигает концентрации его в нефти. Очевидно, в таком же духе можно истолковать данные К. Крейчи-Графа и Ф. Викмана (Krejci-Graf, Wickman, 1960), исследовавших углерод битуминозных сланцев и нефтей из одного разреза и не обнаруживших заметного различия в их изотопном составе.

Ясно, что механизм концентрирования изотопа C^{12} тесно связан с механизмом образования самих битумоидов. Поскольку после завершения стадии илов обогащение изотопом C^{12} органического вещества в горных породах, по-видимому, уже не может осуществляться только в результате селективного его разложения, остается предположить, что либо в образовании битумоидов участвует только одна фракция (имеется в виду липидная), а не весь углерод органического вещества, либо в процессе образования их (в этом случае возможно из всего органического вещества) происходит «ассимиляция» углерода, отличающегося высокой концентрацией изотопа C^{12} . Источником такого углерода может быть только рассеянный в породах метан — единственное соединение в природе, углерод которого обогащен изотопом C^{12} в большей степени, чем углерод нефти ($\delta C^{13}_{CH_4}$ изменяется от -3,4 до -8,0 ‰, при средней величине $\delta C^{13} = -4,1$ ‰). Вовлечение метана в процесс образования углеводородов из органического вещества путем, подобным растворению органических соединений в метане, устраняет не только дефицит изотопа C^{12} , но и известный дефицит водорода в органическом веществе (если брать его в целом) по сравнению с нефтью. Однако химическая сторона такого процесса не ясна.

Рассмотрим более подробно вариации в изотопном составе углерода различных нефтей.

Очевидно, в какой-то степени вариации в изотопном составе нефтей должны быть унаследованы от исходного углерода. Поскольку два возможных источника углерода нефтей — органическое вещество морского и континентального происхождения — заметно отличаются по изотопному составу, это должно было отразиться на изотопном составе нефтей, принадлежащих различным фациям. По данным С. Силвермана и Энштейна (Silverman, Epstein, 1958), нефти, относимые по условиям залегания к морским, имеют δC^{13} от $-2,30$ до $-2,96\%$, а нефти из континентальных осадков — от $-2,99$ до $3,25\%$, т. е. обогащены легким изотопом (табл. 31).

Т а б л и ц а 31
Изотопный состав углерода некоторых нефтей
(Silverman, Epstein, 1958)

Место взятия пробы	Возраст вмещающих отложений	δC^{13} , %
<i>Морские отложения</i>		
Лос-Анжелес, Калифорния, США	Плиоцен	$-2,30$
Калифорния, США	Олигоцен	$-2,31$
Ла-Джола, Калифорния, США	Миоцен	$-2,46$
Суматра, Индонезия	»	$-2,53$
Венесуэла	Эоцен	$-2,53$
Юта, США	»	$-2,60$
Ла-Джола, США	Миоцен	$-2,65$
Венесуэла	»	$-2,64$
Колорадо, США	Раннепенсильванский	$-2,70$
То же	Поздний мел	$-2,73$
Монтана, США	Силур	$-2,73$
Юта, США	Пенсильванский	$-2,78$
То же	Миссисипский	$-2,92$
Монтана, США	»	$-2,94$
<i>Континентальные отложения</i>		
Формация Грин Ривер, Юта, США	Эоцен	$-2,99$
Формация Грин Ривер	»	$-3,10$
То же	»	$-3,12$
»	Палеоцен	$-3,13$
»	Эоцен	$-3,17$
Формация Грин Ривер (озокерит)	»	$-3,20$
То же	Палеоцен	$-3,25$

С. Силверман (Silverman, 1964, 1964a) считает, что изотопный состав нефти может служить критерием для отнесения ее к тому или иному фациальному типу. Однако эта точка зрения разделяется не всеми исследователями. В. Эккелман и др. (Eckelmann и др., 1962) считают, что соответствующая корреляционная связь

довольно слабая, а узкий диапазон вариаций изотопного состава нефтей в целом скорее свидетельствует о едином (континентальном, как полагают эти исследователи) источнике углерода.

По данным К. Крейчи-Графа (Krejci-Graf, 1964; Krejci-Graf, Wickman, 1960), в Венском бассейне нефти находятся в коллекторах различного фациального типа, но сходны по изотопному составу. Наоборот, на месторождении Элдингер (Западная Германия) наблюдаются различия в величинах δC^{13} нефтей из пород, относящихся к одному фациальному типу, причем нефть, существенно обогащенная изотопом C^{12} ($\delta C^{13} = -3,02\%$), залегает в несомненно морских отложениях и, судя по геологическим данным, не могла туда мигрировать из каких-либо континентальных отложений.

Нет также ясности в отношении связи изотопного состава нефти с ее возрастом, точнее возрастом вмещающих отложений. Средний изотопный состав девонских, каменноугольных и третичных нефтей, исследованных В. Эккелманом и др. (Eckelmann и др., 1962) приблизительно совпадает. Однако из табл. 31 видна тенденция к обогащению изотопом C^{12} более древних палеозойских нефтей. Подобная же тенденция обнаруживается и по данным К. Квенволдена и Р. Сьюреса (Kvenvolden, Squires, 1967), исследовавших палеозойские нефти Западного Техаса и Восточного Нью-Мексико (США):

Возраст отложений	Средний изотопный состав нефти (δC^{13} , %)
Пермский	$-2,82$
Пенсильванский	$-2,94$
Миссисипский	$-2,99$
Девонский	$-3,01$
Силурский	$-3,03$
Ордовикский	$-3,11$

Миграция нефти в горных породах вряд ли может привести к изменению ее изотопного состава. Нефть представляет собой смесь высокомолекулярных углеводородов, поэтому относительные различия в массе изотопных молекул малы; малы и соответствующие изотопные эффекты, пропорциональные корням квадратным из масс изотопных молекул. Например, уже для гексана коэффициент разделения $\alpha = \sqrt{M(C_6^{12}H_{14})/M(C_6^{13}H_{14})}$ составит только 1,005 (или 0,5%). Тем не менее С. Силверман считает, что в отдельных случаях миграция может повлиять на изотопный состав нефти. Например, характер изменения изотопного состава нефти (в целом на величину 0,4%) в пределах исследованного им месторождения Кьюрикьюр (Венесуэла) (Silverman, 1965) лучше всего объясняется (с учетом геологических данных) именно миграцией.

Связь изотопного состава нефти с ее физико-химическими свойствами едва уловима. П. Мюллер, И. Маас и Г. Хюбнер (Müller, Maas, Hubner, 1966) пытались найти зависимость между изотоп-

ным составом и удельным весом нефтей из одних отложений (пермские доломиты Тюрингского бассейна). Несмотря на то что плотность нефтей (от 0,67 до 0,92 г/см³), так же как и ее изотопный состав (δC^{13} от $-2,8$ до $-4,0\%$), изменялась в широком диапазоне, никакой связи обнаружено не было.

Существуют небольшие различия в изотопном составе отдельных фракций и дистиллятов нефти. С. Силверман и С. Эпштейн (Silverman, Epstein, 1958), применив метод хроматографии на селикагеле, выделили и измерили изотопный состав метановой, нафтеновой и ароматической фракций нефти. Углерод метановой фракции несколько богаче, а ароматической фракции беднее изотопом C^{12} , чем углерод нафтеновой фракции. Однако наблюдаемые различия изотопного состава очень малы — всего 0,1%.

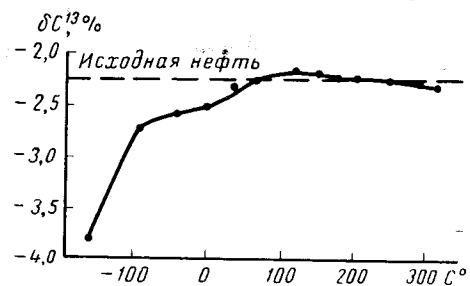


Рис. 17. Изотопный состав дистиллятов нефти (Silverman, 1964)

Тенденция парафинов к некоторому обогащению изотопом C^{12} заметна и на природных образцах: например, жидкая нефть из формации Грин Ривер имела δC^{13} от $-2,63$ до $-3,00\%$, а твердый парафин — от $-2,72$ до $-3,04\%$.

Точки кривой на рис. 17 соответствуют изотопному составу фракций нефти, выкипающих при различных температурах. При среднем изотопном составе нефти $\delta C^{13} = -2,24\%$ метан имеет $\delta C^{13} = -3,80\%$, а этан $\delta C^{13} = -2,69\%$. От пропана к гексану углерод продолжает обедняться легким изотопом и характеризуется значениями δC^{13} от $-2,59$ до $-2,26\%$. При температуре от 70 до 200°С изотопный состав углерода дистиллятов нефти остается почти неизменным и приблизительно соответствует изотопному составу сырой нефти. В более высококипящих фракциях углерод вновь несколько обогащается легким изотопом. Таким образом, изменение изотопного состава дистиллятов нефти носит регулярный характер.

По мнению С. Силвермана (Silverman, 1964), это свидетельствует о генетической связи всех углеводородов нефти, в частности об образовании низкомолекулярных углеводородов в результате расщепления высокомолекулярных углеводородов.

Представляя интерес исследования изотопного состава нефтяных порфиринов (Park, Dunning, 1961). Известно, что происхождение порфиринов в нефти является одной из острых проблем геохимии углеводородов. Порфирины представляют собой пироловые соединения, весьма сходные по структуре с хлорофиллом растений и геминном — красным веществом крови. Это сходство, а также некоторые экспериментальные данные подтверждают, по

мнению большинства геохимиков, органическое происхождение как порфиринов, так и самой нефти. Кроме того, поскольку порфирины разрушаются при температуре около 200°С, их наличие в нефти, как полагают, свидетельствует о низкотемпературном формировании ее.

Исследователи, придерживающиеся гипотезы о неорганическом происхождении нефти (Н. А. Кудрявцев, В. Б. Порфирьев), считают, что порфирины были вовлечены в нефть из растительных остатков, которые содержатся во вмещающих ее породах.

Другую альтернативу выдвинули О. А. Радченко и Л. С. Шешина (1955), отстаивающие возможность микробиологического синтеза порфиринов из углеводородов нефти.

Выше было показано, что растительные порфирины имеют изотопный состав, сходный с изотопным составом растения в целом, т. е. примерно на 0,6% богаче C^{13} , чем липидная фракция растений. В этой связи исследование Р. Парка и Х. Даннинга приобретает следующий смысл: если порфирины нефтей имеют изотопный состав, идентичный составу нефти, то вероятен их вторичный синтез из углеводородов нефти; если же разница между изотопным составом порфиринов и нефти такая же, как порфиринов и липидов растений, то это свидетельствует о растительном происхождении нефтяных порфиринов, а заодно и о «липидном» происхождении самой нефти.

Данные Р. Парка и Х. Даннинга показывают, что порфирины на 0,4—0,5% обогащены тяжелым изотопом C^{13} по сравнению с нефтью в целом. Так, изотопный состав двух образцов нефти, из которой был выделен достаточно чистый порфирин, имел δC^{13} , равное $-2,36$ и $-3,09\%$, а порфириновые агрегаты в этих образцах — соответственно $-1,96$ и $-2,6\%$. Это согласуется с представлением об органическом (растительном) происхождении нефтяных порфиринов, но в то же время не противоречит гипотезе о вторичном вовлечении порфиринов в нефть.

В связи с проблемой порфиринов заслуживает упоминания исследование изотопного состава углерода кальцита, содержавшего порфирин (Вассоевич, Галимов, 1968). Этот кальцит из Австрии был классифицирован как гидротермальный (мезотермальный), и наличие порфирина в нем рассматривалось как доказательство возможного абиогенного синтеза порфиринов (Флоровская, 1964). Однако измерение изотопного состава кальцита (среднее δC^{13} для 7 образцов было равно $-0,89\%$) показало, что это не гидротермальный кальцит, а, скорее всего, экзогенный, образовавшийся в результате растворения карбонатов поверхностными водами, содержащими органогенную CO_2 легкого изотопного состава. Поверхностные воды могут содержать порфирины наряду с другими органическими соединениями и микроскопическими растительными остатками, выносимыми из почвы, чем и объясняется обнаружение их во вторичном кальците.

Резюмируя, можно сказать, что главная, с точки зрения геохи-

Изотопный состав углерода газов осадочных пород

мин изотопов углерода, черта нефтей — обогащенность их изотопом C^{12} — находит достаточное объяснение, если рассматривать нефть как этап эволюции органического вещества. Удаётся проследить последовательное изменение изотопного состава (накопление изотопа C^{12}) органического углерода на отдельных этапах его эволюции: от углерода живых организмов к углероду органических осадков, далее к углероду рассеянных битумоидов (микронепти) и, наконец, к углероду нефтей. Однако далеко не все детали этого процесса ясны. Тут уместно отметить, что изучение закономерностей распределения изотопов углерода нефтей осложняется тем, что нефти в природе характеризуются очень узким диапазоном изменения изотопного состава, и поэтому естественные вариации в изотопном составе различных нефтей, а тем более отдельных компонентов и фракций едва выходят за пределы точности современного масс-спектрометрического метода анализа изотопного состава углерода.

ПРИРОДНЫЙ ГАЗ

В газовой фазе литосферы преобладающими являются CO_2 и CH_4 . Двуокись углерода редко образует большие скопления и содержится главным образом в растворенном и бикарбонатном состоянии в пластовых водах. Большая часть метана в осадочных породах также находится в рассеянном состоянии. В то же время метан образует скопления в виде газовых залежей.

Впервые измерившие относительное содержание изотопов углерода природного метана А. Броси и В. Харкинс (Brosi, Harkins, 1937) установили $\delta C^{13} = -3,5\%$ ($C^{12}/C^{13} = 92,2$), т. е. близкое к современному данным. В попутных газах нефтяных месторождений С. Силверман и С. Эпштейн (Silverman, Epstein, 1958) определили для метана, растворенного в нефти, $\delta C^{13} = -3,34\%$, а для газа из континентальной формации Грин Ривер $\delta C^{13} = -4,93\%$. Р. Зартман, Г. Вассербург и Дж. Рейнольдс (Zartman, Wasserburg, Reynolds, 1961) предприняли обширное исследование химического и изотопного состава газов североамериканских месторождений. Изотопный состав углерода природного газа из отложений, относящихся к различным геологическим системам, колебался от $-2,92$ до $-5,76\%$. Ф. А. Алексеев и В. С. Лебедев (1964) и В. С. Лебедев (1964, 1965) измерили изотопный состав углеводородных газов ряда газовых, газоконденсатных и нефтяных месторождений Северного Предкавказья и Днепровско-Донецкой впадины. Полученные значения δC^{13} изменялись от $-3,4$ до $-4,65\%$.

Автор исследовал изотопный состав углерода CH_4 и CO_2 из месторождений Сибири, Средней Азии, Прикаспийской впадины и се обрамления и др. (табл. 32).

В среднем изотопный состав углеводородных газов характеризуется величиной, близкой к $-4,06\%$ (не учитывая газы, относящиеся к верхнему слою осадочных пород, о которых ниже будет

Площадь	Средняя глубина залегания продуктивного горизонта, м	Возраст вмещающих отложений	$\delta C^{13}_{CH_4}$, %
<i>Иркутская область</i>			
Марково	2172	$Сm_1$	-3,74
	2626	$Сm_1$	-3,99
	2588	$Сm_1$	-3,90
Биркино	1236	$Сm_1$	-4,06
	<i>Мангышлак</i>		
Жетыбай	2260	J_2	-3,79
	2520	J_2	-4,01
	2520	J_2	-3,96
	2500	J_2	-3,89
	2450	J_2	-3,51
Узень	2430	J_2	-3,70
	1378	J_2	-3,92
	1370	J_2	-4,04
	1375	J_2	-4,28
	575	$Сr_1$	-4,91
460	$Сr_1$	-5,23	
<i>Актюбинское Приуралье</i>			
Александровская	2335	$С_3$	-3,72
Жилинская	1000	P_{1a+s}	-4,07
	1035	P_{1a+s}	-4,20
	2350	P_{1s}	-3,75
	950	P_{1a+s}	-4,39
	2360	P_{1s}	-3,58
	1455	P_{1a+s}	-4,11
Биштамакская	675	P_{1a}	-4,17
	1695—1780	P_{1a}	-4,33
	1738—1803	P_{1a}	-4,09
Джуса	1420	P_{1kg}	-3,7
	900	P_{1kg}	-3,9
<i>Западное Примугоджарье</i>			
Кенкиякская	1804	P_{1kz}	-3,75
	1700	P_{1t}	-4,11
	338	J_2	-5,62
	328	J_2	-5,80
Кокжиде	312	J_2	-6,28
	346	J_2	-5,90
<i>Прикаспийская впадина</i>			
Джаксымайская	660	T_2	-4,82
	640	$P-T$	-4,78
	665	$P-T$	-4,33
Маргыши	600	$P-T$	-4,56
	1060	P_2	-5,02
Акжар	327	$Сr_{1ap}$	-6,14
	368	$Сr_{1ap}$	-6,48
	391	J_2	-6,12

Площадь	Средняя глубина залегания продуктивного горизонта, м	Возраст вмещающих отложений	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$, ‰
Прорва	2280	J ₂	-3,64
	2300	J ₂	-3,82
	2300	J ₂	-3,79
Северное Приаралье Аккуловско-Базайская	355	Pg ₂	-7,21
	332	Pg ₂	-6,81
	345	Pg ₂	-6,78
	350	Pg ₂	-6,83
	345	Pg ₂	-6,77
	340	Pg ₂	-6,82
	383	Pg ₂	-6,62
	476	Pg ₂	-6,36
	334	Pg ₂	-7,00
	330	Pg ₂	-7,20
	Средняя Азия	1300	Sr ₁
1642		Sr ₁	-3,61
1620		Sr ₁	-3,57
1682		Sr ₁	-3,20
1670		Sr ₁	-3,64
1600		Sr ₁	-3,48
1680		J ₃	-3,27
1910		J ₃	-3,38
2120		J ₂	-4,06
Шур-Тепе Уч-Кыр			
Северный Мубарек			

Примечание: Среднее значение $\delta^{13}\text{C}$ на глубине <500 м равно -6,38%, >500 м -4,06%.

сказано особо), т. е. углерод природного газа приблизительно на 1,0% больше обогащен изотопом C^{12} по сравнению с углеродом нефти.

Индивидуальные компоненты природного газа

Изотопный состав компонентов природного газа не одинаков. Из табл. 33 следует, что метан значительно обогащен изотопом C^{12} по сравнению с высшими углеводородами. Различия в изотопном составе высших гомологов метана меньше, чем между изотопным составом метана и остальных углеводородов, но этан почти всегда несколько обогащен легким изотопом по сравнению с пропаном.

Диапазон колебаний изотопного состава высших углеводородов значительно уже, чем метана. В исследованных нами образцах изотопный состав этана и пропана колеблется от -2,7 до -3,28%, в то время как метан в этих газах имеет $\delta^{13}\text{C}$ от -3,87

Изотопный состав компонентов природного газа

Место взятия пробы	$\delta^{13}\text{C}$, ‰					Исследователи
	$\sum_{n=1}^{n=4} \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	CO_2	
Жетыбай	-4,01	-4,09	-3,28	-3,20	-0,73	Э. М. Галимов То же » » » » » » » »
»	-3,51	-3,87	-3,02	-2,91	-2,16	
»	-3,79	-3,91	-3,12	-3,00	-1,86	
Узень	-4,28	-4,35	—	—	+0,05	
»	-5,20	-5,26	—	—	-1,67	
Марково	-3,99	-4,12	—	-2,7	—	
Акжар	-5,02	-5,76	-2,99	-3,04	-1,46	
Аккуловка	-6,20	-6,36	3,22	-3,17	-0,56	
Ново-Дмитровское	-4,12	-4,24	-2,7	-2,9	—	
Итальянские месторождения	-4,12	-4,24	-2,7	-2,9	—	
Колорадо, США	-3,67	-3,92	—	—	-1,95	В. С. Лебедев, (1965) То же У. Коломбо и др. (Colombo и др., 1964) То же » » » » » »
Вайоминг, США	-3,52	-3,95	—	—	-1,50	
Нью-Мексико, США	-3,20	-3,58	—	—	-0,73	
»	—	-5,76	-3,22	-2,64	—	
»	—	-5,95	-3,31	-2,70	—	
»	—	-5,76	-3,25	-2,25	—	
»	—	-5,29	-3,23	-2,53	—	
»	—	-4,11	-3,02	-2,60	—	
»	—	-4,64	-3,19	-2,52	—	
»	—	-4,64	-3,19	-2,52	—	

до -6,36%, причем никакой корреляции в изотопном составе метана и его гомологов не наблюдается.

Двуокись углерода сопутствует метану в природном газе и широко распространена в литосфере в рассеянном состоянии. В образцах природного газа, изученных Р. Зартманом и др. (Zartman и др., 1961), $\delta^{13}\text{C}$ углекислоты изменяется от -2,19 до +1,28%. В этот же диапазон укладываются значения $\delta^{13}\text{C}$, определенные нами для некоторых газов Мангышлака. В среднем углерод CO_2 на 3% обогащен тяжелым изотопом по сравнению с углеродом метана, а диапазон колебаний $\delta^{13}\text{C}$ углерода CO_2 достигает почти 4% при среднем значении $\delta^{13}\text{C}$, равном -0,98%. Это вполне соответствует разнородности источников CO_2 .

Основными генераторами двуокиси углерода в литосфере, не считая ювенильной углекислоты, можно назвать органическое вещество и карбонаты. В результате окисления и разложения органических остатков, а также окисления газообразных и жидких углеводородов в породе поступает CO_2 , обогащенная легким изо-

топом. Карбонаты, высвобождающие CO_2 в процессе выщелачивания или при термальном метаморфизме, являются источником изотопно-тяжелого углерода.

Метанообразование в осадочных породах

Как отмечалось выше, легкие, выкипающие при низких температурах фракции нефти обогащены изотопом C^{12} приблизительно на 0,5—0,8% по сравнению с сырой нефтью. Если низкомолекулярные углеводороды образуются в природе путем разложения более высокомолекулярных компонентов нефти, то, как полагает С. Силверман (Silverman, 1964), разделение изотопов между газообразной и жидкой фазами нефти объясняет тенденцию к обогащению легким изотопом природного газа, т. е. главным образом метана. Однако такой способ метанообразования может иметь не более чем частное значение.

Согласно данным М. К. Калинко (1966) масса углерода, заключенного в нефтях, составляет $0,19 \cdot 10^{12}$ т, в то время как количество углерода метана, содержащегося в стратифере, определено в $3 \cdot 10^{12}$ т. Понятно, что фазовое разделение изотопов в системе нефть — газ не может обеспечить обогащение легким изотопом всей массы метана.

Кроме того, если бы весь метан образовался из нефти, как предполагают С. Силверман (Silverman, 1964) или А. Ф. Добрянский (1961), то это не только изменило бы изотопный состав нефти в целом, но и вызвало бы значительные вариации δC^{13} , зависящие от степени превращения и химического состава нефти, наличия попутных газов и пр., что в действительности не характерно для нефтей. Из этого напрашивается вывод, что основная масса метана в природном газе имеет геохимическую историю, отличную от ассоциирующихся с ним нефтей.

Рассматривая результаты изотопного анализа индивидуальных компонентов природного газа (см. табл. 33), можно видеть, что изотопный состав метана не находится в какой-либо зависимости от изотопного состава высших углеводородов, иначе говоря, отсутствует определенный коэффициент разделения изотопов, которым обычно характеризуется обменный или кинетический процесс, если таковой имеет место. Вместе с тем наблюдающееся обогащение этана изотопом C^{12} в системе C_2H_6 — C_3H_8 не может быть случайным; она является, очевидно, частью более общей системы CH_4 — C_2H_6 — C_3H_8 —... где самым изотопно-легким компонентом является метан. Образование метана в рамках этой системы обуславливает обязательное присутствие его в газовой фазе нефти, но процесс этот ограничен количественно, и метан, генетически прямо связанный с нефтью, составляет, очевидно, незначительную часть в общем балансе природного газа, возможно, соизмеримую с долей тяжелых газообразных углеводородов. Характерной чертой такого способа генерации метана (рис. 18, I) является то, что он всегда

образуется совместно с другими углеводородами и в равновесии с ними.

Что касается основной массы метана в осадочных породах, то изотопные данные свидетельствуют об образовании его в процессе катагенеза органического вещества путем отщепления молекул метана от органических соединений (рис. 18, II). При этом более тяжелые углеводороды не образуются. Источником углерода метана, образующегося таким способом, является весь органический

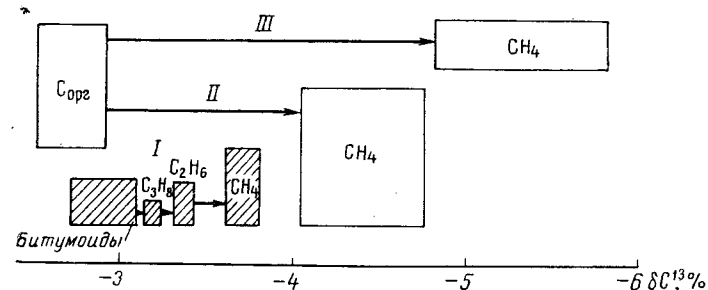


Рис. 18. Способы метанообразования в осадочных породах
I — образование метана в процессе «созревания» нефти; II — образование метана в процессе катагенеза рассеянного органического вещества; III — биохимическая генерация метана

материал, рассеянный в толще осадочных пород. Ввиду наличия огромных масс органического вещества, находящегося в осадочных породах (примерно $3500 \cdot 10^{12}$), снимается вопрос об изотопном балансе углерода, который остро встает если предположить, что метан генерируется целиком из нефти. Процесс этот протекает, очевидно, непрерывно в течение геологического времени и сопровождается кинетическим изотопным эффектом. При диссоциации крупных молекул связи C^{12} — C^{12} рвутся быстрее, чем C^{12} — C^{13} , вследствие чего отщепляющийся метан обогащается легким изотопом. Этот эффект может быть рассчитан теоретически и в некоторых случаях наблюдается экспериментально. Частным случаем проявления кинетического изотопного эффекта является обогащение изотопом C^{12} метана, образующегося при термическом крекинге углеводородов, например пропана, что было установлено еще Д. Стивенсоном (Stivenson и др., 1948) и наблюдалось С. Силверманом.

В пользу существования двух названных способов образования метана в осадочных породах говорит наблюдающая в некоторых случаях зависимость изотопного состава метана от относительной концентрации метана и тяжелых углеводородов в составе природного газа (рис. 19). У. Коломбо, Ф. Газарини и др. (Colombo, Gazzarrini, 1966), указавшие на эту зависимость, полагали что она обусловлена миграцией газа, которая, по их мнению, приводит, с одной стороны, к обогащению метана изотопом C^{12} , а с дру-

гой — к уменьшению содержания тяжелых углеводородов в составе газа. Однако, как показали исследования, в процессе миграции либо не происходит разделения изотопов, либо метан обогащается изотопом C^{13} (Галимов, 1967а; Müller, Weinholz, 1967; May и др., 1967). Указанная зависимость легко объясняется, если принять во внимание, что метан, образующийся в процессе «созревания» нефти (см. рис. 18, III) совместно со своими гомологами, несколько обеднен изотопом C^{12} по сравнению с катагенным метаном,

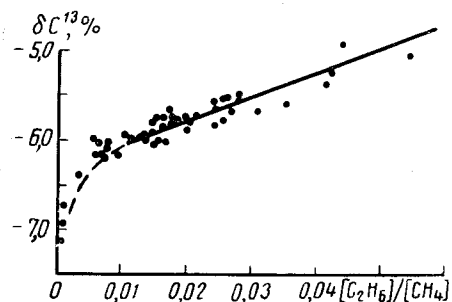


Рис. 19. Зависимость изотопного состава метана от относительной концентрации этана и метана в составе природного газа. По Газарини (Gazzarini, 1967)

свободным от присутствия тяжелых газообразных углеводородов. Различные пропорции метана из этих двух источников в составе природного газа обуславливают корреляцию изотопного состава метана с относительной концентрацией тяжелых углеводородов (см. рис. 19).

Значительное количество метана в осадочных отложениях связано с каменноугольными месторождениями. Он выделяется в процессе метаморфизма (катагенеза) каменных углей и находится в них как в свободном виде, так и в адсорбированном состоянии в поровом пространстве. В табл. 34 приведены результаты измерения δC^{13} метана из каменных углей.

Как и следовало ожидать, изотопный состав каменноугольного метана практически не отличается от изотопного состава метана газовых месторождений и газов, рассеянных в осадочных породах. Средняя величина δC^{13} равная $-4,43\%$, близка к средней величине δC^{13} ($-4,44\%$), соответствующей изотопному составу углеводородных газов, залегающих на глубине 500—1000 м.

В молодых, неглубоко погребенных отложениях метан часто обогащен легким изотопом почти в такой же степени, как метан болотных газов. Примерами месторождений, содержащих аномально легкий метан, могут служить некоторые итальянские месторождения, где согласно У. Коломбо и др. (Colombo и др. 1964)

Таблица 34
Изотопный состав метана, сопутствующего каменным углям (Воркутинский бассейн, пермские отложения)

Состояние газа	Глубина залегания пласта, м	δC^{13} , %
Адсорбированный	816	-4,27
Свободный	816	-4,35
Адсорбированный	817	-4,40
Свободный	817	-4,42
Адсорбированный	444	-4,52
Свободный	443	-4,62
Среднее		-4,43

метан характеризуется δC^{13} от $-3,75$ до $-7,5\%$. Н. Накаи (Nakai, 1960), исследовавший газовые залежи в четвертичных и плиоценовых отложениях Японии (месторождения Сива, Ямагата, Нингата, Токио), установил всюду высокое обогащение метана легким изотопом — от $-6,9$ до $-8,4\%$. На территории Советского Союза к месторождениям подобного типа относится исследованная нами метановая залежь в палеогеновых отложениях Аккуловско-Базайской площади (Галимов, 1966в). Изотопный состав метана здесь характеризуется δC^{13} от $-6,9$ до $-7,53\%$ (см. табл. 32). Поскольку обогащение метана в такой степени легким изотопом C^{12} было установлено лишь в экспериментах с метановым брожением, а в естественных условиях — в болотном газе, естественно предположить, что указанные залежи имеют биохимическое происхождение. Метан в них либо является захороненным болотным газом, либо генерируется анаэробами непосредственно в осадочных породах, залегающих вблизи поверхности (см. рис. 18, III).

Следует отметить, что залежи метана, аномально обогащенного легким изотопом, не изолированное явление, обусловленное своеобразием конкретной геохимической обстановки, они характерны для верхнего слоя осадочных пород. Средний изотопный состав углерода углеводородной части газов, залегающих на глубине до 500 м ($\delta C^{13} = -6,3\%$), более чем на 2% отличается от среднего изотопного состава основной массы газов литосферы (см. табл. 32).

Кроме упомянутой Аккуловско-Базайской площади, весьма легкий метан был установлен в залегающих на глубине 300—400 м меловых отложениях месторождения Акжар ($\delta C^{13} = -6,48\%$) и в юрских отложениях Кенкияка ($\delta C^{13} = -5,80\%$), в то время как более глубоко залегающие газы этих же месторождений характеризуются более высокими значениями δC^{13} .

Миграция

Рассматривая геохимию изотопов углерода газов, нельзя пройти мимо того факта, что газы в природе перемещаются. Миграция газа в горных породах не только приводит к перераспределению концентраций, но и может быть причиной разделения изотопов. Так, при диффузии газов в пористых средах происходит фракционирование изотопов вследствие опережающей эффузии легкого изотопа. Но диффузии мы коснемся позже. Миграция газов в горных породах происходит главным образом путем фильтрации.

При вязкостном недиффузионном течении газа через пористые среды (фильтрации) теоретически изотопный эффект отсутствует. Однако это справедливо для однофазового газового потока. В действительности газ движется в породах, насыщенных пластовой водой, с которой он взаимодействует. Исследование этого явления как в природе, так и на лабораторных моделях затруднено. Изотопный эффект, возникающий при фильтрации газа в естественных условиях, можно изучить, прослеживая изменение изотопного со-

става газа по мере продвижения его от центра к периферии подземных газохранилищ. Подобное исследование было проведено на Калужском газохранилище под Москвой (Галимов, 1967а).

На Калужском газохранилище газ из магистрального газопровода Дашава — Москва закачивается в песчаный пласт гдовского горизонта кембрийского возраста, расположенный на глубине 800—900 м. Закачка производится через компрессорные скважины в районе скв. 37 (рис. 20). Скважины 37, 39, 51 находятся в преде-

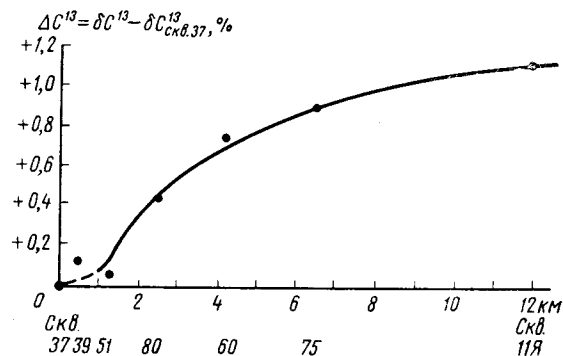


Рис. 20. График изменения изотопного состава газа, закачиваемого в газохранилище и фильтрующегося по пласту-коллектору, в зависимости от расстояния от центра закачки (скв. 37)

лах основного газового тела газохранилища, скважины 80, 60, 75, 11Я, являются контрольными и расположены на различных расстояниях от его центра. Из скважин был извлечен и проанализирован растворенный в пластовой воде газ. Оказалось, что при удалении от места закачки углерод метана обогащается тяжелым изотопом C^{13} , т. е. имеет место эффект, противоположный тому, который можно ожидать при диффузии газа. Из кинетики процесса растворения следует, что газ более легкого изотопного состава обладает повышенной растворимостью. Очевидно, метан, продвигаясь по пласту в рассеянном состоянии, постепенно обогащается тяжелым изотопом C^{13} в результате преимущественного связывания изотопно-легкого метана водой по пути миграции газа.

На другом газохранилище (в Колпино под Ленинградом) наблюдались газопроявления в четвертичных отложениях, являющиеся результатом прорыва газа из пласта-коллектора, очевидно, вследствие негерметичности покрышки (ляминаритовые глины). Изотопный состав углерода метана собственно газохранилища имеет $\delta^{13}C = -4,08\%$. Отобранный из четвертичных отложений газ, прошедший через 300-метровую толщу пород, имеет $\delta^{13}C = -4,18\%$, т. е. практически не отличается от исходного.

П. Мюллер и Р. Винхольц (Müller, Weinholz, 1967) наблюдали изотопный эффект, обусловленный миграцией, исследуя естественные газовые залежи Тюрингского бассейна, и получили результаты удивительно сходные с нашими. На месторождениях Лангензальца газ мигрирует из пермских отложений (штасфурткарбонат) через 300-метровую толщу глин в вышележащие отложения триаса (бундзондштайн). Исследование изотопного состава показало, что метан из бундзондштайн обогащен в среднем на 1,5% изотопом C^{13} по отношению к метану из штасфурткарбонат. Разделение изотопов, по мнению упомянутых исследователей, произошло в процессе фильтрации газа через глинистые отложения, разделяющие указанные газоносные горизонты. Другая структура из того же региона — Кирхайлинген-Альменхаузен — имеет геологическое строение, аналогичное строению Лангензальца, но разбита системой тектонических нарушений. Здесь метан в бундзондштайн имеет такой же изотопный состав, как в штасфурткарбонат. П. Мюллер и Р. Винхольц объясняют это тем, что миграция газа из штасфурткарбонат в бундзондштайн в данном случае осуществлялась путем прорыва его по тектоническим нарушениям, поэтому разделение изотопов не произошло (аналогичную ситуацию мы наблюдали в Колпино).

Таким образом, в зависимости от способа миграции либо метан обогащается изотопом C^{13} , либо разделения изотопов не происходит.

Изменение изотопного состава углерода метана с глубиной

Существует закономерное изменение изотопного состава газов по разрезу осадочных отложений (Галимов, 1966в). На рис. 21, основанном на данных табл. 32, наблюдается тенденция к последовательному обеднению углерода газов изотопом C^{12} от поверхностных отложений к более глубоким. Этот факт, очевидно, прошел мимо внимания предыдущих исследователей. Р. Зартман и др. (Zartman и др., 1961), например, приводят данные о глубине продуктивной зоны, к которой относятся проанализированные ими пробы газов, но не делают попытки сопоставить изотопный состав с глубиной залегания газов. Они ограничиваются выводом об отсутствии корреляции между величинами $\delta^{13}C$ и возрастом вмещающих отложений. Однако это не одно и то же. Если по данным Р. Зартмана и др. вычислить средние величины $\delta^{13}C$ метана для указанных в табл. 34 интервалов, то и для северо-американских месторождений обнаружится отчетливая связь $\delta^{13}C$ с глубиной.

Указанная зависимость не носит возрастного характера. В этом легко убедиться, сопоставляя изотопный состав углерода разновозрастных газов из различных месторождений (см. табл. 32). Например, величины $\delta^{13}C$, характеризующие углеводородные газы только из юрских отложений (месторождения Акжар, Прорва, Жетыбай,

Зависимость изотопного состава углерода углеводородных газов от глубины их залегания

Глубина, м	Данные Р. Зартмана и др. (Zartman и др., 1961)		Данные Э. М. Галимова	
	число исследованных образцов	средняя δC^{13} , %	число исследованных образцов	средняя δC^{13} , %
0—500	2	—4,84	18	—6,38
500—1000	13	—4,29	9	—4,44
1000—1500	7	—4,02	10	—4,08
1500—2000	7	—3,79	7	—3,78
2000—2500	3	—3,52	12	—3,60
> 2500	5	—4,25	4	—4,26

Узень, Кенкияк), составляют диапазон вариаций (от —3,81 до —6,58%), почти совмещающийся с диапазоном вариаций исследованных газов в целом. При этом изменение изотопного состава одновозрастных газов с глубиной, как показано на рис. 22, имеет такую же тенденцию.

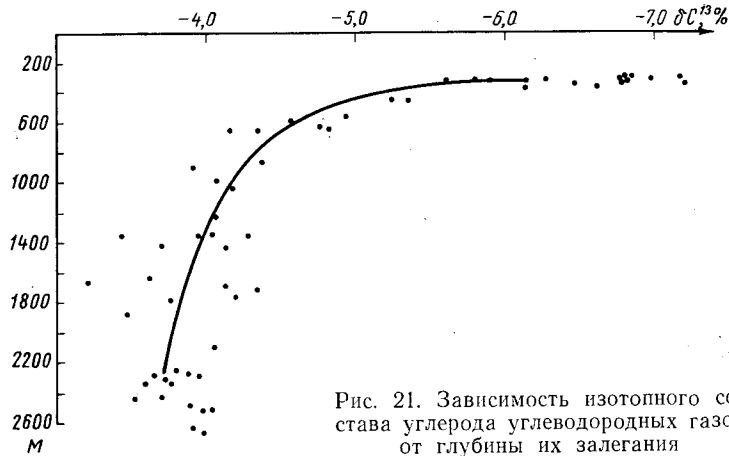


Рис. 21. Зависимость изотопного состава углерода углеводородных газов от глубины их залегания

Относительно причины наблюдаемого вертикального градиента изотопного состава газов можно высказать несколько предположений. От дневной поверхности до глубины 2500 м температура возрастает в среднем на 60—80° С. В этом интервале температур константы изотопного обмена метана с другими углеродсодержащими соединениями, включая CO_2 , уменьшаются в 1,011—1,015 раза, что соответствует уменьшению изотопного разделения на 1,0—1,5%.

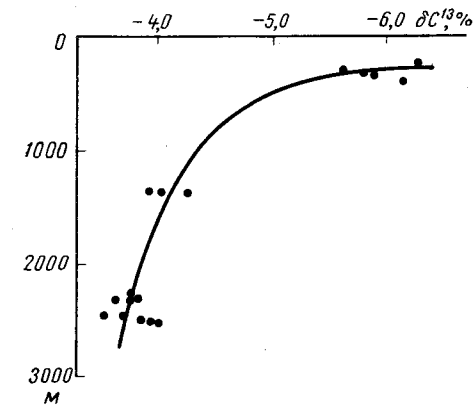


Рис. 22. Зависимость изотопного состава углерода одновозрастных (юрских) газов от глубины их залегания

Если изотопный состав метана поддерживается каким-либо обменным процессом, то температурный перепад объясняет снижение концентрации C^{12} в метане с глубиной. Таким процессом может быть изотопный обмен в системе $CO_2—CH_4$. В верхней зоне осадочных пород обменный процесс может поддерживаться бактериями. Во всяком случае величины δC^{13} CH_4 и CO_2 в газах биохимического происхождения хорошо согласуются с теоретическими константами равновесия изотопного обмена $CH_4—CO_2$ при низких температурах.

Однако в основной массе осадочных пород в отсутствие биохимических катализаторов такой обмен проблематичен. Р. Зартман и др. (Zartman и др., 1961), вычислив температуры, соответствующие состоянию изотопно-обменного равновесия CO_2 и CH_4 в газах нефтяных месторождений, пришли к выводу, что эти газы не находятся в состоянии равновесия изотопного обмена.

