

И. ХЕФС

ГЕОХИМИЯ
СТАБИЛЬНЫХ
ИЗОТОПОВ

J. HOEFS

STABLE ISOTOPE GEOCHEMISTRY

Second, Completely Revised
and Updated Edition

Springer-Verlag
Berlin Heidelberg New York 1980

Й. ХЁФС

ГЕОХИМИЯ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ

Перевод с английского
канд. геол.-мин. наук Л. Н. ГРИНЕНКО
под редакцией
д-ра геол.-мин. наук В. А. ГРИНЕНКО

МОСКВА «МИР» 1983



нефтегазовой геологии», 1973 г.; В. И. Ферронский и др., «Природные изотопы гидросферы», 1975 г.; Р. Г. Панкина, «Геохимия изотопов серы нефтей и органического вещества», 1978 г.; Э. М. Галимов, «Природа биологического фракционирования изотопов», 1981 г.). Однако для ознакомления широкого круга геохимиков с последними достижениями в области геохимии стабильных изотопов требовалось обобщение обширного материала в более общем плане. Эта задача была решена после опубликования книги известного в области геохимии изотопов ученого И. Хёфса «Геохимия стабильных изотопов».

Предлагаемая вниманию советского читателя книга является кратким обзором исследований, касающихся стабильных изотопов таких элементов, как кислород, углерод, сера, водород и азот. Автор акцентирует внимание именно на этих элементах потому, что их изотопы обнаруживают наиболее существенное фракционирование, широко распространены в различных природных объектах и часто играют главную роль во многих геологических процессах. В книге приведены также данные об изотопных исследованиях бора, кремния, щелочных и щелочноземельных элементов. Стабильные изотопы этих элементов, за исключением бора, не обнаруживают существенных вариаций, связанных с разницей масс, в разнообразных природных процессах. Для некоторых щелочных и щелочноземельных элементов вариации изотопов обусловлены ядерными реакциями. Однако анализ этих процессов выходит за рамки данной книги.

В краткой и доступной форме автор излагает материал, логично подразделив его на три части. В первой части приведены основные сведения об изотопных эффектах, принципах анализа и изотопных стандартах.

Вторая часть содержит интересные сведения о методах подготовки материала для изотопного анализа отдельных элементов и об используемых стандартах. Здесь же обсуждаются основные процессы, приводящие к фракционированию изотопов каждого из рассматриваемых элементов.

В третьей, самой обширной части приведены данные о вариациях стабильных изотопов основных элементов в космических объектах и геосферах Земли. При изложении этого материала автор показывает отдельные возможности использования изотопных исследований для решения конкретных проблем.

Литература по большинству затронутых в книге вопросов представлена довольно полно. Можно отметить, что автор использовал более 800 литературных источников.

Книга представляет большой интерес для исследователей в области геохимии и смежных с нею наук.

Предисловие ко второму изданию

После выхода первого издания этой книги в 1973 г. развитие данной области изотопной геохимии происходило так быстро, что возникла необходимость в кардинальном пересмотре имеющихся данных. Хотя основные разделы книги были сохранены, материал в ней основательно пересмотрен и изменен. Некоторые рецензенты первого издания критиковали план построения книги и считали более целесообразным изложение материала по отдельным химическим элементам. Поскольку книга написана главным образом для ученых, работающих в области наук о Земле, а не для химиков, я полагаю, что предложенное мною построение является более удачным. Я отдаю себе отчет, что любой порядок изложения является проблематичным и дискуссионным (в силу индивидуального подхода), однако в практических целях геохимии в течение длительного периода времени подразделяли Землю на определенные «сферы». Эта книга следует классической схеме подразделения со всеми ее недостатками, поскольку я не располагаю другой схемой.

Я особенно признателен моим коллегам, читавшим и критиковавшим отдельные части или всю рукопись в целом на разных этапах ее подготовки. Я считаю своим долгом выразить глубокую благодарность У. Дьюсеру (Вудс-Хол, Массачусетс), Р. Хармону (Восточный Килбрайд, Шотландия), Т. Хоурингу (Вашингтон, округ Колумбия), Х. Хаббертену (Карлсруэ, ФРГ), Ю. Холодному (Израиль), Дж. О'Нилу (Менло-Парк, Калифорния), Б. Робинсону (Веллингтон, Новая Зеландия), У. Саккету (Коллидж-Стейшн, Техас), Х. Сакаи (Мисаса, Япония), М. Шоллу (Ганновер, ФРГ), Е. Усдовскому (Гёттинген, Германия).