Убедительным, на наш взгляд, доказательством отсутствия обмена в неорганической системе $CO_2—CH_4$ при низких (до 150—200° С) температурах служит следующий факт. При анализе изотопного состава метана и углекислоты, присутствующих совместно в изолированных газовых включениях изверженных пород, оказалось, что разница в значениях δC^{13} сосуществующих CH_4 и CO_2 не превышает 1,9%, что отвечает коэффициенту разделения 1,019 и равновесной температуре 325° С (Галимов и Петерсилье, 1967). Между тем интрузия, где были отобраны образцы, уже сотни миллионов лет, начиная с девона, пребывает в охлажденном состоянии. Так как $K(CO_2/CH_4)_{25^\circ C} = 1,061$, различие в изотопном составе углекислоты и метана было бы значительно большим, если бы осуществлялся обмен в системе $CO_2—CH_4$ при относительно низких температурах остывшей интрузии. Ясно, что такого обмена не произошло. Поэтому приходится отвергнуть версию о том, что изотопный состав метана в осадочных породах и, следовательно, закономерное изменение его с глубиной контролируются обменным взаимодействием CH_4 и CO_2 .

То же можно сказать о диффузионном механизме разделения изотопов. Коэффициенты диффузии для метана в основных типах горных пород лежат в пределах $10^{-5}—10^{-7}$ cm^2/sec . В процессе диффузии, как упоминалось выше, происходит разделение изотопов вследствие опережающей эффузии легкого изотопа. При этом скорости диффузии изотопных молекул относятся как корни квадратные из масс изотопных молекул.

$$\sqrt{M_{CH_4}^{12}/M_{CH_4}^{13}}$$

Однако в пределах осадочной оболочки, газовое поле которой аппроксимируется моделью поля со множеством источников, направление диффузионных потоков сложным образом зависит от распределения концентраций газов и проницаемости пород и не характеризуется каким-либо преимущественным направлением, например снизу вверх.

Кроме того, в естественных условиях диффузия как физический процесс, приводящий к разделению изотопов, реализуется только при проникновении газа через гидродинамически непроницаемые горные породы, например глины, и приводит исключительно к рассеянию газа, а не к скоплению его. Поэтому иллюзорными являются представления о том, будто в направлении предполагаемого диффузионного потока газ в скоплениях может последовательно обогащаться легким изотопом, так же как ошибочно мнение некоторых исследователей (Colombo и др., 1965), объясняющих наличие изотопно-легкого метана в газовых залежах верхней зоны осадочных пород диффузией газа из нижележащих отложений.

Остается предположить, что указанная закономерность определяется не вторичными процессами, а фракционированием изотопов, сопровождающим первоначальное образование газов. Выше мы говорили о том, что изотопные данные свидетельствуют об образовании метана из рассеянного органического вещества по всему разрезу осадочных пород и что этот процесс характеризуется кинетическим изотопным эффектом. Последний зависит от температуры — обогащение отделяющегося метана легким изотопом уменьшается с увеличением температуры, Д. Хант и Е. Дегенс (Hunt, Degens, 1967) получили экспериментальные данные о фракционировании изотопов углерода метана, образующегося в процессе термального крекинга парафина $C_{18}H_{38}$:

Температура, °С	$\delta^{13}C_{CH_4}$, ‰
100	-6,2
350	-3,4
400	-2,9
500	-2,3
600	-1,8

Если приведенную зависимость изотопного состава углерода метана от температуры экстраполировать в область более низких температур, то окажется, что в интервале от 30 до 80°С $\delta^{13}C$ метана изменится на 1,5%, что соответствует наблюдаемому различию в изотопном составе природных газов на глубинах, отвечающих этим температурам. Таким образом, изменение величин кинетического изотопного эффекта в связи с градиентом теплового поля Земли согласуется с характером распределения изотопного состава метана по разрезу. Но это приводит к несколько неожиданному выводу. Поскольку кинетический изотопный эффект относится к стадии первоначальной генерации метана из

погребенного органического вещества, изотопный состав метана отражает, естественно, не температурные условия его залегания, а температурные условия образования. Между тем мы наблюдаем корреляцию изотопного состава газов с современным положением (и, следовательно, температурными условиями) вмещающих пород, а не с тем, которое они могли занимать в геологическом прошлом, когда происходило образование газов. Противоречие может быть устранено, если предположить, что современное газовое поле земной коры, включая газовые скопления и залежи в отложениях любого геологического возраста, сравнительно молоды, т. е. образовались в течение последнего времени, в среднем меньшего, чем время, необходимое для существенного изменения геологического строения осадочного комплекса (изменения современных глубин стратиграфических горизонтов). Газы же более древнего возраста, по крайней мере старше третичного, почти полностью рассеялись.

Можно выделить несколько зон, отличающихся характером процессов, которые преимущественно контролируют разделение изотопов. На рис. 23 пунктиром показана теоретическая кривая, соответствующая условию равновесия изотопного обмена естественной системы CO_2-CH_4 в заданном интервале температур. В интервале от 0 до 500 м (зона А), где встречается метан, предельно обогащенный легким изотопом, величины $\delta^{13}C$ природных образцов (заштрихованное поле) ложатся на теоретическую кривую. Обогащение метана изотопом C^{12} в этой зоне можно рассматривать как результат действия системы CO_2-CH_4 , обмен углерода в которой осуществляется бактериями.

Изотопные данные показывают, что микробиологические процессы идут на глубине до 300—500 м, причем в масштабах, обеспечивающих образование значительных газовых скоплений. Примером может служить Аккуловско-Базайская площадь, где залежь метана микробиологического происхождения находится на глубине 300—400 м.

Ниже биохимической зоны находится зона каталитической генерации метана. Механизм изотопного обмена в системе CO_2-CH_4 здесь отключается, так как температура еще слишком низка для действия неорганической системы CO_2-CH_4 , а бактериальная деятельность практически отсутствует (зона Б), поэтому изотопный состав метана в этой зоне не соответствует величинам $\delta^{13}C$, определяемым теоретической кривой CO_2-CH_4 (см. рис. 23). Значительное обогащение метана изотопом C^{12} по сравнению с исходным органическим веществом и вертикальный градиент значений $\delta^{13}C$, наблюдающийся в этом интервале глубин и температур, объясняются кинетическим изотопным эффектом и зависимостью кинетического изотопного эффекта от температуры.

Наконец, на еще больших глубинах и на термальных площадях, примыкающих к районам тектонической активности, вновь проявляется действие теперь уже неорганической системы CO_2-

CH₄ (зона Г). Важно отметить, что изотопный состав газов термальных районов и изверженных пород отвечает условию равновесия системы CO₂—CH₄, т. е. величины δC¹³ природного метана ложатся на теоретическую кривую (см. рис. 23). При этом в соответствии с величиной термодинамического изотопного эффекта углерод метана может оказаться даже несколько обогащен тяжелым изотопом по сравнению с органическим веществом. Иначе говоря, в термальном поясе Земли газы вне зависимости от проис-

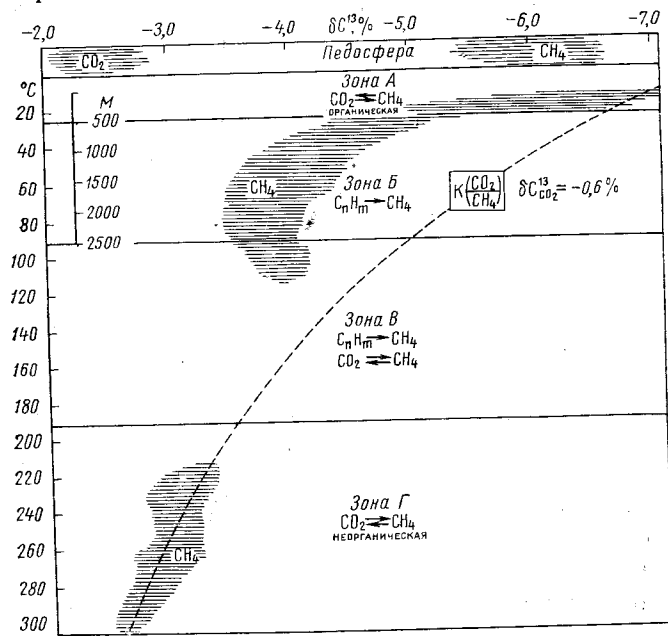


Рис. 23. Зональность в распределении изотопов углерода метана в осадочных породах

хождения путем вторичного обмена приобретают изотопный состав, определяющийся только местными температурными условиями и относительными концентрациями CH₄ и CO₂. Как по данным Р. Зартмана и др. (Zartman и др., 1961), так и по нашим данным (см. табл. 35) на глубине свыше 2500 м происходит инверсия зависимости δC¹³ с глубиной. Возможно, это связано с начинающим проявляться влиянием системы CO₂—CH₄ на этих глубинах, поэтому экспериментальные данные оказываются ближе к теоретической кривой (см. рис. 23, переходная зона В).

Наряду с основными процессами разделения изотопов на изотопный состав газов оказывают влияние диффузия, термодиффузия, фильтрация, обмен с углеводородами нефти и т. д., что приводит к широкому диапазону вариаций изотопного состава углерода газов в целом.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА ОСАДОЧНЫХ КАРБОНАТОВ

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ КАРБОНАТОВ

Несмотря на заметную соленость, морская вода далека от насыщения основными солевыми компонентами: Cl⁻, Na⁺, SO₄⁼ Mg⁺⁺. Концентрация ионов Ca⁺⁺ и ионов CO₃⁼ составляет соответственно всего 1,2 и 0,21% от общего солевого состава морской воды. Однако морская вода пересыщена CaCO₃. При средних для морских вод условиях (минерализация 3,5%, T=20° C, pH=8,2) произведение ионных концентраций CaCO₃ (270·10⁻⁸) намного превосходит произведение растворимости (50·10⁻⁸) (Страхов, 1954). Таким образом, карбонат кальция — единственное соединение, которое может химически осаждаться при обычных условиях.

Карбонаты как наиболее распространенный класс углеродсодержащих минералов стали первоочередным объектом изучения, когда А. Нир и Е. Гульбрансен (Nier, Gulbransen, 1939) начали исследование изотопного состава углерода в различных природных соединениях. Вслед за ними об изотопном составе углерода в карбонатах различного типа сообщили Б. Мерфи (Murphey, 1941), А. В. Трофимов (1952), К. Марс (1954), П. Берчи (Baertschi, 1951), Ф. Викман и Х. Убиш (Wickman, Ubich, 1951), Г. Крейг (1954). Эти ранние работы показали, что углерод карбонатов обнаруживает тенденцию к обогащению изотопом C¹³, что находится в соответствии с теоретическим представлением о разделении изотопов в системе атмосферная углекислота — бикарбонат моря — карбонаты.

Нами был изучен изотопный состав образцов известняка раннекембрийского, каменноугольного, юрского, мелового и третичного возраста из различных районов СССР; колебания δC¹³ составили от +0,22 до -0,30%. Более значительный диапазон δC¹³ был установлен для серии морских известняков, исследованных П. Берчи (Baertschi, 1957) (от +0,52 до -0,36%) и группой австралийских исследователей — П. Джеффри, В. Компстоном, Д. Гринхальфом и Дж. де Лейтером (Jeffrey, Compston, Greenhalgh, Laeter, 1955) (от +0,47 до -0,81%).

В последнее время М. Кейт и Дж. Вебер (Keith, Weber, 1964) на большом экспериментальном материале подтвердили ранее

сложившиеся представления о распределении изотопов углерода в карбонатах. Подсчитанная ими средняя величина δC^{13} для морских карбонатов различного геологического возраста составляет $-0,013\%$ со среднеквадратичным отклонением от этой величины для отдельных образцов $\pm 0,25\%$.

Из табл. 36 можно заключить, что в подавляющем большинст-

Таблица 36

Изотопный состав углерода морских известняков

Типы известняков	δC^{13} , %			Исследователи
	максимальное	среднее	максимальное	
Оолитовые известняки — современные отложения Богамской Банки, Атлантический океан	+0,30	+0,45	+0,57	Г. Лоуенштам и С. Эпштейн (Lowenstam, Epstein, 1957); Э. М. Галимов
Меловые известняки раннемелового возраста (турон), Гарханкутский полуостров, Крым	-0,02	+0,01	+0,09	То же
Органогенные известняки верхнеюрского возраста (кимеридж-титон), Горный Крым	-0,06	+0,14	+0,24	То же
Криноидный известняк пермского (артинского) возраста, Западная Австралия	-1,27	-0,51	+0,09	П. Джефри и др. (Jeffrey и др., 1955)
Известняк ниже- и среднекаменноугольных отложений Большешкинского вала, Оренбургская область	-0,30	-0,04	+0,16	Э. М. Галимов
Рифогенный известняк средне- и позднедвонского возраста, Квисленд, Австралия	+0,09	+0,24	+0,47	П. Джефри и др. (Jeffrey и др., 1955)
Глубоководные, сероцветные известняки Лимбатской формации кембро-силурийского возраста, Скандинавия	-0,45	-0,18	+0,00	С. Ландергрэн (Landergrén, 1954)
Мелководные красноватые известняки кембро-силурийского возраста Лимбатской формации	-0,12	-0,02	+0,15	То же

ве случаев углерод морских известняков значительно обогащен изотопом C^{13} по сравнению с атмосферной углекислотой, а средний изотопный состав морских известняков характеризуется величиной δC^{13} , близкой к нулю.

Обогащение карбонатов изотопом C^{13} происходит вследствие термодинамического изотопного эффекта в системе $CO_2-HCO_3^-CO_3^{2-}$, но как указывалось выше, в природе эта система не находится в равновесии.

В естественных условиях изотопный состав карбонатов зависит от солевого состава воды, от окислительно-восстановительного и

щелочно-кислотного режима бассейна, от факторов, контролирующих скорость изотопного обмена (глубина бассейна, интенсивность циркуляции воды и газообмена ее с атмосферой и пр.).

В морской воде содержится почти все известные элементы. Однако $NaCl$, KCl , $MgCl_2$, $MgSO_4$, $MgBr_2$, $CaSO_4$ составляют 99,6% всей солевой массы океанической воды; остальные 0,4% падают на 80 прочих элементов. Вслед за ионами Na^+ , составляющими 30,59% солевого состава морской воды, наиболее распространенными катионами являются ионы Mg^{++} (3,79%).

Рассмотренные выше константы равновесия обменной системы $CO_2-HCO_3^-CO_3^{2-}$ относятся к случаю, когда основными катионами в растворе являются Ca^{++} и Na^+ . В присутствии других катионов, коэффициент разделения изотопов α не соответствует константе равновесия (табл. 37).

Таблица 37

Константы равновесия изотопного обмена в системе $CO_2-CO_3^{2-}$, измеренные в присутствии дополнительных катионов. Основным катионом в растворе является Na^+ (Thode и др., 1965).

Дополнительные катионы в растворе	Концентрация, моль	K_2	pH
—	0	1,0071	7,9
Mg^{++}	$4,9 \cdot 10^{-2}$	1,0090	7,9
Fe^{++}	$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,9970	7,4
Co^{++}	$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,9988	7,6
Ni^{++}	$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,9999	7,6
Mn^{++}	$2,5 \cdot 10^{-2}$	1,0010	8,1
Al^{+++}	$2,0 \cdot 10^{-2}$	1,000	8,6
Cr^{+++}	$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,9976	7,7

Из числа приведенных в табл. 37 элементов особый интерес представляет магний. Остальные катионы содержатся в океане в ничтожных количествах и не могут оказать заметного влияния на состояние естественной обменной системы $CO_2-HCO_3^-CO_3^{2-}$ и на изотопный состав углерода карбонатов. При добавлении магния в раствор в количествах, приблизительно соответствующих его концентрации в морской воде, константа разделения увеличивается в 1,0019 раза. Следовательно, присутствие его в океанической воде обуславливает тенденцию к еще большему обогащению углерода карбонатов изотопом C^{13} .

Щелочно-кислотный режим океана, как известно, зависит от присутствия в воде солей сильных оснований и слабых кислот, к которым относятся бораты, силикаты щелочей, карбонаты. Практически основным регулятором pH морской воды являются карбонаты. В свою очередь содержание карбонатов зависит от pH, температуры и солености воды. Увеличение концентрации карбонатов

в морской воде приводит к повышению ее рН до 8,2—8,3, уменьшение — к снижению рН до 7,7—7,8. Океаническая вода в целом характеризуется слабой щелочной реакцией.

Коэффициент разделения изотопов между крайними членами системы $\text{CO}_2\text{—HCO}_3^- \text{—CO}_3^{2-}$ зависит от рН среды. Эта зависимость экспериментально была исследована Г. Тодом и др. (Thode и др., 1965). Повышение щелочности приводит к увеличению коэффициента разделения (рис. 24).

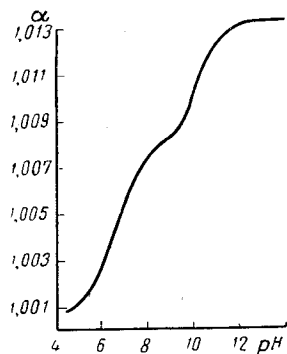


Рис. 24. Зависимость коэффициента разделения изотопов (α) в системе $\text{CO}_2\text{—HCO}_3^- \text{—CO}_3^{2-}$ от рН среды (Thode и др., 1965)

Следуя рассуждению Г. Тода, зависимость коэффициента разделения изотопов α от рН среды можно объяснить тем, что газообразная углекислота находится в состоянии изотопного обмена одновременно со всеми компонентами обменной системы — растворенной CO_2 , бикарбонатом и карбонат-ионом

$$\begin{aligned} \text{C}^{13}\text{O}_2(\text{газ}) + \left\{ \begin{array}{l} l\text{C}^{12}\text{O}_2(\text{раств}) \\ m\text{HC}^{12}\text{O}_2^-(\text{раств}) \\ n\text{C}^{12}\text{O}_3^{2-}(\text{раств}) \end{array} \right\} = \\ = \text{C}^{12}\text{O}_2(\text{газ}) + \left\{ \begin{array}{l} l\text{C}^{13}\text{O}_2(\text{раств}) \\ m\text{HC}^{13}\text{O}_2^-(\text{раств}) \\ n\text{C}^{13}\text{O}_3^{2-}(\text{раств}) \end{array} \right\}, \end{aligned}$$

где l , m , n — относительная концентрация каждого компонента в обменной системе.

Коэффициент разделения α определяется тогда следующим образом:

$$\alpha = \frac{lK_0 + mK_1 + nK_2}{l + m + n}$$

Относительное содержание CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} зависит от рН раствора. Например, при увеличении рН снижается концентрация растворенной CO_2 и, следовательно, уменьшается значение обменной реакции $\text{CO}_2(\text{газ})\text{—CO}_2(\text{раств})$, идущей с наименьшим разделением изотопов ($K_0 = 1,0009$). Отсюда увеличение рН приводит к увеличению коэффициента разделения. Используя известные константы диссоциации угольной кислоты, можно вычислить отношение $\text{CO}_2:\text{HCO}_3^-:\text{CO}_3^{2-}$ (т. е. l , m и n) при каждом данном рН и, зная константы K_0 , K_1 , K_2 , расчетным путем сопоставить α и рН. Результаты соответствующих вычислений, выполненных Г. Тодом и др. (Thode и др., 1965), совпали с экспериментальными данными.

При рН=7,7—8,3, характерных для океанической воды, коэффициент разделения меняется незначительно, поэтому с рН мор-

ской воды, очевидно, не связаны существенные вариации изотопного состава карбонатов.

Для достижения равновесия в системе $\text{CO}_2\text{—HCO}_3^- \text{—CO}_3^{2-}$ необходим, с одной стороны, достаточно быстрый и непрерывный обмен углекислотой в подсистеме $\text{CO}_2\text{—HCO}_3^-$, а с другой стороны, медленный выход осадка, обеспечивающий равновесие подсистемы $\text{HCO}_3^- \text{—CO}_3^{2-}$.

Реализация этих условий в морском бассейне зависит от ряда факторов: скорости перемешивания и аэрации вод, глубины бассейна, скорости осадконакопления, температуры воды и т. д.

Усиленная аэрация морской воды происходит только в верхних слоях в результате волнений, а также в областях океана с развитой вертикальной циркуляцией. Остальная масса воды обменивает CO_2 путем крайне медленно протекающей диффузии растворенной углекислоты в морской воде. Полное перемешивание воды в океанах осуществляется приблизительно за 2000 лет. Отложившийся за это время осадок не успевает прийти в равновесие с растворенным бикарбонатом, который поступает на глубину в результате очередного циркуляционного цикла. Следовательно, перемешивание и аэрация воды, особенно на больших глубинах, происходит со скоростью, недостаточной для поддержания равновесия в системе бикарбонат — атмосферная CO_2 .

Поверхностный слой воды, особенно в экваториальных областях океана, пересыщен CaCO_3 . При выполнении некоторых условий, например возникновении центра кристаллизации, резком изменении температуры или рН, выпадение осадка из пересыщенного раствора происходит, как правило, быстро. Пересыщенность CaCO_3 , свойственная морской воде, также неблагоприятна для достижения изотопно-обменного равновесия в системе бикарбонат — осадок.

Таким образом, при химической седиментации морских известняков чаще всего имеет место система, которая далека от состояния изотопно-обменного равновесия. В этом заключается главная причина того, что наблюдаемое разделение изотопов углерода в естественных условиях в большинстве случаев оказывается меньше предсказываемого теорией для системы $\text{CO}_2\text{—HCO}_3^- \text{—CO}_3^{2-}$.

Факторы, контролирующие скорость изотопного обмена в естественных условиях, крайне непостоянны. Даже при благоприятном их сочетании система постоянно выходит из равновесия. Однако степень изотопного разделения при усредненном действии многочисленных факторов может быть устойчивой. Имея в виду подобную ситуацию, В. А. Гриненко и Э. М. Галимов (1965) предложили понятие квазиравновесной естественной системы. Такая система характеризуется коэффициентом разделения изотопов углерода $\alpha = 1,0084$. Значение коэффициента было вычислено путем сопоставления изотопного состава CO_2 атмосферы ($\delta\text{C}^{13} = -0,7\%$) и среднего изотопного состава карбонатов, осаждающихся в усло-

виях, благоприятных для достижения изотопно-обменного равновесия, например некоторых рифов ($\delta C^{13} = +0,14\%$).

Морские известняки, относящиеся к такой системе, должны иметь δC^{13} от $+0,10$ до $+0,20\%$, или в среднем $+0,14\%$.

Не исключена возможность осаждения морских известняков с максимальным коэффициентом разделения изотопов. Так, образование оолитов на мелководных отмелях при постоянном воздействии приливов, течений и волн происходит в условиях энергичного химического и изотопного обмена между углеродом атмосферной CO_2 и карбонатом. Г. Лоуенштам и С. Эпштейн (Lowenstam, Epstein, 1957) определили изотопный состав углерода оолитов Багамской отмели, для которых $\delta C^{13} = +0,45\%$, с отклонением в отдельных образцах всего $\pm 0,1\%$ (см. табл. 36). Эта величина δC^{13} хорошо согласуется с теоретической константой K , равной 1,012. Наиболее тяжелый образец из серии, исследованной Г. Крейгом (1954), с $\delta C^{13} = +0,24\%$, также представляет собой оолитовый известняк миссисипского возраста. Однако ситуации, отвечающие условию истинно равновесного осаждения карбонатов, в природе редки и недолговременны. Во всяком случае, в осадочных отложениях не обнаружено сколько-нибудь мощных пластов известняка, характеризующегося δC^{13} больше $+0,3\%$.

Понятие квазиравновесной системы позволяет сопоставить изотопный состав углерода карбонатов с окислительно-восстановительной обстановкой их осаждения. Количество кислорода, поступающего в воду, определяется интенсивностью ее газообмена с атмосферой, т. е. зависит от тех же факторов, от которых зависит скорость изотопного обмена углерода. Следовательно, квазиравновесная система соответствует типично окислительным условиям, а изотопный состав известняков с δC^{13} , близким к $+0,14\%$, является показателем окислительной обстановки. Отрицательные значения δC^{13} указывают на вялость процессов, регулирующих газообмен и изотопный обмен, и одновременно на сдвиг морского режима в сторону более восстановительных условий.

С. Ландергрэн (Landergrén, 1954) исследовал группу морских известняков силурийского возраста из формации Лимбата, распространенной в Скандинавии. Среди этих известняков выделялись две разновидности — красного и серого цвета. С. Ландергрэн определил, что цвет лимбатских известняков связан с обстановкой их осаждения: красноватые известняки, содержащие окислы железа, образовались в окислительных условиях, в то время как серые известняки, включающие закись железа, были отложены в восстановительной среде. В изотопном составе этих известняков наблюдается довольно четкая дифференциация (см. табл. 36).

Выполненные С. Ландергрэном анализы изотопного состава углерода карбонатных осадков из глубоководных кернов Атлантического и Тихого океанов показали, что отношение C^{12}/C^{13} изменяется от $-0,18$ до $-0,37\%$, т. е. попадает в пределы, соответствующие восстановительным условиям.

Восстановительные условия, по мнению М. Кейта и Дж. Вебера (Keith, Weber, 1964), господствовали также в пермо-триасовом бассейне на территории штата Вайоминг (США). Черные известняки из отложений пермо-триаса имеют изотопный состав от $-0,31$ до $-0,48\%$, т. е. значительно обеднены изотопом C^{13} по сравнению с обычными морскими известняками.

Смещение изотопного состава известняков в сторону меньшего содержания изотопа C^{13} установлено и в современных осадках, отложение которых идет в восстановительной обстановке. Примером могут служить данные М. Ллойда (Lloyd, 1964) по изотопному составу известковых раковин из Флоридского залива (США), где изотопный состав углерода известковых осадков характеризуется средним значением δC^{13} , равным $-0,3\%$.

Низкая скорость углеродного обмена в естественной системе атмосфера — гидросфера — карбонаты не только приводит к разрушению изотопно-обменного механизма и тем самым препятствует концентрации изотопа C^{13} в известняках, но и способствует установлению короткозамкнутого обменного цикла между углеродом карбонатов и органогенной углекислотой. В морской воде постоянно присутствует значительное количество органогенной углекислоты, выделяющейся в процессе дыхания морских организмов и разложения органического детрита.

В застойных, плохо аэрируемых водах органогенная углекислота образует локальные поля с преобладающим содержанием изотопно-легкой углекислоты. Скопления CO_2 из-за низкой скорости диффузии ее рассасываются весьма медленно. В такой обстановке возникает, по определению С. Ландергрэна, «локальный цикл органического углерода» в системе $CO_{2(орган.)} - HCO_3^- - CaCO_3$, приводящий к обогащению углерода карбоната легким изотопом.

ОРГАНОГЕННЫЕ ИЗВЕСТНЯКИ

Большая часть карбонатного материала в современных осадках представляет собой кальцитовые и арагонитовые раковины морских беспозвоночных, осевшие на дно после отмирания организмов. В геологическом разрезе часто встречаются карбонатные породы, хорошо сохранившие морфологические признаки биогенного происхождения (ракушники, рифы, биокластические известняки и т. п.). Наряду с явно органогенным кальцитом в более глубоководных частях океана, в пределах континентального склона и частично шельфа, идет осаждение тонкозернистого, пелитоморфного кальцита. По мнению Н. М. Страхова (1954), тонкозернистый кальцит в подавляющей части также является биогенным и образуется вследствие весьма интенсивной механической и, возможно, химической переработки органогенного карбонатного детрита.

Таким образом, огромная масса карбонатных осадков образовалась либо в результате непосредственного скопления органогенных известковистых выделений, либо вследствие химического пере-

отложения этого материала. В связи с этим приобретает особое значение выяснение механизма фракционирования изотопов углерода в процессе построения организмами известковых раковин и скелетов. Очевидно, от изотопного состава и вида порообразующих раковин зависит изотопный состав известняков.

Результаты изотопного анализа углерода органогенных известковых образований показывают, что относительное содержание изотопов углерода в карбонатном веществе раковин совпадает по порядку величины со значением C^{13}/C^{12} , предсказываемым теорией изотопного обмена для карбонатов, образующихся в неорганической системе $CO_2-HCO_3^-CO_3^{=}$.

Как мы уже подчеркивали выше, гетеротрофные организмы, использующие в качестве источника энергии и строительного материала клетки готовые органические соединения, не производят дополнительного разделения изотопов. Если бы кальцит раковин являлся продуктом метаболизма организмов, изотопный состав его углерода был бы близок к изотопному составу органического вещества. В табл. 38 сопоставляется изотопный состав углерода

Таблица 38
Изотопный состав углерода мягких тканей морских моллюсков в сравнении с углеродом кальция раковин (Keith и др., 1964)

Вид беспозвоночных	$\delta C^{13}, \%$		$\delta C_{м.т}^{13} - \delta C_{р.}^{13}, \%$
	мягкие ткани	кальцит раковин	
<i>Tiscla stultorum</i>	-1,7	+0,11	1,81
<i>Mutilus californianus</i>	-1,64	+0,02	1,66
Среднее	-1,67	+0,07	1,74

раковин и мягких тканей некоторых беспозвоночных. Средние значения δC^{13} для мягких тканей моллюсков попадают в пределы, характерные для служащих им пищей морских водорослей и фитопланктона, в то время как δC^{13} кальция раковин совпадает с δC^{13} химических осадочных известняков.

Однако биологическое осаждение карбонатов не является процессом, независимым от жизнедеятельности организмов. Например, в отличие от чисто химического осаждения извлечение карбоната кальция из воды организмами может происходить в среде, недонасыщенной им.

Беспозвоночные могут обитать и строить раковины на больших глубинах, где содержание $CaCO_3$ в морской воде ниже предела растворимости. В этих условиях изотопно-обменное равновесие в системе $HCO_3^-CO_3^{=}$ не может быть достигнуто, и изотопный эффект имеет неопределенную величину.

Углекислота в морской воде находится не только в виде бикарбонат-иона и растворенной CO_2 , но и в составе различного рода комплексных соединений. Д. Худ (Ingerson, 1962), например, выделил из морской воды некоторые металлоорганические соединения, содержащие кальций, стронций и магний. Р. Гаррелс и др. (Garrels и др., 1959) показали, что в морской воде часть карбоната находится в виде $(NaCO_3)^-$ и $(MgCO_3)^0$, что, в частности, объясняет аномально высокую концентрацию карбонатов в морской воде. Известны и другие простые и более сложные комплексы, которые связывают Ca и CO_2 , причем в составе комплексов $CaCO_3$ может присутствовать не в ионном, а в коллоидальном состоянии.

Моллюски и другие организмы могут использовать эти комплексы для осаждения карбоната кальция при образовании раковин и скелетов. Пока неизвестно, каким образом идет разделение изотопов углерода при утилизации таких комплексов, но, очевидно, оно может отличаться от простой схемы $CO_2-HCO_3^-CO_3^{=}$.

Наконец, осаждение карбоната раковин регулируется не только физико-химическим состоянием среды, но и видовыми особенностями организма. С. Эпштейн и Г. Лоуенштам (Epstein, Lowenstam, 1957), показали, что существует минимальная температура образования раковин организмами. Этот порог неодинаков для различных видов. Например, пелециподы наращивают свои раковины только в теплой воде, гастроподы и брахиоподы менее прихотливы к температурным условиям. Поскольку термодинамический изотопный эффект зависит от температуры при прочих равных условиях моллюски разных видов могут иметь отличный изотопный состав. Из этого следует, что механизм разделения изотопов при образовании скелетов и раковин морскими организмами нельзя отождествлять с простой изотопно-обменной реакцией. Это подтверждают и результаты изотопного анализа раковин беспозвоночных.

Наиболее постоянный изотопный состав углерода имеют фораминиферы: от +0,2 до +0,19% по данным Г. Крейга (1954), от +0,02 до +0,36% по данным М. Гросса (Gross, 1964), от +0,12 до +0,19% по данным Ч. Росс и С. Она (Ross, Oana, 1961). Пелагическая фораминифера обитает в верхнем слое морской воды, в условиях, благоприятных для интенсивного обмена двуокисью углерода между водой и атмосферой. Это способствует накоплению в кальците этих фораминифер тяжелого изотопа углерода в соответствии с константой равновесного изотопного обмена в системе $CO_2-CO_3^{=}$.

В. Компстон (Compston, 1960) показал, что брахиоподы обычно несколько обогащены тяжелым изотопом углерода по сравнению с другими беспозвоночными. Среднее значение δC^{13} для 27 анализов пермских брахиопод +0,43%. Измеренное нами значение δC^{13} для брахиопод подольско-мячковских слоев (карбон)

Изотопный состав внутренних и внешних слоев раковин морских пелеципод (Keith и др., 1964)

Вид	δC^{13} , %		$\delta C^{13}_{\text{внутр}} - \delta C^{13}_{\text{внешн}}$ %
	внутренний слой	внешний слой	
<i>Tivela</i>	+0,15	+0,03	+0,09
<i>Ghama</i>	+0,13	+0,01	+0,09
<i>Spodylos</i>	+0,10	+0,07	+0,03
<i>Artina</i>	+0,17	+0,10	+0,07
<i>Mytilus</i>	+0,02	-0,04	+0,05
<i>Ostrea</i>	-0,02	+0,03	-0,08

Оренбургской области составило величину +0,57%. Последние результаты не могут быть объяснены с позиции чисто неорганического осаждения и предполагают наличие определенного витального эффекта. Г. Крейг (1954) показал, что изотопный состав углерода карбоната кальция, откладываемого некоторыми морскими водорослями, например *Halimeda*, характеризуется положительными значениями δC^{13} , достигающими +0,43%. Кальцит такого происхождения принимает участие в образовании мела, чем объясняется в среднем несколько более тяжелый изотопный состав меловых известняков.

Более широкие вариации в изотопном составе обнаруживают морские гастроподы и пелециподы. Изотопный состав их тесно связан с окислительно-восстановительным режимом бассейна и характером употребляемой ими пищи. В прибрежных водах, богатых органическим веществом, поступающим с суши, например во Флоридском заливе (Lloid, 1964) или в Мексиканском заливе (Keith и др., 1964), изотопный состав их характеризуется значениями от -0,2 до -0,7%, а в условиях открытого моря — от +0,02 до +0,22%.

Существует видовая дифференциация изотопного состава углерода раковин беспозвоночных. М. Гросс (Gross, 1964) наблюдал устойчивое различие изотопного состава двух видов иглокожих. *Echinoidea spines* характеризовались величинами δC^{13} от +0,09 до +0,14%, в то время как *Echinoidea tests* — от -0,22 до -0,79%. По данным Ч. Росс и С. Она (Ross, Oana, 1961), раковины *Asteroidea* пенсильванского возраста обогащены легким изотопом углерода в среднем до -0,59%, а *Zoantaria* из тех же отложений имеет $\delta C^{13} = -0,14\%$. Обычно видовые вариации δC^{13} среди раковин морских гастропод и пелеципод, согласно М. Кейту и др. (Keith и др., 1964), не превышает $\pm 0,2\%$.

М. Кейт и др. (Keith и др., 1962, 1963, 1964) исследовали не только средний изотопный состав раковины, но и изменение изотопного состава в последовательных слоях ее. Они обнаружили отчетливую закономерность: внутренняя часть раковины несколько обогащена изотопом C^{13} по сравнению с внешней. Различие в изотопном составе внутренних и внешних слоев невелико, в среднем около 0,07%, но, как видно из табл. 39, характерно почти для всех видов, за исключением *Ostrea*.

Другая любопытная закономерность, подмеченная М. Кейтом и др. (Keith и др., 1964), заключается в наличии зависимости между средним изотопным составом и размерами раковин: более крупные индивидуумы одного и того же вида в большей мере обогащены изотопом C^{12} (рис. 25). Эта разница настолько существенна (для изученного вида пелеципод она составляет 0,6%), что превышает любые межвидовые различия. Отмечено также, что более молодые особи несколько обогащены изотопом C^{13} по сравнению с более старыми представителями того же вида.

Эти факты подтверждают наличие определенного витального

эффекта, накладывающегося при образовании кальцита раковин на разделение изотопов в неорганической системе $CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-}$ (раковина) и вызывающего характерные внутривидовые и межвидовые вариации изотопного состава. Большинство приведенных зависимостей может быть объяснено изменением характера среды в процессе развития вида, режима и рациона питания, а также других внешних факторов. Однако не исключено, что, по крайней мере, часть кальцита образуется не только в результате созидательной деятельности, но и в результате жизнедеятельности организмов, т. е. является продуктом их метаболизма.

Изотопный состав органического известняка, таким образом, зависит от того, какой вид беспозвоночных участвовал в его образовании. Если видовой состав породообразующих раковин разнообразен, что бывает чаще всего, то изотопное отношение углерода органического и химически осажденного известняка в среднем одинаково и равным образом зависит от условий осаждения.

Своеобразный тип органических известняков представляют собой рифы. Современные кораллы образуют обычно краевые, прибрежные, барьерные рифы и атоллы. Коралловые постройки прихотливы к внешним условиям. Они обычно зарождаются на мелководье, на твердом чистом дне. Движение воды не только ускоряет рост, но и является одним из основных условий развития кораллов.

Небольшая глубина моря и интенсивная аэрация воды в зоне развития кораллов создают благоприятные предпосылки для достаточно полного обмена воздушной CO_2 с HCO_3^- морской воды.

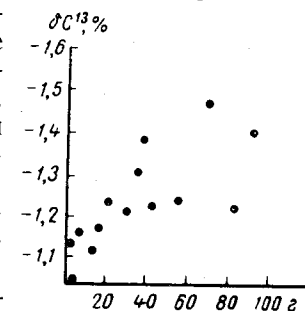


Рис. 25. Зависимость изотопного состава углерода кальцита от веса (в г) раковин (Keith и др., 1964)

Изотопный состав углерода пресноводных известняков

Типы известняков	δC ¹³ , ‰			Исследователи
	минимальное	среднее	максимальное	
Известковый лёсс — современные наносы, Гейдельберг, Западная Германия	—0,81	—0,32	—0,05	Я. Фогель (Vogel, 1959)
Известково-песчаниковая формация Олд Ривер, девон, Шотландия	—0,31	—0,19	—0,11	М. Кейт и Дж. Вебер (Keith, Weber, 1964)
Континентальные известняки пермского возраста, Огайо, Северная Америка	—0,70	—0,47	—0,18	То же
Пресноводные известняки пенсильванского возраста, Клирфильд, Пенсильвания, Северная Америка	—0,71	—0,67	—0,26	Р. Клейтон и Е. Дегенс (Clayton, Degens, 1959)
Речной туф, Мугендофф, Западная Германия	—0,87	—0,76	—0,65	К. Мюнних и Я. Фогель (Münlich, Vogel, 1959a)

К тому же перемешивание воды препятствует скоплению заметных количеств органической углекислоты и возникновению «локального цикла органического углерода», поэтому в зоне развития кораллов создаются условия, благоприятные для осаждения карбоната кальция в изотопно-обменном равновесии с HCO_3^- и CO_2 .

Мы проанализировали около 30 образцов рифогенных известняков позднеюрского возраста из Горного Крыма. Изотопный состав их колеблется от $-0,06$ до $+0,22\%$, со средним значением $+0,14\%$.

Как и следовало ожидать, изотопный состав рифовых известняков сдвинут в сторону большего содержания C^{13} по сравнению со средней δC¹³ для морских известняков ($+0,05\%$).

Однако М. Кейт и Дж. Вебер (Keith, Weber, 1964, 1965) отмечают, что наряду с рифами «нормального» изотопного состава встречаются образцы с аномально низким содержанием C^{13} . Некоторые образцы видов *Fungiina* и *Faviina* из рифов Ямайки имели δC¹³ до $-0,3$ — $-0,8\%$.

Аномальное обогащение изотопом C^{12} некоторых современных рифостроящих организмов является неожиданным, тем более, что акватория ямайских рифов характеризуется исключительно стабильной температурой и солёностью воды. М. Кейт и Дж. Вебер (Keith, Weber, 1964, 1965) объясняют полученные результаты vitalным изотопным эффектом и частично влиянием пресных вод из вадозовой зоны рифа.

ПРЕСНОВОДНЫЕ ИЗВЕСТНЯКИ

Речной туф, лёсс, наносные известняки, известковые илы в озерах и другие карбонатные осадки, связанные с пресноводными водоемами, как правило, существенно обогащены легким изотопом углерода по сравнению с морскими известняками.

Результаты изотопного анализа пресноводных известняков показывают, что характеризующая их средняя величина δC¹³ приблизительно на $0,6\%$ смещена в сторону более отрицательных значений по сравнению со средним изотопным составом морских известняков. Первые результаты анализов $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ пресноводных известняков были опубликованы Я. Фогелем (Vogel, 1959). К. Мюннихом и Я. Фогелем (Münlich, Vogel, 1959, 1959a) и Р. Клейтоном и Е. Дедженсом (Clayton, Degens, 1959). Позже сравнительный анализ большой группы морских и пресноводных известняков различного геологического возраста произвели М. Кейт и Дж. Вебер (Keith, Weber, 1964), по данным которых средний изотопный состав пресноводных известняков составляет $-0,49\%$, а для морских известняков $+0,05\%$. В области значений от $-0,05$ до $-0,35\%$ величины δC¹³ морских и пресноводных известняков перекрываются, но в 80% случаев изотопный состав известняков однозначно коррелируется с условиями их осаждения.

В табл. 40 приведены данные, характеризующие изотопный состав углерода известняков некоторых пресноводных формаций.

В пресноводных водоемах обстановка несравненно более благоприятна для интенсивного обмена двуокисью углерода между водой и атмосферой, чем в океане. Однако система CO_2 — HCO_3^- — CO_3^{2-} здесь еще дальше от состояния изотопно-обменного равновесия. Если система атмосфера—океан—карбонаты в целом закрыта в отношении источников CO_2 , то пресноводный бассейн является примером типично открытой системы. Источником «посторонней» углекислоты, нарушающей консервативность обменной системы во внутриконтинентальном бассейне, служит суша. Грунтовые воды, насыщенные органической углекислотой (средняя δC¹³ = $-2,55\%$), содержат бикарбонат с изотопным составом углерода от $-1,29$ до $-1,76\%$ (по данным Я. Фогеля). Количество поступающей с суши CO_2 соизмеримо с величиной обменного углекислотного фонда пресноводных водоемов, вследствие чего бикарбонат пресных вод обогащается изотопом C^{12} в среднем до $-0,85\%$, т. е. почти на $0,6\%$ по сравнению с морским бикарбонатом.

Константы равновесия изотопно-обменных реакций, справедливые для закрытых систем, не применимы для характеристики распределения изотопов во внутриконтинентальных бассейнах. Действительно, средний изотопный состав CO_2 континентальной атмосферы (δC¹³ = $-0,9\%$), бикарбоната пресных вод (δC¹³ = $-0,85\%$) и пресноводных карбонатов (δC¹³ = $-0,5$) значительно

ближе, чем в соответствующих компонентах системы атмосфера — океан — карбонаты (рис. 26).

Наряду с обогащенностью легким изотопом пресноводные известняки характеризуются широким диапазоном вариаций изотопного состава, более чем в 2 раза превышающим диапазон колебаний δC^{13} в морских известняках. Причем в некоторых случаях пресноводные известняки утяжелены ($\delta C^{13} = -0,1\%$), по сравнению с CO_2 континентальной атмосферы ($\delta C^{13} = -1,0\%$) почти в такой же

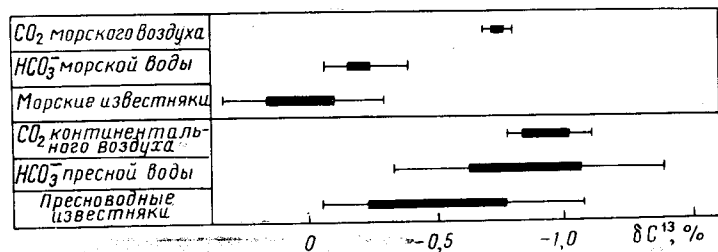


Рис. 26. Распределение изотопов углерода в морской и в пресноводной изотопно-обменной системе CO_2 (атмосфера) — HCO_3^- (вода) — $CO_3^{=}$ (карбонаты)

мере, как и типичные морские известняки ($\delta C^{13} = +0,2\%$) по сравнению с CO_2 атмосферы над океанами ($\delta C^{13} = -0,7\%$). Состояние обменной системы в пресноводном бассейне тесно связано с интенсивностью притока органической углекислоты. Колебания интенсивности немедленно сказываются на изотопном составе бикарбоната и пресноводных известняков. Сокращение массы CO_2 , поступающей с суши, вследствие хороших условий газообмена воды с атмосферой приводит к понижению концентрации легкого изотопа в бикарбонате, в предельном случае до уровня, отвечающего состоянию равновесия изотопного обмена бикарбоната с атмосферной углекислотой ($\delta C^{13} =$ от $-0,3$ до $-0,4\%$).

Результаты анализов показывают, что чем больше отношение величины обменного фонда и углекислотного резерва бассейна к количеству углекислоты, поступающей с суши, тем менее обогащены известняки легким изотопом.

Из табл. 41 видно, что в небольших пресноводных водоемах карбонатные осадки имеют высокое относительное содержание изотопа C^{12} , часто даже более высокое, чем в атмосферной углекислоте. В крупных бассейнах изотопный состав известняков в значительной мере обусловлен разделением изотопов в обменной системе $CO_2-HCO_3^-CO_3^{=}$.

По условиям осаждения с пресноводными известняками сходны прибрежные осадки краевых морей, заливов, морских лагун и т. п. В углеродном балансе этих гидрофаций значительное место

Изотопный состав углерода известняков в современных пресноводных водоемах (Keith и др., 1964)

Тип бассейна	δC^{13} , %		
	минимальное	среднее	максимальное
Реки и протоки	-1,52	-1,18	-0,83
Небольшие озера, пруды и заливы	-1,21	-0,85	-0,37
Великие озера, США	-0,58	-0,42	-0,06

занимает органический углерод, поступающий с суши, поэтому прибрежные морские карбонатные осадки имеют изотопный состав углерода, близкий к изотопному составу пресноводных известняков. Некоторые исследователи отмечали последовательное утяжеление изотопного состава осадков в направлении от береговой полосы к открытому морю. Р. М. Ллойд (Lloyd, 1964) установил наличие подобного градиента в изотопном составе карбонатов Флоридского залива, отделенного от океана барьерным рифом. М. Кейт и Р. Паркер (Keith, Parker, 1965) изучили карбонаты из различных пунктов Мексиканского залива, установив, что наиболее легкие относятся к участкам побережья, где особенно интенсивен приток углеродсодержащего материала с суши. В дельтах рек, эстуариях, лагунах известняки оказываются обогащенными легким изотопом углерода до 0,5—0,7% по сравнению с осадками открытого моря.

Таблица 42

Изотопный состав углерода известняков в бассейнах с различной соленостью воды (Keith, Parker, 1965)

Гидрофация	$\delta C^{13}_{ср}$, %	Соленость воды, ‰
Эстуария	-0,65	0,8
Дельта реки	-0,36	1,4
Лагуна	-0,32	1,8
Краевой залив	-0,10	3,4
Шельф (открытое море)	+0,05	3,6

Поскольку углерод с суши выносится пресными водами, обычно наблюдается связь между количеством вынесенного углерода и соленостью морской воды в зоне, прилегающей к источнику сноса, и как следствие этого между соленостью воды и изотопным составом углерода известняков. Последняя зависимость иллюстрируется табл. 42, из которой видно, что уменьшение солености соответствует обогащению известняка легким изотопом углерода. Разумеется, эта связь косвенная и характерна только для ситуаций, подобных описанным выше. В некоторых случаях зависимость изотопного состава углерода известняков от солености может быть использована для определения солености и границ древнего бассейна осадконакопления. Дж. Вебер и др. (Weber и др., 1965) сообщили, что в исследованном ими бассейне Ванпорт изотопный состав углерода карбонатов оказался в пропорциональ-

ной зависимости от количества нерастворимого остатка в известняках и мощности отложений.

Подобно известнякам раковины пресноводных организмов обогащены легким изотопом углерода.

Как диапазон изменения, так и средняя величина δC^{13} речных раковин близки к соответствующим значениям для речных известняковых осадков.

Таблица 43

Изотопный состав углерода раковин речных пелеципод (Keith, Anderson, Eichler, 1964)

Вид	δC^{13} , %		
	минимальное	среднее	максимальное
<i>Actinonaias carinata</i>	-1,62	-1,25	-1,09
<i>Ellipto dilatatus</i>	-1,50	-1,31	-1,20
<i>Lampsilis fasciola</i>	-1,40	-1,30	-1,20
<i>Lampsilis costata</i>	-1,32	-1,31	-1,31
<i>Lampsilis obata ventricosa</i>	-1,20	-1,15	-1,10
<i>Pleurobema</i>	-1,16	-1,10	-1,04
<i>Quadrula</i>	-1,43	-1,27	-1,10
<i>Cumberlandia monodonta</i>	-1,23	-1,14	-1,05

Все виды речных пелеципод, охарактеризованные в табл. 43, относятся к одному пресноводному сообществу, развивающемуся в условиях более или менее однородной и неизменной среды, поэтому наблюдаемые вариации изотопного состава углерода можно

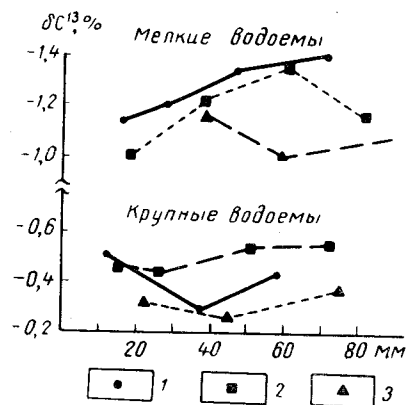


Рис. 27. Вариации δC^{13} , обусловленные видовыми различиями и различием среды обитания пресноводных пелеципод. Анализ раковин производился послойно (Keith и др., 1964)

1—*Ellipto*; 2—*Fusconada*; 3—*Lampsilis*

отнести за счет видовых различий. Видовые вариации δC^{13} не слишком значительны. Во всяком случае они второстепенны по сравнению с колебаниями изотопного состава углерода, зависящими от среды, в которой обитают организмы. На рис. 27 сопоставляется изотопный состав углерода трех видов раковин из речного сообщества пелеципод (Гранд Ривер, Мичиган, США) и тех же видов из озера Эйре (Великие озера, США). В первом случае среднее значение δC^{13} составляет $-1,2 \pm 0,2\%$, а во втором случае $-0,41 \pm 0,17\%$.

У пресноводных моллюсков изотопом C^{12} обогащены как мягкие ткани, так и раковины, причем различие в изотопном соста-

ве углерода кальцита и органического углерода приблизительно одинаково или несколько больше у пресноводных организмов (табл. 44). Возможно, однако, что последнее наблюдение является случайным, поскольку несколько ранее В. Броэкер и Дж. Олсон (Вгоecker, Olson, 1959) определили, что у пелеципод *Margaritifera* из озера Тахо δC^{13} мягких тканей $-2,2\%$, а раковин $-0,48\%$, т. е. разница величин δC^{13} составляет $1,72\%$.

Таблица 44

Изотопный состав углерода раковин и мягких тканей беспозвоночных (Keith и др., 1964)

Вид	δC^{13} , %		$\delta C_{м.т}^{13} - \delta C_{р}^{13}$
	мягкие ткани	раковины	
<i>Морские организмы</i>			
<i>Tivela stultorum</i>	-1,7	+0,11	1,81
<i>Mytilus californians</i>	-1,64	+0,02	1,66
Среднее	-1,67	+0,07	1,74
<i>Озерные организмы</i>			
<i>Amblema costata plicata</i>	-2,26	-0,24	2,02
<i>Ellipto dilatatus</i>	-2,47	-0,49	1,98
<i>Ellipto complanatus</i>	-2,54	-0,45	2,09
Среднее	-2,42	-0,39	2,03
<i>Речные организмы</i>			
<i>Actinonaias corinata</i>	-3,02	-1,15	1,87
<i>Strophitus rugosus</i>	-3,06	-1,11	1,95
Среднее	-3,04	-1,13	1,91

Витальные эффекты, связанные с размером раковин и систематическими вариациями изотопного состава углерода внутренних и внешних слоев раковин, установленные для морских организмов, характерны и для пресноводных, причем величина и знак этих эффектов совпадают.

ДОЛОМИТЫ

В отличие от кальция магний значительно недонасыщает морскую воду. Как видно из табл. 45, для средних морских условий ($T=20^\circ C$, $pH=8,2$) произведение концентраций солей магния меньше произведений их растворимости, поэтому осаждение солей магния в морской воде при нормальных условиях невозможно. Однако в морских илах почти всегда присутствует $MgCO_3$ от 0,5—2,5 до 10—12% и выше (Страхов, 1954). Основным путем вовлечения Mg в осадок является органический путь. Некоторые организмы наряду с карбонатом кальция отлагают в скелетах и рако-

винах $MgCO_3$, извлекая его из ненасыщенного раствора. Особенно большим содержанием $MgCO_3$ отличаются иглокожие (в среднем 8—10%); некоторые виды кораллов содержат от 17% $MgCO_3$, а фораминиферы — от 0,3 до 12,5% (Виноградов, 1944).

Таблица 45
Содержание магния в морской воде (Страхов, 1954)

Соединение	Дистиллированная вода	Морская вода: соленость—35%, $T^\circ = 20^\circ C$, $pH = 8,2$, $Cl = 19,00\%$	
	произведение растворимости	произведение ионных концентраций	
$MgCO_3 \cdot 3H_2O$	$0,1 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$0,14 \cdot 10^{-4}$
$Mg(OH)_2$	$1 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-11}$	$0,02 \cdot 10^{-11}$

Кроме биогенного осаждения, при определенных условиях возможно химическое осаждение магния из пересыщенного раствора ($pH > 9,0$) и образование так называемых эвапоритовых магниевых осадков. Карбонатные илы, содержащие магний, ни по концентрации его, ни по минералогическому составу не являются доломитами. Вообще в современных морских бассейнах нигде не наблюдается непосредственная седиментация доломитов. Это наряду с широкой распространенностью этих пород в древних толщах представляет геохимическую коллизию, породившую множество гипотез о генезисе доломитов.

В современных илах магний включен в структуру кальцита и находится в нем в твердорастворенном состоянии; разновидность кальцита, обогащенного магнием, распространена широко. Этот кальцит содержит более 4% (иногда до 30%) карбоната магния, но структура его не стабильна (Chave, 1962). К. Чейв показал, что количество Mg в кальците зависит от температуры воды, в которой беспозвоночные строят свои раковины, и от уровня организованности организмов. Повышение температуры воды приводит к увеличению содержания магния. Организмы, принадлежащие к более высокой таксонометрической категории, содержат меньше магния, чем низкоорганизованные.

В древних осадках, начиная с плейстоцена, обогащенный магнием кальцит почти не встречается, зато в разрезе появляется большое количество доломитов. Предполагается, что вследствие минералогической неустойчивости обогащенный магнием кальцит быстро выщелачивается при диагенезе осадка, что приводит, с одной стороны, к освобождению кальцита от примеси магния, а с другой — к концентрации рассеянного в осадке магния, что является необходимым условием образования доломита. Как упоминалось выше, присутствие Mg в растворе влияет на разделение изотопов углерода в системе $CO_2-HCO_3^-CO_3^{2-}$. Из табл. 46 следует, что увеличению концентраций магния в растворе соответ-

ствует возрастание фракционирования изотопов в обменной системе.

Г. Тод (Thode и др., 1965) исследовал влияние ионов магния на константу изотопного обмена углерода. Магний вводился в раствор в виде $MgCl_2$. Раствор содержал также Na_2CO_3 , HCl и карбоангидразу для ускорения обменных реакций. Контролировалось изменение изотопного состава CO_2 , находящейся в газовой фазе, по мере увеличения концентрации магния в растворе. Увеличение концентрации Mg^{2+} приводило к обогащению двуокиси углерода легким изотопом. Г. Тод предположил, что наблюдаемый эффект связан с образованием в растворе нейтральных комплексов типа $MgCO_3(H_2O)_4$.

При образовании магниевых комплексов, возможно, происходит избирательная фиксация в составе комплекса изотопа C^{13} . В результате обменная система в целом обогащается легким изотопом углерода, что выражается увеличением константы изотопно-обменного равновесия. Г. Тод и др. (Thode и др., 1965) непосредственно не измеряли изотопный состав углерода магниевых комплексов. Косвенным доказательством правильности такого предположения являются данные по изотопному составу глубоководных морских карбонатов, опубликованные Г. Фридманом (Friedman, 1964). Эти карбонатные осадки представляют собой органогенно-обломочный известняк плейстоценового возраста, содержащий Mg в виде изоморфной примеси к кальциту. На рис. 28 намечается хотя и слабая, но довольно отчетливая тенденция к обогащению изотопом C^{13} образцов, содержащих повышенное количество магния. Многие организмы извлекают необходимый им углерод из различных неорганических комплексов, большая часть которых магниесодержащие. В связи с этим корреляцию величины δC^{13} и Mg-содержания можно рассматривать как доказательство повышенной концентрации изотопа C^{13} в углероде магникарбонатных комплексов.

Таким образом, в естественных условиях, по всей видимости, реализуется наблюдавшееся Г. Тодом и др. (Thode и др., 1965) увеличение фракционирования изотопов в присутствии ионов магния и происходит соответствующее обогащение изотопом C^{13} современных карбонатных илов, концентрирующих Mg. Это, в свою очередь, является предпосылкой того, что доломиты в более древних отложениях должны отличаться от одновозрастных известняков повышенным содержанием тяжелого изотопа углерода.

Впервые это явление было отмечено Г. Крейгом (1954), исследовавшим группу силурийских доломитов (δC^{13} от +0,11 до

Таблица 46
Зависимость измеренной константы (K) равновесия изотопного обмена $CO_2-CO_3^{2-}$ от концентрации ионов Mg^{2+} в растворе Na_2CO_3 (Thode и др., 1965)

Содержание Mg, моль	K	pH
0	1,0071	7,9
$4,9 \cdot 10^{-3}$	1,0075	7,9
$4,9 \cdot 10^{-2}$	1,0090	7,9
$5,0 \cdot 10^{-1}$	1,0120	7,9

+0,27%), и Ф. Винманом и др. (1954), проанализировавшими разновозрастные доломиты из Швеции, Италии, США и др. (δC^{13} от +0,43 до -0,21%). Эти исследователи обратили внимание на сравнительную однородность изотопного состава изученных доломитов и высказали в связи с этим предположение, что доломитизация приводит к некоторому сглаживанию изотопного состава углерода карбонатов.

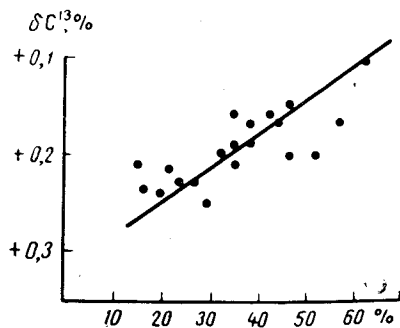


Рис. 28. Зависимость изотопного состава углерода карбонатного осадка от содержания (в %) низкомагnezияльного кальцита (Friedman, 1964)

Однако многие другие исследователи (Трофимов, 1950; Baertschi, 1957; Rickard и др., 1957; Daughtry и др., 1962) пришли к выводу, что изотопный состав доломитов колеблется в тех же пределах, как и морских известняков, и что практически нет никакого различия в среднем изотопном составе доломита и кальцита. В последнее время этот вопрос был вновь рассмотрен Е. Дегенсом и С. Эпштейном (Degens, Epstein, 1964), а также Дж. Вебером (Weber, 1964, 1964a, 1964б).

Е. Дегенс и С. Эпштейн измерили и сравнили изотопный состав углерода известняков и доломита, совместно залегающих в пределах одного пласта. В каждом из указанных в табл. 47 случаев доломит в среднем несколько обогащен изотопом C^{13} по сравнению с кальцитом, но разница эта не очень велика. И доломит и кальцит попадают в пределы диапазона изменения изотопного состава, характерные в целом для морских известняков. Следует отметить, что Е. Дегенс и С. Эпштейн на основе анализа O^{18}/O^{16} пришли к выводу о невозможности непосредственного осаждения доломита в морском бассейне.

Более отчетливая дифференциация изотопов углерода в сосу-

Таблица 47

Изотопный состав углерода совместно встречающихся доломитов и кальцитов. По данным Е. Дегенса и С. Эпштейна (Degens, Epstein, 1964)

Тип породы	δC^{13} доломит, ‰			δC^{13} кальцит, ‰		
	мини-малльное	среднее	макси-малльное	мини-малльное	среднее	макси-малльное
Молодые неконсолидированные морские осадки	-0,12	-0,02	+0,14	-0,08	-0,04	+0,12
Древние морские карбонаты сингенетического происхождения	-0,06	+0,19	+0,36	-0,35	+0,06	+0,26
Диagenетически-эпigenетические доломиты морских фаций	-0,50	-0,01	+0,44	-0,47	-0,08	+0,37

ществующей кальцитовой и доломитовой минерализации определена Дж. Вебером (Weber, 1964). Исследованные им карбонатные формации Флагстаф в штате Юта представляют собой пресноводные озерные отложения доломитизированных известняков палеоцен-эоценового возраста. Углерод карбонатов в целом, как обычно в пресноводных осадках, обогащен легким изотопом. Вместе с тем доломит во всех случаях имеет несколько более тяжелый изотопный состав, чем кальцит.

Представляет интерес сопоставление изотопного состава доломитов различного типа. Существуют две основные петрографические разновидности доломитов. Породы, относящиеся к одной из них, образуют обычно хорошо выдержанные пласты большой мощности, гомогенной тонкозернистой структуры, которые состоят из доломитов с ничтожной примесью (1—3%) кальцита. Доломиты другой разновидности залегают в виде пятен прихотливых очертаний, составляя от 30 до 70% карбонатной породы. Отличительными признаками их являются повышенная пористость, грубозернистая крупнокристаллическая структура, ясные следы метасоматоза доломита по кальциту, а также изменчивость степени доломитизации внутри отдельных линз и пропластков.

Происхождение двух типов доломитов издавна привлекает к себе внимание исследователей. В связи с различными генетическими гипотезами они получили названия соответственно сингенетические и метасоматические, первичные и вторичные, пластовые и пятнистые, пелитоморфные и грубозернистые.

Дж. Вебер (Weber, 1964) изучил изотопный состав некоторых морских доломитов Северной Америки, главным образом нижнепалеозойских. Пластовые доломиты имели δC^{13} от +0,51 до -0,26%, среднюю -0,02%, а пятнистые — от +0,36 до -0,36%, среднюю -0,09%. Следовательно, заметной разницы в изотопном составе углерода этих двух разновидностей не существует. Вместе с тем наблюдается корреляция изотопного состава углерода в пластовых доломитах с содержанием гидролизуемых элементов, таких как Al, K, Ti, Rb, Fe и др., следы которых присутствуют в доломитах.

Дж. Вебер (Weber, 1964, 1964б) объясняет это следующим образом. Пластовые, или «первичные», доломиты, так же как и пятнистые, являются метасоматическими. Происхождение их связано с осаждением первично обогащенного магнием тонкодисперсного карбонатного ила, состоящего из остатков микроскопических морских организмов. Осаждение этого ила происходило в условиях поступления в бассейн седиментации с суши значительного количества тонкодисперсного глинистого материала, который приносил с собой элементы, типичные для глинистых минералов: Al, K, Ti и т. п., а также Mg. Благодаря дополнительному источнику магния карбонатный ил мог полностью доломитизироваться и образовать пластовую пелитоморфную разновидность доломитов. Интенсивный снос с суши неизбежно сопровождается привнесе-

Изотопный состав углерода сидеритов

Площадь	Форма залегания сидерита	Возраст	δC^{13} , ‰
Нижневартовская	Пропласток в глинистом сланце	J ₃	+0,08
»	То же	C ₁	-0,65
Каменная	Вкрапления в глине	J ₃ km	-0,63
»	Цемент в глинистом песчанике	J ₃ ox	-0,42
Ай-Торская	В песчанике	J ₃	-0,63
Уватская	Пропласток	C ₁ h	+0,37
»	Линзы в сланце	C ₁ v	-0,70
»	То же	C ₁ v	-0,17
»	Пропласток в глинистом сланце	J ₃ ox	+0,70

нием в бассейн седиментации изотопно-легкого пресноводного как органического, так и неорганического углерода, что и обуславливает наблюдаемую корреляцию между содержанием гидролизующих элементов и изотопным составом углерода.

Пятнистые, или «вторичные», доломиты отличаются низким содержанием нерастворимого остатка, слабой аккумуляцией гидролизующих элементов и отсутствием корреляции между изотопным составом углерода и содержанием аксессуарных элементов. В процессе диагенеза этих доломитов, очевидно, отсутствовал дополнительный источник магния, поэтому доломитизация происходила за счет внутренних ресурсов MgCO₃. Перераспределение Mg привело к локальной доломитизации осадка и обусловило пятнистый характер залегания доломитов этого типа.

Поскольку в обоих случаях доломитизация возникла в результате метасоматоза первоначально обогащенного магнием кальцита, изотопный состав углерода этих доломитов одинаков и соответствует изотопной термодинамике системы CO₂—кальцит в присутствии ионов Mg.

Доломиты, осажденные химическим путем в бассейнах высоких щелочности и солености, так называемые эвапоритовые доломиты, исследованы слабо в отношении изотопного состава. К ним относятся нижнеордовикские доломиты формации Ниттани (Пенсильвания), имеющие, по данным Дж. Вебера (Weber, 1964), δC^{13} от -0,19 до -0,41‰, среднюю -0,26‰. Если некоторое обогащение эвапоритовых доломитов легким изотопом по сравнению с морскими известняками и метасоматическими доломитами (как пластовыми, так и пятнистыми) является закономерным, то, вероятно, оно объясняется нарушением механизма изотопного обмена углерода в системе CO₂—HCO₃⁻—CO₃⁼ в условиях гиперсоленого бассейна, в то время как биогенное вовлечение магния в осадок через обогащенные тяжелым изотопом углерода магниевые комплексы в этих условиях совершенно подавлено.

КАРБОНАТНЫЙ МАТЕРИАЛ В ТЕРРИГЕННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

В песчано-глинистых отложениях карбонаты часто присутствуют в виде пропластков, линз, межгранулярного цемента и т. д. В табл. 48 приведены результаты изотопного анализа углерода сидерита (FeCO₃) в глинах и песчаниках из некоторых районов Западной Сибири¹.

Средний изотопный состав сидерита характеризуется величиной -0,23‰, т. е. близок к изотопному составу морских известняков. Обращает на себя внимание большой разброс величин δC^{13} , причем в некоторых образцах обогащение сидеритов изотопом C¹³ достигает значений (например, $\delta C^{13} = +0,70‰$), не характерных для осадочных известняков.

Следует отметить, что не только сидериты, но и кальциты, присутствующие в качестве цементирующего материала в песчано-

глинистых породах, часто существенно обогащены изотопом C¹³ по сравнению с «нормальными» морскими известняками. Например, кальцитовый цемент в одном из образцов песчаника, исследованных Р. Клейтоном и Е. Дегенсом (Clayton, Degens, 1959) имел $\delta C^{13} = +0,62‰$.

Выше было показано, что изотопный состав углерода карбонатов отражает условия их осаждения. Возникает вопрос, можно ли распространить отмеченные закономерности на карбонаты, присутствующие в качестве примеси в терригенных отложениях, и использовать данные об изотопном составе углерода карбонатного материала для заключения об условиях седиментации песчано-глинистых осадков?

Р. Клейтон и Е. Дегенс (Clayton, Degens, 1959) определили δC^{13} кальцитового цемента в песчаниках пенсильванского возраста, фациальный характер которых был установлен по геологическим и петрографическим данным. Кальцит из песчаника морского происхождения ($\delta C_{ср}^{13} = +0,08‰$), за исключением одного случая, обогащен изотопом C¹³ подобно морским карбонатам. Точно так же средний изотопный состав карбонатного цемента пресноводных песчаников ($\delta C_{ср}^{13} = -0,99‰$) совпадает со средним изотопным составом пресноводных известняков. Дж. Вебер и др. (Weber и др., 1964), исследовавшие изотопный состав углерода сидеритовых конкреций в глинах пенсильванского возраста, нашли, что сидериты в морских глинах ($\delta C_{ср}^{13} = +0,16‰$) отличаются по изотопному составу от сидеритов в глинах континентального происхождения ($\delta C_{ср}^{13} = -0,47‰$).

Таким образом, работы упомянутых исследователей дают положительный ответ на поставленный выше вопрос. Следует, однако, учитывать, что количество карбонатного цемента в породе может быть соизмеримо с количеством органического вещества и что карбонатный материал, рассеянный в поровом пространстве, подвержен различным постседиментационным изменениям в гораздо большей степени, чем массивно залегающие карбонатные осадки.

¹ Образцы предоставлены В. И. Мазур.

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА В ПРОЦЕССАХ ЛИТОГЕНЕЗА

ДИАГЕНЕЗ

Карбонатные осадки

Геохимическая обстановка в осадке существенно отличается от обстановки в морском бассейне. Интенсивное разложение органического вещества приводит к накоплению в осадках продуктов его распада, прежде всего CO_2 , а также CH_4 и NH_3 . В результате этого рН илового раствора уменьшается, и часть карбонатного материала переходит в состояние бикарбоната.

На последующих этапах диагенеза количество CO_2 в растворе вновь убывает и карбонат переходит в твердую фазу. Растворение и последующее переотложение вещества в том же виде или в виде других соединений — основной геохимический акт диагенетического процесса. Распределение изотопов углерода, очевидно, не остается безучастным к этому процессу.

Результаты диагенетического преобразования особенно резко выявляются при сравнении современных осадков с осадками того же типа, литифицированными в неслишком отдаленном геологическом прошлом. Дж. Фридман (Friedman, 1964) сопоставил современные и плестойценовые известняковые осадки Бермудских островов. Он определил, что современный ракушечник имеет δC^{13} от +0,25 до +0,10%, а плестойценовый — от +0,09 до —0,04%. Видовой набор породообразующих раковин в обоих случаях одинаков. Следовательно, некоторое обогащение плейстоценового известняка легким изотопом приблизительно на 0,15% является результатом диагенетического процесса.

Ч. Росс и С. Опа (Ross, Opa, 1961) исследовали влияние диагенеза на изотопный состав органических карбонатов пенсильванского и пермского возраста (Стекланные горы, Техас). Содержание в породе цементирующего кальцита соответствовало степени диагенетических изменений. Образцы, содержащие максимальное количество вторичного кальцита, отличались небольшими пределами колебаний изотопного состава — от +0,1 до —0,1%. По мере уменьшения количества цементирующего кальцита значения δC^{13} отклонялись в сторону как более положительных, так и более

отрицательных величин. Изотопный состав углерода образцов, подвергшихся наименее значительным изменениям, колебался в широких пределах — от +0,3 до —0,5%. Отсюда следует, что в процессе диагенеза существует тенденция к гомогенизации изотопного состава углерода карбонатного осадка.

Приведенные примеры показывают, что в процессе диагенеза карбонатных осадков происходит определенное изменение изотопного состава углерода, но соответствующие изотопные эффекты невелики.

Вторичный кальцит обогащен легким изотопом незначительно, несмотря на то что растворение карбоната в процессе диагенеза с последующим переотложением вторичного кальцита осуществляется главным образом вследствие появления в иловом растворе избыточной CO_2 органического происхождения.

Нам представляется, что отсутствие заметного обогащения легким изотопом диагенетического кальцита и карбонатного осадка в целом объясняется многостадийностью процесса переотложения кальцита.

Благодаря пестроте условий по рН, область, где происходит преимущественное растворение или преимущественное осаждение карбоната, постоянно перемещается в осадке, вызывая неоднократное растворение карбоната и отложение вторичного кальцита на одних и тех же участках. В результате при почти неизменном щелочно-кислотном резерве и рН осадка в целом через бикарбонатное состояние может пройти такая масса карбоната, которая значительно превысит первоначальную карбонатную емкость илового раствора, обусловленную присутствием органической CO_2 . Влияние легкого углерода органического происхождения ввиду большого количества карбонатного материала, участвующего в процессе, оказывается малозаметным.

Особым случаем диагенеза карбонатных осадков является диагенез в субаэральных условиях. М. Гросс (Gross, 1964) изучал это явление на примере Бермудских островов. Эоловые и выведенные на поверхность морские известковые осадки Бермудских островов, состоящие из осколков раковин беспозвоночных, залегают непосредственно на выступающем из воды вулканическом фундаменте. Морской ракушечник имеет изотопный состав, характеризующийся δC^{13} от +0,25 до —0,76%, эолинит — соответственно от +0,19 до —0,70%. В процессе консолидации рыхлого осадка раковины скреплялись вторичным кальцитом. Диагенетический кальцит имеет δC^{13} от —0,32 до —1,09%, т. е. заметно обогащен изотопом C^{12} .

Дж. Фридман (Friedman, 1964) измерил изотопный состав прибрежного ракушечника, образовавшегося за счет раковин, выброшенных на берег морским прибоем. Ракушечник находится в зоне досягаемости приливной воды, поэтому осадок попеременно промывается морской и пресной водой. Изотопный состав ракушечника характеризуется δC^{13} от —0,07 до —0,42%, т. е. он в

среднем на 0,32% обогащен легким изотопом по сравнению с аналогичным субаквальным осадком.

Таким образом, диагенез в условиях аэрации приводит к гораздо более значительному накоплению легкого изотопа углерода в карбонатном материале, чем субаквальный диагенез. Открытый характер процессов, протекающих в субаэральном осадке, полностью меняет картину диагенетического распределения изотопов углерода. В иловом растворе донного осадка углекислотный резерв ограничен количеством содержащегося в осадке органического вещества. Вторичный кальцит образуется в результате растворения и переотложения *in situ* исходного карбонатного материала. В субаэральном осадке первоначальный запас органического вещества не играет существенной роли. Органические остатки быстро разлагаются и вымываются из осадка. Зато эти осадки непрерывно снабжаются органометным углеродом за счет CO₂, поступающей с грунтовыми водами из почвенного слоя. Это приводит ко все

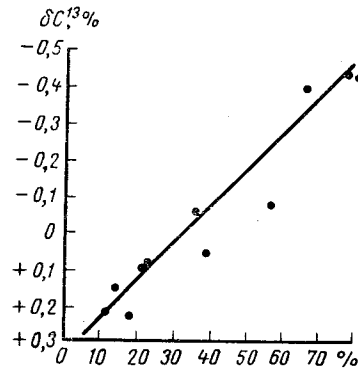


Рис. 29. Зависимость изотопного состава углерода карбонатного осадка, подвергающегося субаэральному диагенезу, от содержания низкомагнезиального кальцита (Friedman, 1964)

большему обогащению легким изотопом углерода осадка в целом. На рис. 29 показана зависимость изотопного состава ракушечника, подвергающегося субаэральному диагенезу, от содержания низкомагнезиального кальцита. Как было установлено, высокомагнезиальный кальцит, содержащий в твердорастворенном состоянии свыше 4% карбоната магния, присутствует только в очень молодых отложениях. Кальцит, обогащенный магнием, нестабилен и в условиях осадка быстро переходит в низкомагнезиальную форму (Chave, 1962). Отношение количества низкомагнезиального кальцита к количеству высокомагнезиального кальцита может служить показателем степени диагенетического изменения карбонатного осадка. Между величиной δC^{13} и относительным содержанием низкомагнезиального кальцита существует корреляционная зависимость, т. е. осадок все более обогащается легким изотопом по мере углубления диагенетического процесса (см. рис. 29).

Таким образом, если при диагенезе донного осадка обогащение карбоната легким изотопом углерода невелико (не более 0,1--0,3%) и зависит от содержания органического вещества в иле, то при диагенезе осадка, выведенного на дневную поверхность, карбонат обогащается изотопом C¹² на 0,3--0,8% а иногда больше, причем концентрация легкого изотопа углерода зависит не от первоначального запаса органического вещества, а от времени экспозиции осадка в субаэральных условиях.

В терригенных осадках соотношение $C_{карб}/C_{орг}$ существенно сдвигается по сравнению с карбонатными осадками в сторону увеличения доли органического углерода. Это предопределяет повышенное накопление изотопа C¹² в углеродсодержащих минералах, образующихся в процессе диагенеза терригенных осадков.

Нами совместно с Ю. Г. Гириным (Галимов, Гирин, 1968) был исследован ряд минеральных тел (преимущественно конкреций) из байосских глин Дагестана.

Из табл. 49 видно, что углерод исследованных карбонатных

Таблица 49
Изотопный состав углерода диагенетических карбонатов в терригенных осадках

Образец	Содержание, %		δC^{13} , ‰	
	кальцита	сидерита	кальцит	сидерит
Псевдоморфоза кальцита по дереву	100	—	-2,26	—
Конкреция зональная:				
центральная зона	100	—	-2,27	—
внутренний слой	83	17	-1,99	-1,13
промежуточный слой	45	55	-1,09	-0,94
краевая зона	5	95	-0,96	-0,56
Кальцит трещины синерезиса в зональной конкреции	100	—	-1,17	—
Конкреция незональная	2	98	-1,05	-0,80
То же	100	—	-1,49	—

минералов существенно обогащен изотопом C¹². Например, образец, представлявший собой замещенную кальцитом древесину (прекрасно сохранивший структуру растительных тканей) имеет изотопный состав ($\delta C^{13} = -2,27\%$), свойственный органическому углероду. Несомненно, что источником углерода этого кальцита была сама древесина.

Исследуя и кальцит и сидерит карбонатных конкреций, мы установили весьма характерное явление: изотопный состав углерода этих минералов, находящихся в смеси в одном и том же участке конкреции, т. е. осаждавшихся синхронно, различен. Во всех исследованных сидерит-кальцитовых парах сидерит обогащен изотопом C¹³ на 0,2--0,3%, за исключением одного образца, где обогащение больше. Эта закономерность служит указанием на то, что в системах $HCO_3^- - FeCO_3$ изотопный обмен углерода характеризуется иной константой равновесия, чем в системах $HCO_3^- - CaCO_3$, причем разделение изотопов углерода в системах, содержащих ион железа, более значительно.

Распределение изотопов углерода по профилю зональных конкреций носит закономерный характер. В исследованных конкре-

циях кальцит постепенно сменяется сидеритом от центра к периферической части (рис. 30). В том же направлении происходит обеднение углерода изотопом C^{13} как кальцита, так и сидерита. Эти изменения в минералогическом и изотопном составах конкреции хорошо согласуются с представлением об эволюции физико-химической обстановки в осадке в течение диагенеза.

На первоначальной стадии диагенеза разложение органического вещества приводит к быстрому накоплению органогенной углекис-

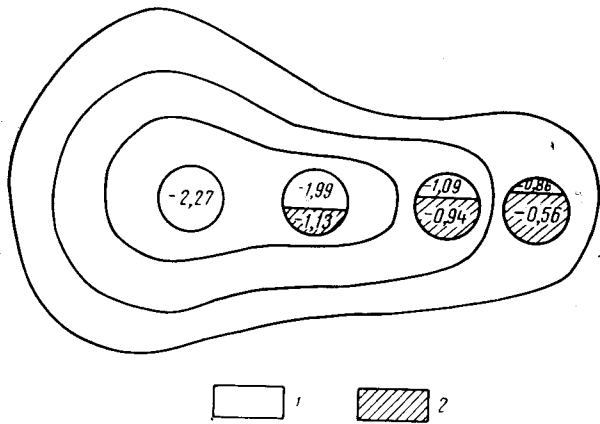


Рис. 30. Распределение изотопов углерода по профилю карбонатных конкреций. Цифры — величины δC^{13} (в %) 1 — кальцит; 2 — сидерит

лоты в осадке. Бикарбонат-ион, комбинируясь с ионами кальция, которые содержатся в хлоридно-натриево-кальциевых водах илового раствора, образует кальцит, осаждающийся в местах зарождения конкреций. Щелочной характер раствора на этой стадии диагенеза препятствует растворению карбонатного материала, содержащегося в терригенном осадке. Подавляющая часть бикарбонатного углерода, находящегося в этот момент в растворе, имеет чисто органическое происхождение, поэтому выпадающий кальцит практически наследует изотопный состав углерода органического вещества ($\delta C^{13} = -2,27\%$) (см. рис. 30).

По мере окисления органического вещества иловый раствор становится более кислым. Увеличение кислотности приводит к растворению ранее устойчивого кальцита раковин и карбонатных зерен, вследствие чего в раствор переходит углекислота со свойственной осадочным карбонатам относительно высокой концентрацией изотопа C^{13} . Смещение баланса углерода в осадке в сторону увеличения доли углерода карбонатного происхождения обуславливает отложение в конкреции следующего слоя кальцита, несколько обогащенного изотопом C^{13} ($\delta C^{13} = -1,99\%$).

Дальнейшее уменьшение рН приводит к тому, что оптимальную подвижность приобретает карбонат железа. Он может перемещаться и отлагаться в возникшем поле рН, в то время как карбонат кальция в кислой среде полностью удерживается в растворе и не способен наращивать конкрецию. На этой стадии основным конкрециообразователем становится сидерит. В то же время еще более увеличивается доля карбонатного углерода в бикарбонатном растворе, и как кальцит ($\delta C^{13} = -1,09\%$), так и сидерит ($\delta C^{13} = -0,94\%$) обогащаются изотопом C^{13} .

Развитие процесса в этом направлении усиливает тенденцию к преимущественному накоплению сидерита, с одной стороны, и к увеличению концентрации изотопа C^{13} — с другой.

КАТАГЕНЕЗ

После литификации осадка процессы химического преобразования горной породы становятся менее интенсивными. Они сводятся главным образом к частичному выщелачиванию пород пластовыми водами, раскристаллизации карбонатов и образованию вторичных минералов.

Перераспределение изотопов углерода в процессе катагенеза носит, как правило, локальный характер и связано с особенностями местной геохимической и геологической обстановки.

В табл. 50 сопоставлен изотопный состав углерода кальцита, заполняющего тектонические трещины, с изотопным составом углерода вмещающих карбонатов. Разница в изотопном составе не превышает 0,1%, что свидетельствует об отсутствии заметного разделения изотопов при образовании вторичного кальцита.