Тем не менее я, конечно, несу всю ответственность за любые недостатки книги.

Гёттинген, январь 1980 г.

Йохен Хефс

Предисловие к первому изданию

Прошло более 10 лет после выхода в свет второго издания книги Ранкамы «Progress in Isotope Geology», в которой были обобщены опубликованные к тому времени данные по распределению изотопов. С тех пор число измерений и публикаций по этому вопросу чрезвычайно возросло. Поэтому было необходимо суммировать знания в этой области, полученные в результате более поздних исследований.

Название книги было выбрано с учетом того, что в ней не рассматривается геохимия радиоактивных изотопов.

Книга состоит из трех разделов. В первом, вступительном разделе кратко изложены теория изотопных эффектов и техника анализа. Автор осознает некоторые недостатки этого раздела, особенно в части теории фракционирования изотопов. Это обусловлено тем, что он является специалистом главным образом в области наук о Земле, а не в химической физике.

Во втором разделе описаны механизмы фракционирования изотопов наиболее важных элементов — водорода, углерода, кислорода и серы. Кроме того, здесь приведены данные по некоторым другим элементам, изученным недостаточно полно.

Третий раздел содержит наиболее интересные сведения для геологов. В некоторых случаях различные мнения авторов по одному и тому же вопросу приводятся без комментариев. Это связано с тем, что изотопная геология развивается очень стремительно, и не всегда можно дать однозначный ответ на тот или иной вопрос.

Очевидно, что при написании такой обзорной книги автор не мог привести только свои экспериментальные данные и излагать только свое мнение. Поэтому он старался сохранить по возможности дух оригинальных исследований, ссылаясь на литературные источники.

Автор полагает, что он использовал последние наиболее значительные работы по геохимии изотопов. Однако он не стремился дать конспективное изложение всех опубликованных работ в этой области или написать что-либо типа справочника по геохимии стабильных изотопов.

Эта книга предназначена не столько для специалистов, работающих в области геохимии изотопов, сколько для студентов, интересующихся этой областью знания. Автор надеется, что книга может быть полезна ученым, работающим в области наук о Земле, но не активно занимающимся изотопными исследованиями. Он пытался показать широкие возможности изотопных методов при решении различных проблем геохимии и космохимии.

Книга не могла бы быть написана без поддержки проф. К. У. Корренса. Доктор Нильсен познакомил меня с основными принципами масс-

спектрометрии и геохимии изотопов. Я чрезвычайно признателен ему за советы и конструктивную критику. Очень полезной была дискуссия с проф. К. Х. Ведеполем, просмотревшим рукопись. Доктора Г. П. Шварц, С. М. Шеппард, В. Шталь и Д. Х. Вельт любезно прорецензировали первый вариант рукописи. Особую благодарность я выражаю доктору Р. Г. Кумеру за значительное улучшение перевода на английский язык.

Йохен Хефс

Глава 1. Теоретические и экспериментальные основы

1.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗОТОПОВ

Изотопами называются атомы, ядра которых содержат одинаковое число протонов, но разное число нейтронов. Термин «изотопы», в переводе с греческого означающий «равные места», указывает на то, что эти атомы занимают в периодической системе элементов одно и то же место.

Изотопы принято обозначать в виде ${}^m_n\text{E}$, где m — массовое число, n — порядковый номер элемента E. Так, например, ${}^{12}_6\text{C}$ означает, что изотоп углерода содержит в ядре 6 протонов и 6 нейтронов. Атомный вес этого изотопа был принят точно равным 12. Атомные веса элементов отнесены к этому стандартному изотопу углерода.

Изотопы подразделяются на стабильные и радиоактивные. Известно около 300 стабильных изотопов, радиоактивных же изотопов насчитывается более 1200. Понятие «стабильный изотоп» является относительным, поскольку существование атома определяется временем распада долгоживущих изотопов. В диапазоне атомных номеров от 1(H) до 83(Bi) известны стабильные нуклиды всех масс, за исключением 5 и 8. Только 21 элемент имеет по одному изотопу, все другие являются смесями, состоящими по крайней мере из двух изотопов. В некоторых элементах изотопы присутствуют в значительных количествах. Так, например, медь содержит 69% изотопа ${}^{63}_{29}\text{Cu}$ и 31% ${}^{65}_{29}\text{Cu}$. Однако в большинстве случаев один из изотопов является наиболее распространенным, а другие присутствуют в подчиненных количествах.