Раскристаллизация аморфного карбонатного материала и перетотложение его в виде вторичного кальцита в трещинах может происходить в стабильных физико-химических условиях благодаря зависимости растворимости от формы и размера карбонатных частиц (Лаптев, 1939). С увеличением дисперсности не только возрастает скорость растворения, но и повышается сама растворимость, т. е. насыщение раствора происходит при более высокой концентрации карбонат-иона, поэтому раствор может быть недонасыщенным по отношению к мелким частицам и пересыщенным по отношению к крупным: в одно и то же время и в одних и тех же условиях часть кальцита может растворяться, а часть осаждаться. Подобный механизм, по-видимому, играет заметную роль в процессе эпигенетической перекристаллизации карбоната кальция в условиях катагенеза. Совершенно очевидно, что такой способ осаждения не может привести к заметному разделению изотопов углерода.

С процессами растворения и перетотложения карбонатов вдоль трещин связано образование стилолитовых швов, представляющих собой неровные, бугристые поверхности разрыва породы. Глинистый материал стилолитов содержит примесь вторичного кальцита.

Изотопный состав углерода вторичных минералов, образующихся в процессе катагенеза карбонатов

Местонахождение	Характер вмещающих отложений	Геологический возраст	δC ¹³ , ‰		Исследователи
			вмещающие породы	вторичный кальцит	
<i>Стилолитовые образования*</i>					
Тарханкутский п-ов, Крым	Известняк белый, фарфоровидный, со стилолитовыми швами	Поздний мел, турон	+0,07	-0,03	В. Н. Дахнов, Э. М. Галимов (1966)
То же	То же	То же		+0,05	То же
Октябрьская площадь, Крым	»	Поздний мел, сантон	+0,35	+0,35	Э. М. Галимов
То же	»	То же	+0,24	+0,17	То же
То же, скв. 6	»	»	+0,16	+0,11	»
То же, скв. 5	»	Поздний мел, турон	+0,07	+0,12	»
<i>Вторичный кальцит, выполняющий поры и каверны выщелачивания</i>					
Красноярское месторождение, скв. 155	Доломит	Средний карбон, башкирский ярус	+0,01	-0,04	В. Н. Дахнов, Э. М. Галимов (1966)
То же	»	То же	+0,13	+0,02	То же
Красноярское месторождение	Известняк темносерый	Ранний карбон, турней	+0,16	-0,01	»
То же	Известняк темносерый, пропитанный нефтью	То же	+0,09	+0,02	»
»	То же	»	+0,03	-0,04	»
Осинское месторождение, скв. 26	Вторичный кальцит из зоны водо-нефтяного контакта	Средний карбон	-0,36	-0,33	Э. М. Галимов
То же, скв. 18	То же	То же	-0,27	-0,32	То же
То же, скв. 12	»	»	-0,30	-0,30	»
Павловский участок Долина, Болгария скв. С-32**	Доломит кавернозный	Ранний мел, валанжин	+0,06	+0,04	»
Долный Дыбник, Болгария, скв. Р-9**	То же	Средний триас	+0,11	+0,02	»
<i>Вторичный кальцит, выполняющий трещины</i>					
Караби-Яйла, Горный Крым	Известняк	Поздняя юра, киммеридж-титон	+0,14	+0,16	Э. М. Галимов (1965)
То же	»	То же	+0,11	+0,19	То же
»	»	»	+0,08	+0,08	»
»	»	»	+0,19	+0,16	»

Продолжение табл. 50

Местонахождение	Характер вмещающих отложений	Геологический возраст	δC ¹³ , ‰		Исследователи
			вмещающие породы	вторичный кальцит	
Красноярское месторождение, Оренбургская область	Известняк	Средний карбон, башкирский ярус	-0,02	+0,01	В. Н. Дахнов, Э. М. Галимов (1966)
Октябрьская площадь, Крым	Известняк фарфоровидный	Ранний мел, турон	+0,09	+0,09	То же
То же	То же	То же	+0,07	-0,02	»
<i>Вторичный кальцит, генетически связанный с нефтью***</i>					
Туруханск, р. Сухая Тунгуска, Красноярский край	Доломит, пропитанный густой окисленной нефтью	Кембрий, венлокские отложения	-0,09	-2,08	Э. М. Галимов
То же	То же	То же	-0,09	-2,08	То же
»	Доломит, секущийся асфальтовой жилой мощностью 0,5 м	»	-0,18	-2,19	»
»	То же	»	—	-1,82	»
»	»	»	—	-1,65	»
»	»	»	—	-0,46	»
»	Доломит, пропитанный асфальтом	Кембрий, костинская свита	-0,05	-2,01	»
»	То же	То же	—	-0,31	»
»	»	»	—	-1,98	»
»	»	»	+0,08	+0,12	»
»	»	»	-0,07	-0,32	»

* Образцы предоставлены Л. И. Авдониной.

** Образцы предоставлены Т. Ивановым.

*** Образцы предоставлены В. И. Высоцким и А. Н. Гусевой.

Изотопный состав углерода последнего был проанализирован нами в нескольких образцах (см. табл. 48). Кальцит стилолитов не отличается по изотопному составу углерода от кальцита вмещающих пород. Это указывает на отсутствие генетической связи стилолитов с органическим веществом или карстом, так как в этом случае вторичный кальцит неизбежно был бы обогащен легким изотопом углерода.

Выщелачивание карбонатов высокоминерализованными пластовыми водами приводит к образованию пор и каверн, в которых осаждаются кристаллики вторичного кальцита. Исследование изотопного состава углерода кальцита из турнейских и башкирских отложений Красноярского месторождения, а также из болгарских

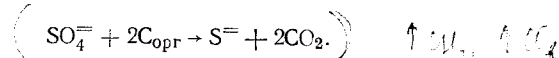
сов и ангидритов. По данным А. П. Виноградова, В. А. Гриненко и В. И. Устинова (1964), кальцит из сероносных известняков месторождения Шор-Су (Узбекистан) имеет довольно устойчивый изотопный состав (δC^{13} от $-2,08$ до $-2,45\%$) и несколько меньше обогащен легким изотопом, чем кальцит из других описанных выше серных месторождений.

Е. Чини и М. Иенсен (Cheney, Jensen, 1965) опубликовали результаты изотопного анализа углерода кальцита и известкового цемента песчаников из уранового месторождения Газ Хиллз (штат Вайоминг, США). Присутствие уранинита и сульфидов указывает на восстановительные условия, существовавшие в осадке. Большие величины S^{32}/S^{34} элементарной серы и серы эпигенетического пирита согласуются с другими данными, свидетельствующими о ее бактериальном происхождении. Изотопный состав углерода кальцита изменяется от $-1,52$ до $-2,85\%$. Хотя кальцит, как и во всех месторождениях подобного типа, обогащен легким изотопом, это обогащение, так же как и на месторождении Шор-Су, менее значительное, чем в кальците из прикарпатских и сицилийских серных месторождений или в кальците из кепрока соляных куполов (см. рис. 31).

Таким образом, кальцит, сопутствующий самородной сере, повсеместно обнаруживает обогащение легким изотопом по сравнению с морским известняком, в некоторых случаях достигающее $5-7\%$.

В настоящее время имеется много доказательств микробиологического происхождения большей части месторождений самородной серы. Наиболее полно эти доказательства систематизированы в монографии М. В. Иванова (1964).

Сингенез кальцита и самородной серы обусловлен биохимической реакцией



В ходе этой реакции бактерии восстанавливают сульфат до элементарной серы, а за счет кислорода сульфата окисляют органическое вещество.

Единственным источником углерода вторичного кальцита является органическое вещество, поэтому изотопный состав кальцита совпадает с изотопным составом исходного органического углерода. Однако только на основании этой реакции невозможно объяснить обогащение кальцита легким изотопом до уровня, значительно превышающего концентрацию C^{12} в органическом веществе.

Для объяснения рассматриваемого явления необходимо прибегнуть к органической изотопно-обменной системе CO_2-CH_4 .

В осадках, содержащих сульфаты и органический углерод, возникает комплекс условий, благоприятных для развития смешанных культур бактерий, в том числе метанобактерий. Результатом метаболизма анаэробов различного вида является, с одной стороны, восстановление сульфатов до серы или сероводорода, с другой сто-

роны, генерация метана и углекислоты. Совместное присутствие CH_4 и CO_2 в зоне бактериальной деятельности порождает органическую систему CH_4-CO_2 , для которой характерно, как было показано выше, обогащение метана и обеднение CO_2 легким изотопом по сравнению с исходным углеродом.

Очевидно, кальцит, углерод которого содержит C^{12} в большей концентрации, чем органическое вещество, генетически может быть связан только с метаном. Для этого необходимы по меньшей мере

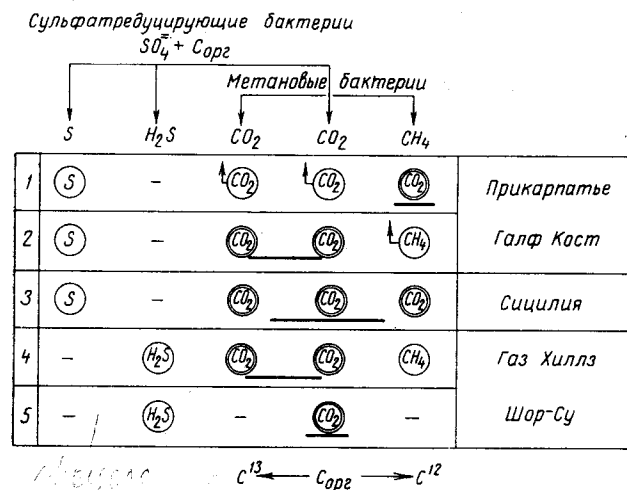


Рис. 32. Схема разделения изотопов углерода при микробиологическом формировании месторождений серы

два условия. Во-первых, окисление на какой-то стадии метана до CO_2 , во-вторых, удаление другого компонента системы — изотопно-тяжелой CO_2 .

Эти условия в природе обычны, но по-разному удовлетворяются в различной геолого-геохимической обстановке, обуславливая вариации средних значений и диапазонов колебаний изотопного состава кальцита в месторождениях серы.

Схема на рис. 32 учитывает некоторые возможные ситуации. Обозначения на схеме требуют пояснения. Кружками обозначены продукты микробиологической деятельности, которые образуются преимущественно в зоне осаждения кальцита. Кружками со стрелкой обозначены продукты, удаляющиеся из этой зоны. Двойные кружки обозначают источники углерода для образования кальцита. Метан показан в виде окисленного до CO_2 в тех случаях, когда существуют условия для его окисления. Образование самородной серы является индикатором окислительных условий, а преобладание в продуктах H_2S свидетельствует о восстановительных условиях. В нижней части схемы указано направление обогащения соответствующим изотопом углерода продуктов по сравнению с

углеродом исходного органического вещества. В рамках этой шкалы для каждого случая показан условный диапазон средних значений изотопного состава вторичного кальцита (прямая линия).

Случаи 1 и 2 (см. рис. 32) соответствуют окислительной обстановке. Сера бактериального происхождения присутствует главным образом в элементарном состоянии. Образующийся метан окисляется до CO_2 , и его углерод включается в состав кальцита. Более того, существуют условия пространственного разобщения метана и двуокиси углерода. В зоне преимущественного скопления метана образуется кальцит, максимально обогащенный легким изотопом (случай 1), в зоне скопления CO_2 , изотопно-утяжеленной вследствие равновесного обмена с метаном, — кальцит, изотопный состав которого характеризуется более высоким содержанием C^{13} , чем в органическом веществе (случай 2). Этим случаям, по-видимому, отвечает геохимическая обстановка образования серы и кальцита Прикарпатья и соляных куполов Галф Кост. Е. Чини и М. Йенсен (Cheney, Jensen, 1965) отмечают, что часть бактериально продуцированной двуокиси углерода в соляных куполах Галф Кост могла быть осаждена *in situ*, благодаря высокой концентрации ионов кальция вблизи бактериально измененного ангидрита, в то время как метан мигрировал вверх и в кепроке был окислен. Действительно, два наиболее изотопно-тяжелых образца кальцита ($\delta\text{C}^{13} = -1,94$ и $-2,51\%$) из соляных куполов Галф Кост были отобраны из ангидритового пласта. Наибольшее обогащение изотопом C^{12} ($\delta\text{C}^{13} = -4,84$) установлено для кальцитового кепрока.

Аналогичная ситуация, очевидно, имела место в Прикарпатских месторождениях серы, где, согласно А. П. Виноградову и др. (1961), встречаются образцы и предельно легкого изотопного состава ($\delta\text{C}^{13} = -7,5\%$) и изотопно-тяжелые ($\delta\text{C}^{13} = -2,8\%$). Среди проанализированных нами¹ образцов из прикарпатских месторождений (Медовая Печера) наиболее легкий имел $\delta\text{C}^{13} = -5,27\%$, а наиболее тяжелый $-2,49\%$.

Образование в пределах одного месторождения кальцита весьма легкого изотопного состава и кальцита несколько обедненного C^{12} по сравнению с органическим веществом, как это видно на рис. 32, является двумя сторонами одного процесса, заключающегося в разобщении CO_2 и CH_4 . Примечательно, что как в прикарпатских месторождениях, так и в соляных куполах Галф Кост, образцы кальцита со значениями δC^{13} , промежуточными между двумя крайними группами, мало или они совсем отсутствуют (см. рис. 31). По нашему мнению, это убедительный аргумент в пользу рассматриваемой модели.

Случай 3 на схеме также соответствует окислительной обстановке, но в ситуации, когда разделение метана и двуокиси углерода в системе CH_4-CO_2 не происходило. Из описанных выше

(Dessau и др., 1962) условий совместного осаждения серы и кальцита сицилийских серных месторождений вытекает, что CH_4 и CO_2 , поднимаясь из донного ила в более богатые кислородом воды, окислялись до карбонат-иона и совместно выпадали в осадок в виде кальцита, поэтому, несмотря на разделение изотопов в системе CO_2-CH_4 , средний изотопный состав кальцита в осадке совпадает с изотопным составом исходного органического вещества (случай 3). Результаты изотопного анализа кальцита сицилийских серных месторождений хорошо согласуются с этой моделью.

Четвертый случай соответствует более глубокой восстановительной обстановке, в которой метан не мог быть окислен и вследствие этого кальцит образовался только за счет изотопно-утяжеленной углекислоты. Очевидно, благоприятная для этого обстановка существует в современном пресноводном озере Соленом в Архангельской области, в донном осадке которого, как было нами определено, карбонатный материал имеет изотопный состав углерода от $-0,62$ до $-1,15\%$ ¹. В оз. Соленом идет интенсивный процесс сульфатредукции. Согласно данным М. В. Иванова (1965 г.), содержание SO_4^{2-} здесь составляет 4050 мг/л , а концентрация сероводорода в придонной воде и иле соответственно 150 мг/л и 1600 мг/кг . Метан присутствует в иле, и пузырьки его выделяются из осадка, хотя и в небольшом количестве. Закономерные изменения изотопного состава углерода биогенного кальцита по разрезу донного осадка отсутствуют (табл. 51). Условия для окисления CH_4 до CO_2 неблагоприятны вследствие глубоковосстановительной обстановки в иле, сравнительно быстрого удаления CH_4 из мелководного озера, поэтому кальцит образуется только за счет биогенной CO_2 , утяжеленной по отношению к исходному органическому веществу.

Наконец, в присутствии сероводорода и вследствие его токсичности деятельность метанобактерий может быть полностью подавлена, и метан, а следовательно, и система CO_2-CH_4 может отсутствовать (случай 5, см. рис. 32). В последнем случае двуокись углерода образуется только в результате окисления органического вещества сульфатредуцирующими бактериями по схеме: $\text{CaSO}_4 + \text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{S}$, и средний изотопный состав кальцита совпадает с изотопным составом органического углерода. Этому условию, очевидно, отвечает обстановка образования вторичного кальцита в сульфидно-уранинитовых отложениях месторождения Газ Хиллз ($\delta\text{C}^{13} =$ от $-1,52$ до $-2,85\%$) и месторождения Шор-Су ($\delta\text{C}^{13} =$ от $-1,08$ до $-2,45\%$). Из табл. 51 следует, что кальцит в илах оз. Соленого несколько обогащен изотопом C^{12} (в среднем на $0,15\%$) в той части водоема, где процесс сульфатредукции идет более активно. Возможно, это соответствует переходному режиму — от случая 4 к случаю 5 нашей модели.

¹ Образцы предоставлены В. А. Гриненко.

¹ Образцы предоставлены М. В. Ивановым.

Таблица 51
Изотопный состав углерода биогенного карбонатного материала из донных илов оз. Соленого

Объект	Глубина, см	$\delta^{13}C$, ‰
Северная часть озера. Интенсивность сульфатредукции 6 мг H ₂ S на 1 кг ила в сутки (июль)	1	-0,85
	2	-0,89
	3	-0,83
	4	-0,62
	5	-0,70
	6	-0,72
Юго-западная часть озера. Интенсивность сульфатредукции 18 мг H ₂ S на 1 кг ила в сутки (июль)	Среднее	-0,77
	1	-0,93
	2	-0,86
	3	-0,95
	4	-1,15
	5	-0,94
	6	-0,76
	7	-0,89
Среднее	-0,92	

Сравнение диапазонов изменения изотопного состава вторичного кальцита, вытекающих из схемы (см. рис. 32), с реальной распространенностью изотопов углерода в соответствующих месторождениях (см. рис. 31) показывает удовлетворительную корреляцию.

Кроме рассмотренных случаев, в природе, разумеется, возможны любые промежуточные ситуации. Картина особенно усложняется, если какая-то часть кальцита образована в результате растворения и переотложения карбонатных пород морского происхождения, часто присутствующих в разрезе серных месторождений. Однако в главных чертах наблюдаемые колебания изотопного состава кальцита месторождений серы, в частности образование в природе кальцита, аномально обогащенного легким изотопом, могут быть объяснены различными состояниями изотопно-обменной системы CO₂—CH₄.

ГИПЕРГЕНЕЗ

Карст

Гипергенез карбонатов характеризуется преимущественным развитием процессов растворения, вследствие чего в породах образуются полости, каверны, пещеры и т. д.; одновременно происходит осаждение вторичного кальцита. Геоморфологически комплекс

явлений, характеризующий гипергенез карбонатов определяется как карст.

Наиболее примечательная черта процесса разделения изотопов углерода в экзогенных условиях — обогащение вторичных продуктов легким изотопом.

Процессы разделения изотопов углерода, протекающие в коре выветривания, рассматривались Я. Фогелем (Vogel, 1959), М. Гроссом (Gross, 1964) и нами в ряде работ (Э. М. Галимов, 1965, 1966а; Э. М. Галимов и В. А. Гриненко, 1965 и 1965а; В. Н. Дахнов и Э. М. Галимов, 1966 и др.).

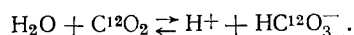
В табл. 52 приведены данные по изотопному составу углерода кальцита, образовавшегося в процессе поверхностного выщелачивания карбонатов. Вторичный кальцит, представленный сталакти-

Таблица 52
Изотопный состав углерода вторичного кальцита экзогенного происхождения

Место взятия образца	Число образцов	$\delta^{13}C$, ‰			Исследователи
		максимальное	минимальное	среднее	
Горный Крым, Караби-яйла, пещера Неуймина (верхняя юра)	44	-0,28	-1,06	-0,71	В. А. Гриненко, Э. М. Галимов (1965)
Горный Крым, Караби-яйла, пещера Мамина (верхняя юра)	11	-0,56	-1,13	-0,75	То же
Горный Крым, Караби-яйла, пещера Крубера (верхняя юра)	21	-0,31	-1,00	-0,74	»
Пермская область, пещера Дивья (пермские огложения)	5	-0,96	-1,44	-1,17	В. Н. Дахнов, Э. М. Галимов (1966)
Крым, пещера близ Симферополя (эоцен)	3	-0,86	-1,11	-1,02	То же
Горный Крым, Приайпетринская котловина, пещера Геофизическая	5	-0,30	-0,81	-0,65	»
Московская область, Подольские пещеры (карбон)	2	-0,93	-1,01	-0,97	Э. М. Галимов (1965)
Западная Германия, Гейдельберг (франконская юра)	6	-0,65	-0,92	-0,83	Я. Фогель (Vogel, 1959)
Бермудские острова, пещеры в плейстоценовых отложениях	8	-0,34	-1,09	-0,67	М. Гросс (Gross, 1964)
Западная Германия, пещера Вейгл и др.	4	-0,78	-0,92	-0,85	К. Мюнних, Я. Фогель (Münlich, Vogel, 1959)

тами, сталагмитами и прочими натечными образованиями, повсеместно обогащен легким изотопом почти на 1% по сравнению с морскими известняками.

Выщелачивание известняков на дневной поверхности происходит, как правило, под действием углекислых вод. Вода, насыщенная CO₂, содержит в равновесии со свободной углекислотой бикарбонат-ион и ион водорода



Поступая в породу, она растворяет карбонаты благодаря переводу карбонат-иона в бикарбонат-ион

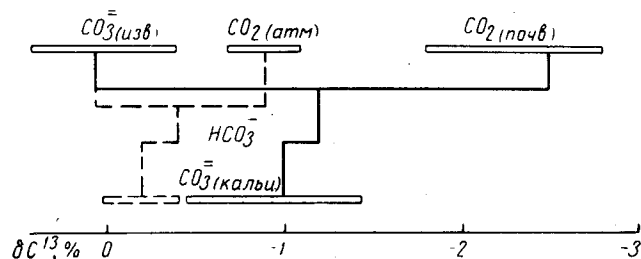
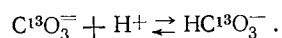
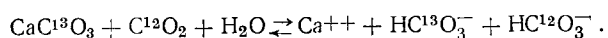


Рис. 33. Схема разделения изотопов углерода при экзогенном выщелачивании карбонатов

В результате в растворе наряду с бикарбонат-ионом органического происхождения появляется бикарбонат-ион растворенного кальцита



Осаждающийся вторичный кальцит в равной мере наследует изотопный состав исходного известняка и растворяющей углекислоты.

В качестве источников углекислоты карстовых вод обычно указывают атмосферную CO₂, диапазон значений δC¹³ которой укладывается в пределы от -0,65 до -1,1%, и почвенную CO₂, для которой δC¹³ колеблется от -1,8 до -2,8%. Экстремальные значения δC¹³ вторичного кальцита в исследованных образцах равны -0,28 и -1,44%.

На рис. 33 видно, что основным вкладчиком углекислоты является почвенная CO₂. Часть углерода вторичного кальцита имеет биогенное происхождение. Этим и объясняется его относительно легкий изотопный состав.

Конкретные условия выхода кальцита из раствора могут обусловить вариации C¹³/C¹² углерода кальцита.

Медленно мигрирующие растворы, достигая пустот, обволакивают их стенки. Постепенно теряя путем испарения воду, они перенасыщаются карбонатом кальция и выделяют коллоидные или тонкодисперсные осадки в виде натечных образований, твердеющих и раскристаллизовывающихся при дальнейшей дегидратации.

Выход кальцита из раствора происходит не только благодаря испарению, но и в результате изменения парциального давления углекислоты. Карстовая полость в известняках представляет собой участок, на границе которого происходит резкое изменение давления CO₂ и из насыщенного раствора выделяется карбонат кальция.

При медленном испарении возможно фракционирование изотопов, и кальцит, осажденный таким путем, должен быть несколько изотопно утяжелен по сравнению с исходным бикарбонатом: в наиболее благоприятном случае — до 0,4% в сторону концентрации изотопа C¹³ (согласно константе системы HCO₃⁻—CO₃⁼). В то же время выпадение осадка в результате резкого изменения pH не может протекать в условиях изотопно-обменного равновесия, и твердый кальцит сохранит изотопный состав, присущий бикарбонату в растворе. От того, какой из этих процессов (медленное осаждение при испарении или быстрая высадка кальцита) преобладает, зависит изотопный состав образующегося кальцита.

В табл. 53 приведены результаты изотопных анализов углерода

Таблица 53

Изотопный состав углерода различных форм вторичного кальцита экзогенного происхождения

Разновидность кальцита	Число образцов	δC ¹³ , %		
		максимальное	среднее	минимальное
галактиды	60	-0,30	-0,79	-1,44
галагмиты	14	-0,31	-0,75	-1,26
атечные формы в карстовых пустотах	21	-0,59	-0,84	-1,13
уф	11	-0,55	-0,77	-1,01
Индивидуальные кристаллы на стенках камерн	7	-0,28	-0,51	-0,72
Оолиты, пещерные «цветы»	7	+0,36	-0,03	-0,30

кальцита различных натечных форм, образующихся в условиях карстовых полостей. Несколько более обогащены изотопом C¹² настенные натечи и сталактиты, т. е. формы, образующиеся в верхней части карстовых полостей. Очевидно, это объясняется тем, что при образовании сталактитов и натечных форм в верхней части пещер, где подвижность раствора выше и где инфильтрующиеся воды пересекают границу резкого изменения парциальных давлений CO₂, преобладает осаждение кальцита вследствие быстрого удаления CO₂ из раствора. Кальцит, формирующийся в виде сталагмитов

Индекс образца	$\delta^{13}C$, %			Разница $\delta^{13}C$ в слоях до и после ожелезнения, %	Местонахождение
	внутренняя часть	оже- лезнен- ный слой	внешняя часть		
63	-0,99	-0,90	-0,62; -0,73	0,32	Пещера Неуймина
135	-0,89	-0,84	-0,60; -0,63	0,28	Пещера Крубера
49	-0,98; -0,96	-0,70	-0,56	0,41	Пещера Неуймина
47	-0,83; -0,78	-0,59	-0,46	0,34	То же
107	-0,85		-0,56	0,29	Пещера Мамина
58	-0,91		-0,49	0,42	Пещера Неуймина
163	-1,00	-0,85			Пещера Крубера
1	-0,99	-0,87	-0,64	0,35	Пещера Неуймина
3		-0,86	-0,53		То же
125	-0,96; -0,95; -0,84	-0,78	-0,64	0,28	Пещера Крубера
Среднее	-0,92	-0,80	-0,59	0,33	

Примечания: 1. Индексы образцов взяты из работы Э. М. Галимова и В. А. Гриненко (1965а).

2. Две и три цифры к одному образцу означают, что замеры сделаны в двух и трех слоях.

и туфов на дне пещер, выделяется из раствора, уже потерявшего избыточную CO_2 . Кроме того, вода здесь не концентрируется в виде капель, как при образовании сталактитов, а обволакивает сталагмит тонкой пленкой. В этом случае более значительна, очевидно, роль испарения.

Особую группу составляют образцы, которые в отличие от подавляющей массы вторичного кальцита не обогащены легким изотопом. Таковы пещерные оолиты, а также образования, внешне напоминающие кораллы или цветы. Слагающий их кальцит осаждался не из движущихся вод, а из вод, скапливающихся в углублениях придонной части подземных пустот. Вполне вероятно, что в этом случае как при выделении CO_2 , так и при осаждении карбоната в реакциях изотопного обмена достигается равновесие.

Осаждающийся кальцит может обогатиться тяжелым изотопом до величины $\delta^{13}C$ от +0,2 до +0,4%.

Весьма интересная и практически важная зависимость выявляется при сопоставлении изотопного состава вторичного кальцита с почвенно-климатической обстановкой, существующей в районе развития карста. Например, Караби-яйла и Приайпетринская котловина в Горном Крыму представляют собой безжизненные карровые плато с крайне скудными растительностью и почвенным покровом. Средние величины $\delta^{13}C$, характеризующие вторичный кальцит из этих районов, соответственно -0,73 и -0,65% (см. табл. 50).

Для сталактитов и сталагмитов из пещеры Дивья, развитой в кунгурских отложениях Пермской области, характерно значительно более высокое обогащение кальцита легким изотопом углерода, в среднем -1,17%, а в одном случае достигающее -1,44% (см. табл. 52). Сталагмит и туф из подмосковных пещер близ Подольска также имеют $\delta^{13}C$, приближающуюся к -1,0%. Характерно, что эти районы в отличие от Караби-яйлы имеют хорошо развитые почвы, нормальную растительность и повышенное содержание CO_2 в почвенном воздухе.

Если почвенно-климатическая обстановка находит отражение в изотопном составе углерода вторичного кальцита, то изучение вариаций $\delta^{13}C$ последовательных во времени генераций кальцита может дать представление об эволюции почвенно-климатических условий в течение развития карста. Такая возможность была продемонстрирована В. А. Гриненко и автором на примере Караби-яйлы в Горном Крыму, где было исследовано послойно несколько древних сталактитов (Галимов, Гриненко, 1965а). Многие, особенно крупные, сталактиты в пещерах Караби-яйлы имеют характерную структурную особенность. Среди многочисленных, едва отличимых друг от друга колец роста резко выделяется одно кольцо ожелезненного кальцита красно-бурого цвета. Это кольцо делит сталактит на две концентрические части.

Анализ, результаты которого представлены в табл. 54, показал, что изотопный состав углерода в слоях сталактита, отложившихся

до и после ожелезненного кольца, резко отличен, причем во всех случаях внешний слой обогащен изотопом C^{13} по сравнению с внутренним слоем в среднем на 0,33%.

Закономерность распределения изотопов в поперечном срезе сталактитов хорошо согласуется с особенностями геологической истории Горного Крыма. В течение раннемелового и третичного времени низкое положение современного Горного Крыма над уровнем моря, жаркий и влажный климат способствовали развитию растительности и почв.

В конце третичного времени началось повсеместное осаждение красно-бурых глин и формирование красноцветной почвы (Мура-тов, 1954). Именно к этому периоду относится образование красноцветного кольца в сталактитах. Точнее, образование его связано не с этим, а с последующим этапом, когда почва была смыта с поверхности плато и ожелезненный материал попал вместе с карстовыми водами в современные пещеры.

В начале четвертичного периода Горный Крым испытал резкие поднятия, амплитуда которых в центральной части достигла 400—500 м. В результате усилившихся эрозийных процессов обнажилась поверхность верхнеюрских известняков. Значительный подъем плато Горного Крыма над уровнем моря и общее похолодание,

охватившее в начале четвертичного времени Северную и Центральную Европу, не способствовало развитию растительности и восстановлению почвы в последующее более спокойное время.

В связи с большой концентрацией бикарбонат-иона в почве повышается его роль в биологическом цикле растений.

С другой стороны, сокращение мощности почвенного слоя и обнажение местами коренных известняков привело к уменьшению роли почвенной углекислоты в формировании карбонатной емкости поверхностных вод. Вследствие этого, во-первых, произошло значительное снижение карбонатной емкости воды и затухание процесса растворения известняков и, во-вторых, обеднение бикарбоната воды легким изотопом C^{12} за счет изотопно более тяжелой атмосферной углекислоты. Оба явления одинаково приводят к снижению концентрации изотопа C^{12} в бикарбонате воды, поэтому изотопный состав внешнего слоя сталактитов, образовавшегося в этих условиях, имеет значения δC^{13} от $-0,46$ до $-0,73\%$.

Таким образом, резкое изменение почвенно-климатической обстановки в Крыму на границе третичного и четвертичного времени, обусловило изменение изотопного состава почвенной углекислоты и отразилось на распределении величин δC^{13} в генерациях кальцита сталактитов.

Погребенная кора выветривания карбонатов

В природе широко распространены карбонатные отложения, которые в геологическом прошлом находились на дневной поверхности и подвергались экзогенному выщелачиванию, но в дальнейшем карстовый процесс был прерван трансгрессией, и закарстованные отложения оказались погребенными и опущенными иногда на значительную глубину.

Интерес к этим зонам вызван одной практической проблемой, которая была в свое время сформулирована В. Н. Дахновым и автором (Дахнов, Галимов, 1960). Погребенные карстовые зоны обладают прекрасными коллекторскими свойствами и могут служить местами скопления нефти и газа. При этом они обладают рядом особенностей (неравномерностью коллекторских свойств по пласту, неустойчивостью гидродинамического режима и пр.), которые требуют специальных методов эксплуатации залежей подобного типа, что вызывает необходимость выявления их в разрезе скважин.

Явление обогащения вторичного кальцита в коре выветривания легким изотопом указывает на признак, который может быть использован для идентификации зон экзогенного выщелачивания на глубине. Этот принцип был использован нами для установления таких зон в ряде месторождений, где общая геологическая обстановка и характер отложений позволяют предположить наличие древнего карста (Дахнов и Галимов, 1966а).

Изотопный состав кальцита в образцах керны из Байтуганского месторождения изменяется от $-0,45$ до $-0,35\%$, в то время как

вмещающий известняк имеет δC^{13} от $+0,00$ до $+0,12\%$. Наблюдается четкое смещение изотопного состава кальцита в среднем на $0,47\%$ в сторону увеличения содержания легкого изотопа C^{12} (рис. 34). В то же время известняк и кальцит из башкирских отложений Красноярского месторождения, находящегося в той же Оренбургской области, имеют почти одинаковые значения δC^{13} : кальцит от $-0,04$ до $+0,02\%$, известняк от $-0,02$ до $+0,13\%$. Этот неодинаковый для двух соседних районов результат находится в

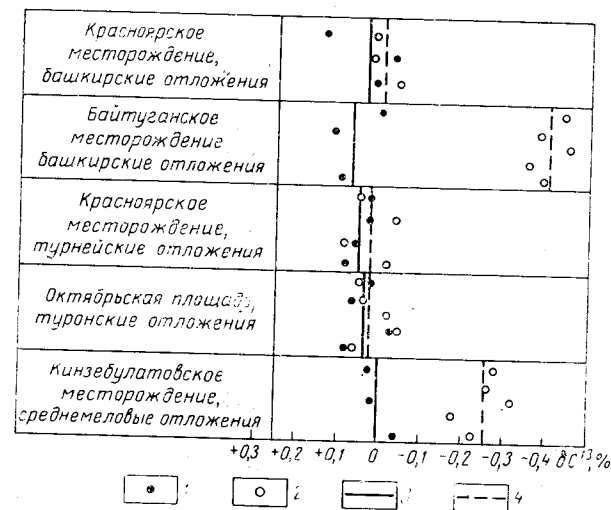


Рис. 34. Установление древних кор выветривания путем сравнительного анализа изотопного состава вторичного кальцита и вмещающих карбонатов
1 — коренные породы; 2 — вторичный кальцит; 3 — средняя величина δC^{13} коренных пород; 4 — средняя величина δC^{13} вторичного кальцита

соответствии с их действительной геологической историей: в то время как на севере области в районе Байтуганского месторождения послебашкирские отложения были выведены на поверхность, юг области, включая Красноярское месторождение, находился в зоне эпиконтинентального морского бассейна (Свищев, 1961).

Как видно из рис. 34, изотопное смещение во вторичном кальците не наблюдается и в ряде других районов (Октябрьская площадь, турней Красноярского месторождения), где наличие континентального перерыва, кавернозность, трещиноватость карбонатов представляются благоприятными для развития в них процессов поверхностного выщелачивания. Очевидно, в этих районах кратковременность перерыва и невысокая приподнятость выведенных на поверхность отложений явились теми обстоятельствами, которые при прочих благоприятных условиях не допустили интенсивного развития карста.

Приведенные данные, таким образом, доказывают возможность практического использования изотопного анализа для диагностики погребенных кор выветривания карбонатов, причем изотопные данные оказываются более однозначным индикатором, чем соответствующие геологические и структурно-литологические признаки.

Зона окисления сульфидных руд

Распределение изотопов углерода в процессе выветривания сульфидных месторождений имеет свои особенности, но общая для зоны гипергенеза тенденция к обогащению вторичных минералов легким изотопом сохраняется.

Изотопный состав карбонатных минералов, образующихся в связи с окислением сульфидных руд, колеблется в широких пределах от $-0,2$ до $-1,9\%$ (табл. 55).

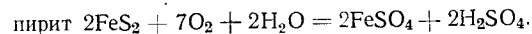
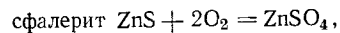
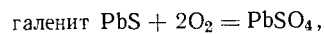
Таблица 55

Изотопный состав углерода карбонатных минералов из зоны окисления сульфидных руд (Wickman и др., 1951)

Минерал	Местонахождение	Присутствие осадочных известняков в зоне рудного месторождения	δC^{13} , ‰
Церуссит	Шотландия	Нет	-1,9
»	Новый Южный Уэльс, Австралия	»	-1,4
Малахит	Нижний Тагил, Урал	Да	-1,0
Церуссит	Нерчинск, Забайкалье	—	-0,8
Азурит	Шесси, Франция	Нет	-0,8
»	Южная Австралия	Да	-0,6
Малахит	То же	»	-0,6
Смитсонит	Северная Родезия	»	-0,6
Малахит	Атакама, Чили	Нет	-0,4
Фосгенит	Англия	Да	-0,4
Азурит	Алтай	—	-0,3
Смитсонит	Льеж, Бельгия	Да	-0,2

Нисходящие поверхностные воды несут наряду с растворенным кислородом углекислоту, которая, как было показано выше, имеет преимущественно органическое происхождение и повышенное содержание легкого углерода.

В присутствии кислорода сульфиды становятся неустойчивыми и переходят в сульфаты. В зоне гипергенеза идут, например, следующие химические реакции окисления сульфидов (Сауков 1966):



Сульфатизация является промежуточным этапом процесса минералообразования в зоне окисления. Большая часть сульфатов тяжелых металлов, за исключением англезита (PbSO_4), хорошо растворима в воде и не образует минеральных скоплений, поэтому в присутствии углекислоты по мере нейтрализации рудничного раствора и снижения pH начинается осаждение карбонатных минералов.

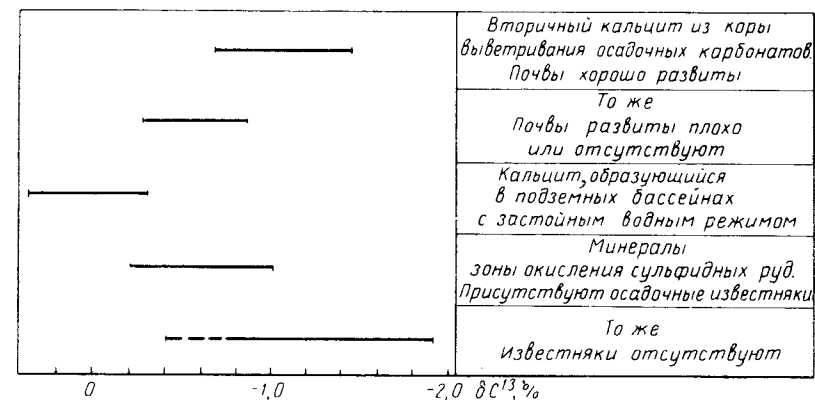


Рис. 35. Распределение изотопов углерода в зоне гипергенеза

Часть сульфидов, главным образом железа (пирит, халькопирит, арсенопирит), переходит в гидроокиси, в результате чего в растворе появляется серная кислота, обуславливающая особо кислый характер рудничных вод в зоне окисления.

С наличием серной кислоты связаны особенности распределения изотопов углерода. Отличающие рассматриваемую зону от коры выветривания осадочных карбонатов, где, как правило, имеет место чисто углекислое выщелачивание.

Механизм формирования изотопного состава углерода вторичных карбонатных минералов зависит от того, присутствуют или нет в зоне окисления сульфидных руд известняки.

Чаще всего в боковых породах сульфидных руд осадочные карбонаты в том или ином количестве имеются. Тогда под влиянием H_2SO_4 в карбонатах развивается интенсивный карстовый процесс, а в пластовой воде появляется углекислота, образующаяся в результате разложения карбонатов.

Поскольку эта CO_2 обогащена тяжелым изотопом, вторичные минералы зоны окисления должны отличаться в среднем высокими значениями δC^{13} по сравнению с вторичным кальцитом коры выветривания осадочных карбонатов.

Как видно из схемы (рис. 35), обобщающей имеющиеся данные по распределению изотопов углерода в коре выветривания, указанное явление имеет место в действительности. Средний изотопный состав вторичного кальцита, образующегося при экзоген-

ном выщелачивании известняков, характеризуется величиной $\delta C^{13} = -0,95\%$ (при условии нормального развития почв). В зоне окисления сульфидных руд карбонатные минералы имеют среднюю величину δC^{13} , равную $-0,55\%$.

Если рудное тело залегает в некарбонатных породах, геохимия окислительного процесса несколько иная. Прежде всего растворы дольше сохраняют кислый характер и поэтому становится более длительной миграция сульфатов в жидкой фазе. Металлы осаждаются обычно в виде гидроокисей и кремнекислых соединений. Вторичные карбонатные минералы менее распространены.

Поскольку в отсутствие осадочных карбонатов нет источника изотопно-тяжелой CO_2 , величина δC^{13} бикарбоната раствора контролируется только изотопным составом углекислоты органического происхождения, поступающей с поверхностными водами. В этой ситуации возможно образование карбонатных минералов, весьма существенно обогащенных легким изотопом. Два образца церуссита (см. табл. 55), отличающиеся наибольшей концентрацией изотопа C^{12} ($\delta C^{13} = -1,4$ и $-1,9\%$), характерны как раз для случая, когда в разрезе месторождения осадочные карбонаты не встречаются.

МЕТАМОРФИЗМ

Карбонаты

Углерод метаморфических пород — это преимущественно осадочный углерод; вопрос, следовательно, заключается в том, каким изменениям подвергается изотопный состав углерода осадочных пород, оказавшихся в условиях метаморфизма.

При термометаморфизме распространены химические реакции с высвобождением CO_2 . Например, контактовый метаморфизм известняков, содержащих кремнезем, приводит к образованию волластонита обычно при температуре $600-800^\circ C$:



Вследствие различной устойчивости при высоких температурах карбоната кальция и карбоната магния (диссоциация кальция начинается при температуре $860^\circ C$, а магнезита — при $610^\circ C$) происходит разложение доломита с образованием новых минералов. Согласно Н. А. Елисееву (1963), распространены следующие реакции:

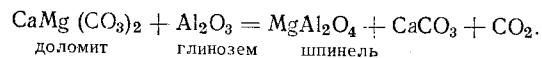
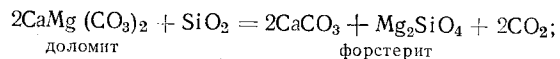


Таблица 56
Изотопный состав углерода метаморфизованных карбонатов

Образец	Местонахождение	δC^{13} , %	Исследователи
<i>Известняки</i>			
Известняк мраморизованный	Хайдракан-Даг, Восточная Сибирь	+0,67	Э. М. Галимов
Известняк мраморизованный, битуминозный	Тува, междуречье Баян-кол—Улор	+0,32	То же
Известняк с фосфоритом	Тува, р. Баян-кол	-0,54	»
Известняк цеолитизированный с графитом	То же	-0,76	»
Известняково-графитовый сланец	Хайдракан-Даг, Восточная Сибирь	+0,01	»
Известняк с халькопиритом	Горнорудный район Норберг, Центральная Швеция	-0,53	С. Ландергрэн (Landergrén, 1961)
Скарн с флюоритом и кальцитом	То же	-0,35	То же
Известняк магнетитодержащий	»	-0,45	»
Известняк марганцевый	»	-0,21	»
Известняк с графитом	»	-0,25	»
Мрамор	Вермонт, Северная Америка	+0,09	Г. Крейг (1954)
Мрамор	Джорджия, Северная Америка	+0,10	То же
Мрамор гренвилльский, докембрий	Гувернер, Северная Америка	+0,31	»
Мрамор бруситовый	Торнвунд, Северная Америка	+0,08	»

Сопутствующие доломит и кальцит

	δC^{13} _{доломит}	δC^{13} _{кальцит}	
Доломит и кальцит [хлоритовой зоны	-0,15	-0,22	Г. Шварц (Schwarz, 1966)
Доломит и кальцит биотитовой зоны	-0,08	-0,11	То же
Доломит и кальцит гранатовой зоны	-0,61	-0,64	»
Доломит и кальцит кинитовой зоны	+0,19	+0,14	»

Метасоматиты

Витерит из барита	Нортумберленд, Англия	-1,1	Ф. Викман (Wickman, 1951)
Магнезит из серпентинита	Снарум, Норвегия	-0,6	То же
То же	Пьемонт, Италия	-1,7	»
Магнезит из кальцита	Гарц, Германия	+0,1	»
То же	Гемер, Венгрия	-0,1	»

Изотопный состав углерода мраморизованных известняков и мраморов в среднем не отличается от изотопного состава осадочных известняков (табл. 56). Довольно широкий диапазон величин δC^{13} (от +0,67 до -0,53%), очевидно, связан с воздействием на известняки в зоне метаморфизма рудообразующих флюидов.

Г. Шварц (Schwarz, 1966) исследовал изотопный состав сосуществующих доломит-кальцитовых минералов в метаморфизованных сланцах и кварцитах. Оказалось, что углерод доломитов

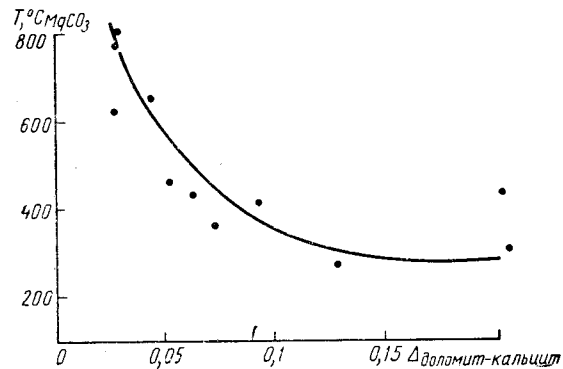


Рис. 36. Зависимость коэффициента разделения изотопов углерода в системе доломит — кальцит от температуры метаморфизма, вычисленной как функция Mg-содержания в кальците (Schwarz, 1966)

всегда, хотя и незначительно, обогащен изотопом C^{13} по сравнению с кальцитом. Разница в изотопном составе $\Delta_{\text{доломит-кальцит}} = \delta C^{13}_{\text{доломит}} - \delta C^{13}_{\text{кальцит}}$ составила в среднем +0,09%. Это подтверждает высказанное ранее Р. Клейтоном и С. Эпштейном (1961) предположение о разделении изотопов углерода в равновесной системе доломит — кальцит. Но при сопоставлении вычисленных по изотопным данным температур и величин $\Delta_{\text{доломит-кальцит}}$ со степенью метаморфизма пород, установленной по минералогическим ассоциациям, никакой закономерности обнаружено не было. Это видно из табл. 56, в которой приведены средние значения δC^{13} доломита и кальцита для хлоритовой, биотитовой, гранитовой и кванитовой зоны метаморфизма. В то же время наблюдается связь между количеством Mg, находящегося в твердом растворе кальцита, и коэффициентом разделения изотопов углерода в системе доломит — кальцит, т. е. $\Delta_{\text{доломит-кальцит}}$ (рис. 36).

Следует отметить, что количество Mg в кальците является функцией температуры, которую можно выразить следующей эмпирической формулой:

$$\lg |Mg| = 1,64 \cdot 10^{-3} T^{\circ} K - 0,579,$$

поэтому связь между $\Delta_{\text{доломит-кальцит}}$ и содержанием Mg можно рассматривать как указание на связь между температурой метаморфизма и коэффициентом разделения изотопов углерода в системе доломит — кальцит.

Одним из видов метаморфизма является метасоматоз. Катионный метасоматоз, например образование магнезита в результате замещения кальция магнием в кальците, не приводит к заметному изменению изотопного состава углерода (см. табл. 56), в то время как минералы, образовавшиеся путем углекислотного метасоматоза (витерит из барита, магнезит из серпентинита), относительно обогащены изотопом C^{12} . Углерод их целиком вновь приобретенный, а источником его является углекислота, образующаяся в зоне метаморфизма в результате указанных выше реакций, а также CO_2 , поступающая с летучими компонентами магмы. Эта углекислота обогащена изотопом C^{12} (по сравнению с морскими карбонатами приблизительно на 0,7%, что является причиной обогащения углерода метасоматических минералов легким изотопом на соответствующую величину по сравнению с углеродом осадочных карбонатов и карбонатов, подвергшихся динамотермометаморфизму.

Органическое вещество

Метаморфизм органического вещества — широкое понятие, включающее в себя все этапы превращения органического вещества и его производных (угля и нефти) в горных породах. Здесь мы рассматриваем метаморфизм в узком смысле — как превращение органического вещества, точнее изменение его изотопного состава, под воздействием высоких температур и давлений.

Наиболее показательной в этом отношении является работа С. Ландергрена (Landergrén, 1955), сравнившего изотопный состав органического углерода алюмосиликатных сланцев (Швеция), подвергшихся интенсивному термометаморфизму, с углеродом тех же сланцев, не испытавших метаморфизма. Как видно из табл. 57, образцы из зоны контакта с дайками диабаз давали приблизительно те же пределы изменения δC^{13} , что и неметаморфизованные образцы.

Г. Гавелин (Gavelin, 1957) не обнаружил никакого изменения изотопного состава углерода осадочных битумов в зависимости от степени метаморфизма битуминозных пород. Исследовались кембро-силурийские и докембрийские породы (Северная Швеция) однотипной фациальной характеристики в переходной зоне от почти неизменных битуминозных осадков до интенсивно метаморфизованных сланцев и далее гнейсов. Форма присутствия углерода менялась от сапропелитов и битумов в осадках и сланцах до графитов в гнейсах, но изотопный состав органического углерода во всех типах метаморфизованных пород оказался практически одинаковым со средней величиной δC^{13} (-2,45%), характерной для рассеянного органического вещества осадочных пород.

Изотопный состав органического вещества, в различной степени подвергшегося метаморфизму

Район исследования	Степень метаморфизма	$\delta^{13}C$, ‰		
		минимальное	среднее	максимальное
Мотала, Швеция	Неметаморфизованные или слабометаморфизованные То же	-2,71	-2,84	-3,00
Оланд, Швеция		-2,93	-2,90	-2,84
Скания, Швеция Осло, Норвегия	Метаморфизованные »	-2,81	-2,74	-2,67
		-2,79	-2,77	-2,72
Скания, Швеция	Термометаморфизованные и прорванные дайками диабазов То же	-3,09	-2,79	-2,48
Скания, Швеция		-2,81	-2,72	-2,51

Графиты

Геохимические данные свидетельствуют о трех возможных путях образования графита: 1) в результате метаморфизма органического вещества; 2) вследствие воздействия магматической интрузии на карбонатные породы; 3) путем восстановления углерода газов, выделяющихся из магмы.

Очевидно, широкий диапазон колебаний изотопного состава графитов (табл. 58) связан с разнородностью источников углерода. При сопоставлении изотопного состава графита и предполагаемого исходного углерода существует одна трудность, которая была подчеркнута в свое время Г. Крейгом (1954). Она заключается в отсутствии данных о колебательных частотах графита и в невозможности вычислить константы изотопного обмена между графитом и другими углеродсодержащими соединениями. Следовательно, величина и знак термодинамических изотопных эффектов, которые могут сопровождать образование графита, остаются неопределенными. Однако фракционирование изотопов углерода в высокотемпературных условиях обычно не бывает слишком значительным. В связи с этим, сохраняя известную осторожность, можно проводить генетические корреляции, особенно в тех случаях, когда имеется надежный геологический контроль.

Наиболее многочисленную коллекцию графитов (108 определений) исследовал С. Гавелин (Gavelin, 1957). Все образцы относятся к породам докембрийского фундамента, которые обнажаются

Изотопный состав углерода графитов

Образец	Местонахождение	$\delta^{13}C$, ‰		Исследователи
		минимальное	максимальное	
Графит-филлит	Каледонские горы, Северная Швеция Норботтен, Северная Швеция	-2,82	-2,64	С. Гавелин (Gavelin, 1957) То же
Графитоносный гнейс		-2,40	-2,11	
Графит-гнейс с сульфидами	Вестерботтен Северная Швеция	-2,76	-2,03	»
Графит-шифер	Вайоминг, США	-3,55	-0,98	Г. Крейг (1954) З. Ф. Викман, Х. Убиш (Wickman, Ubish, 1951)
Графит с амфиболитами и гранулитами	Шварцбах, Центральная Европа	-2,06	-1,97	
		$\delta^{13}C$, ‰ сопутствующий карбонат графит		
Графитоносный известняк, содержащий железные и марганцевые руды	Норберг, Центральная Швеция	-0,91	-0,86	С. Ландергрэн (Landergrén, 1961)
		-0,95	-0,25	
		-0,89	-0,25	
		-1,12	-0,25	
		-1,05	-0,45	
Графитовый сланец	Парайнен, Финляндия	-1,12	-0,33	З. Ф. Викман, Х. Убиш (Wickman, Ubish, 1951)
		-0,67	-0,21	
Графит в мраморе	Леонтана	-0,27	—	То же

на севере Швеции в округах Вестерботтен и Норботтен. Кристаллический фундамент сложен главным образом гранитами, лавами от риолитового до базальтового состава, а также осадочными породами различной степени метаморфизма — от едва измененных до преобразованных в сланцы, гнейсы и даже граниты. Крайние значения $\delta^{13}C$ для графитов из сланцев и гнейсов составили -1,54 и -3,19‰, но большая часть образцов попадает в более узкие пределы, не превышающие $\pm 0,3$ ‰ от средней величины $\delta^{13}C$, равной -2,45‰. Сходство изотопного состава графитов с изотопным составом органического вещества позволило С. Гавелину предположить генетическую связь графитов Северной Швеции с органическим веществом. К такому же выводу пришел С. Ландергрэн (Landergrén, 1957), проанализировавший графитоносные гнейсы приблизительно из того же района Швеции и определивший для них диапазон изменения величины $\delta^{13}C$ от -2,46 до -3,07‰.

Геологические данные подтверждают подобные заключения. В частности, графитоносные породы докембрия аналогичны по своей фациальной и петрологической характеристике более молодым (кембро-силурийским) породам Каледонских гор, которые часто содержат графит, а в слабометаморфизованных участках переходят в битуминозные сланцы и осадки, содержащие сапропелитовые скопления (Gavelin, 1957).

Графит шиферных сланцев Северной Америки (Вайоминг) и Норвегии главным образом докембрийского возраста имеет, согласно Г. Крейгу (1954), диапазон величин δC^{13} от $-2,18$ до $-3,55\%$ (за исключением одного образца с $\delta C^{13} = -0,98\%$).

Таким образом, существует группа графитов, изотопный состав которых аналогичен изотопному составу органического вещества, причем геологические данные не противоречат их генетической связи.

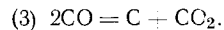
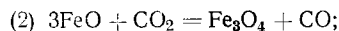
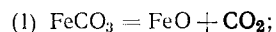
Наряду с графитом, обогащенным легким изотопом, встречается графит относительно тяжелого изотопного состава (см. табл. 58). Графит, ассоциирующий с известняками, пегматитами и некоторыми гнейсами, обычно существенно обеднен легким изотопом по сравнению с графитом шиферных и филлитовых сланцев. Предполагается, что в таких случаях исходным углеродом графита служил углерод осадочных карбонатов, подвергшихся контактовому метаморфизму.

Изотопный состав графита и сопутствующих карбонатов близок, но все же отличается, причем всегда несколько повышенным содержанием легкого изотопа в графите. Это явление было отмечено Ф. Викманом и др. (Wickman и др., 1951), исследовавшими ряд образцов сопутствующих карбонатов и графитов из пород Скандинавии, Центральной Европы и Северной Америки.

Большинство исследователей согласны, что графитизация карбонатного углерода предполагает в качестве обязательной промежуточной стадии разложение карбоната, образование газообразной CO_2 и последующее восстановление ее до углерода. Однако константы равновесия реакций типа $CO_2 = C + O_2$ очень малы ($K = 2 \cdot 10^{-21}$ при $1000^\circ K$) (Крейг, 1954), поэтому в отсутствие восстановителей выход указанной реакции маловероятен.

С. Ландергрэн (Landergrén, 1961) указал возможный способ образования графитов из карбонатов на примере графитоносной формации горнорудного района Норберг (Швеция). Графиты находятся здесь в ассоциации с железистыми кварцитами, магнетитами, скарнами и марганцовистыми известняками (см. табл. 58).

Образование графитов в присутствии карбонатов железа могло идти, согласно С. Ландергрэну, путем следующих реакций:



Диссоциация $FeCO_3$ происходит при достаточно низких температурах, так что при $550^\circ K$ парциальное давление CO_2 достигает 1 ат, а совместное образование магнетита и углерода (графита) возможно во всем диапазоне температур метаморфизма. Интересно отметить, что углерод графитов исследованной С. Ландергрэном железорудной формации несколько легче (в среднем на 0,55%) углерода карбонатов. Это наводит на мысль, что заключительная реакция (3) является общей для любого способа

образования графита из карбонатов и именно на этой стадии происходит разделение изотопов, обуславливающее обогащение графита легким изотопом. Что же касается реакций (1) и (2), то они являются примером, когда в качестве восстановителя карбонатного углерода выступает железо; в других случаях восстановителями, очевидно, могут служить H_2 или CH_4 .

Третий путь образования графитов предполагает в качестве источника углерода углеродсодержащие продукты дегазации магматических расплавов. О нем мы будем говорить отдельно.

Изотопный состав рассеянного углерода изверженных пород

Образец	Местонахождение	Содержание углерода, %	δC^{13} , ‰	Исследователи
Дунит	Северная Сибирь	—	-2,66	А. П. Виноградов (1959)
Кимберлит	Южная Африка	—	-2,38	Г. Крейг (1954)
Оливиновый базальт	Гавайские острова	0,014	-2,48	То же
Нефелиновый базальт	То же	—	-2,60	»
Габбро-диабаз	Восточная Сибирь	—	-2,63	А. П. Виноградов (1959)
»	То же	—	-2,69	То же
Габбро-норит	Северный Урал	0,008	-2,6	А. В. Трофимов (1952)
»	То же	0,005	-2,1	То же
Базальт	Кавказ	0,002	-2,2	А. В. Трофимов (1952)
»	Армения	0,012	-2,7	То же
»	Камчатка	0,018	-2,5	»
»	»	0,006	-2,6	»
»	Дальний Восток	0,05	-1,8	»
Базальтовый андезит	Гавайские острова	0,016	-2,52	Г. Крейг (1954)
Андезит	Камчатка	0,002	-2,4	А. В. Трофимов (1952)
Андезит	Гавайские острова	0,03	-2,48	Г. Крейг (1954)
Порфирит	Средняя Азия	0,37	-1,3	А. В. Трофимов (1952)
»	Дальний Восток	0,61	-1,5	То же
Сиенит	Армения	0,004	-2,1	»
Трахит	Гавайские острова	—	-1,90	Г. Крейг (1954)
Гранит	Киргизия	—	-2,15	А. П. Виноградов (1959)
Гранито-гнейс	Карелия	0,067	-2,1	А. В. Трофимов (1952)
Гранит	Лезьяки	0,009	-2,6	То же
»	Емельяновка	0,009	-2,5	»
»	Карлахти	0,067	-2,0	»
			Среднее	-2,27

РАССЕЯННЫЙ УГЛЕРОД ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОД

Углерод в изверженных породах присутствует в рассеянном состоянии, в виде изоморфной примеси в породообразующих минералах, в виде битумов, т. е. соединений, экстрагируемых из породы органическими растворителями, а также в виде карбонатов, карбидов, графитов и алмазов.

А. В. Трофимов (1952) и Г. Крейг (1954) определили изотопный состав суммарного или так называемого рассеянного углерода интрузивных пород. Углерод минералогически не определялся, и форма, в которой он находился в образцах, неизвестна. Анализировался углерод, который был получен в виде CO_2 в результате сжигания пробы породы в тиске кислорода.

Из данных табл. 59 прежде всего следует, что углерод магматических пород существенно обогащен легким изотопом по сравнению с карбонатами или атмосферной CO_2 .

В ряду от основных к кислым породам изотопный состав углерода заметно не изменяется.

Исследованные изверженные породы характеризуются весьма низкими концентрациями углерода (10^{-2} — $10^{-3}\%$) и лишь у порфирита содержание его достигает 0,4—0,6%. Вместе с тем углерод порфиритов заметно обеднен легким изотопом (приблизительно на 1%) по сравнению с углеродом изверженных пород в среднем. Вообще намечается связь между содержанием углерода в породе и его изотопным составом. Породам, относительно обогащенным углеродом, соответствует повышенное содержание в углероде изотопа C^{13} (рис. 37).

Изверженные породы — продукт выплавления и дифференциации вещества мантии. Содержащийся в них дисперсный углерод унаследован от мантии.

Поскольку состав мантии согласно метеоритной гипотезе образования Земли близок к составу каменных метеоритов, имеет смысл сопоставить изотопный состав углерода изверженных пород и метеоритов.

Выше мы подробно рассматривали изотопный состав углерода метеоритов различного типа. Припомним эти данные, можно за-

ключить, что углерод обычных каменных, железо-каменных и железных метеоритов имеет такой же изотопный состав ($\delta C^{13} = -2,2\%$), как и рассеянный углерод в изверженных породах ($\delta C^{13} = -2,27\%$).

На аналогию в изотопном составе углерода метеоритов и изверженных пород, как на доказательство их генетической связи впервые указали А. В. Трофимов (1952) и А. П. Виноградов (1954).

Количественное содержание углерода в породах и метеоритах также совпадает (0,04%): иначе говоря, метеоритам и изверженным породам соответствует одна и та же область распространения

ности изотопов углерода (см. рис. 37). Более того, изотопный состав углерода хондритов и изверженных пород зависит от содержания углерода в веществе, причем изменение δC^{13} направлено в одну и ту же сторону — чем выше концентрация углерода, тем меньше обогащенность его легким изотопом (см. рис. 36). В изверженных породах наблюдается зависимость изотопного состава углерода от содержания в породе железа (табл. 60).

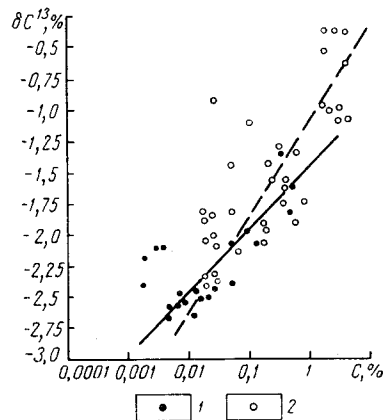


Рис. 37. Зависимость изотопного состава рассеянного углерода от логарифма процентной концентрации его в изверженных породах (1) и в метеоритах (2)

Увеличению концентрации железа в породе соответствует обогащение содержащегося в ней рассеянного углерода легким изотопом. Аналогичная тенденция наблюдается в метеоритах

Таблица 60
Зависимость изотопного состава углерода изверженных пород от содержания в них железа (Крейг, 1954)

Образец	Содержание FeO, %	δC^{13} , %
Трахит	2,40	-1,90
Андезит	5,48	-2,48
Оливиновый базальт	6,58	-2,48
Базальтовый андезит	7,16	-2,52
Оливиновый базальт	9,02	-2,54
Нефелиновый базальт	10,66	-2,60

(табл. 61). Однако общее поле распространенности изотопов углерода в метеоритах и изверженных породах существует только в области низких его концентраций (см. рис. 37).

Низкие концентрации углерода характерны для железо-каменных и обычных каменных метеоритов. Углерод в них содержится в рассеянной форме — он диспергирован в металлической фазе. Следовательно, обогащенность каменных метеоритов (обычных хондритов) легким изотопом углерода следует отнести за счет легкого углерода рассеянной его формы.

Углерод, находящийся в концентрированном состоянии — в виде более или менее крупных включений или углистого вещества, тяжелый. Именно в такой форме находится основная часть углерода углистых хондритов. Изотопный состав углерода хондритов значительно отличается от изотопного состава, характерного для рассеянного углерода изверженных пород.

Корреляция в сущности имеет место не между изотопным составом углерода и типом метеорита, а между изотопным составом углерода и формой его присутствия в метеоритах. В тех случаях, когда в обычных хондритах или железных метеоритах встречается

Таблица 61
Содержание некоторых элементов и изотопный состав углерода в метеоритах разных типов

Элемент	Железные	Железо-каменные		Каменные			
		палласиты	мезосидериты	обычные хондриты	углистые хондриты	ахондриты	
						бедные кальцием	богатые кальцием
O*	$1,8 \cdot 10^{-3}$	21,584	21,8	36,24	39,24	42,36	42,78
Fe*	90,5	53,1	48,7	25,7	18,4	12,1	14,65
C	0,08	0,01	—	0,04	1,5	—	—
δC^{13} , %	-1,8	-2,4	—	-2,2	-0,7	-0,6	—

* По А. К. Лаврухиной (1965).

углерод в концентрированной форме, он также обогащен тяжелым изотопом. Например, в метеорите Каньон-Дьябло углерод графита имел $\delta C^{13} = -0,63\%$, а углерод когенита (карбида железо-никеля) $\delta C^{13} = -1,79\%$ (Крейг, 1954). Глобула графита из Ярдымлинского железного метеорита имела $\delta C^{13} = -0,5\%$ (Виноградов и др., 1967), в то время как рассеянный углерод, подобно углероду других железных метеоритов, обогащен легким изотопом.

Возвращаясь к вопросу об унаследованности «легкого» углерода изверженных пород от углерода метеоритов, следует уточнить, что рассеянный углерод изверженных пород генетически связан не вообще с углеродом метеоритов, а с той его фазой, которая находится в рассеянном состоянии в ассоциации с железом. В пользу этого говорит одинаковая форма (рассеянная) присутствия углерода, совпадение изотопного состава углерода этих форм, одинаковая величина концентрации рассеянного углерода, в изверженных породах и метеоритах, а также указанные выше корреляции изотопного состава с содержанием железа, углерода и т. д.

Дальше мы покажем, что существуют эндогенные минералы, углерод которых является «преемником» тяжелого углерода — концентрированной формы углерода метеоритов.

БИТУМЫ ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОД

В настоящее время установлено, что битумы повсеместно, хотя и в ничтожных количествах, распространены в изверженных породах (Петерсилье, 1964). Содержание их обычно не превышает 0,001—0,01%. До сих пор имелись единичные данные об изотопном составе углерода битумов, связанных с изверженными породами. К. Марс (1954) измерил δC^{13} углерода минеральной смолы из одного образца пегматита ($\delta C^{13} = -3,10\%$). В. С. Лебедев и

И. А. Петерсилье (1964) определили изотопный состав битумов из нескольких образцов щелочных пород. Недавно нами совместно с И. А. Петерсилье (Галимов, Петерсилье, 1968) была исследована серия битумов из изверженных пород различных типов. Все указанные данные представлены в табл. 62.

Таблица 62
Изотопный состав углерода хлороформенных битумоидов из изверженных пород

Порода	Местонахождение	δC^{13} , %	Исследователи
Габбро	Массив Дедовой, Восточная Сибирь	-2,96	Галимов и Петерсилье (1968)
Пироксенит оливиновый	Ковдорский ультраосновной массив, Кольский полуостров	-2,95	То же
Нефелиновый сиенит	Среднетатарский массив, Восточная Сибирь	-2,98	»
Нефелиновый сиенит жильный	Кия-Шалтырский щелочной массив, Восточная Сибирь	-3,09	»
Луаврит	Ловозерский массив, Кольский п-ов	-2,75	»
Фойянт	То же	-3,04	»
»	»	-3,00	»
Йолит-уртит	Хибинский массив, Кольский п-ов	-2,86	»
Йолит	Среднетатарский массив, Восточная Сибирь	-2,99	»
Уртит	Кия-Шалтырский массив, Восточная Сибирь	-2,85	»
»	То же	-2,92	»
Уртит сфеновый	Хибинский массив, Кольский п-ов	-2,67	»
Уртит	То же	-2,71	»
Науаит	Иллимауссакский массив, Гренландия	-3,04	»
Порфирит	Кантозерский массив, Кольский п-ов	-3,15	»
»	То же	-3,23	»
Пегматит	Среднетатарский массив, Восточная Сибирь	-2,85	»
Карбонатитовая порода	Кантозерский массив, Кольский п-ов	-3,27	»
Карбонатит кальцитовый	Ковдорский ультраосновной массив, Кольский п-ов	-3,15	»
Эффузивная порода	Русская платформа, кристаллический фундамент, Татария	-3,08	»
Гранито-гнейс	То же	-3,36	»
»	»	-2,88	»
Гнейс биотитовый	Хибинский массив, Кольский п-ов	-2,80	»
Гнейс	Ловозерский массив, Кольский п-ов	-2,93	»
Пегматит	Грессен, Швеция	-3,10	Марс (1954)
Уртит	Хибинский массив	-3,05	Лебедев и Петерсилье (1964)
Пироксенит	Мончегорский массив	-3,07	То же
Хибинит	Хибинский массив	-3,05	»

Диапазон вариаций изотопного состава углерода исследованных битумов характеризуется сравнительно узким интервалом значений δC^{13} — от -2,67 до -3,36%, при средней величине $\delta C^{13} = -2,98\%$. Таким образом, битумы принадлежат к группе соединений углерода, относительно обогащенных легким изотопом C^{12} .

Средний изотопный состав углерода битумов в различных интрузивах очень близок: Ловозерский массив $\delta C^{13} = -2,96\%$, Хибинский массив $\delta C^{13} = -2,91\%$, Ковдорский массив $\delta C^{13} = -2,97\%$, Среднетатарский массив $\delta C^{13} = -2,94\%$, Кия-Шалтырский массив $\delta C^{13} = -2,95\%$ и т. д. Битумы из пород кристаллического фундамента характеризуются большим разбросом величин δC^{13} .

Изотопный состав битумов из пород различных типов практически одинаков.

Неуглеводородные битумы (среднее $\delta C^{13} = -2,94\%$) имеют такой же изотопный состав, как и битумы, содержащие парафиновые, нафтеновые и ароматические углеводороды, т. е. битумы нафтоидного ряда (среднее $\delta C^{13} = -2,93\%$). Битумоид «А» и битумоид «С» неразличимы по изотопному составу углерода. Нет связи между изотопным составом углерода и групповым составом битумоида. Отдельные фракции битумоидов также не обнаруживают заметных различий в изотопном составе углерода (табл. 63).

Таблица 63
Изотопный состав углерода различных фракций хлороформенных битумоидов из изверженных пород (δC^{13} в %)

Порода	Фракции битумоида		
	масла	бензолные смолы	спирто-бензолные смолы
Фойянт	-3,04	-3,06	-2,98
Йолит-уртит	-2,86	-2,95	—
Пироксенит	-3,04	-2,91	—

Углерод битумов изверженных пород обогащен изотопом C^{12} в такой же мере, как рассеянный углерод изверженных пород.

Продолжив аналогию между изотопным составом углерода изверженных пород и метеоритов, мы должны заключить, что углерод битумов, так же как рассеянный углерод изверженных пород, генетически связан с «легким» углеродом метеоритов, диспергированным в металлической фазе.

Известно, что органические соединения типа битумов образуются при воздействии воды на карбиды металлов. Вообще говоря, химическая форма присутствия рассеянного углерода в метеоритах не ясна — возможно, в кристаллохимическом понимании она не является карбидной, хотя карбид железа в виде когенита (Fe_3C) установлен во многих метеоритах. В данном случае это

не важно, так как образование углеводородов наблюдается вообще при воздействии паров воды на углерод, диспергированный в металлической фазе, например чугуна (Молчанов, 1967). Поскольку выплавляемые породы мантии, с одной стороны, содержат в расплаве до нескольких процентов воды, а с другой — унаследованный от метеоритов рассеянный углерод, нет ничего невозможного в том, что в соответствующих реакциях происходит образование органических соединений, которые идентифицируются в изверженных породах как битумы.

Следует отметить, что изотопные данные не подтверждают распространенного мнения о том, что абиогенные битумы являются продуктом синтеза газообразных соединений, выделяющихся из мантии. Последние, как мы покажем дальше, генетически связаны с «тяжелым» углеродом мантии и в среднем характеризуются величиной $\delta C^{13} = -0,7\%$.

В изверженных породах карбиды практически отсутствуют. Это понятно, так как карбиды, способные реагировать с водой, не могли сохраниться. Редкий образец природного карбида кремния — муассонита (SiC), исследованный в нашей лаборатории (МИНХиГП), показал величину $\delta C^{13} = -2,53\%$ ¹, что находится в согласии с развиваемым нами представлением о генетической общности углерода битумов, карбидов и рассеянного углерода изверженных пород.

Внимание геологов-нефтяников безусловно привлечет тот факт, что абиогенные битумы имеют практически такой же изотопный состав, как нефти осадочных пород. Более того, в характере распределения изотопов углерода в нефтях и битумах изверженных пород много сходного (узкий диапазон колебаний δC^{13} , независимость от группового состава, типа вмещающих пород и т. д.). Обогащенность нефтей изотопом C^{12} находит объяснение (хотя и не во всех деталях) в процессах, сопровождающих эволюцию органического вещества в биосфере, в то время как обогащенность абиогенных битумов изотопом C^{12} необходимо рассматривать как следствие их генетической связи с «легким» углеродом мантии, а еще раньше — рассеянным в металлической фазе углеродом метеоритов. Это два совершенно различных пути, случайно приводящих к одному и тому же изотопному составу углерода. Но при этом следует иметь в виду, что на вопрос о возможности генетической связи углерода нефтей и абиогенных битумов только по изотопным данным нельзя ответить отрицательно.

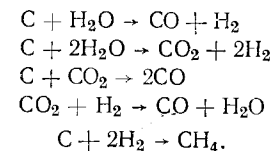
УГЛЕКИСЛОТА

Газообразные соединения углерода, связанные с магматическими очагами, могут быть двоякого происхождения. С одной стороны, это продукты дегазации мантии, поступающие в литосферу

¹ Этот результат опубликован в статье А. П. Виноградова и О. И. Кропотовой, в 1967 г.

с летучими компонентами магматического расплава, с другой — газы метаморфизма, возникающие в процессе термального разложения минералов осадочного комплекса.

Плутонические газы представлены тремя главными соединениями — CO_2 , CH_4 и CO , образующимися, согласно А. П. Виноградову (1964), в результате взаимодействия паров воды с элементарным углеродом мантии при высоких температурах:

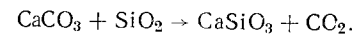


Изучение изотопного состава природного CO сопряжено с серьезными методическими трудностями, поэтому имеющиеся сведения ограничены данными по изотопному составу углерода CO_2 и CH_4 .

В. Ланг (Lang, 1959) проанализировал образцы двуокиси углерода из зоны современной тектонической активности в Айдахо (США). Это район развитого вулканизма, период максимальной активности которого начался в плейстоцене и продолжается до настоящего времени. Лавовые потоки, базальтовые конуса, горячие источники и прочие проявления термальной обстановки развиты повсеместно. Двуокись углерода, которая, как утверждает В. Ланг, является продуктом магматизма, имеет изотопный состав углерода, характеризующийся величиной $\delta C^{13} = -1,01\%$ (табл. 64).

Изотопный состав CO_2 из Долины Ют (Нью-Мексико) характеризуется δC^{13} от $-0,13$ до $-0,79\%$. Газ отобран из триасовых песчаников на глубине около 400 м. В геологическом разрезе, судя по описанию, много известняков, которые прорваны интрузиями. Двуокись углерода очень сухая, почти совершенно чистая. Аналогичный изотопный состав имеет CO_2 ($\delta C^{13} = -0,68\%$) из месторождения углекислого газа в Тампико (Мексика), где коллектор, содержащий огромные скопления CO_2 , прорван интрузиями, главным образом основного состава.

Несомненно, что часть двуокиси углерода в обоих случаях образовалась в результате контактового метаморфизма, например по схеме образования волластонита



Однако изотопный состав CO_2 явно отличается от среднего изотопного состава морских известняков ($\delta C^{13} = +0,05\%$).

А. В. Трофимов (1952) определил, что CO_2 в газообразных выделениях камчатских вулканов имеет изотопный состав, приблизительно оцениваемый величиной $\delta C^{13} = -0,8\%$.

Таким образом, углерод эндогенной углекислоты обогащен изотопом C^{13} и этим резко отличается от эндогенного углерода, находящегося в изверженных породах в рассеянном состоянии,

Таблица 64

Изотопный состав углерода углекислоты в магматических газах

Характеристика пробы и местонахождение	δC^{13} , ‰	Исследователи
Горячие источники и грязевые купола, Южная Калифорния	-0,24	В. Ланг (Lang, 1959)
Газ из триасовых песчаников и карбонатов, прорванных интрузией, Долина Юг, Нью-Мексико	-0,13	То же
Газ из пермских песчаников вблизи магматического очага, Долина Юг, Нью-Мексико	-0,79	»
Залежь CO_2 в юрских и меловых известняках, прорванных интрузией основной магмы, Тампико, Мексика	-0,68	»
Саратогские источники, Нью-Йорк. Газ (выделяющийся с водой) из кембрийских и ордовикских известняков, вмещающих дайки базальтов	-0,57	»
Термальный район, Айдахо	-1,01	»
Район современной вулканической активности, Йеллоустоунский заповедник Ойо Калиенте	-0,64	Г. Крейг (1954)
Ключ Тинкетл	-0,41	То же
Выделение из вулкана, Камчатка	-0,8	А. В. Трофимов (1952)
Газ из скважин и фумарол термального района Вайракей, Новая Зеландия	-0,35	Дж. Хальстон, М. Мак-Кейб (Hulston, Mc Cabe, 1962)
То же	-0,44	То же
Термальный район Вайоталу, Новая Зеландия	-0,58	»
То же	-0,69	»
Термальный район Авакери, Новая Зеландия	-1,2	»

в виде битумов и карбидов, т. е. того комплекса соединений, который наследует изотопный состав рассеянной фазы углерода метеоритов.

На первый взгляд кажется возможным объяснить это различие каким-либо механизмом разделения изотопов в процессе образования углекислоты из рассеянного углерода мантии в одной из указанных выше реакций. Фракционирование изотопов углерода широко развито в природе, и мы неоднократно прибегали к различным изотопным эффектам для объяснения существующего распределения изотопов углерода в геологических объектах. Но изотопные эффекты существенны только при относительно низких температурах. В высокотемпературных условиях мантии и нижней зоны земной коры возможности изотопного фракционирования крайне ограничены. В этом можно убедиться из приводимого ниже сопоставления термодинамических констант разделения изотопов в реакциях обмена между различными соединениями углерода при температуре 25 и 1000° С.

Константы равновесия изотопного обмена	25 °С	1000 °С
$K(CO_2/CH_4)$	1,061	1,003
$K(CO_2/CO)$	1,086	1,008
$K(C/CH_4)$	1,050	1,001
$K(C/CO)$	1,074	1,002
$K(CH_4/CO)$	1,023	1,001

Следовательно, фракционированием изотопов, составляющим сотые и десятые доли процента при 1000° С, невозможно объяснить различие (около 2‰) между изотопным составом углерода эндогенной CO_2 и рассеянным углеродом мантии.

Остается предположить, что «тяжелый» углерод эндогенной CO_2 имеет своим источником «тяжелый» углерод мантии. Такой источник имеется — это, как мы указывали выше, унаследованный мантией углерод углистых хондритов и графит обычных хондритов.

Изотопный состав эндогенной CO_2 ($\delta C^{13} = -0,7\%$) попадает в пределы величин δC^{13} от -0,3 до -1,3‰, характерные для углистого и графитного вещества метеоритов.

Различная форма присутствия в мантии тяжелого (концентрированного в виде углистого вещества) и легкого (рассеянного в металлической фазе) углерода предопределяет их различную геохимическую историю.

Достаточно очевидно, что химическая активность этих двух форм углерода в мантии будет различна. При проплавлении вещества мантии и образовании углеродсодержащих продуктов дегазации (CO_2 , CO , CH_4) последние возникают главным образом за счет углерода, находящегося в свободной и концентрированной форме, а не за счет углерода, находящегося в рассеянной форме в ассоциации с железом (типа карбидов). Это подтверждается следующим опытом (Галимов, 1967). Была составлена смесь из окиси меди, природного графита ($\delta C^{13} = -0,43$) и искусственного карбида железа ($\delta C^{13} = -2,61$) с содержанием углерода 3,4%. Компоненты были взяты в таких количества, чтобы содержание карбидного и графитного углерода в смеси было одинаковым. Смесь поместили в кварцевый реактор вакуумной системы и нагревали до 1000° С в течение 1 ч. Продукты, выделяющиеся из смеси, тут же в реакторе доокислялись при помощи CuO , прогретой до 780° С, после чего полученную CO_2 очищали и анализировали на масс-спектрометре. Изотопный состав углерода CO_2 ($\delta C^{13} = -0,54\%$) оказался близким к углероду графита, т. е. в эквивалентной окиси карбида и графита окислялся преимущественно графит.

К этому следует добавить, что углистые хондриты, являвшиеся основными поставщиками «тяжелого» углерода мантии Земли, помимо большого количества углерода (около 4% против 0,04% в обычных метеоритах), содержат много воды, повышенное количество кислорода и железа в окисленной форме, т. е. углистое вещество мантии находится к тому же в условиях более реакционноспособной среды, чем рассеянный углерод, ассоциированный с железом.

В реакциях с кислородом и водородом углерод углистого вещества мантии в участках проплавления почти полностью сгорает, образуя газообразные соединения, которые выделяются в земную кору. Оставшийся в расплаве углерод представлен в ос-

Изотопный состав углерода газов термальной площади Вейракей в Новой Зеландии (Hulston, Mc Cabe, 1962)

Номер скважины	$\delta^{13}C$, %				Температура, °C	
	CO ₂ (газ)	CO ₂ (вода)	CH ₄	суммарный углерод	вычисленная	измеренная
11	-0,34	-0,40	-2,60	-0,35	260	203
18	-0,36	-0,57	-2,70	-0,37	250	235
30	-0,33	-0,49	-2,73	-0,35	245	260
44	-0,30	—	-2,68	—	250	260
203	-0,35	-0,53	-2,73	-0,36	245	220
13	-0,39	-0,91	—	-0,42	—	190

новном той его формой, которая находилась в рассеянном состоянии в ассоциации с металлами и оказалась вследствие этого относительно устойчивой при высоких температурах. В земную кору этот углерод попадает из мантии только в составе интрузий, где он идентифицируется как рассеянный углерод изверженных пород.

Таким образом, относительная обогащенность эндогенной углекислоты изотопом C¹³ находит объяснение в предположении, что углерод в мантии присутствует в двух различных формах, с одной из которых — углистым веществом мантии — генетически связана глубинная углекислота.

МЕТАН

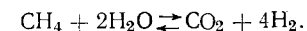
Наряду с углекислотой в высокотемпературных реакциях углерода с водой образуется метан. Метан находится в равновесии с углекислотой, причем согласно термодинамике при высоких температурах (1200°С) преимущественно образуется метан, а при более низких температурах равновесие смещается в сторону углекислоты. В вулканических газах равновесное отношение CO₂/CH₄ составляет приблизительно 100 : 1.