Стабильность нуклидов определяется несколькими правилами, два из которых в кратком виде приведены ниже. Первое правило, называемое правилом симметрии, утверждает, что в стабильных нуклидах с низким атомным номером число протонов (Z) приблизительно равно числу нейтронов (N), т.е. отношение N/Z равно единице. В стабильных нуклидах с более чем 20 протонами или нейтронами отношение N/Z всегда больше единицы, достигая максимального значения 1,5 для самых тяжелых стабильных нуклидов. С ростом Z сильно возрастает кулоновское электростатическое отталкивание между положительно заряженными протонами. Чтобы поддержать стабильность тяжелых нуклидов и преодолеть возрастающее электростатическое протон-протонное отталкивание, ядро должно содержать больше нейтронов, чем протонов (рис. 1).

Второе, так называемое правило Оддо — Гаркинса гласит, что нуклиды с четными порядковыми номерами более распространены, чем нуклиды с нечетными порядковыми номерами. Как видно из табл. 1, наиболее распространенными нуклидами из четырех возможных комбинаций сочетания количества нейтронов и протонов являются четно-четные, а менее распространенные нуклиды относятся к нечетно-нечетному типу.

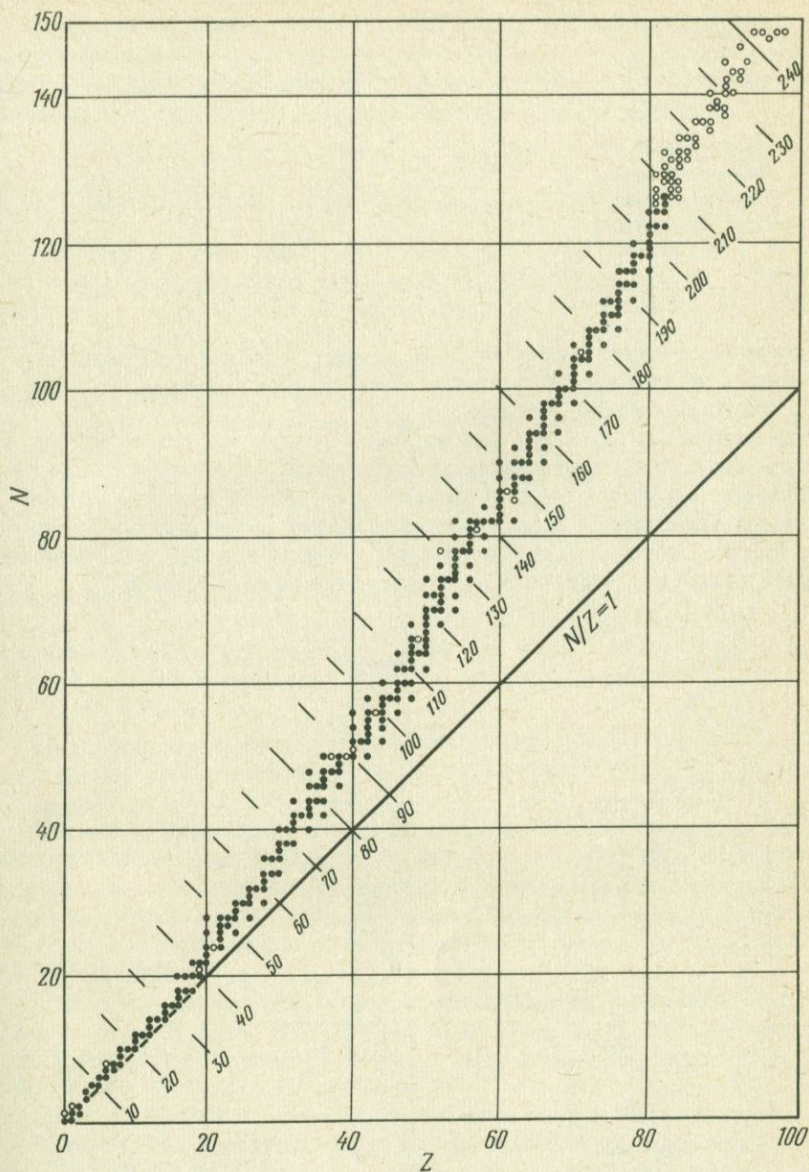


РИС. 1. График зависимости числа протонов Z от числа нейтронов N в стабильных (черные кружки) и нестабильных (светлые кружки) изотопах.