Г. Крейг (1954) проанализировал изотопный состав метана и двуокиси углерода (табл. 65), выделяющихся из горячих источ-

находится в пределах $\delta^{13}C$ от -2,1 до -2,9%, т. е. характеризуется таким же диапазоном значений $\delta^{13}C$, как и метан из горячих источников Йеллоустоунского заповедника.

Таким образом, метан в вулканических газах в отличие от углекислоты обогащен изотопом C¹². Несомненно, однако, что эта обогащенность не унаследована от исходного углерода, а приобретена в процессе изотопного обмена с углеродом углекислоты.

Г. Крейг (1954), например, предположил, что в условиях термальных вод изотопный обмен поддерживается реакцией:



Измерив $\delta^{13}C$ CH₄ и CO₂, выделяющихся вместе с газами горячих источников Йеллоустоунского заповедника, Г. Крейг вычислил температуры, соответствующие термодинамическому равновесию CH₄ и CO₂ в термальных подземных водах. Полученные значения от 140 до 550°С правдоподобны для этих условий.

Дж. Хальстон и У. Мак-Кейб (Hulston, Mc Cabe, 1962) пытались дополнительно учесть то обстоятельство, что CO₂ находится в изотопном обмене не только с CH₄, но и с бикарбонатом подземных вод, и внести на этой основе коррективы в вычисленные значения температур. Преимуществом работы Дж. Хальстона и У. Мак-Кейба является и то, что они имели возможность контролировать расчеты непосредственным определением температуры в соответствующем горячем источнике.

Если принять во внимание, что точность измерения $\delta^{13}C$ равнялась в этой работе $\pm 0,03\%$, т. е. 8°С по метаново-изотопной температурной шкале, следует признать, что вычисленные температуры находятся в согласии с непосредственно измеренными.

Г. Феррара и Р. Гонфиантини (1965) исследовали изотопный состав углерода CO₂ и CH₄ в струях пара, выделяющихся из горячих источников в термальном районе Ларерелло (Тоскана, Италия). Температуры глубинных флюидов, вычисленные по изотопным данным, находятся, как утверждают эти исследователи, в

Таблица 65
Изотопный состав углерода вулканических газов (Г. Крейг, 1954)

Местонахождение	$\delta^{13}C$, %		Местонахождение	$\delta^{13}C$, %	
	CO ₂	CH ₄		CO ₂	CH ₄
Район современной вулканической активности, Йеллоустоунский заповедник, Гейзер Дейзи	-0,11	-2,84	Ойо Каллиенте . . .	-0,64	-2,06
Алмазный ключ	-0,15	-1,04	Файерхоул	-0,44	-2,61
Железный ключ	-0,17	-2,74	Ключ Пунч Боул . . .	-0,25	-2,26
			Бухта Черного песка	-0,21	-2,56
			Гейзер Артемезия . . .	—	-2,71

ников Йеллоустоунского заповедника, и установил, что в составе газа преобладает CO₂ (98,26%), а количество метана незначительно (0,11%). Изотопный состав CO₂ колеблется в пределах от -0,1 до -0,64%, а метана — от -2,06 до -2,84%, за исключением одного образца с $\delta^{13}C = -1,04\%$, т. е. метан значительно обогащен легким изотопом по сравнению с углеродом CO₂.

Аналогичную картину распределения изотопов углерода установили Дж. Хальстон и У. Мак-Кейб (Hulston, Mc Cabe, 1962), исследовавшие газы термальных районов Новой Зеландии.

Изотопный состав суммарного углерода почти идентичен изотопному составу CO₂ (табл. 66). Изотопный состав метана из скважин, фумарол и бьефов новозеландских термальных районов

Изотопный состав углерода газов из изверженных пород
(Галимов, Петерсилье, 1967)

Местоположение	Порода	δC^{13} , ‰		Концентрация, %	
		CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂
	<i>Газовые включения</i>				
Ловозерский массив Иллимауссакский массив (Гренландия) Хибинский массив	Фойяит	-0,53	—	47,0	0,07
	Науайит	-0,77	—	56,20	0,00
	Трахитоидный хибинит	-0,32	—	76,64	0,00
	Уртит	-1,28	—	61,64	0,00
	Йолит трахитоидный	-0,84	—	60,38	0,00
	Полевой шпат из пегматита	-1,46	-0,85	89,04	7,68
	Эвдиалит из пегматита	-0,84	+1,06	57,79	0,26
	Гнейс	-0,60	—	60,56	—
	Хибинит трахитоидный	-1,32	—	92,85	0,00
	<i>Свободные газы</i>				
Кольский полуостров	Полевешпатовый йолит-уртит	-1,18	—	14,54	—
	То же	-1,93	—	10,64	0,00
	»	-1,81	—	9,41	0,00
	»	-1,63	—	25,55	0,00
	»	-1,91	—	16,63	0,00
	Нефелин	-2,88	—	88,03	—
	Песчаник на контакте с щелочной интрузией	-3,09	-1,69	49,98	9,83

удовлетворительном согласии с термодинамическими температурами, рассчитанными путем экстраполяции на глубинные условия давлений и температур, измеренных в области разгрузки.

Совпадение изотопных данных с измеренными температурами свидетельствует о существовании изотопно-обменного равновесия в системе CO₂—CH₄.

Ранее мы отмечали, что подобные вычисления для метана и CO₂, совместно находящихся в осадочных породах, показали отсутствие равновесия (вычисленные температуры не отвечали реальным условиям залегания газов). При низких температурах, характерных для осадочных пород, обмен в системе CO₂—CH₄ практически не происходит, хотя теоретическая константа разделения изотопов высока ($K=1,050$ при 50°С). При очень высоких температурах (800—1000°С) обмен, наоборот, достаточно эффективен и равновесие достижимо, но при этих температурах, соответствующих, например, температуре магматических расплавов, термодинамический изотопный эффект незначителен и разделение изотопов практически не происходит ($K=1,003$ при 800°С). При умеренных температурах застывающей интрузии и зоны регионального метаморфизма (300—500°С) создаются оптимальные условия как для обмена CO₂—CH₄, так и для разделения изотопов, поскольку константа равновесия изотопного обмена при этих температурах имеет ощутимую величину ($K=1,016$ при 400°С).

Количество CO₂, как показывают анализы вулканических и термальных газов, превышает количество CH₄ в 10—100 раз, поэтому в результате разделения изотопов в системе CO₂—CH₄ изменится практически только изотопный состав CH₄ (на всю величину, определяемую константой равновесия), а изотопный состав CO₂ сохранится почти неизменным.

Вернемся, однако, к вопросу о происхождении углерода метана. Эндогенный метан является неперенным продуктом химических равновесий углерода в процессах, протекающих в мантии Земли. Казалось бы углерод первичного метана, образующегося при высоких температурах совместно с углекислотой в реакциях окисления — восстановления углистого вещества мантии, должен быть в такой же мере обогащен тяжелым изотопом, как углерод углекислоты. Такой тяжелый метан был действительно обнаружен. Нами (Галимов, Петерсилье, 1967) был исследован изотопный состав газовых включений в порах и полостях минералов щелочных изверженных пород. Изотопный состав метана, высвобожденного из закрытых пор хибинита, фойяита, уртиты, и йолита (Кольский п-ов) и науайита (Гренландия), характеризуется диапазоном величин δC^{13} от -0,32 до -1,28‰ (табл. 67). Существуют веские геологические доказательства того, что эти газы имеют магматическое, точнее ювенильное, происхождение и не были загрязнены посторонним углеродом (Петерсилье, 1964).

Тот факт, что тяжелый метан был встречен в породах, относящихся к различным интрузивным массивам, в районах, значи-

тельно удаленных друг от друга (например, Кольский п-ов и Гренландия), служит дополнительным указанием на то, что обогащенность углерода метана изотопом C¹³ не обусловлена конкретной геохимической обстановкой, а является характерным свойством эндогенного метана.

Анализы CO₂ из газовых включений показывают, что углерод CO₂ необычно тяжелый и заметно обогащен изотопом C¹³ по сравнению с сопутствующим метаном. Ясно, что первоначально эти газы имели одинаковый изотопный состав, но в дальнейшем при охлаждении интрузии до 300—500°С в результате обмена в системе CO₂—CH₄ произошло разделение изотопов. При этом в соответствии с термодинамическим изотопным эффектом этой системы CO₂ обогатилась изотопом C¹³, CH₄ — изотопом C¹². Поскольку в отличие от вулканических газов углекислота в газовых включениях занимает подчиненное положение, в данном случае заметно изменился изотопный состав только углекислоты. Метан же почти без изменения унаследовал изотопный состав исходного углерода.

Таким образом, первичный углерод метана, подобно углероду

эндогенной углекислоты, обогащен изотопом C^{13} . Это вполне согласуется с нашим предположением о том, что газообразные соединения углерода, выделяющиеся в земную кору из мантии в процессе ее выплавки и дегазации, имеют своим источником тяжелый углерод углистого вещества мантии.

Метан, сохранивший первичный изотопный состав, можно наблюдать только в изолированных включениях. Свободный метан по мере удаления из области высоких температур в результате обмена с повсеместно распространенной углекислотой обогащается изотопом C^{12} . Тенденция к обогащению изотопом C^{12} заметна уже в свободных (т. е. находящихся в трещинах и сообщающихся порак) газах исследованных изверженных пород (см. табл. 67).

КАРБОНАТИТЫ

Карбонаты являются продуктом химического метаморфизма изверженных пород и образуются, по мнению большинства исследователей, в результате воздействия богатых углекислотой постмагматических растворов на силикатные минералы. Помимо кальцита, составляющего от 40 до 90% породы, в карбонатах присутствуют пироксены, слюды, апатит, магнетит и др. Выделяют несколько стадий карбонатного процесса. На более поздних стадиях карбонатная часть породы состоит преимущественно из доломитов и анкеритов.

Изотопный состав углерода карбонатов впервые определили Г. Эккерман и др. (Eckermann и др., 1952). Изучению изотопного состава карбонатов посвящено много работ (табл. 68).

Т а б л и ц а 68

Изотопный состав углерода карбонатов

Местоположение	δC^{13} , %			Исследователи
	минимальное	среднее	максимальное	
Восточная Сибирь	-0,68	-0,18	-0,47	А. П. Виноградов, О. И. Кропотова (1967) Р. Гонфиантини, Е. Тонгиорги (Gonfiantini, Tongiorgi, 1964) Г. Тейлор и др. (Taylor и др., 1967) Г. Эккерман и др. (Eckermann и др., 1952) Г. Тейлор и др. (Taylor и др., 1967) Е. И. Донцова (1964) Г. Тейлор и др. (Taylor и др., 1967) Э. М. Галимов
Кайзерштуль (Западная Германия)	-0,75	-0,64	-0,54	
Лаахер Зее (Западная Германия)	-0,77	-0,51	-0,66	
Ально (Скандинавия)	-0,9	-0,63	-0,4	
То же	-0,73	-0,53	-0,31	
Кольский п-ов	-0,9	-0,75	-0,5	
Айрон Хилл (Африка)	-0,59	—	-0,54	
Восточная Сибирь	-0,75	-0,40	-0,31	

Доломитовые карбонаты по изотопному составу несколько тяжелее кальцитовых. Исследованные нами образцы доломитовых карбонатов из Восточной Сибири имели в среднем $\delta C^{13} = -0,40\%$ по сравнению с $\delta C^{13} = -0,64\%$ для кальцитовых карбонатов. Подобная же тенденция к некоторому обеднению изотопом C^{12} доломитовых карбонатов обнаруживается у образцов, исследованных Г. Тейлором и др. (Taylor и др., 1967), а также Е. И. Донцовой (1964). В целом изотопный состав углерода карбонатов изменяется в довольно узком диапазоне, а средняя величина $\delta C^{13} = -0,6\%$ попадает в интервал значений δC^{13} , характерных для углерода газов глубинного происхождения. Это говорит в пользу того, что источником углерода карбонатов является углекислота плутонического происхождения. Образование карбонатов указанного изотопного состава за счет углерода осадочных карбонатов маловероятно, если иметь в виду, что при температурных параметрах карбонатного процесса константа разделения в системе $CO_2-CO_3^{2-}$ близка к единице, т. е. разделения изотопов практически не происходит.

Карбонаты как минералы, генетически связанные с эндогенной углекислотой, являются продуктом эволюции глубинного углерода, берущего начало от углистого вещества мантии.

АЛМАЗЫ

Коренные месторождения алмазов имеют, как правило, вид вертикальных трубчатых тел — диатрем, состоящих из кимберлита. Кимберлит представляет собой ультраосновную породу, несущую брекчию из сцементированных обломков собственно кимберлита и других пород. Основной минеральной компонентой кимберлита является оливин, составляющий 60% кимберлита; кроме него в состав породы входят пироп, диопсид, флогопит и др.

Алмазы встречаются в кимберлите в виде октаэдрических или додекаэдрических кристалликов.

Относительное содержание изотопов углерода в алмазе впервые определили А. Нир и Е. Гульбрансен (Nier, Gulbransen, 1939). Позже наиболее обширную коллекцию алмазов, включающую 36 камней, исследовал Ф. Викман (Wickman, 1956).

Распределение изотопов углерода в алмазах имеет две особенности (табл. 69). Первая из них состоит в том, что характерные для алмазов величины δC^{13} располагаются в интервале, совпадающем с диапазоном распространенности изотопов углерода в тех минералах, которые генетически связаны с тяжелым углеродом мантии. Вторая особенность заключается в ограниченном диапазоне вариаций δC^{13} алмазов. Это отметил Ф. Викман (Wickman, 1959), указавший на сходство изотопного состава алмазов даже из таких географических удаленных друг от друга алмазоносных провинций, как Бразилия и о. Борнео или Центральная Африка и Урал. Экстремальные величины δC^{13} в образцах, исследованных

Изотопный состав алмазов

Местонахождение	$\delta^{13}C$, ‰	Исследователи
Якутия, Восточная Сибирь, трубка «Мир»	-0,74	А. П. Виноградов, О. И. Кропотова, В. И. Устинов (1965)
То же	-0,80	То же
»	-0,56	»
»	-0,61	»
»	-0,71	»
»	-0,88	»
Кимберли, Южная Африка	-0,24	Г. Крейг (1954)
То же	-0,25	То же
»	-0,27	»
»	-0,35	»
»	-0,44	»
»	-0,47	»
Бобровка, Урал	-0,53	З. Ф. Викман (Wickman, 1956)
О. Борнео	-0,55	То же
Джорджия, США	-0,57	»
Гана (среднее из 6 образцов)	-0,51	»
Дазиле, бассейн Конго (среднее из 6 образцов)	-0,67	»
Техаба, бассейн Конго (среднее из 6 образцов)	-0,64	»
Календа, бассейн Конго (среднее из 4 образцов)	-0,59	»
Лупемба, бассейн Конго (среднее из 4 образцов)	-0,58	»
Алуданда, бассейн Конго (среднее из 4 образцов)	-0,69	»
Бассейн Конго (среднее из 3 образцов)	-0,64	»
Бразилия (среднее из 4 образцов)	-0,46	»
Гана	-0,43	»
Центральная Африка	-0,56	»
Арканзас, США	-0,42	»
Венесуэла	-0,32	»
Среднее	-0,58	

Ф. Викманом, составляют $-0,32$ и $-0,94$. Такой же интервал характерен для алмазов из южной Африки, изученных Г. Крейгом (1954), и алмазов из Якутии (Виноградов, Кропотова и Устинов, 1965).

Отмеченные особенности, очевидно, находятся в прямой связи с условиями образования алмазов.

В установках для промышленного получения алмазов развиваются давление порядка 60 000 ат и температура 1500—2000° К

(Шафрановский, 1964). Если кристаллизация алмазов в природе происходит в подобных условиях, то можно полагать, что углерод алмазов без заметных изменений наследует изотопный состав исходного углерода.

Относительно происхождения алмазов существует несколько точек зрения, различных как в отношении механизма образования алмазов, так и в отношении источника углерода.

Распространенным является мнение об образовании алмазов за счет углерода карбонатов, почти всегда присутствующих в кимберлитах (Петров, 1963; Петров, Никитин, 1964).

Предположение о генетической связи алмазов с карбонатами (с точки зрения геохимии изотопов углерода) может вызвать следующее возражение. Как отмечалось, алмазы имеют сравнительно узкий диапазон вариаций изотопного состава, тогда как карбонаты характеризуются максимальной в природе амплитудой колебаний изотопного состава: от $+1,66\%$ для некоторых травертинов до $-7,5\%$ для вторичного кальцита серных месторождений. Даже наиболее широко распространенные в осадочных отложениях морские карбонаты обладают дисперсией величин $\delta^{13}C$, в 1,5—2 раза превышающей таковую для алмазов. В подобной ситуации естественно ожидать, что соответствующие колебания отразятся на изотопном составе алмазов.

Правда при условии сравнительно низкотемпературной кристаллизации алмазов и при переходе углерода карбонатов в алмаз через промежуточную стадию двуокиси можно допустить, что в газообразном состоянии происходит гомогенизация изотопного состава углерода и благодаря изотопно-обменным процессам типа $CO_2-C_{алм}$, которые, возможно, протекают по механизму транспортных реакций (реакция Будуара), несколько обогащаются легким изотопом. В этом случае снимаются возражения, связанные с различием в диапазонах распространенности изотопов и в средних величинах $\delta^{13}C$ алмазов и карбонатов.

Другая точка зрения на происхождение алмазов состоит в том, что они образуются за счет органического вещества. Например, В. Г. Васильев и др. (1961) связывают образование якутских алмазов с воздействием кимберлитовой магмы на природный газ и нефть, содержащиеся в окружающих осадочных породах. Коренным месторождениям южноафриканских алмазов всегда сопутствуют битуминозные черные сланцы Кару.

Нефть, битумы и органические остатки в осадочных породах приблизительно на 2—2,5% обогащены изотопом C^{12} по сравнению с углеродом алмазов. При столь существенной разнице в изотопном составе генетическая связь обычных алмазов с органическим веществом представляется маловероятной.

Образование алмазов за счет легкого углерода отмечалось. Например, несколько образцов карбонадо, представляющих собой мелкокристаллическую разновидность алмазов черного цвета, в среднем имели $\delta^{13}C = -2,8\%$ (Виноградов и др., 1966). Но разделе-

ния изотопов здесь, как видно, не произошло: алмазы без изменения унаследовали изотопный состав исходного углерода.

Фракционирование изотопов не наблюдалось также в опытах с искусственным получением алмазов. При сопоставлении изотопного состава графита шихты и синтезированных алмазов ($T = 1500-2000^\circ \text{C}$ и $P = 50\,000-70\,000 \text{ ат}$) никакой разницы в пределах ошибки эксперимента установлено не было (Hoering, 1960; Кропотова и др., 1967).

Наиболее правдоподобно выглядит гипотеза о «первичности» углерода алмазов именно потому, что она не требует фракционирования изотопов, маловероятного в эндогенных условиях. Идею о ювенильном характере углерода алмазов Ф. Викман высказал в 1940 г. (Wickman, 1940), имея в своем распоряжении результат единственного изотопного анализа алмаза, приведенного в работе А. Нира и Е. Гульбрансена (Nier, Gulbransen, 1939). В дальнейшем Ф. Викман развил эту точку зрения, выполнив одновременно большое число измерений C^{13}/C^{12} алмазов (Wickman, 1956). А. П. Виноградов, О. И. Кропотова и В. И. Устинов (1965) также высказали предположение о ювенильном характере углерода алмазов.

Очевидно, большая часть алмазов действительно имеет плутоническое происхождение и, судя по их изотопному составу, относится к линии эволюции углерода, имеющего своим началом углестое вещество мантии.

ГРАФИТЫ

Кроме графитов, образующихся в процессе метаморфизма карбонатного и органического углерода, возможно образование их за счет углерода углеродсодержащих продуктов дегазации магматических расплавов. Графиты такого генезиса обычно относят к пневматолитовым или гидротермальным. Частично графиты ультраосновных пород могут быть реликтами графита мантии. Во всяком случае формирование определенной части графитов, безусловно, связано с преобразованием первичного углерода по схеме: углестое вещество (графит) метеоритов — углестое вещество мантии — эндогенные графиты. Это подтверждается сходством изотопного состава графита метеоритов ($\delta C^{13} = -0,6\%$) и графитов, включенных в ультраосновные породы, близкие по составу к веществу мантии (Виноградов, Кропотова, 1967).

Порода	$\delta C^{13}, \%$
Ультраосновной ксенолит в кимберлите дайки Алданской	-0,78
Пироповый перидотит трубки «Мир» (Якутия)	-0,59
Нефелиновый снит	-0,74

По существующим воззрениям гидротермальные минералы образуются за счет материала, отлагающегося из восходящих горячих водных растворов. Гидротермальные растворы обычно связаны с магматическими очагами, но, как указывает А. А. Сауков (1966), генетическая связь их с интрузиями не обязательна. Источником гидротермальных вод могут быть воды метеорного происхождения, проникающие на большие глубины в результате вертикальной циркуляции, а также реликтовые воды, высвобождающиеся из осадочных пород по мере их уплотнения в условиях больших давлений и температур. Источником углерода в гидротермальных растворах может быть соответственно магма, выделяющая CO_2 и CH_4 в процессе дегазации, и осадочные породы, которые в ходе геологической истории попадают из верхних частей литосферы в более глубокие области метаморфизма и магматизма.

Средний изотопный состав образцов гидротермальных карбонатов, изученных нами, характеризуется величиной $\delta C^{13} = +0,03\%$, исключая два образца травертина из минеральных источников Северного Кавказа (табл. 70). Последние имеют изотопный состав, резко отличающийся от состава других образцов (δC^{13} равна $+1,45$ и $+1,47$), и являются, по-видимому, наиболее изотопно-тяжелыми естественными образованиями из описанных в литературе. Механизм такого необычного обогащения изотопом C^{13} неясен. Скорее всего, обогащение травертинов изотопом C^{13} обу-

Таблица 70

Изотопный состав углерода гидротермальных карбонатных минералов

Образец	Местоположение	$\delta C^{13}, \%$	Исследователи
1	2	3	4
Кальцит гидротермальный голубого цвета	Слюдянка, Прибайкалье	+0,21	Э. М. Галимов (1965) В. Н. Дахнов, Э. М. Галимов (1966)
Кальцит прозрачный, бесцветный	То же	+0,16	То же
Кальцит гидротермальный, молочно-белый	Урал	+0,06	»
Исландский шпат	Неизвестно	+0,11	»
Травертин из термального источника	Камчатка, Долина гейзеров	+0,08	»
Друза кальцита в андезите	Кавказ, Военно-Грузинская дорога	-0,15	»
Кальцит с лазуритом	Слюдянка, Прибайкалье	-0,14	»
Кальцит с апатитом и мусковитом	То же	-0,29	»

ния изотопов здесь, как видно, не произошло: алмазы без изменения унаследовали изотопный состав исходного углерода.

Фракционирование изотопов не наблюдалось также в опытах с искусственным получением алмазов. При сопоставлении изотопного состава графита шихты и синтезированных алмазов ($T = 1500-2000^\circ \text{C}$ и $P = 50\,000-70\,000 \text{ ат}$) никакой разницы в пределах ошибки эксперимента установлено не было (Hoering, 1960; Кропотова и др., 1967).

Наиболее правдоподобно выглядит гипотеза о «первичности» углерода алмазов именно потому, что она не требует фракционирования изотопов, маловероятного в эндогенных условиях. Идею о ювенильном характере углерода алмазов Ф. Викман высказал в 1940 г. (Wickman, 1940), имея в своем распоряжении результат единственного изотопного анализа алмаза, приведенного в работе А. Нира и Е. Гульбрансена (Nier, Gulbransen, 1939). В дальнейшем Ф. Викман развил эту точку зрения, выполнив одновременно большое число измерений C^{13}/C^{12} алмазов (Wickman, 1956). А. П. Виноградов, О. И. Кропотова и В. И. Устинов (1965) также высказали предположение о ювенильном характере углерода алмазов.

Очевидно, большая часть алмазов действительно имеет плутоническое происхождение и, судя по их изотопному составу, относится к линии эволюции углерода, имеющего своим началом углистое вещество мантии.

ГРАФИТЫ

Кроме графитов, образующихся в процессе метаморфизма карбонатного и органического углерода, возможно образование их за счет углерода углеродсодержащих продуктов дегазации магматических расплавов. Графиты такого генезиса обычно относят к пневматолитовым или гидротермальным. Частично графиты ультраосновных пород могут быть реликтами графита мантии. Во всяком случае формирование определенной части графитов, безусловно, связано с преобразованием первичного углерода по схеме: углистое вещество (графит) метеоритов — углистое вещество мантии — эндогенные графиты. Это подтверждается сходством изотопного состава графита метеоритов ($\delta C^{13} = -0,6\%$) и графитов, включенных в ультраосновные породы, близкие по составу к веществу мантии (Виноградов, Кропотова, 1967).

Порода	$\delta C^{13}, \%$
Ультраосновной ксенолит в кимберлите дайки Алданской	-0,78
Пироповый перидотит трубки «Мир» (Якутия)	-0,59
Нефелиновый сиенит	-0,74

По существующим воззрениям гидротермальные минералы образуются за счет материала, отлагающегося из восходящих горячих водных растворов. Гидротермальные растворы обычно связаны с магматическими очагами, но, как указывает А. А. Сауков (1966), генетическая связь их с интрузиями не обязательна. Источником гидротермальных вод могут быть воды метеорного происхождения, проникающие на большие глубины в результате вертикальной циркуляции, а также реликтовые воды, высвобождающиеся из осадочных пород по мере их уплотнения в условиях больших давлений и температур. Источником углерода в гидротермальных растворах может быть соответственно магма, выделяющая CO_2 и CH_4 в процессе дегазации, и осадочные породы, которые в ходе геологической истории попадают из верхних частей литосферы в более глубокие области метаморфизма и магматизма.

Средний изотопный состав образцов гидротермальных карбонатов, изученных нами, характеризуется величиной $\delta C^{13} = +0,03\%$, исключая два образца травертина из минеральных источников Северного Кавказа (табл. 70). Последние имеют изотопный состав, резко отличающийся от состава других образцов (δC^{13} равна $+1,45$ и $+1,47$), и являются, по-видимому, наиболее изотопно-тяжелыми естественными образованиями из описанных в литературе. Механизм такого необычного обогащения изотопом C^{13} неясен. Скорее всего, обогащение травертинов изотопом C^{13} обу-

Таблица 70

Изотопный состав углерода гидротермальных карбонатных минералов

Образец	Местоположение	$\delta C^{13}, \%$	Исследователи
1	2	3	4
Кальцит гидротермальный голубого цвета	Слюдянка, Прибайкалье	+0,21	Э. М. Галимов (1965) В. Н. Дахнов, Э. М. Галимов (1966)
Кальцит прозрачный, бесцветный	То же	+0,16	То же
Кальцит гидротермальный, молочно-белый	Урал	+0,06	»
Исландский шпат	Неизвестно	+0,11	»
Травертин из термального источника	Камчатка, Долина гейзеров	+0,08	»
Друза кальцита в андезите	Кавказ, Военно-Грузинская дорога	-0,15	»
Кальцит с лазуритом	Слюдянка, Прибайкалье	-0,14	»
Кальцит с апатитом и мусковитом	То же	-0,29	»

Образец	Местоположение	δC^{13} , ‰	Исследователи
1	2	3	4
Кальцит с графитом	Слюдянка, Прибайкалье	+0,18	»
Гейзерит	Камчатка, Долина гейзеров, гейзер Велликан, температура воды 96 °С	+0,03	»
Гейзерит	То же	+0,07	»
Травертин из нарзанного источника	Северный Кавказ	+1,45	»
То же	То же	+1,47	»
«Лед из горячей воды» (пластинки кальцита на дне бассейна, связанного с горячим источником)	Йеллоустоунский заповедник, США	+0,36	Г. Крейг (1954)
«Шаровидные скорлупки» (карбонатная пленка в местах выделения CO ₂ из горячих источников)	То же	+0,34	То же
Травертин из горячего источника	»	+0,59	»
Доломит гидротермальный, грубозернистый	Центральное Колорадо, США	+0,07	А. Энжел и др. (Engel и др., 1958)
Доломит гидротермальный, полосчатый	То же	-0,30	То же
Доломит жильный	»	+0,10	»
Доломит, светлая часть из полосчатой породы	»	-0,20	»
Доломит, темная часть из полосчатой породы	»	-0,31	»
Доломит гидротермальный, жильный	»	-0,20	»
Доломит слабполосчатый	»	-0,36	»
Доломит гидротермальный от тонкозернистого до среднезернистого	»	+0,20	»
То же	»	+0,15	»
»	»	+0,14	»
»	»	+0,04	»
Доломит в сидерит-кальцитовой жиле	Горный район Друм, штат Юта, США	-0,02	Т. Ловеринг и др. (Lovering и др., 1963)
Доломит с кальцитом в гидротермальной жиле	То же	-0,05	То же
Доломит гидротермальный	»	+0,02	»
Родохрозит темный, в гидротермальной жиле	»	-0,32	»
Родохрозит светлый	»	-0,28	»
Пирометасоматический кальцит с магнетитом	»	-0,58	»

словлено кинетическим изотопным эффектом, сопровождающим быструю дегазацию раствора. Углерод гейзеритов и травертинов гейзеров Камчатки и Йеллоустоунского заповедника (США) характеризуется δC^{13} от +0,03 до +0,59‰, а гидротермальный кальцит из месторождения Слюдянка от +0,21 до -0,29‰.

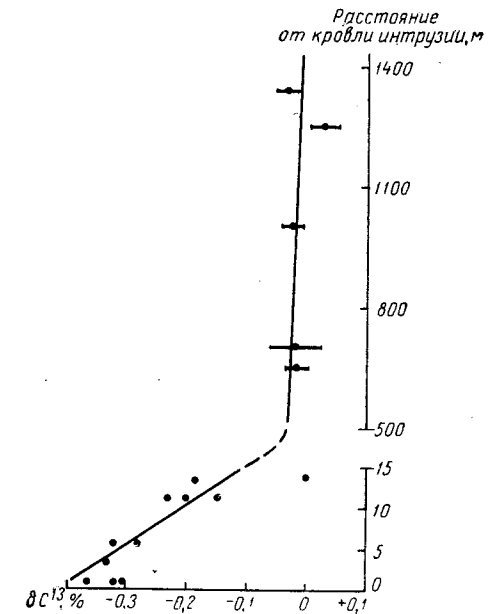
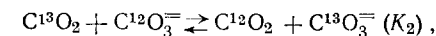
Гидротермальные доломиты, исследованные А. Энжелом и др. (Engel и др., 1958), приурочены к сульфидным рудам и представляют собой продукт гидротермального изменения вмещающих известняков формации Лидвилл.

Углерод гидротермального доломита в среднем имеет изотопный состав, близкий к изотопному составу углерода нашей серии гидротермальных кальцитов.

Гидротермальные карбонаты, главным образом доломиты, исследованные Т. Ловерингом и др. (Lovering и др., 1963), отличаются более низкими значениями δC^{13} (средняя величина -0,10‰). Горный район Друм штата Юта (США), где взяты образцы, сложен кембрийскими доломитами и известняками, залегающими на докембрийских кварцитах и разбитыми многочисленными трещинами и сбросами. В

зоне разломов, служащих проводниками гидротермальных растворов, развита гидротермальная минерализация. В непосредственной близости от интрузии, в зоне контакта карбонатов с кварцитами в гидротермальных минералах, наблюдается повышенное содержание изотопа C¹² (рис. 38). К этой зоне относятся родохрозиты и магнетит-кальцитовое оруденение (см. табл. 70).

Таким образом, гидротермальные минералы, как правило, характеризуются той же средней величиной C¹³/C¹² и приблизительно тем же диапазоном вариаций δC^{13} , что и осадочные (морские) карбонаты, за исключением случаев, когда гидротермальная минерализация непосредственно примыкает к интрузии. Последнее обстоятельство частично связано с упоминавшейся выше особенностью изотопно-обменной реакции.



закрывающейся в том, что при температуре выше 130°C зависимость $K_2=f(T^{\circ}\text{C})$ претерпевает инверсию. Константа последовательно уменьшается от 1,012 при температуре 25°C до 1,000 при 130°C , а затем становится меньше единицы, что соответствует обогащению газообразной CO_2 тяжелым изотопом по сравнению с карбонат-ионом. Минимальная инверсионная константа (K_2) достигает величины 0,996 при температуре 425°C . Следовательно, в температурном диапазоне гидротермального процесса разделение изотопов в системе $\text{CO}_2\text{—CO}_3^{\equiv}$ направлено преимущественно в сторону обогащения карбонат-иона изотопом C^{12} . Фракционирование изотопов, незначительное в экзотермальных растворах ($70\text{—}100^{\circ}\text{C}$), в высокотемпературных растворах ($>375^{\circ}$) возрастает до 0,4%.

Другой причиной, объясняющей уменьшение величины δC^{13} по мере приближения к кровле интрузии или питающей трещине, является присутствие в этой зоне двуокиси углерода магматического происхождения, которая, как указывалось выше, обладает изотопным составом, характеризующимся величинами δC^{13} от $-0,3$ до $-1,5\%$. Поэтому гидротермальные карбонаты, кристаллизующиеся в зоне повышенной концентрации магматогенной углекислоты и частично имеющие ее источником своего углерода, обогащаются легким изотопом.

СРЕДНИЙ ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА ЗЕМНОЙ КОРЫ

В заключительной части настоящей работы уместно сопоставить изотопный состав углерода с количественным распределением его в геосферах Земли.

Полученная в результате суммирования всех данных величина δC^{13} с определенной степенью достоверности отражает средний изотопный состав углерода земной коры.

Поскольку главная черта геохимии изотопов углерода — разделение изотопов между карбонатами и органическим веществом, основное внимание при расчете среднего изотопного состава земной коры уделено установлению количественных соотношений между карбонатным и органическим углеродом в различных сферах их распространения. Основные количественные и изотопные показатели приведены в табл. 71.

Общее содержание углерода в атмосфере оценивается величиной $610 \cdot 10^9$ т.

К газам атмосферы следует отнести также воздушную массу, заключенную в верхнем слое осадочных пород между дневной поверхностью и поверхностью грунтовых вод. В этом слое, включающем педосферу и часть коры выветривания средней мощностью 10 м, концентрация углекислоты возрастает в несколько десятков раз по сравнению со средней для атмосферы, а изотопный состав углерода идентичен изотопному составу почвенной CO_2 .

Количество неорганического углерода в воде мирового океана, т. е. углерода, присутствующего в форме H_2CO_3 , HCO_3^- и CO_3^{\equiv} , может быть вычислено по термодинамическим данным. Общее содержание неорганического углерода в мировом океане согласно расчету составляет $37 \cdot 10^{12}$ т. Кроме неорганического углерода в морской воде присутствует углерод растворенного органического вещества. Согласно последним данным Б. А. Скопинцева (1967) концентрация его составляет 1,54 мг/л, следовательно, общее содержание в океане равно $2,15 \cdot 10^{12}$ т.

Количество углерода, содержащегося в пресных водах, составляет, по данным В. А. Успенского (1956), $114 \cdot 10^9$ т, из которых $3,2 \cdot 10^9$ т приходится на долю растворенного органического

Таблица 71

Изотопный состав и количественное распределение углерода в земной коре

Геосферы	Количество углерода, $\times 10^9$ т	Среднее $\delta^{13}C$, ‰
<i>Атмосфера</i>		
Воздушная CO_2	610	-0,7
Почвенная CO_2 , включая уголекислоту 10-метрового слоя коры выветривания . . .	4,7	-2,47
<i>Гидросфера</i>		
Мировой океан		
а) растворенное органическое вещество (8,7%)	2 150	-1,4
б) $CO_2 + HCO_3^- + CO_3^{2-}$ (91,3%)	37 000	-0,2
Внутриконтинентальные водоёмы		
а) растворенное органическое вещество (озера — 78,2%, болота — 21,6%, реки — 0,2%)	3,2	-2,1
б) $CO_2 + HCO_3^- + CO_3^{2-}$	111	-0,9
Современные пресноводные осадки Озера		
а) органическое вещество (78,8%)	58	-2,62
б) карбонатные (21,2%)	22	-0,4
Болота — органическое вещество (100%) . . .	480	-2,7
Современные морские осадки (накопленные за то же время, что и пресноводные)		
а) органическое вещество	712	-2,14
б) карбонаты	2 840	+0,15
<i>Биосфера</i>		
Автотрофы		
Морской фитопланктон и фитобентос	0,27	-1,37
Пресноводный фитопланктон и фитобентос . . .	0,53	-2,11
Древесная наземная растительность	520	-2,55
Травы и культуры	17	-2,65
Гетеротрофы (позвоночные — 27,2%, зообентос — 43,6%, зоопланктон — 19,0%, бактерии — 10,2%)		
а) морские	0,79	-1,5
б) континентальные	0,75	-2,6
<i>Стратисфера</i>		
Осадочные породы (главным образом карбонаты)		
а) морские	14 000 000	+0,05
б) пресноводные	110 000	-0,5
Органическое вещество		
а) морские отложения	3 340 000	-2,4
б) пресноводные отложения	260 000	-2,8
Горючие ископаемые		
а) уголь	50 000	-2,48
б) нефти	1 900	-2,9
в) кероген горючих сланцев	350	-3,0
Газы		
а) CO_2	60 000	-0,98
б) CH_4	3 000	-4,09 ‰
Количество и средний изотопный состав суммарного углерода земной коры	$18,2 \cdot 10^{15}$ т	-0,5 ‰

вещества. Основная масса углерода (78,2%) сосредоточена в водах озер.

К углероду гидросферы естественно отнести углерод, заключенный в молодых донных осадках, нелитифицированных и находящихся в состоянии активного материального обмена с водной средой.

Годовой слой озерных осадков, согласно В. А. Успенскому (1956), содержит $31,4 \cdot 10^7$ т органического углерода и $8,4 \cdot 10^7$ т карбонатного углерода. Средняя длительность существования озер составляет около 40 тыс. лет. За это время количество накопленного органического углерода в осадках должно бы составить $12,5 \cdot 10^{12}$ т. На самом деле общая масса углерода в озерных сапропелях, по данным В. А. Успенского, равна $5,8 \cdot 10^{10}$ т, т. е. около 0,5% этой величины, поскольку одновременно с осажением протекает процесс эрозии осадка и большая часть его элементов возвращается тем или иным путем в гидросферу. Принимая для континентальных бассейнов осадконакопления коэффициент эрозии 0,005, получаем, что суммарная масса карбонатного углерода в «современных» пресноводных осадках, т. е. в объеме осадков, накопленных за среднее время жизни озер, составляет $22 \cdot 10^9$ т и для органического углерода $58 \cdot 10^9$ т.

Общая масса осадков, ежегодно отлагающихся в океаническом секторе гидросферы, равна $15,4 \cdot 10^9$ т. Из этого количества около 75% приходится на осадки континентального шельфа. Вычисленные годовой массы осадочного углерода, поступающего в океанические осадки, дает следующие величины:

Осадки абиссальной области	
а) органический углерод	$1,4 \cdot 10^7$ т
б) карбонатный углерод	$9,8 \cdot 10^7$
Осадки континентального склона	
а) органический углерод	$2,3 \cdot 10^7$
б) карбонатный углерод	$4,6 \cdot 10^7$
Осадки шельфа	
а) органический углерод	$11,5 \cdot 10^7$
б) карбонатный углерод	$16,5 \cdot 10^7$

Таким образом, в ежегодном слое океанических осадков содержится $30,9 \cdot 10^7$ т карбонатного и $15,2 \cdot 10^7$ т органического углерода. Для вычисления суммарной массы углерода, содержащегося в «современных» океанических осадках, мы просуммировали это количество за время, соответствующее возрасту «современных» континентальных осадков, т. е. за 40 тыс. лет. Для морских осадков этот возраст не имеет особого физического смысла, но такой прием позволяет сопоставить количество углерода, осаждаемого в океаническом и континентальном бассейнах за одно и то же время. Так же как и в случае пресноводных осадков, величину произведения ежегодной массы осадков на время осаднения необходимо умножить на коэффициент эрозии.

Углерод живого вещества сосредоточен в основном в биомассе древесной растительности. Морской и пресноводный фитопланк-

тон и гетеротрофы аккумулируют в массе одного поколения менее 0,5% общего углерода биосферы. Однако в размерах ежегодной продукции органического углерода картина обратная: 58,4% органического вещества приходится на морской фитопланктон. В целом годовой урожай автотрофной растительности на площади континентального и океанического секторов составляет $65 \cdot 10^9$ т углерода, а углерод живой массы современной биосферы — 540×10^9 т.

Углерод рассмотренных выше геосфер составляет основную часть подвижного углерода, находящегося в обращении, но в общем балансе углерода земной коры ему принадлежит весьма скромное место. Подавляющая часть массы углерода земной коры законсервирована в осадочных породах.

Углерод горючих ископаемых составляет немногим более 1% всей массы органического углерода, заключенной в осадочных отложениях, подавляющая часть его приходится на уголь, геологические запасы которого достигают $50 \cdot 10^{12}$ т (Быховер, 1963).