ТАБЛИЦА 1. Типы атомных нуклидов и частота их распространенности

Тип	Число стабильных нуклидов
Четно-четный	160
Четно-нечетный	56
Нечетно-четный	50
Нечетно-нечетный	5

Такая же закономерность показана на рис. 2, из которого видно, что элементы с четным числом протонов имеют больше изотопов, чем элементы с нечетным числом протонов.

Радиоактивные изотопы можно подразделить на искусственные и естественные. Для геологии представляет интерес лишь природная радиоактивность, поскольку на ней основаны методы определения возраста. Процессы радиоактивного распада представляют собой спонтанные ядерные реакции, которые характеризуются излучаемой радиацией. Радиоактивный распад подразделяется на α -, β - и γ -распады и К-захват.

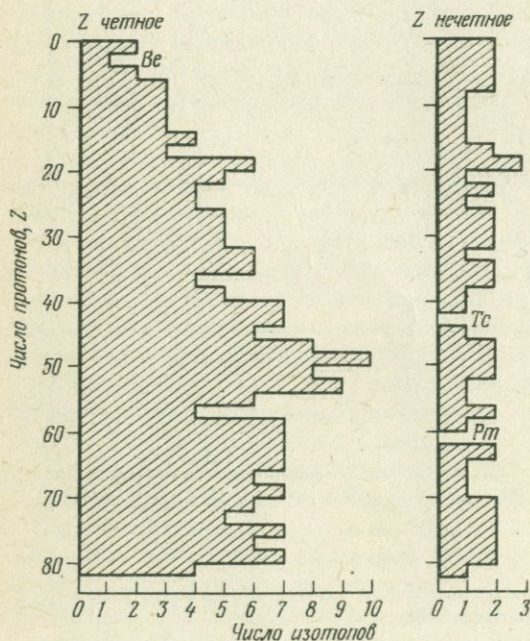


РИС. 2. Количество стабильных изотопов элементов с четным и нечетным числом протонов (включены радиоактивные изотопы с периодом полураспада более 10^9 лет).

Радиоактивный распад — один из процессов, приводящих к вариациям в распространенности изотопов. Второй процесс, вызывающий фракционирование изотопов, обусловлен небольшими различиями в химических и физических свойствах разных изотопов одного и того же элемента.

1.2. ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ

Различия в химических и физических свойствах, связанные с разной атомной массой изотопов, обуславливают изотопные эффекты. Хорошо известно, что химическое поведение элемента определяется структурой электронных оболочек атомов, в то время как ядро атома в большей или меньшей степени ответственно за физические свойства. Поскольку все изотопы какого-либо элемента содержат одно и то же число электронов и имеют одинаковую конфигурацию электронных оболочек, химическое поведение их очень сходно. Но это сходство не беспредельно, существует заметное различие в физико-химических свойствах, обусловленное разницей в массах. Замещение любого атома в молекуле на один из его изотопов вызывает наименьшее из всех возможных изменений в химических свойствах вещества. Однако добавление одного нейтрона к молекуле может значительно уменьшить скорость химической реакции. Кроме того, такая замена ведет к смещению линий в рамановском и УК-спектрах. Различия в массах изотопов проявляются наиболее четко для самых легких элементов. В табл. 2 приведены некоторые примеры различий в физических свойствах H_2^{16}O , H_2^{18}O и D_2^{16}O .

Таким образом, молекулы, отличающиеся только изотопным замещением, имеют качественно одинаковые, но количественно несколько различные свойства.

После открытия Юри с сотрудниками [758, 786] изотопов водорода были теоретически рассчитаны методами статистической термодинамики и определены экспериментально различия в химических свойствах изотопов таких элементов, как H, C, N, O, S и др. Различия в химических свойствах изотопов могут приводить к значительным изотопным эффектам в ряде химических реакций.

Теория изотопных эффектов и механизмов фракционирования изотопов будут изложены здесь очень кратко. Для более детального знакомства с теоретическими основами рекомендуем специальные работы [40, 784, 779, 454, 60, 589, 39, 62, 330, 578, 323].

Различия в физико-химических свойствах изотопов обусловлены квантово-механическими эффектами. На рис. 3 схематически показана зависимость энергии двухатомной молекулы от расстояния между атомами. Согласно квантовой теории, молекула не может иметь любую энергию на непрерывной кривой, изображенной на рис. 3, а ограничена определенными дискретными энергетическими уровнями. Наименьший уровень не соответствует минимуму на кривой, а превышает его на величину $1/2h\nu$, где

ТАБЛИЦА 2. Основные константы H_2O , D_2O и H_2^{18}O

Константы	H_2^{16}O	D_2^{16}O	H_2^{18}O
Плотность (20°C, в г/см ³)	0,9979	1,1051	1,1106
Температура наибольшей плотности (°C)	3,98	11,24	4,30
Точка плавления (760 торр, °C)	0,00	3,81	0,28
Точка кипения (760 торр, °C)	100,00	101,42	100,14
Давление паров (при 100°C, в торрах)	760,00	721,60	
Вязкость (при 20°C, в сантипуазах)	1,002	1,247	1,056

h — постоянная Планка, а ν — частота колебаний атомов в молекуле. Колебательная частота молекулы обратно пропорциональна массам ее атомов. Поэтому различные изотопные разновидности молекул одинакового химического состава будут различаться по нулевым энергиям: молекулы с тяжелым изотопом имеют более низкую нулевую энергию, чем молекулы с легким изотопом. Это схематически показано на рис. 3, где верхняя горизонтальная линия (E_L) соответствует нулевой энергии легкой молекулы, а нижняя линия (E_H) — тяжелой молекулы. Это означает, что связи, образованные легким изотопом, слабее связей с участием тяжелого изотопа. Из этого следует, что в химических реакциях молекулы с легким изотопом будут, как правило, реагировать быстрее, чем молекулы с тяжелым изотопом.



РИС. 3. Схема зависимости потенциальной энергии от координаты взаимодействия двух атомов в стабильной молекуле или между двумя молекулами в жидком или твердом состоянии [39].

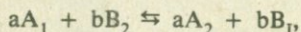
1.3. ПРОЦЕССЫ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ИЗОТОПОВ

Вследствие различий в физико-химических свойствах изотопных молекул их химические и физические превращения обычно сопровождаются фракционированием изотопов, т.е. распределением их между двумя фракциями вещества с разными изотопными отношениями. Можно выделить два вида главных процессов, приводящих к фракционированию изотопов:

- 1) реакции изотопного обмена,
- 2) кинетические процессы, зависящие главным образом от различий в скоростях реакций изотопных молекул.

1.3.1. ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН. Это понятие объединяет процессы с различным механизмом. В дальнейшем термин «изотопный обмен» будет применен ко всем процессам, не сопровождающимся изменениями концентраций реагирующих веществ, в которых, однако, происходит перераспределение изотопов между различными химическими соединениями или отдельными молекулами.

Реакции изотопного обмена являются частным случаем общего химического равновесия, которое можно записать в виде



где индексы 1 и 2 указывают на содержание в веществах А и В легких или тяжелых молекул. Константу равновесия этой реакции можно представить как

$$K = \left(\frac{A_2}{A_1} \right)^a / \left(\frac{B_2}{B_1} \right)^b, \quad (1)$$

где члены в скобках соответствуют молярным отношениям любых соединений. Пользуясь методами статистической термодинамики, константу изотопного равновесия можно выразить через статистические суммы по энергетическим состояниям Q различных веществ:

$$K = \frac{Q_{A_2}}{Q_{A_1}} / \frac{Q_{B_2}}{Q_{B_1}}. \quad (2)$$

Таким образом, в уравнение константы равновесия входят лишь отношения статистических сумм двух обменивающихся веществ А и В.

Статистическая сумма Q имеет вид

$$Q = \sum_i g_i e^{-E_i/kT}, \quad (3)$$

где суммирование распространяется на все допустимые энергетические уровни E_i молекул, а g_i — статистический вес i -го уровня (E_i), T — температура и k — постоянная Больцмана. Юри [784] показал, что при расчете отношений статистических сумм изотопных молекул любых химических соединений очень удобно вводить отношение их статистических сумм к отношению соответствующего изолированного атома, которое называется при-

веденной статистической суммой. Это функциональное отношение приведенных статистических сумм можно использовать и как функциональное отношение нормальных статистических сумм. Статистическую сумму молекулы можно заменить произведением статистических сумм по отдельным видам энергии — поступательной, вращательной и колебательной:

$$Q_2/Q_1 = (Q_2/Q_1)_{\text{пост}} \cdot (Q_2/Q_1)_{\text{вр}} \cdot (Q_2/Q_1)_{\text{кол}}^1 \quad (4)$$