Согласно подсчетам М. К. Калинко (1966) количество нефти в верхнем слое литосферы мощностью 3—4 км составляет 2250×10^9 т, что соответствует $1900 \cdot 10^9$ т углерода. В горючих сланцах сосредоточено еще $350 \cdot 10^9$ т углерода.

М. К. Калинко (1966) приводит следующие данные о распределении углеводородных газов в осадочных породах:

В залежах и шапках нефтяных месторождений	$440 \cdot 10^9$ т
В нефти	$67,5 \cdot 10^9$
В подземных водах	$2000 \cdot 10^9$
В углях	$1500 \cdot 10^9$

В пересчете на углерод это составит $3000 \cdot 10^9$ т. Анализы относительного содержания CO_2 и CH_4 в газах стратисферы дают следующие величины в весовых процентах к общему количеству газов: CO_2 — 86,6 и CH_4 — 1,6. Приняв во внимание это соотношение, найдем количество углерода, присутствующие в литосфере в виде CO_2 — $60 \cdot 10^{12}$ т.

Суммарное содержание углерода в земной коре составляет $18,2 \cdot 10^{15}$ т. Средневзвешенное значение δC^{13} оказывается равным —0,5%. Эта величина сильно зависит от принятого отношения количеств карбонатного и органического углерода в осадочных породах, поскольку количество углерода, распределенного в других геосферах, составляет всего лишь немногим более 1% общего запаса его в стратисфере. Большинство исследователей считают, что соотношение 4 : 1 наиболее реально. Но если даже эта величина занижена или завышена в два раза, т. е. составляет 8 : 1 или 2 : 1, а большую неточность допустить трудно, то и тогда величина δC^{13} , характеризующая средний изотопный состав углерода вещества земной коры, не выйдет за пределы интервала от —0,3 до —0,8%.

Таким образом, изотопный состав суммарного углерода земной коры находится в пределах диапазона величин δC^{13} , характеризующих углерод эндогенных газов.

Первичным источником химических элементов, содержащихся в осадочных породах, являются изверженные породы.

Общая масса осадочных пород, включая метаморфические породы докембрия, оценивается $12,6 \cdot 10^{17}$ т. Этому количеству соответствует масса выветрившихся исходных магматических пород. Общепринятая величина средней концентрации углерода в изверженных породах составляет 0,04%. Следовательно, в результате выветривания магматических пород в земную кору поступило $0,8 \cdot 10^{15}$ т углерода, т. е. лишь небольшая часть того количества углерода, которое в действительности содержится в земной коре. Основная масса углерода ($17,4 \cdot 10^{15}$ т) была высвобождена из мантии в процессе ее дегазации. Поэтому средний изотопный состав земной коры должен совпадать и действительно совпадает с изотопным составом углерода газов, выделяющихся из мантии.

ИСТОЧНИКИ УГЛЕРОДА В МАНТИИ ЗЕМЛИ

Полученная величина δC^{13} для среднего изотопного состава углерода земной коры является сильным аргументом в пользу существования двух линий эволюции углерода, которое мы выше пытались обосновать на основе наблюдаемого распределения изотопов углерода в эндогенных минералах и газах. Сделаем некоторые обобщения.

Углерод земной коры произошел от углерода мантии. Вообще говоря, мы не знаем ни химического состава мантии, ни изотопного состава, слагающих ее элементов. Однако представление об общности космохимической истории Земли и метеоритов дает возможность косвенным образом судить о составе мантии путем изучения метеоритного вещества.

Благодаря работам А. П. Виноградова, разработавшего теорию химической эволюции оболочек Земли из метеоритного вещества и указавшего на зонную плавку как на модель процесса выплавления мантии, метеоритная гипотеза получила физико-химическое обоснование.

В лаборатории А. П. Виноградова А. В. Трофимовым (1952) впервые был исследован изотопный состав углерода каменных и железных метеоритов. Средняя величина δC^{13} углерода метеоритов оказалась равной —2,2%. Одновременно проведенное А. В. Трофимовым исследование рассеяние углерода изверженных пород, т. е. пород генетически наиболее близких породам мантии, показало, что изотопный состав углерода их характеризуется средней величиной $\delta\text{C}^{13} = -2,27\%$. Таким образом, изотопные данные оказались в полном согласии с метеоритной гипотезой и явились подтверждением того, что углерод метеоритов без изменения изотопного состава был унаследован породами Земли.

Однако по мере углубления исследований в области изотопии углерода появились факты, которые плохо укладывались в эту простую схему. Во многих случаях углерод безусловно эндогенных минералов оказывался существенно обогащенным тяжелым изотопом. Ф. Викман (Wikman, 1956) и Г. Крейг (1954) отметили, например, что алмазы характеризуются величиной δC^{13} от $-0,5$ до $0,7\%$. Углекислота, выделявшаяся из вулканов, имела $\delta C^{13} = -0,8\%$. Г. Эккерман и др. (Ekkerman и др. 1951) показали, что углерод карбонатитов характеризуется величиной δC^{13} от $-0,4$ до $-0,9\%$.

Необходимость объяснить обогащение углерода тяжелым изотопом в указанных случаях заставляла считать, что образование этих минералов сопровождается фракционированием изотопов. В связи с этим приходилось приписывать им совершенно нереальные условия генезиса. Например, Г. Крейг, объясняя образование тяжелого углерода алмазов из легкого исходного углерода, допускал, что они кристаллизуются при температуре ниже $300^\circ C$.

Произведенные нами вычисления показали, что углерод коры в целом тяжелый (Галимов, 1967). Это значит, что в течение всей геологической истории Земли с продуктами дегазации мантии в земную кору выносился тяжелый углерод, который в конечном счете составил огромную массу углерода земной коры, отличающегося на $1,5\%$ по изотопному составу от предположительно «легкого» углерода мантии.

Вряд ли нужно доказывать, что это явление невозможно объяснить фракционированием изотопов.

Однако нельзя было признать, что углерод мантии целиком тяжелый, т. е. имеет такой же изотопный состав, как углерод земной коры, так как в этом случае образование легкого рассеянного углерода изверженных пород из тяжелого углерода мантии было бы так же трудно объяснить, как и образование тяжелого углерода земной коры из легкого углерода мантии.

Возникшая дилемма заставила нас предположить (Галимов, 1966в, 1967) существование двух линий эволюции углерода. Сущность этой гипотезы заключается в том, что углерод мантии не представляет собой гомогенное вещество, обладающее некоторым единым изотопным составом, а находится в двух различных фазах. Изотопный состав углерода этих фаз различен, различна и химическая форма. Тут имеется полная аналогия с состоянием углерода в метеоритах. Углерод, присутствующий в метеоритах в рассеянном состоянии, — легкий. Такой углерод свойствен обычным каменным метеоритам. Углерод, находящийся в концентрированном состоянии, в виде графита и углистого вещества — тяжелый. Он сосредоточен главным образом в углистых хондритах. Эти две формы углерода и были унаследованы мантией при агломерации метеоритного вещества протопланетой.

Выше мы останавливались на доказательствах того, что углерод в углистой форме, будучи химически более реакционноспособ-

ным, чем углерод, рассеянный в металлической фазе, выносился в земную кору в составе эманаций, в то время как рассеянный углерод составил ту остаточную фазу углерода, которую мы наблюдаем в изверженных породах.

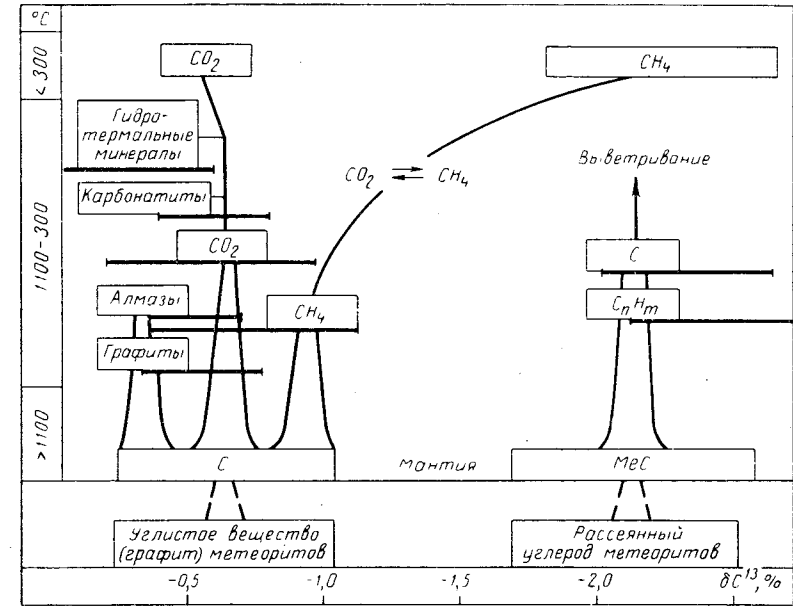


Рис. 39. Схема эволюции углерода Земли

Отсюда первой линией эволюции углерода (рис. 39) является линия, прослеживаемая от газообразных соединений углерода CO₂ и CH₄, выносимых из мантии, к углероду углистоого вещества мантии и далее к углистоому веществу метеоритов. Углерод, принадлежащий этой линии, имеет изотопный состав, аналогичный изотопному составу углерода углистых метеоритов. Именно этим путем поступала из мантии в земную кору подавляющая часть углерода, чем объясняется тяжелый углерод коры по сравнению со средним для обычных хондритов и железных метеоритов.

К группе минералов, обогащенных изотопом C^{13} , относятся алмазы и графиты из ультраосновных пород, т. е. минералы, химически идентичные углистоому веществу мантии, а также минералы, генетически связанные с эндогенной углекислотой, — карбонатиты и высокотемпературные гидротермальные минералы.

Следует еще раз остановиться на эндогенном метане. Эндогенный метан относится к числу подвижных соединений углерода, выносящихся из мантии совместно с углекислотой. В реакциях углерода с водой метан образуется совместно с углекислотой и в равновесии с ней. Следовательно, согласно рассматриваемой нами

эволюционной схеме он должен относиться к группе соединений тяжелого углерода. Между тем определение изотопного состава метана в вулканических газах показывало, что он обогащен легким изотопом. Было ясно, что это обогащение вторично, оно произошло в результате обмена углерода в системе $\text{CO}_2\text{—CH}_4$. Для того чтобы определить первичный изотопный состав эндогенного метана, его необходимо было искать в условиях, где был бы исключен контакт его с углекислотой. Поэтому мы с И. А. Петерсилье (Галимов, Петерсилье, 1967) исследовали газовые включения в порых минералов изверженных пород, в которых действительно был установлен тяжелый метан с изотопным составом, характеризующимся δC^{13} от $-0,28$ до $-1,3\%$.

Следовательно, метан в магматическом расплаве имеет такой же изотопный состав, как углекислота и углистое вещество мантии, и лишь затем (см. рис. 2), по мере удаления от области высоких температур, в результате обмена с CO_2 начинает обогащаться легким изотопом до значений, фиксируемых в вулканических газах и выделениях термальных источников. Если же CH_4 не был удален из расплава в процессе его дегазации и при его остывании захватывался и изолировался в полостях кристаллизующихся минералов, то он, естественно, сохраняет неизменным свой первоначальный изотопный состав, отвечающий изотопному составу углистого вещества мантии.

Обнаружение тяжелого метана является решающим аргументом против гипотезы фракционирования изотопов углерода в мантии, так как в системе C—CH_4 согласно термодинамике метан обогащается изотопом C^{12} , т. е. тяжелый метан ни при каких условиях не может образоваться из более легкого углерода.

Вторая линия эволюции углерода восходит к рассеянному веществу мантии и метеоритов. Ассоциации углерода с металлами весьма устойчивы при высоких температурах, и их углерод не принимает участия в формировании газообразных соединений. Они поступают в земную кору только в составе интрузий. При понижении температуры и гидрогенизации карбидов могут образоваться битумы, которые действительно в очень низких концентрациях почти повсеместно присутствуют в изверженных породах, и свободный углерод, находящийся в последних в рассеянном состоянии. Именно этим объясняется то, что рассеянный углерод ($\delta\text{C}^{13} = -2,3\%$) в изверженных породах, а также битумы ($\delta\text{C}^{13} = -2,8\%$) относительно обогащены легким изотопом и по изотопному составу близки к углероду каменных и железных метеоритов ($\delta\text{C}^{13} = -2,2\%$). К тому же и концентрация этого углерода в породах и метеоритах имеет одинаковый порядок.

Из сказанного выше ясно, что мы придаем большое значение роли вещества углистых хондритов в формировании состава мантии и земной коры. Между тем с количественной стороны это может показаться не оправданным. Дело в том, что находки углистых хондритов весьма редки. Число зарегистрированных углистых

хондритов относится к общему числу находок каменных метеоритов как 30 : 2500; если же принять во внимание массы метеоритов, то это отношение еще уменьшится — 1 : 2000. Вся масса обнаруженных углистых хондритов в сумме не превышает 100 кг.

Ввиду столь ничтожного количества углистых хондритов может, естественно, возникнуть сомнение в сколько-нибудь существенной роли их в процессах планетарного масштаба. Однако элементарный расчет рассеивает это сомнение. В углистых хондритах содержится в 100 раз больше углерода, чем в обычных метеоритах, поэтому в пересчете на углерод указанное соотношение составит 1 : 20, т. е. не менее 5% углерода мантии имеет своим источником углерод углистых хондритов. Этого более чем достаточно, если учесть, что углерод земной коры составляет всего около 1% углерода мантии. Но это не главное. Наше представление о пропорциях метеоритного вещества того или иного типа основано на подсчете числа падений метеоритов соответствующих типов на поверхность Земли. Углистые хондриты, представляя собой весьма хрупкие пористые тела, легко крошащиеся в руках. Совершенно очевидно, что шансы их пробить атмосферу и достичь поверхности Земли ничтожно малы по сравнению с обычными метеоритами, представляющими собой плотное, консолидированное вещество, поэтому несомненно, что указанная цифра в отношении углистых хондритов сильно преуменьшена.

Очевидно, роль вещества типа вещества углистых хондритов в формировании химического состава мантии и земной коры вообще недооценивалась. Между тем не только особенности эволюции углерода свидетельствуют о значительности этой роли. Из табл. 72 видно, что изотопный состав некоторых элементов в земной коре обнаруживает поразительное сходство с изотопным составом этих элементов в составе углистых метеоритов при весьма отдаленном сходстве с обычными каменными метеоритами. Это касается как раз тех элементов, которые поступили в земную кору главным образом в процессе дегазации мантии.

Таблица 72
Изотопный состав некоторых элементов в земной коре и метеоритах

	$\text{C}^{12}/\text{C}^{13}$	$\text{D}/\text{H} \times 100$	$\text{Ne}^{20}/\text{Ne}^{21}$	$\text{Ar}^{36}/\text{Ar}^{38}$	$\text{Xe}^{129}/\text{Xe}^{131}$
Земная кора	89,5	0,0154	0,002	5,35	1,24
Углистые хондриты . . .	89,5	0,0159	0,004	5,1	1,28
Обычные хондриты . . .	91,1	0,0135	1	2	1,79

ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА В ПРИРОДЕ

Эндогенная углекислота выносит в земную кору углерод с изотопным составом, характеризующимся величиной $\delta\text{C}^{13} = -0,7\%$. Эта величина служит как бы естественным началом отсчета для

определения направленности геохимических процессов, в результате которых в природе возникают соединения, содержащие более тяжелый или более легкий углерод. Формирование изотопного состава углерода любого вещества возможно четырьмя основными путями или способами: 1) фракционирование, 2) дифференциация, 3) гомогенизация, 4) наследование.

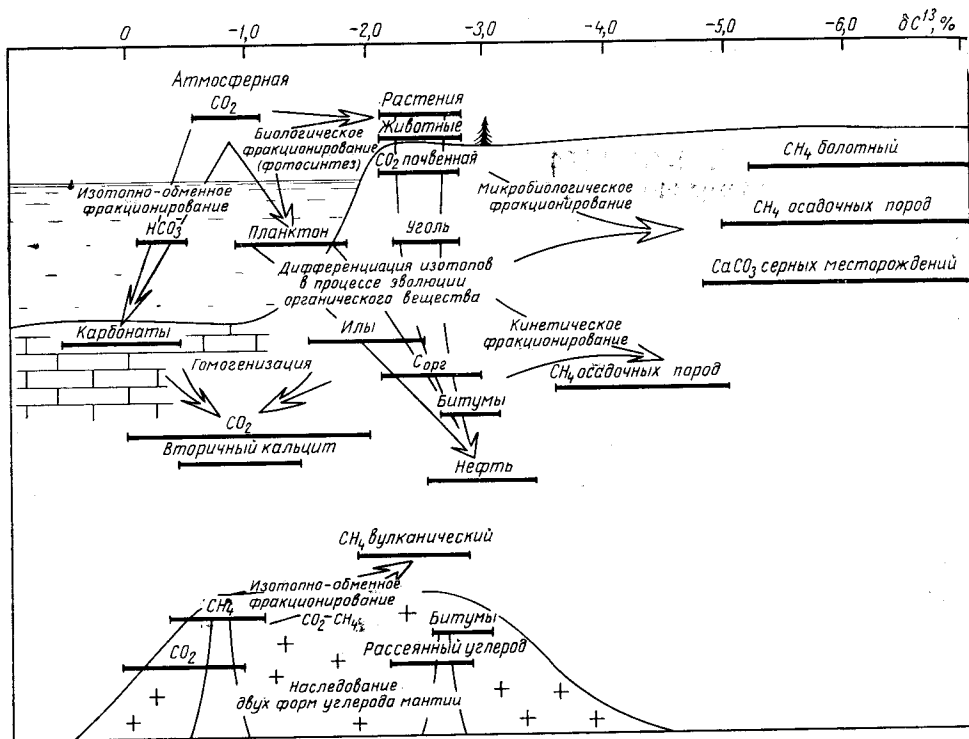


Рис. 40. Основные процессы разделения изотопов углерода в природе

1. Фракционирование (или разделение) изотопов является прямым следствием физико-химических различий в свойствах изотопов. Оно обусловлено собственно изотопными эффектами — термодинамическим, кинетическим, диффузионным, адсорбционным и т. д.

Одним из важнейших процессов разделения изотопов углерода в природе является изотопный обмен углерода в системе $\text{CO}_2(\text{атм})-\text{HCO}_3^-(\text{океан})-\text{CO}_3^{2-}(\text{карб.})$. Термодинамика этой системы такова, что приводит к накоплению в карбонатах тяжелого изотопа углерода (рис. 40). На условия равновесия этой системы, а следовательно, и на изотопный состав углерода карбонатов оказывают влияние многие факторы: скорость обмена, определяемая интенсивностью циркуляции и аэрации океанической воды, соле-

вой состав, температура воды и косвенным образом — окислительно-восстановительная обстановка и концентрация органического вещества в седиментационном бассейне и т. д. В результате возникают наблюдаемые вариации в изотопном составе углерода осадочных карбонатов, что позволяет практически использовать изотопный состав карбонатов в качестве индикатора палеогеохимической обстановки.

Другой важнейший процесс разделения изотопов углерода — биологическое фракционирование изотопов. При фотосинтезе углерод автотрофных организмов обогащается изотопом C^{12} .

Биологический изотопный эффект является комбинацией кинетического и термодинамического изотопных эффектов, свойственных процессу извлечения и ассимиляции углерода атмосферной CO_2 растениями. Так же как в карбонатах, изотопный состав углерода в растениях зависит от условий внешней среды: температуры, освещенности, скорости фотосинтеза, парциального давления углекислоты и т. д. Растения суши, ассимилирующие атмосферную углекислоту, обогащаются изотопом C^{12} более заметно, чем морские растения, для которых источником углерода служит относительно тяжелый углерод бикарбоната морской воды.

Третий важнейший процесс разделения изотопов, протекающий на поверхности Земли, связан с деятельностью микроорганизмов. В результате метаболизма бактерий происходит выделение метана, исключительно обогащенного изотопом C^{12} . Механизм этого изотопного эффекта плохо изучен, но, очевидно, он также является комбинацией кинетического и термодинамического изотопных эффектов.

Метан биохимического происхождения не только встречается в составе болотного газа, но и образует значительного объема залежи в верхней зоне осадочных пород. С микробиологическим фракционированием изотопов связано одно из наиболее любопытных явлений в геохимии изотопов углерода — аномальная обогащенность изотопом C^{12} углерода известняков, сопутствующих серным месторождениям. Источником углерода этих известняков является метан, генерируемый метанопродуцирующими бактериями, развивающимися совместно с серобактериями в обстановке восстановления сульфатов.

Разделение изотопов углерода метана происходит в природе и неорганическим путем. В осадочных породах в процессе катагенеза органического вещества образуется метан, обогащенный легким изотопом вследствие кинетического изотопного эффекта, сопровождающего отщепление молекул метана от более сложных молекул органического вещества. Метан такого происхождения образует основную массу метана, рассеянного в осадочных породах и сосредоточенного в газовых залежах.

В более глубоких слоях земной коры, где температура достигает $250-300^\circ\text{C}$ и более, метан вступает в обменные реакции с двуокисью углерода. Изотопный состав метана в этой зоне опре-

деляется термодинамическим изотопным эффектом системы $\text{CO}_2\text{---CH}_4$.

2. Под дифференциацией мы понимаем такое разделение изотопов, которое происходит не вследствие специфических изотопных эффектов, а в результате химической дифференциации вещества, приводящей к разобщению углеродсодержащих компонентов различного изотопного состава. Наибольшее геохимическое значение имеет дифференциация изотопов, протекающая в процессе превращения органического вещества в горных породах. Результатом этой дифференциации является последовательное накопление изотопа C^{12} в ряду живое органическое вещество — органический углерод илов — рассеянное органическое вещество — битумы и нефть. Происходит это потому, что изотопы углерода неравномерно распределены в компонентах органического вещества: легкий изотоп концентрируется преимущественно в липидах, в то время как белки и углеводы относительно последних обеднены легким изотопом. В осадках и горных породах разложение органического вещества происходит селективно: сохраняются более стойкие соединения типа липидов. Это приводит к концентрированию легкого изотопа по мере углубления химической превращенности органического вещества.

3. Наряду с дифференциацией вещества и разделением изотопов в природе протекает и обратный процесс — гомогенизация вещества и усреднение его изотопного состава. В результате смешения или взаимодействия соединений углерода из различных источников образуются вещества, изотопный состав углерода которых приближается к среднему изотопному составу исходного углерода эндогенной CO_2 . Примером является, прежде всего, атмосферная CO_2 , которая находится в состоянии активного обмена как с тяжелым углеродом карбонатов и бикарбонатов океана, так и с легким углеродом биосферы. Изотопный состав атмосферной CO_2 ($\delta\text{C}^{13} = -0,7\%$) очень близок к среднему изотопному составу земной коры. Подобный же изотопный состав имеет двуокись углерода, сосредоточенная в литосфере; частично она образуется в результате разложения и выщелачивания карбонатов, частично — при окислении органического вещества, нефтей и других источников легкого углерода в породах. Многие эпигенетические минералы (например, вторичный кальцит карстового происхождения) — продукты взаимодействия карбонатного и органического углерода.

4. Наследование изотопного состава углерода исходного вещества продуктами реакций происходит в том случае, когда эти реакции или процессы не сопровождаются изотопными эффектами — так наследуют гетеротрофные организмы углерод автотрофных организмов, или когда происходит полное превращение исходного вещества в продукт — так наследует почвенная CO_2 изотопный состав углерода растений, или когда условия течения реакции не благоприятны для заметного фракционирования изотопов. К по-

следнему случаю относятся процессы, протекающие при высоких температурах. Именно поэтому эндогенные минералы без изменения наследуют изотопный состав исходного углерода, а обсуждавшиеся выше две линии эволюции эндогенного углерода являются линиями наследования двух форм углерода мантии.

ЭВОЛЮЦИЯ УГЛЕРОДА В ПОСЛЕДОКЕМБРИЙСКОЕ ВРЕМЯ

При обсуждении закономерностей распределения изотопов углерода в природе мы исходили из того, что установленные зависимости инвариантны для объектов любого геологического возраста. Такой подход естественно вытекал из инвариантности самих законов кинетики и термодинамики химических реакций, управляющих разделением изотопов в природе. Экспериментальные наблюдения в первом приближении подтверждали отсутствие заметной возрастной дифференциации в изотопном составе углерода карбонатов, углей, нефтей и т. д. Вместе с тем очевидно, что своеобразии отдельных геологических эпох должно было как-то отразиться на эволюции углерода.

Наиболее чувствительным индикатором общегеологической палеобстановки является изотопный состав углерода осадочных карбонатов, поэтому эволюцию углерода лучше всего проследить, сравнивая средний изотопный состав углерода однотипных карбонатов различного геологического возраста. Исследования, предпринимавшиеся в этом направлении ранее, как правило, на небольшом статистическом материале, приводили к противоречивым выводам.

Г. Крейг (1954), имея в распоряжении 20 определений величины δC^{13} для морских известняков пришел к выводу об отсутствии связи изотопного состава карбонатов с их геологическим возрастом.

К подобному заключению пришли М. Кейт и Дж. Вебер (Keith, Weber, 1964) сформулировав его следующим образом: «Морские известняки не обнаруживают никакой систематической тенденции в изменении изотопного состава углерода от более древних к более молодым образцам, и мы делаем вывод, что изотопный состав углерода бикарбоната океанического резервуара оставался почти постоянным в течение геологического времени». Напротив, П. Джефри и др. (Jeffrey и др., 1955), проанализировавшие около 40 образцов приблизительно из одного района, главным образом из Западной Австралии и Тасмании, пытались произвести слишком тонкую возрастную дифференциацию, связывая вариации изотопного состава карбонатов с фазами вулканизма. Например, образцы известняка раннемиоценового возраста из Западной Австралии оказались изотопно легкими с δC^{13} от $-0,56$ до $-0,81\%$, а единственный образец из верхнего олигоцена имел $\delta\text{C}^{13} = +0,17\%$. Отсюда делается вывод, что раннемиоценовое море в целом было необычно обеднено изотопом C^{13} , в то время как

изотопный состав углерода позднеолигоценового моря был «нормальным».

П. Джеффри и др. (Jeffrey и др., 1955) полагали, что с вулканическими газами выносятся в атмосферу легкий углерод (такой же, как в изверженных породах) и это приводит в периоды вулканической активности к обогащению углерода обменного фонда изотопом C^{12} . Но, как мы видели, выносящийся в земную кору углерод — тяжелый. Его изотопный состав практически совпадает с изотопным составом современной атмосферы, а одинаковый в среднем изотопный состав органического вещества в отложениях различного возраста говорит за то, что изотопный состав атмосферной CO_2 в течение геологического времени (по крайней мере с начала палеозоя) существенно не менялся. Следовательно, увеличение или уменьшение вулканической активности само по себе не может привести к изменению изотопного состава углерода обменного фонда, поэтому возможность тесной корреляции изотопного состава углерода карбонатов с проявлениями вулканизма необходимо отвергнуть. Однако, как мы увидим ниже, закономерные вариации в изотопном составе карбонатов все же существуют.

В табл. 73 приведены все имеющиеся данные по изотопному составу углерода морских известняков. В нее вошли результаты анализов М. Кейта и Дж. Вебера (Keith, Weber, 1964), С. Ландергрена (Landergren, 1954), П. Берчи (Baertshi, 1957), Г. Крейга (1954), П. Джеффри и др. (Jeffrey и др., 1955), М. Гросса (Gross, 1965), Р. Клейтона и Е. Дегенса (Clayton, Degens, 1959), Я. Фогеля (Vogel, 1959) и некоторых других исследователей, а также около 180 определений изотопного состава карбонатного углерода осадочных отложений Советского Союза (главным образом, мелового, юрского, каменноугольного и кембрийского возраста) и Болгарии (триас), выполненных нами.

При вычислении средней величины δC^{13} для пород данного геологического периода исключались образцы аномального изотопного состава, а также образцы, на изотопный состав которых могли оказать сильное влияние местные условия бассейна осадения или постседиментационные процессы, например битуминозные и выщелоченные известняки и т. д.

Намечаются два периода особой обогатненности карбонатов легким изотопом углерода: в каменноугольное и третичное время. Обращает на себя внимание синхронность в изменениях изотопного состава морских и пресноводных известняков.

На рис. 41 закономерности изменения δC^{13} известняков сопоставлены с относительной распространенностью рассеянного органического вещества угля и нефти в отложениях различного геологического возраста.

Кривая, иллюстрирующая закономерность угленакопления, проведена через точки, каждая из которых отражает выраженную в процентах величину отношения геологических запасов угля, со-

Таблица 73
Распространенность изотопов углерода морских известняков

Возраст	Число образцов	δC^{13} , %		
		среднее	минимальное	максимальное
<i>Морские известняки</i>				
Плейстоцен	35	+0,15		
Третичный	73	-0,18	-0,81	+0,20
Мел	58	+0,03	-0,30	+0,38
Юра	66	+0,07	-0,35	+0,22
Триас	13	+0,06	-0,19	+0,21
Пермь	20	+0,03	-0,45	+0,35
Карбон	42	-0,03	-0,40	+0,34
Девон	55	+0,02	-0,37	+0,43
Силур	12	+0,04	-0,11	+0,39
Ордовик	93	-0,01	-0,22	+0,30
Кембрий	44	-0,06	-0,18	+0,19
Докембрий	25	+0,01		
	537			
<i>Пресноводные известняки</i>				
Современный	15	-0,40		
Третичный	81	-0,52	-1,24	-0,08
Мел	31	-0,43	-1,27	-0,04
Юра	26	-0,36	-0,64	-0,20
Триас	4	-0,42	-0,86	-0,15
Пермь	12	-0,57	-1,10	-0,04
Карбон	22	-0,63	-1,04	-0,22
Девон	4	-0,22	-0,34	-0,11
	195	-0,43		

ответствующих данному периоду, к общим мировым запасам угля. Используются данные П. И. Степанова (1939), который одним из первых придал количественное выражение известному факту преимущественного накопления угля в каменноугольное и третичное время. Современные данные о распределении мировых геологических запасов угля по стратиграфическим комплексам (Быховер, 1963) подтверждают эту тенденцию.

Кривая распределения нефтей построена по данным О. А. Радченко (1965) (практически имеются данные о размерах добычи нефти из отложений различного геологического возраста).

В распределении нефтей в геологическом разрезе также имеются два максимума — один из них приходится на карбон, другой — на третичные отложения.

Аналогичным образом распределено в породах рассеянное органическое вещество. Кривые зависимости $S_{орг}$ от возраста вмещающих отложений заимствованы из работы А. Б. Ронова (1958).

Таким образом, кривые, характеризующие интенсивность накопления органического вещества и вариации изотопного состава известняков, обнаруживают удивительное подобие. Периодам максимального накопления органического углерода в карбоне и в

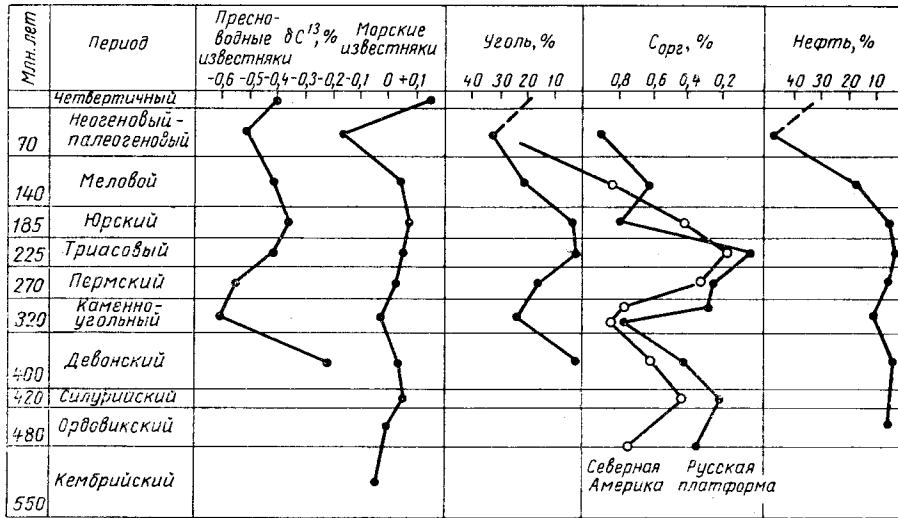


Рис. 41. Геохронологические вариации изотопного состава углерода карбонатов и распределение $S_{орг}$ нефти и угля в породах различного геологического возраста

третичное время соответствуют максимальные значения концентрации легкого изотопа C^{12} в известняках. Сам характер кривых, т. е. расположение максимумов и минимумов в определенных возрастных интервалах, хорошо согласуется с основными событиями геологической истории Земли.

Как известно, на каменноугольное и третичное время приходятся наиболее интенсивные горообразовательные движения в постдевонской истории Земли — герцинский орогенез в карбоне и альпийский орогенез в третичное время. За это время произошло два оледенения: одно в позднекаменноугольное и раннепермское время, другое — в четвертичное, т. е. непосредственно за периодами тектонической активности.

Таким образом, относительная обогащенность изотопом C^{12} углерода каменноугольных и третичных известняков увязывается не только с историей развития биосферы, но и с историей орогенеза и климата Земли. Коррелирующим фактором здесь является, очевидно, режим CO_2 , эволюция которого в процессе форми-

рования земной коры приводила к взаимосвязанным изменениям теплового баланса на поверхности Земли, степени развитости биосферы и состава углерода в обменном фонде.

В этой связи следует коснуться возможной роли CO_2 в регулировании климата Земли, в частности в возникновении оледенений.

По поводу возможных причин оледенений высказано множество гипотез космического (изменение прозрачности межзвездного пространства, уменьшение солнечной радиации), астрономического (изменение орбиты Земли, изменение наклона земной оси), геологического (дрейф полюсов и континентов, связь с эпохами горообразования), палеогеографического (увеличение средней высоты континентов, изменение направления течений и циркуляции вод в океанах) и геохимического характера. К последним можно отнести гипотезы о связи эпох оледенения с колебаниями содержания углекислоты и водяного пара в атмосфере.

То, что изменение содержания CO_2 в воздухе оказывает влияние на прозрачность атмосферы по отношению к излучению, общепризнано. Поглощая преимущественно длинноволновую часть спектра, CO_2 пропускает почти полностью солнечные лучи, но задерживает излучение, отраженное от Земли («тепличный эффект»). Идея о влиянии концентрации CO_2 на климат планеты была выдвинута довольно давно (С. Аррениус, 1909 г.), но вопрос о реальном значении этого фактора оставался открытым. Позже Г. Коллендер (Callendar, 1939) вновь развил эту гипотезу, указав на связь оледенений с эпохами интенсивного угленакпления. При этом предполагалось, что концентрация CO_2 в атмосфере синхронно реагирует на изменение баланса углерода, т. е. усиленное потребление углекислоты организмами и увеличение объема биосферы на определенных этапах приводит, например, к снижению парциального давления CO_2 . Г. Коллендер считал даже, что сжигание большого количества топлива привело к увеличению парциального давления CO_2 в атмосфере и потеплению климата в XX веке.

На самом деле такое предположение наверно, поскольку стабилизатором концентрации углекислоты в атмосфере является гидросфера, немедленно компенсирующая любую убыль CO_2 в атмосфере, поэтому снижение концентрации CO_2 в атмосфере возможно только в том случае, если связывание ее происходит в количествах, соизмеримых с суммарным содержанием углерода во всем обменном фонде, включающем гидросферу, атмосферу и подвижную часть углерода стратисферы.

Дефицит углекислоты, вызванный связыванием ее в одном поколении живого вещества, по сравнению с этим оказывается ничтожным. Безвозвратной потерей (точнее — долговременной потерей) углерода обменным фондом является фиксация его в осадочных отложениях. Вследствие этого количество углекислоты оказывается минимальным не в эпохи расцвета жизни и увеличения биомассы, а в последующие эпохи, когда суммарная масса угле-

рода, выведенная из обменного фонда благодаря накоплению органических и карбонатных отложений, превысит массу поступившего за это время в обменный фонд углерода на величину, соизмеримую с содержанием углерода в обменном фонде.

Принимая во внимание эти соображения, можно в самых общих чертах представить схему эволюции углерода следующим образом. В периоды орогенеза и вулканизма в атмосферу длительное время поступает избыточное количество, эндогенной углекислоты. Поскольку она имеет такой же изотопный состав углерода, как средний углерод обменного фонда, изотопный состав карбонатов первоначально остается неизменным. Увеличение концентрации углекислоты в атмосфере постепенно приводит к общему потеплению климата Земли, а отсюда — к расширению биосферы. В результате в круговороте углерода начинает принимать участие относительно большее количество углекислоты, прошедшей органический цикл. Вследствие поступления этой изотопно-легкой углекислоты в бассейны осадконакопления происходит обогащение осадочных карбонатов изотопом C^{12} .

Затухание вулканической активности приводит к уменьшению количества углекислоты, выделяющейся в земную кору. Однако развитая биосфера продолжает поглощать ее в прежних количествах. В осадках накапливается большое количество углерода, убыль которого в обменном фонде теперь не компенсируется поступлениями эндогенной углекислоты. В конечном счете уменьшается концентрация углерода в обменном фонде, а следовательно, в атмосфере. Это приводит к отрицательному сдвигу теплового баланса Земли (к оледенениям) и как следствие этого к сокращению биосферы и обеднению углерода обменного фонда изотопом C^{12} .

- Алексеев Ф. А., Лебедев В. С. Изотопный состав углерода нефти и газа. «Геология нефти и газа», № 7, 1964.
- Бродский А. И. Современные методы вычисления термодинамических функций. Металлургиздат, 1948.
- Бродский А. И. Химия изотопов. Изд-во АН СССР, 1957.
- Быховер Н. А. Распределение мировых ресурсов минерального сырья по эпохам рудообразования. Госгеолтехиздат, 1963.
- Васильев В. Г., Ковальский В. В., Черский Н. В. Проблема происхождения алмазов. Якутское книжное изд-во, Якутск, 1961.
- Вассоевич Н. Б., Галимов Э. М. О природе кальцита, содержащего порфирины из Дейч-Альтенбург (Австрия). Изв. АН СССР, сер. геол., № 1, 1968.
- Вернадский В. И. Очерки геохимии. Горгеонефтенздат, 1934.
- Викман Ф. Е., Бликс Р., Убиш Г. О вариациях относительного содержания изотопов углерода в карбонатных минералах. Сб. «Изотопы в геологии». Изд-во иностр. лит., 1954.
- Виноградов А. П. Химический элементарный состав организмов моря. Ч. III. Тр. Биогеохим. лабор. АН СССР, 1944.
- Виноградов А. П. Геохимия изотопов. Изв. АН СССР, сер. геол., № 3, 1954.
- Виноградов А. П. Изотопный состав пород Земли и метеоритов. «Атомная энергия», № 4, вып. 5, 1958.
- Виноградов А. П. Химическая эволюция Земли. Изд-во АН СССР, 1959.
- Виноградов А. П. Метеориты и земная кора. Изв. АН СССР, сер. геол., № 10, 1959а.
- Виноградов А. П. Возникновение биосферы. Изд-во АН СССР, 1959б.
- Виноградов А. П. О происхождении вещества земной коры. «Геохимия», № 1, 1961.
- Виноградов А. П. Атомные распространенности химических элементов Солнца и каменных метеоритов. «Геохимия», № 4, 1962.
- Виноградов А. П. Зонная плавка как метод изучения некоторых радиальных процессов в Земле. «Геохимия», № 3, 1962а.
- Виноградов А. П. Происхождение оболочек Земли. Изв. АН СССР, сер. геол., № 11, 1962б.
- Виноградов А. П. Газовый режим Земли. Сб. «Химия земной коры», т. II. Изд-во «Наука», 1964.
- Виноградов А. П., Вдовыкин Г. П. Высокомолекулярное органическое вещество углистых хондритов. «Геохимия», № 9, 1964.
- Виноградов А. П., Гриненко В. А., Устинов В. И. Происхождение Прикарпатских месторождений по изотопному составу S^{32}/S^{34} и C^{12}/C^{13} . «Геохимия», № 10, 1961.
- Виноградов А. П., Гриненко В. А., Устинов В. И. Изотопный состав серы и углерода в руде месторождения Шор-Су (Узбекистан). «Геохимия», № 1, 1964.
- Виноградов А. П., Кропотова О. И. Об изотопном фракционировании

мин углерода в геологических процессах. Изв. АН СССР, сер. геол., № 11, 1967.

Виноградов А. П., Кропотова О. И., Вдовыкин Г. П., Гриненко В. А. Изотопный состав различных фаз углерода высокоуглистых метеоритов. «Геохимия», № 3, 1967.

Виноградов А. П., Кропотова О. И., Орлов Ю. Л., Гриненко В. А. Изотопный состав кристаллов алмаза и карбонадо. «Геохимия», № 12, 1966.

Виноградов А. П., Кропотова О. И., Устинов В. И. Возможные источники углерода природных алмазов по изотопным данным C^{12}/C^{13} . «Геохимия», № 6, 1965.

Виноградов А. П., Ярошевский А. А. О физических условиях зонного плавления в оболочках Земли. «Геохимия», № 7, 1965.

Галимов Э. М. Отношение изотопов углерода кальцита как типоморфный признак экзогенных процессов в известняках. «Геология и разведка», № 7, 1965.