Различия в поступательной и вращательной энергиях более или менее одинаковы для соединений, находящихся в левой и правой частях уравнения обменной реакции, за исключением водорода, для которого следует учитывать и энергию вращения. Различие во вращательной энергии изотопных молекул также приводит к изотопным эффектам. Колебательная статистическая сумма зависит от двух факторов. Первый связан с различиями нулевых энергий и ответствен за температурное изменение. Второй представляет вклад всех структурных связей и не сильно отличается от единицы. Осложнения, возникающие при применении этой простой модели, связаны с тем, что колебания реальных молекул отражаются моделью гармонического осциллятора лишь приблизительно, поэтому нужно вводить поправку на ангармоничность.

В геологических исследованиях зависимость константы равновесия K от температуры является наиболее важным свойством [уравнение (3)]. При высоких температурах эта константа приближается к 1. Однако фракционирование изотопов не уменьшается равномерно до нуля с ростом температуры. С повышением температуры оно может изменить знак и превысит первоначальную величину коэффициента разделения, а при еще более высокой температуре — вернуться к нулевому значению. Такое явление инверсии обусловлено сложным характером влияния температурной зависимости колебаний атомов на изотопный эффект [709]. Роль феномена инверсии в геологических исследованиях обсуждалась ранее Мухленбахом и Касиро [474].

При понижении температуры до абсолютного нуля константа равновесия K приближается к нулю, что соответствует полному изотопному разделению. При высоких температурах фракционирования изотопов не происходит, поскольку в этом случае энергия осциллятора определяется сомножителем kT , который не зависит ни от массы колеблющегося атома, ни от прочности связи его с соседними атомами.

Расчет констант равновесий реакций идеальных газов показывает, что имеются две области, где зависимости константы от температуры довольно простые: при низких температурах (обычно значительно ниже комнат-

¹ Недавно открыт ядерно-спиновой изотопный эффект (Бучаченок А. Л., Галимов Э. М., Ершов В. В. и др. Обогащение изотопов, индуцированное магнитными взаимодействиями в химических реакциях. ДАН СССР, 1976, 228, № 2). Поэтому в формуле следует учитывать и статистическую сумму спинового энергетического уровня, который ранее считали для разных изотопов практически одинаковым. — Прим. ред.

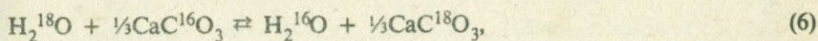
ной температуры) $\ln K \sim 1/T$, где T — абсолютная температура, а при более высоких температурах $\ln K \sim 1/T^2$.

Определение «высокая» или «низкая температура» зависит от колебательных частот молекул, участвующих в реакции. Выше было показано, что для расчета отношения статистических сумм пары изотопных молекул нужно знать колебательные частоты каждой из этих молекул. В случае твердого вещества оценка отношений статистических сумм еще более сложна ввиду того, что нужно учитывать не только независимые внутренние колебания каждой молекулы, но и колебания решетки.

Обычно чаще пользуются коэффициентом разделения, чем константой равновесия. Равновесный коэффициент разделения определяется следующими методами: а) прямым анализом лабораторных систем, б) полуэмпирическим расчетом и в) путем анализа закономерностей распределения изотопов в образцах, образованных при хорошо известных геологических условиях. Все три метода используются в изотопной геохимии, причем в отдельных случаях наблюдалось хорошее соответствие [223]. Коэффициент разделения α представляет собой отношение содержания любых двух изотопов в одном химическом соединении А к содержаниям соответствующих изотопов в другом химическом соединении В:

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} \quad (5)$$

Например, коэффициент разделения изотопов кислорода ^{18}O и ^{16}O между водой и CaCO_3 , согласно реакции



выражается в виде

$$\alpha_{\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{CaCO}_3}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}}} = 1,031 \text{ при } 25^\circ\text{C}. \quad (7)$$

Если распределение изотопов в соединениях А и В чисто вероятностное, то связь α с константой равновесия имеет вид

$$\alpha = K^{1/n}, \quad (8)$$

где n — число обменивающихся атомов. Для простоты реакции изотопного обмена записываются так, чтобы только один атом участвовал в обмене [уравнение (6)]. В таком случае константа равновесия идентична коэффициенту разделения $K = \alpha$. Величины α обычно близки к единице, например 1,00X. Поэтому коэффициент разделения обычно выражается в виде Δ -величин, т.е. величины X в промилле (‰). Значения α и Δ связаны между собой выражением

$$\alpha_{A-B} = \left(\frac{R_A}{R_B} - 1 \right) \cdot 10^3 = (\alpha - 1) \cdot 10^3 (\text{‰}).$$



Изотопный состав двух соединений А и В, проанализированных в лаборатории, выражается величинами

$$\delta_A = \left(\frac{R_A}{R_{St}} - 1 \right) \cdot 10^3 (\text{‰}), \quad (10)$$

$$\delta_B = \left(\frac{R_B}{R_{St}} - 1 \right) \cdot 10^3 (\text{‰}), \quad (11)$$

где R_{St} — известное изотопное отношение в стандартном образце. Значение δ связано с α и Δ следующим образом:

$$\alpha_{A-B} = \frac{\frac{\delta_A}{10^3} + 1}{\frac{\delta_B}{10^3} + 1} = \frac{\delta_A + 10^3}{\delta_B + 10^3} \quad (12)$$

и

$$\Delta_{A-B} = \left(\frac{\delta_A + 10^3}{\delta_B + 10^3} - 1 \right) \cdot 10^3 (\text{‰}). \quad (13)$$

Приблизительные значения Δ представляют собой разницу величин δ , а поскольку $10^3 \ln(1,00X) = X$, их можно выразить в виде $10^3 \alpha$. Поэтому

$$\delta_A - \delta_B \cong \Delta_{A-B} \cong 10^3 \ln \alpha_{A-B}. \quad (14)$$

В табл. 3 приведены ошибки, связанные с такой аппроксимацией. С учетом экспериментальных ошибок аппроксимация не вносит заметного искажения для различий в величинах δ , меньших 10.

В геохимии стабильных изотопов особый интерес представляют процессы испарения — конденсации, поскольку различие в давлениях паров изотопных разновидностей молекул ведет к фракционированию изотопов. На-

ТАБЛИЦА 3. Сравнение величин Δ , α и $10^3 \ln \alpha$

δ_A	δ_B	Δ_{A-B}	α_{A-B}	$10^3 \ln \alpha_{A-B}$
1,00	0	1	1,001	0,9995
10,00	0	10	1,01	9,95
20,00	0	20	1,02	19,80
10,00	5,00	4,98	1,00498	4,96
20,00	15,00	4,93	1,00493	4,91
30,00	20,00	9,80	1,00980	9,76
30,00	10,00	19,80	1,01980	19,61

пример, данные по давлению паров воды свидетельствуют о преимущественном накоплении в парах изотопно легких молекул, причем степень такого накопления зависит от температуры. Подобный процесс изотопного разделения может быть рассмотрен теоретически в терминах фракционной дистилляции или конденсации при равновесных условиях и выражен формулой Рэлея [566]. Для процесса конденсации имеем уравнение

$$\frac{R_v}{R_{v_0}} = f^{(\alpha-1)}, \quad (15)$$

где R_{v_0} — исходное изотопное отношение, R_v — изотопное отношение в несконденсировавшемся паре (v), f — оставшаяся часть пара, а $\alpha = R_l/R_v$ (l — жидкость). Изотопное отношение той части жидкости, которая в определенный момент образуется из пара (R_l), выражается в виде

$$\frac{R_l}{R_{v_0}} = \alpha f^{(\alpha-1)}, \quad (16)$$

а среднее изотопное отношение всего собранного конденсата (R_l) в любой момент времени выражается как

$$\frac{\bar{R}_l}{R_{v_0}} = \frac{1 - f^\alpha}{1 - f}. \quad (17)$$

Для процесса дистилляции изотопные отношения в остаточной жидкости и паре, находящемся в равновесии с этой жидкостью, имеют вид

$$\frac{R_l}{R_{l_0}} = f^{(1/\alpha-1)} \quad (18)$$

и

$$\frac{R_v}{R_{l_0}} = \frac{1}{\alpha} f^{(1/\alpha-1)}. \quad (19)$$

Среднее изотопное отношение всего сконденсировавшегося пара можно представить как

$$\frac{\bar{R}_v}{R_{l_0}} = \frac{1 - f^{1/\alpha}}{1 - f} \quad (f \text{ — часть оставшейся жидкости}). \quad (20)$$

Любое фракционирование изотопов, когда продукты по мере их образования отделяются от исходных веществ, будет показывать определенную закономерность. Так, например, в процессе конденсации или дистилляции остаточный пар или жидкость закономерно обедняются или обогащаются тяжелым изотопом. Природным примером этого может служить фракционирование изотопов кислорода между парами облаков и каплями, образующимися в этих облаках. В результате происходит понижение отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в остаточном паре, которое зависит от доли остаточного пара (рис. 4).