Галимов Э. М. Изотопный состав углерода почвенный CO_2 . «Геохимия», № 9, 1966.

Галимов Э. М. О роли почвенной CO_2 в процессе выщелачивания карбонатов. Тр. МИНХиГП им. П. М. Губкина, вып. 67. Изд-во «Недра», 1966а.

Галимов Э. М. Методика масс-спектрометрического анализа изотопного состава углерода карбонатов. Тр. МИНХиГП им. П. М. Губкина, вып. 56, 1966б.

Галимов Э. М. Изотопы углерода и геологии. Доклад на Всесоюзном Симпозиуме по применению стабильных изотопов в геологии. Москва, 1966в.

Галимов Э. М. Об эволюции углерода Земли. «Геохимия», № 5, 1967.

Галимов Э. М. Эффект обогащения изотопом C^{13} углерода метана в процессе фильтрации его в горных породах. «Геохимия», № 12, 1967а.

Галимов Э. М. Изотопный состав углерода газов земной коры. Изв. АН СССР, сер. геол., № 5, 1968.

Галимов Э. М., Гирин Ю. П. Изменение изотопного состава углерода в процессе образования карбонатных конкреций. «Геохимия», № 2, 1968.

Галимов Э. М., Гриненко В. А. Изменение изотопного состава углерода карбонатов под влиянием процессов поверхностного выщелачивания. «Геохимия», № 1, 1965.

Галимов Э. М., Гриненко В. А. Возрастной эффект в изотопном составе углерода колец роста сталактитов Горного Крыма. «Геохимия», № 6, 1965а.

Галимов Э. М., Гриненко В. А., Устинов В. И. О выборе параметров системы напуска прецизионного масс-спектрометра. «Приборы и техника эксперимента», № 3, 1965.

Галимов Э. М., Гриненко В. А., Устинов В. И. К вопросу об анализе инструментальных ошибок при прецизионном определении изотопного состава элементов. «Журнал аналитической химии», № 5, 1965а.

Галимов Э. М., Петерсилье И. А. Об изотопном составе углерода углеводородных газов и CO_2 , содержащихся в щелочных изверженных породах Хибинского, Ловозерского, Иллимауссакского массивов. ДАН СССР, т. 176, № 4, 1967.

Галимов Э. М., Петерсилье И. А. Изотопный состав углерода битумов изверженных пород. ДАН СССР, т. 184, № 1, 1968.

Гриненко В. А., Галимов Э. М. Геохимия изотопов углерода в коре выветривания известняков. Сб. «Проблемы геохимии». Изд-во «Наука», 1965.

Дахнов В. Н., Галимов Э. М. О карстовом типе пористости продуктивных карбонатных отложений. «Геология нефти и газа», № 2, 1960.

Дахнов В. Н., Галимов Э. М. Применение масс-спектрометрии к изучению карбонатных коллекторов. «Советская геология», № 3, 1966.

Дахнов В. Н., Галимов Э. М. Установление карстового типа коллектора по относительному содержанию изотопов углерода C^{13}/C^{12} в известняке и во вторичном кальците. «Геология нефти и газа», № 6, 1966а.

Добрянский А. Ф. Химия нефти. Гостоптехиздат, 1961.

Елисеев Н. А. Метаморфизм. Изд-во «Недра», 1963.

Иванов М. В. Роль микробиологических процессов в генезисе месторождений самородной серы. Изд-во «Наука», 1964.

Калинко М. К. Основные закономерности распределения нефти и газа в земной коре. Изд-во «Недра», 1961.

Крейг Г. Геохимия стабильных изотопов углерода. Сб. «Изотопы в геологии». Изд-во иностр. лит., 1954.

Кропотова О. И., Гриненко В. А., Безруков Г. И. О возможных изотопных эффектах при синтезе алмазов. «Геохимия», № 6, 1967.

Лаврухина А. К. Эффекты ядерных реакций в каменных метеоритах. Сб. «Проблемы геохимии». Изд-во «Наука», 1965.

Лаптев Ф. Ф. Агрессивное действие воды на карбонатные породы, гипсы и бетон. ГОНТИ. 1939.

Лебедев В. С. Изотопный состав нефти и природного газа. «Геохимия», № 11, 1964.

Лебедев В. С., Петерсилье И. А. Об изотопном составе углерода углеводородных газов и битумов изверженных пород Кольского полуострова. ДАН СССР, т. 158, № 5, 1964.

Либби В. Ф. Определение возраста по радиоуглероду. Сб. «Изотопы в геологии». Изд-во иностр. лит., 1954.

Марс К. Е. Предварительное исследование относительного содержания изотопов углерода в породах Швеции. Сб. «Изотопы в геологии». Изд-во иностр. лит., 1954.

Мейсон Б. Геохимическое поведение некоторых элементов в метеоритах. Сб. «Проблемы геохимии». Изд-во «Наука», 1965.

Молчанов В. И. Опыты по синтезу углеводородов при тонком измельчении минеральных веществ в воде. ДАН СССР, т. 174, № 5, 1967.

Муратов М. В. О миоценовой и плиоценовой истории развития Крымского полуострова. Бюлл. Моск. об-ва испыт. природы, т. 29, вып. 1, 1954.

Петерсилье И. А. Геология и геохимия природных газов и дисперсных битумов некоторых геологических формаций Кольского полуострова. Изд-во «Наука», 1964.

Петров В. С. Драгоценные и цветные камни. Изд. МГУ, 1963.

Петров В. С., Никитин О. Т. Исследование состава стабильных изотопов углерода в кимберлитах. Вест. МГУ, сер. геол., вып. 3, 1964.

Радченко О. А. Геохимические закономерности размещения нефтеносных областей мира. Изд-во «Недра», 1965.

Радченко О. А., Шешина Л. С. К вопросу геохимии порфиринов нефтей. Тр. ВНИГРИ, вып. 83. Гостоптехиздат, 1955.

Рогинский С. З. Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций. Изд-во АН СССР, 1956.

Рогинский С. З., Шноль С. Э. Изотопы в биохимии. Изд-во АН СССР, 1963.

Ронов А. Б. Органический углерод в осадочных породах (в связи с их нефтеносностью). «Геохимия», № 5, 1958.

Сауков А. А. Геохимия. Изд-во «Наука», 1966.

Свищев М. Ф. Геологическое строение и нефтегазоносность Оренбургской области. Гостоптехиздат, 1961.

Скопинцев Б. А. О балансе органического углерода в водах мирового океана. ДАН СССР, т. 175, № 6, 1967.

Соколов В. А. О миграции газов в земной коре и их обмене с атмосферой. Сб. «Химия земной коры». Т. II. Изд-во «Наука», 1964.

Соколов В. А. Процессы образования и миграции нефти и газа. Изд-во «Недра», 1965.

Степанов П. И. Некоторые закономерности стратиграфического распределения геологических запасов углей на земном шаре. Тр. XVII сессии Межд. геол. конгресса. Т. I. Госгеолгиздат, 1939.

Страхов Н. М. Известково-доломитовые фации современных и древних водоемов (опыт сравнительно-литологического исследования). Тр. Ин-та геологических наук, вып. 127, геол. сер., № 45, 1951.

Страхов Н. М. Процессы химико-биологического осаждения растворенных веществ, протекающие в водной массе современных водоемов. Сб. «Образование осадков в современных водоемах». Изд-во АН СССР, 1954.

Трофимов А. В. Соотношение изотопов углерода в метеоритах. ДАН СССР, т. 72, № 4, 1950.

Трофимов А. В. Изотопный состав углерода магматических пород. ДАН СССР, т. 85, № 1, 1952.

Успенский В. А. Баланс углерода в биосфере в связи с вопросом о распределении углерода в земной коре. Гостоптехиздат, 1956.

Устинов В. И., Галимов Э. М., Гриненко В. А. Метод двух стандартов для устранения систематических погрешностей при прецизионном масс-спектрометрическом анализе. «Журн. анал. химии», № 11, 1965.

Устинов В. И., Гриненко В. А. Прецизионный масс-спектрометрический метод анализа изотопного состава серы. Изд-во «Наука», 1966.

Фаулер Р. Г., Гуггенгейм Б. А. Статистическая термодинамика. Изд-во иностр. лит., 1948.

Флоровская В. Н. Геохимические основы становления жизни. Вест. МГУ, сер. IV, геол., вып. 2, 1964.

Шайн Г. А. Изотопы углерода в спектрах звезд класса N. ДАН СССР, т. 35, № 4, 1942.

Шафрановский Н. И. Алмазы. Изд-во «Наука», 1964.

Шварцбах М. Климаты прошлого. Введение в палеоклиматологию. Изд-во иностр. лит., 1955.

Aston F. W. The photometry of mass — spectra and the atomic weights of krypton, xenon and mercury. Proc. Roy. Soc. of London, v. A 126, 1930.

Abelson P. H., Hoering T. C. Carbon isotope fractionation in formation of amino acids by photosynthetic organisms: Proceeding Nat. Acad. Sci. USA, v. 47, N 5, 1961.

Baertschi P. Relative abundance of oxygen and carbon isotopes in carbonate rocks. Nature, v. 168, N 4268, 1951.

Baertschi P. Die Fraktionierung der Kohlenstoffisotopen bei der Absorption von Kohlendioxid. Helv. Chim. Acta, B, 35, 1952.

Baertschi P. Die Fraktionierung der natürlichen Kohlenstoffisotopen in Kohlendioxidstoffwechsel grüner Pflanzen. Helv. Chim. Acta, B, 36, 1953.

Baertschi P. Messung und Deutung relativer Häufigkeitsvariationen von O^{18} und C^{13} in Karbonatgesteinen und Mineralien. Schweiz. mineral. und petrog. Mitt., B, 37, H. 1, 1957.

Bassham L. A., Calvin M. The path of carbon in Photosynthesis. New York, 1957.

Bethe H. A. Recent evidence of the nuclear reactions in the carbon cycle. Astrophys. Jour., v. 92, 1940.

Bigeleisen J. The relative reaction velocities of isotopic molecules. Jour. Chem. Physics, v. 17, 1949.

Bigeleisen J. The effects of isotopic compositions on the rates of chemical reactions. Jour. Phys. Chem., v. 56, 1952.

Bigeleisen J., Allen Th. Fractionation of the carbon isotopes in decarboxylation reactions IV. The relative rates of decomposition of $1-C^{13}$ and $1-C^{12}$ Trichloroacetate ions. Jour. Chem. Phys., v. 19, N 6, 1951.

Bigeleisen J., Friedman L. C^{13} Isotope Effect in the decarboxylation of malonic Acid. Jour. Chem. Phys., v. 17, N 10, 1949.

Bigeleisen J., G. — Mayer M. Calculation of equilibrium constants for isotope exchange reactions. Jour. Chem. Physics, v. 15, 1947.

Boato G. The isotopic composition of hydrogen and carbon in the carbonaceous chondrites. Geochim. et Cosmoch. Acta, v. 6, N 5/6, 1954.

Bothner — By A. A., Bigeleisen J. Fractionation of the carbon isotopes in decarboxylation reactions. III. The relative rates of decomposition of carboxyl — C^{12} and — C^{13} mesitoic acids. Jour. Chem. Phys., v. 19, N 6, 1951.

Briggs M. H. Evidence of an extraterrestrial origin for some organic constituents of meteorites. Nature, v. 197, N 1290, 1963.

Broecker W. S., Olson E. A. Lamont radiocarbon measurements VI. Am. Jour. Sci. Radiocarbon Supp., v. 1, 1959.

Broecker W. S., Walton A. The Geochemistry of C^{14} in the fresh water systems. Geochim. et Cosmoch. Acta, v. 16, 1959.

Brosi A. R., Harkins W. D. The abundance ratio of the isotopes in natural or isotopically separated carbon. Phys. Rev., v. 52, 1937.

Burnett D. S., Fowler W. A., Hoyle F. Nucleosynthesis in the early history on the solar system. Geoch. et Cosm. Acta, v. 29, N 12, 1965.

Callendar G. S. The composition of the atmosphere through the ages. Meteorol. Magazine, v. 74, 1939.

Chave K. E. Factors influencing the mineralogy of carbonate sediments. Limnology and Oceanography, v. 7, 1962.

Cheney E. S., Jensen M. L. Stable carbon isotopic composition of biogenic carbonates. Geochimica et Cosmoch. Acta, v. 29, 1965.

Clayton R. N. Carbon isotope abundance in meteoritic carbonate. Science, v. 140, N 3563, 1963.

Clayton R. N., Degens E. T. Use of carbon isotope analysis of carbonates for differentiating fresh — water and marine sediments. Bull. Am. Ass. Petr. Geol., v. 43, N 4, 1959.

Clusius K., Dieckel G. Neues Verforen zur Gasentmischung und Isotopentrennung Naturwiss., J. 26, H. 33, 1938.

Cohn M., Urey H. C. Oxygen exchange reactions of organic compounds and water. Journ. Am. Chem. Soc., v. 60, N 3, 1938.

Colombo U., Gazzarrini F., Gonfiantini R., Sironi G., Tongiorgi E. Isotopic measurements of C^{13}/C^{12} ratio on Italian natural gases and their geochemical interpretation. Brno, 1964.

Colombo U., Gazzarrini F., Sironi G., Confiantini R., Tongiorgi E. Carbon isotope composition of individual hydrocarbons from Italian natural gases. Nature, v. 205, N 4978, 1965.

Compston W. The carbon isotopic composition of certain marine invertebrates and coals from the Australian Permian. Geochim. et Cosmoch. Acta, v. 18, N 1/2, 1960.

Graig H. Carbon-13 in plants and relationships between carbon-13 and carbon-14 variations in nature. Journ. Geology, v. 62, N 2, 1954.

Graig H. Carbon-13 variations in Sequoia rings and the Atmosphere. Science, v. 119, N 3083, 1954a.

† Craig H. Isotopic standarts for carbon and oxygen and correction factors for mass — spectrometric analysis of carbon dioxide. Geochim. et Cosmoch. Acta, v. 12, N 1/2, 1957.

Daughtry A. C., Perry D., Williams M. Magnesium isotopic distribution in dolomite. Geochim. et Cosmoch. Acta, v. 26, 1962.

Deevey E. S., Stuiver M. Distribution of natural isotopes of carbon in Lindsley Pond and other New-England lakes. Limnology and Oceanography, v. 9, N 1, 1964.

Degens E. T., Epstein S. Oxygen and carbon isotope ratios in coexisting calcites and dolomites from recent and ancient sediments. Geochim. et Cosmoch. Acta, v. 25, N 1, 1964.

Deicha G. A. Participation de fluides minéraux d'origine profonde an cycle du carbone. 21st. Internat. Geol. Congr. 1960. Copenhagen, part 1, 1960.

Dessau G., Gonfiantini R., Tongiorgi E. L'origine dei giacimenti solfiferi Italiana abla luce dell indgini isotopiche sui carbonati dela series gessoso-solfifera dela Sicilia. Lo zolfo, v. 15—16, 1959—1960.

Dessau G., Jensen M. L., Nakai N. Geology and isotopic studies of Sicilian sulfur deposits. Econ. Geol., v. 57, 1962.

Eckelmann W. R., Broecker W. S., Whitlock D. W., Allsup J. R. Implication of carbon isotopic composition of total organic carbon of some recent sediments and ancient oils. Bull. Amer. Ass. Petr. Geologists, v. 46, N 5.

• Eckermann H., Ubish H., Wickman F. E. A preliminary investigation in the isotopic composition of carbon from some alkaline intrusions. Geochim. et Cosmoch. Acta, v. 2, N 3, 1952.

Engel A. E. J., Clayton R. N., Epstein S. Variations in isotopic composition of oxygen and carbon in Leadville limestone (Mississippian, Colorado) and in its hydrothermal and metamorphic phases. Jour. Geology, v. 66, No 4, 1958.

Epstein S. A., Lowenstam H. A. Temperature shellgrowth relations of recent and interglacial Pleistocene shoal water biota from Bermuda. Journ. Geology, v. 61, 1957.

- Epstein S., Mayeda T., Variations of O^{18} content of waters from natural sources. *Geochim. et Cosmoch. Acta*, v. 4, 1953.
- Felly H. W., Kulp J. L. The origin of Gulf Coast salt-dome sulphur deposits. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, v. 41, 1957.
- Ferrara G., Gonfiantini R. Isotopic composition of argon and carbon from Larderello (Tuscany) steam jets. *Trans. Amer. Geophys. Union.*, v. 46, N 1, 1965.
- Fowler W. A., Greenstein J. L., Hoyle F. Nucleosynthesis during the early history of the solar system. *Geophys. Jour.*, v. 6, 1962.
- Franke H. W., Münnich K. O., Vogel J. C. Erste Ergebnisse von Kohlenstoff — Isotopenmessungen an Kalksinter. *Höhle*, B. 10, H. 2, 1959.
- Friedman G. M. Early diagenesis and lithification in carbonate sediments. *Jour. Sedim. Petrol.*, v. 5, No 4, 1964.
- Friedman I. I., Madsen B. M. Carbon-13 rich diagenetic carbonates in Miocene formation of California and Oregon. *Science*, v. 156, N 3781, 1967.
- Garrels R. M., Thompson M. E., Siever R. Solubility of carbonates in sea water: control by carbonate complexes. *Geol. Soc., Am. Bull.*, v. 70, 1959.
- Gavelin S. Variations in isotopic composition of carbon from metamorphic rocks in northern Sweden and their geological significance. *Geochim. et Cosmoch. Acta*, v. 12, N 4, 1957.
- Gazzarrini F. La distribuzione degli isotopi del carbonio nei processi di genesi ed evoluzione del petrolio. *Istituto G. Donegani — Novara*, 1966.
- Glueckauf E., Barker K. H., Kitt G. P. The separation of lithium isotopes by ion exchange and of neon isotopes by low-temperature absorption columns. *Farad. Soc. Discuss.*, N 7, 1949.
- Gross M. G. Variations in the O^{18}/O^{16} and C^{13}/C^{12} ratios of diagenetically altered limestones in Bermuda Islands. *Journ. Geology*, v. 72, N 2, 1964.
- Gonfiantini F., Tongiorgi E. La composition Isotopique des Carbonatites du Kaiserstuhl. *Atomique Euratom*, N 1627, 1964.
- Hoefs S. Carbon isotope composition of carbonaceous matter from the pre-cambrian of the Witwatargrand system. *Science*, v. 155, N 3766, 1967.
- Hoering T. C. The isotopic effect by synthesis of diamonds. *Carnegie Institute. Jhar. Book*, N 1363, 1960.
- Hulston J. R., McCabe W. J. Mass spectrometric measurements in the thermal areas of New Zealand, P. 2 Carbon isotopic ratios. *Geochim. et Cosmoch. Acta*, v. 26, 1962.
- Hunt I. M., Degens E. T. Kohlenstoff—Isotopenfraktionierungen in lebender und fossiler organischer Substanz. *Vortragen ASTI—67*, Leipzig, 1967.
- Hutchinson G. E. A note on two aspects of the geochemistry of carbon. *Amer. J. Sci.*, v. 247, p. 27, 1949.
- Jeffrey P. M., Compston W., Greenhalgh D., J de Laeter. On the carbon-13 abundance of limestones and coals. *Geochim. et Cosmoch. Acta*, v. 7, N 5/6, 1955.
- Ingerson E. Problems of the geochemistry of sedimentary carbonate rocks. *Geochim. et Cosmoch. Acta*, v. 26, 1962.
- Kaplan I. R., Rittenberg S. G. Carbon isotopic fractionation during metabolism of lactate by *Desulfovibrio desulfuricans*. *Jour. gen. Microbiol.*, N 34, 1964.
- Keeling Ch. D. The concentration and isotopic abundances of carbon dioxide in rural areas. *Geochim. et Cosmoch. Acta*, v. 13, N 4, 1958.
- Keeling Ch. D. The concentration and isotopic abundances of carbon dioxide in rural and marine air. *Geochim. et Cosmoch. Acta*, v. 24, N 3/4, 1961.
- Keeling Ch. D. A mechanism for cyclic enrichment of carbon-12 by terrestrial plants. *Geochim. et Cosmoch. Acta*, v. 24, N 3/4, 1961a.
- Keith M. L., Anderson G. M. Isotopic within shell variation in mollusks, in relation to their environment. *Geol. Soc. Am. Special Paper*, v. 73, 1962.
- Keith M. L., Anderson G. M. Radiocarbon dating: Fictitious results with mollusk shells. *Science*, v. 141, 1963.
- Keith M. L., Anderson G. M., Eichler R. Carbon and oxygen isotopic composition of mollusk shells from marine and fresh-water environments. *Geochim. et Cosmoch. Acta*, v. 28, N 11, 1964.
- Keith M. L., Eichler R., Parker R. H. Carbon and oxygen isotope ratios in marine and fresh-water molluskshells. *Bull. Geol., Soc. Am.*, v. 71, N 12, 1960.
- Keith M. L., Parker R. H. Local variation of C^{13} and O^{18} content of mollusk shells and the relatively marine environments. *Marine Geology*, v. 3, No 1—2, 1965.
- Keith M. L., Weber J. N. Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils. *Geochim. et Cosmoch. Acta*, v. 28, No 11, 1964.
- Keith M. L., Weber J. N. Systematic relationships between carbon and oxygen isotopes in carbonates deposited by modern corals and algae. *Science*, v. 150, No 3695, 1965.
- Krejci-Graf K. Geochemical diagnosis of facies. *Proc. Yorksh. Geol. Soc.*, v. 34, p. 4, N 23, 1964.
- Krejci-Graf K., Wickman F. E. Ein geochemisches Profil durch den Lias alpha (zur Frage der Entstehung des Erdöls). *Geochim. et Cosmoch. Acta*, v. 18, N 3/4, 1960.
- Kvenvolden K. A., Squires R. M. Carbon isotopic composition of crude oil from Ellenburger Group (Lower Ordovician), Permian basin, West Texas and Eastern New Mexico. *Bull. Am. Ass. Petr. Geol.*, v. 51, N 7, 1967.
- Landergrén S. Über die Gleichgewichtserscheinungen im Austausch der stabilen Kohlenstoffisotopen in marinen Sedimenten. *Z. Naturforsch.*, B. 86, 1953.
- Landergrén S. On the relative abundance of the stable carbon isotopes in marine sediments. *Deep-Sea Research*, v. 1, N 2, London, 1954.
- Landergrén S. A note on the isotope ration C^{12}/C^{13} in metamorphosed alum shale. *Geochim. et Cosmoch. Acta*, v. 7, N 5/6, 1955.
- Landergrén S. Preliminary note on the isotopic composition of carbon in some Swedish rocks. *Geol. Fören. Förh. Stockholm*, B 79, N 2, 1957.
- Landergrén S. The content of C^{13} in the Graphite-bearing magnetite ore and associated carbonate rocks in the Norberg Mining District, Central Sweden. *Geol. Fören. Förh. Stockholm*, B. 83, H. 2, 1961.
- Lang W. B. The origin of some natural carbon dioxide gases. *Jour. Geophys. Res.*, v. 64, N 1, 1959.
- Lindsay J. G., Bourn A. N. a. Thode H. G. C^{13} isotope effect in the decarboxylation of normal malonic acid. *Canadian Jour. Chem.*, v. 29, Na 2, 1951.
- Lloyd R. M. Variations in the oxygen and carbon isotope ratios of Florida Bay mollusks and their environmental significance. *Jour. Geology*, v. 72, N 1, 1964.
- Lovering T. S., McCarthy J., Friedman S. Significance of O^{18}/O^{16} and C^{13}/C^{12} ratios in hydrothermally dolomitized limestones and manganese carbonate replacement ores of the Drum Mountains, Juab. County, Utah; *Geol. Surv. profess. paper*, N 475—B, 1963.
- Lowenstam H. A., Epstein S. On the origin of sedimentary aragonite needles of the Great Bahama Bank. *Jorn. Geology*, v. 65, 1957.
- Maass G. Beiträge zur Isotopengeologie an den Elementen Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff. *Ber. Geol. Ges.*, B. 6, H. 4, 1962.
- Margrave I. L. Chemistry at high temperatures. *Science*, v. 192, 1962.
- Mason B. The carboniferous chondrites. *Space Sci. Rev.* v. 1, N 4, 1963.
- May F., Freund W., Müller E. P., Dostal K.-P. Modellversuche zur Deutung des Migrationsverhaltens von Erdgasen *Vortragen ASTI—67*, Leipzig, 1967.
- Mc Crea M. J. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *Jour. Chem. Phys.* v. 18, N 6, 1950.
- Mc Kellar A. The 4σ isotopic C^{13} N band of the red CN system in spectra of classes R and N. *Publs. Astron. Soc. Pacific*, v. 61, 1949.
- Mc Kellar A. The C^{12} to C^{13} abundance ratio in stellar atmospheres. *Publs. Astron. Soc. Pacific*, v. 62, 1950.
- Mc Kinney C. R., Mc Crea J. M., Epstein S., Allen H. A.,

Urey H. C. Improvements in mass spectrometers for the measurement of small differences in isotope abundance ratios. *Rev. Sci. Instr.*, v. 21, 1950.

Müller E. P., Wienholz R. Bestimmung der natürlichen Variationen der Kohlenstoffisotope in Erdöl- und Erdgaskomponenten und ihre Beziehung zur Genese. *Z. angewandte Geologie*, Bd. 13, H. 9, 1967.

Müller E. P., Maas I., Hübner H. Zur Geochemie des Poreninhaltes der Sedimente der Kohlenwasserstofflagerstätten im Thüringer Becken, unter besonderer Berücksichtigung der Isotopen Zusammensetzung des Kohlenstoffs. *Prace VUN*, sv. XXIV/I, Praha, 1966.

Münnich K. O., Vogel J. C. Variations in C^{14} content during the past years. *International C^{14} Symposium*. Groningen, 1959.

Münnich K. O., Vogel J. C. C^{14} Altersbestimmung von Süswasser-Kalkablagerungen. *Naturwissenschaften*, B. 46, N 5, 1959a.

Murphey B. F. The relative abundances of the isotopes of carbon and oxygen. M. A. Thesis, Univ. Minnesota, 1941.

Murphey B. F., Nier A. O. Variations in the relative abundance of the carbon isotopes. *Phys. Rev.*, v. 59, 1941.

Nagy B. Optical activity in the meteorite Orgueil. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, v. 56, N 2, 1966.

Nakai N. Carbon isotope fractionation of natural gas in Japan. *Jour. Earline Sci.*, Nagoya Univ., v. 8, 1960.

Nakai N. Geochemical studies on the formation of natural gas. *J. Earthe Sci.*, Nagoya Univ., v. 9, 1961.

Nier A. O. A mass spectrometer for isotope and gas analysis. *Rev. Sci. Instr.*, v. 18, 1947.

Nier A. O., Ney E. R., Ingram M. G. A null method for the comparison of two currents in a mass-spectrometer. *Rev. Sci. Instr.*, v. 18, 1947.

Nier A. O., Gulbransen E. A. Variations in the relative abundance of the carbon isotopes. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 61, 1939.

Oana S., Deevey E. S. Carbon-13 in lake waters, and its possible during on paleolimnology. *Amer. J. of Sci.* v. 258-A, 1960.

Park R., Dunning H. N. Stable carbon isotope studies of crude oils and their porphyrin aggregates. *Geochim. et Cosmoch. Acta*, v. 22, N 2/4, 1961.

Park R., Epstein S. Carbon isotope fractionation during photosynthesis. *Geochim. et Cosmoch. Acta*, v. 21, N 1/2, 1960.

Park R., Epstein S. Metabolic fractionation of ^{12}C and ^{13}C in plants. *Plant. Physiol.*, v. 36, N 1, 1961.

Parker P. L. The biogeochemistry of the stable isotopes of carbon in a marine bay. *Geochim et Cosmoch. Acta*, v. 28, 1964.

Parwell A. The conversion of organic carbon to carbon dioxide and preparation of barium carbonate for mass-spectrometer determination. *Deep-Sea Research*, v. 1, No 2, 1954.

Paulitsch P., Hahn—Weinheimer P. ^{12}C —und ^{13}C —Isotope in Metamorphiten. *Naturwissen*. B. 48, H. 18, 1961.

Rabinowitch E. I. Photosynthesis and related processes. v. 2, New York, 1952.

Rafter T. A. ^{14}C —variations in nature and the effect on radiocarbon dating. *New Zealand J. Sci. Techn.* (B), v. 37, 1955.

Rankama K. New evidence of the origin of pre-Cambrian carbon. *Geol. Soc. Am. Bull.*, v. 59, 1948.

Rankama K. A note on the original isotopic composition of terrestrial carbon. *J. Geol.*, v. 56, 1948a.

Rankama K. The isotopic constitution of carbon in ancient rocks as an indicator of its biogenic or nonbiogenic origin. *Geochim. et Cosmoch. Acta*, v. 5, N 3, 1954.

Rankama K. Early precambrian carbon of biogenic origin from Canadian shield. *Science*, v. 119, N 3094, 1954a.

Rickard J. A., Aucoin P. J., Daughtry A. C., Perry D. Isotopic distribution of carbon in sedimentary materials. *Southwestern Regional Meeting of the American Chem. Soc.* Tulsa, Oklahoma, 1957.

Righini G. Gli isotopi nell'atmosfera solare. *Ricerca Scientifica Revista*, v. 3, N 1, 1963.

Roblot M., Chaignau M., Majzoub M. Determiation de rapport des isotopes Stables du carbone dans des phtanites precambriens. *Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences.*, v. 258, N 253—255, 1964.

Ropp G. A., Raaen V. F. A comparison of the magnitudes of the isotope intermolecular effects in the decarboxylations of malonic— $1-C^{14}$ acid and malonic— $2-C^{14}$ acid at 154° . *J. Am. Chem. Soc.*, v. 74, N 20, 1952.

Rosenfeld W. D., Silberman S. R. Carbon isotope fractionation in bacterial production of methane. *Science*, v. 130, N 3389, 1959.

Ross C. A., Oana S. Late Pennsylvanian and e early Permian limestone petrology and carbon isotope distribution. *J. Sedim. Petrology*, v. 31, N 2, 1961.

Ruben S., Hassida W., Kamen M. Radioactive carbon in the Study of photosynthesis. *J. Am. Chem. Soc.* v. 61, N 3, 1939.

Ruben S., Kamen M. Radioactivity carbon in the study of respiration in heterotrophic systems. *Proc. Nat. Ac. Sci. U.S.*, v. 26, 1940.

Sackett W. Isotopic carbon composition of marine sediments. *Trans. Amer. Geophys. Union*, v. 44, N 4, 1963.

Sackett W., Thompson R. R. Isotopic organic carbon composition of recent continental derived clastic sediments of eastern Gulf Coast, Gulf of Mexico. *Bull. Amer. Ass. Petr. Geologists*, v. 47, N 3, 1963.

Sackett W., William M. Temperature dependence of carbon isotope composition in marine plankton and sediments. *Science*, v. 148, N 3667, 1965.

Schüchert C. The paleogeography of Permian time in relation to the geography of earlier and later periods. *Proc. 2nd Pan-Pacific Sci. Cong.*, 1926.

Schwarz H. P. Oxygen and carbon isotopic fractionation between coexisting metamorphic calcite and dolomite. *Jour. Geology*, v. 74, N 1, 1966.

Senftle F. E., Bracken J. T. Theoretical effect of diffusion on isotopic abundance ratios in rocks and associated fluids. *Geochim et Cosmoch. Acta*, v. 7, N 1—2, 1955.

Silverman S. Carbon isotopic evidence on the mechanism of petroleum maturation. *Bull. Am. Ass. Geol.*, N 6, 1960.

Silverman S. Carbon isotope geochemistry of petroleum and other natural organic materials. *Wissenschaftliche tagung für erdölbergbau*. Budapest, 1962.

Silverman S. Investigations of petroleum origin and evolution mechanism by carbon isotope studies. in: «Isotopic and Cosmic Chemistry» New York 1964.

Silverman S. Carbon isotope geochemistry of petroleum. *Bull. Am. Ass. Petr. Geol.*, v. 48, N 4, 1964a.

Silverman S. Migration and segregation oil and gas. Fluids in subsurface environments. *Sympos. Am. Ass. Petr. Geol. Memoir* 4, 1965.

Silverman S., Epstein S. Carbon isotopic composition of petroleum and other sedimentary organic materials. *Bull. Am. Ass. Petr. Geol.* v. 42, 1958.

Stevenson D., Wagner C., Beeck O., Otvos I. Isotope effect in the thermal cracking of propane— $1-C^{13}$. *J. Chem. Phys.* v. 16, N 10, 1948.

Sverdrup H. V., Johnson M. W., Fleming R. H. The oceans. N.Y. Prentice—Hall, 1946.

Taylor S. R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochim. et Cosmoch. Acta*, v. 28, N 8, 1964.

Taylor H. R., Frechen I. I., Degens E. T. Oxygen and carbon isotope studies of carbonatites from the Laacher See District, West Germany and the Alnö District, Sweden. *Geochimica et Cosm. Acta*, v. 31, N 3, 1967.

Thode H., Shima M., Rees C., Krishnamurty K. Carbon-13 isotope effects in systems containing carbon dioxide, bicarbonate, carbonate, and metal ions. *Canadian J. Chem.*, v. 43, N 3, 1965.

Thode H., Wanless R., Wallougeh R. The origin of Texas and Luisiana sulphur deposits from isotope fractionation studies. *Geochim. et Cosmoch. Acta*, v. 5, N 6, 1954.

Urey H. C. The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc.*, 1947.

Urey H. C. Isotopic exchange reactions. *Res. Chem. Progr.*, v. 9, 1948.

- Urey H. C. On the early chemical history of the earth and origin of life. *Nat. Acad. Sci. Proc.*, v. 38, 1952.
- Urey H. C. Regarding the early history of the earth's atmosphere. *Bull. geol. Soc. Am.*, v. 67, N 8, 1958.
- Urey H. C., Greiff L. J. Isotopic exchange equilibria. *J. Am. Chem. Soc.* v. 57, 1935.
- Urey H., Lowenstam H., Epstein S., Mc Kinney C. Measurement of paleotemperatures and temperatures of the Upper Cretaceous England, Denmark and the Southern United States. *Bull. Geol. Soc. Am.* v. 62, N 4, 1951.
- Vogel J. C. Isotopentrennfactoren des Kohlenstoff in Gleichgewichtssystem Kohlen—dioxid—Bikarbonat—karbonat. Ruprecht—Karls Universität. Heidelberg, 1959.
- Vogel J. C. Über den Isotopengehalt des Kohlenstoffs in süßwasser Kalk—ablagerungen. *Geochim. et Cosmoch. Acta.* v. 16, N 4, 1959a.
- Weber J. N. Carbon oxygen isotopic composition of Flagstaff carbonate rocks and its bearing on the history of Paleocene—Eocene Lake Flagstaff of Central Utah. *Geochim. et Cosmoch. Acta.* v. 28, N 8, 1964.
- Weber J. N. Carbon isotope ratios in dolostones some implications concerning the genesis of secondary and «primary» dolostones. *Geochim. et Cosmoch. Acta.* v. 28, N 8, 1964a.
- Weber J. N. Trace element composition of dolostones and its bearing on the dolomite problem. *Geochim. et Cosmoch. Acta.* v. 28, N 11, 1964.
- Weber J. N. Carbon and oxygen isotope ratios as environmental indicators: anomalous results from beach sediments of Lake Managua Nicaragua. *Nature*, v. 201, N 4914, 1964b.
- Weber J. N., Bergenback R. F., Williams E. G., Keith M. L. Reconstruction of depositional environments in Pennsylvanian Vanport Basin by carbon isotope ratios. *J. Sedim. Petrol.*, v. 35, N 1, 1965.
- Weber J. N., Keith M. L. Isotopic composition and environmental classification of selected limestones and fossils. *Geol. Soc. Am. Special Paper*, v. 73, 1963.
- Weber J. N., La Rocque A. Isotope ratios in marine mollusk shells after prolonged contact with flowing fresh water. *Science*, v. 142, N 3600, 1963.
- Weber J. N., Williams E. C., Keith M. L. Paleoenvironmental significance of carbon isotopic composition of siderite nodules in some shales of Pennsylvanian age. *J. Sedim. Petrol.*, v. 34, N 4, 1964.
- Weigl J. W., Calvin M. An isotope effect in photosynthesis. *J. Chem. Phys.*, v. 17, 1949.
- West S. S. The relative abundance of the carbon isotopes in petroleum. *Geophysics*, v. 10, N 3, 1945.
- Weyl P. K. The solution kinetics of calcite. *Jour. Geol.*, v. 66, N 2, 1958.
- Wickman F. E. On a new possibility of calculating the total amount of coal and bitumen. *Geol. Fören. Förh. Stockholm B.* 63, 1941.
- Wickman F. E. Variations in the relative abundance of the carbon isotopes in plants. *Geochim. et Cosmoch. Acta.* v. 2, 1952.
- Wickman F. E. Wird das Häufigkeitsverhältnis der Kohlenstoffisotopen bei der Tukohlung verändert. *Geochim. et Cosmoch. Acta.* v. 3, N 5, 1953.
- Wickman F. E. The cycle of carbon and stable carbon isotopes. *Geochim. et Cosmoch. Acta.* v. 9, N 3, 1956.
- Wickman F. E., Ubish H. Two notes on the isotopic constitution of carbon in minerals. *Geochim. et Cosmoch. Acta.* v. 1, N 2, 1951.
- Wood A. Carbon isotope effects in the decarboxylations of oxaloacetic acid (part 1—studies using C¹³) *Transactions of the Faraday Society*, v. 60, N 499, p. part 7, 1964.
- Yankwich P., Stivers E. Intramolecular carbon isotope effects in the decarboxylation of malonic acid and bromo—malonic acid. *J. Chem. Phys.*, v. 21, 1953.
- Zartman R. E., Wasserburg G. J., Reynolds J. H. Helium, argon and carbon in some natural gases. *J. Geophys. Res.*, v. 66, N 1, 1961.

	Стр.
Введение (А. П. Виноградов)	3
От автора	6
Изотопы углерода	7
Масс-спектрометрический анализ изотопного состава углерода	11
Нуклеосинтез углерода	20
Нуклеосинтез в звездах	20
Нуклеосинтез на допланетной стадии развития солнечной системы.	21
Изотопный состав углерода метеоритов	26
Разделение изотопов в физико-химических процессах	26
Термодинамический изотопный эффект	27
Кинетический изотопный эффект	32
Некоторые физические процессы, приводящие к разделению изотопов	37
Разделение изотопов углерода в системе атмосфера—гидросфера	41
Атмосфера	41
Гидросфера	45
Изотопный состав углерода в биосфере	51
Разделение изотопов углерода в процессе фотосинтеза	51
Изотопный состав компонентов растений	57
Влияние среды на изотопный состав углерода автотрофных организмов	59
Наземные растения	59
Морские и пресноводные растения	64
Изотопный состав углерода гетеротрофных организмов	68
Ископаемый органический углерод. Органогенные углекислота и метан	70
Разделение изотопов при биохимическом разложении органического вещества	70
Органический углерод в осадке	76
Почвенная углекислота	80
Болотный газ	86
Изотопный состав углерода горючих ископаемых	90
Уголь	90
Нефть	94
Природный газ	102
Индивидуальные компоненты природного газа	104
Метанообразование в осадочных породах	106
Миграция	109
Изменение изотопного состава углерода метана с глубиной	111
Изотопный состав углерода осадочных карбонатов	117
Химическое осаждение карбонатов	117
Органогенные известняки	123
Пресноводные известняки	128
Доломиты	133
Карбонатный материал в терригенных отложениях	138
Перераспределение изотопов углерода в процессах литогенеза	140

	Стр.
Ac	Диогенез 140
	Карбонатные осадки 140
So	Терригенные осадки 143
	Катагенез 145
So	Восстановление сульфатов 148
	Гипергенез 154
me	Карст 154
De	Погребенная кора выветривания карбонатов 160
N	Зона окисления сульфидных руд 162
	Метаморфизм 164
Kc	Карбонаты 164
be	Органическое вещество 167
	Графиты 168
ab	Изотопный состав эндогенного углерода 172
	Рассеянный углерод изверженных пород 172
an	Битумы изверженных пород 175
Ge	Углекислота 178
	Метан 182
ni	Карбонатиты 186
Ac	Алмазы 187
	Графиты 190
th	Гидротермальные минералы 191
	Геохимическая эволюция углерода Земли 195
an	Средний изотопный состав углерода земной коры 195
v.	Источники углерода в мантии Земли 199
	Основные процессы разделения изотопов углерода в природе 203
Re	Эволюция углерода в последокембрийское время 207
ca	

ЭРИК МИХАИЛОВИЧ ГАЛИМОВ

Геохимия стабильных изотопов углерода

Редактор издательства *В. Н. Никитина*
Технический редактор *А. Е. Матвеева*

Художник *Г. А. Петров*
Корректор *Е. В. Мухина*

Сдано в наб. 25/IV 1968 г. Подп. к печ. 1/VIII 1968 г.
Т-12049 Формат 60×90¹/₁₆ Печ. л. 14,0 Уч.-изд. л. 14,64 Тир. 1400 экз.
Зак. 1070/80-3 Цена 1 р. 64 к. Бумага № 2 Индекс 1-4-
Издательство «Недра», Москва, К-12, Третьяковский пр., 1/19.

Московская типография № 6 Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР
Москва, Ж-88, 1-й Южно-портовый пр., 17.