1.3.2. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ. Кинетические эффекты — вторые главные феномены, вызывающие фракционирование. Теория кинетических изотопных эффектов была обобщена Бигеляйзенем и Волфсбергом [41], а также Мелендером [454]. Качественно многие наблюдаемые отклонения от простых равновесных процессов можно интерпретировать как следствие разной скорости реакций различных изотопных соединений.

Фракционирование изотопов в ходе однонаправленной реакции всегда связано с предпочтительным накоплением легкого изотопа в продуктах реакции. Изотопное фракционирование в однонаправленной реакции можно рассмотреть в терминах констант скоростей для молекул с разными изотопами.

Так, для двух конкурирующих изотопных реакций



отношение констант скоростей для реагирующих молекул с легким и тяжелым изотопами K_1/K_2 , как и в случае с константой равновесия, выражается в терминах двух отношений статистических сумм: для двух реагирующих изотопных разновидностей молекул и для двух изотопных разновидностей активированного (переходного) комплекса A^* :

$$\frac{k_1}{k_2} = \left[\frac{Q^*(A_2)}{Q^*(A_1)} \frac{Q^*(A_2^*)}{Q^*(A_1^*)} \right] \frac{v_1}{v_2} \quad (22)$$

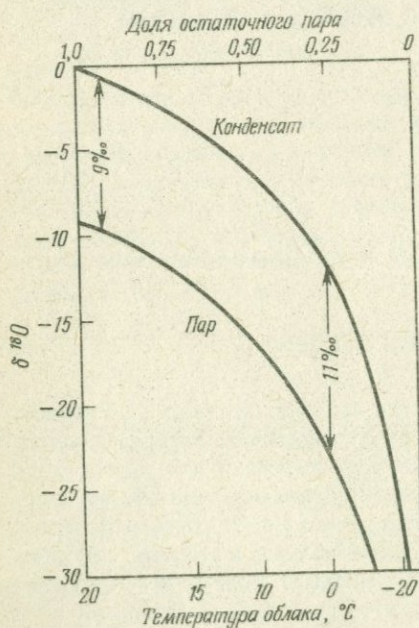


РИС. 4. Разделение изотопов кислорода в облаке между паром и конденсатом как функция оставшегося количества пара в облаке (согласно формуле Рэя). Температура облака показана на нижней оси. Учтено увеличение фракционирования с уменьшением температуры [124].

Коэффициент v_1/v_2 в данном уравнении представляет собой отношение приведенных масс двух изотопных разновидностей. Отсюда следует, что определение отношения констант скоростей реакции принципиально не отличается от определения константы равновесия, хотя оно и не такое точное, поскольку нужно знать детали строения переходного комплекса. Под переходным комплексом подразумевается та молекулярная конфигурация, которая образуется в ходе реакции на пути от реагентов к продуктам. Эта теория базируется на том положении, что в ходе химической реакции от начального состояния до конечного происходит непрерывное изменение, причем существует некая критическая переходная конфигурация реагирующих молекул, называемая активированным, или переходным, комплексом. Имеется небольшое число активированных молекул, находящихся в равновесии с реагирующими веществами, и скорость реакции контролируется скоростью разложения этих активированных соединений.

1.3.3. ДИФФУЗИЯ. Вопрос о роли процессов диффузии при фракционировании изотопов в природных условиях окончательно не решен. Многие исследователи полагают, что скорость обмена изотопов контролируется не процессами диффузии, а растворением и переосаждением (см. разд. 2.3).

Термин «диффузия в твердом состоянии» обычно подразумевает объемную диффузию (небольшие дискретные движения отдельных атомов) и такой механизм, при котором атомы перемещаются по путям, легким для диффузии, а именно вдоль граней зерен и поверхностей. Диффузию в твердых силикатах экспериментально определить очень трудно, поскольку она протекает крайне медленно. Однако она никогда не прекращается полностью (за исключением тех случаев, когда температура близка к абсолютному нулю). Зависимость коэффициента диффузии D от энергии активации E и абсолютной температуры T выражается уравнением

$$D = D_0 e^{-E/RT}, \quad (23)$$

где R — универсальная газовая постоянная, D_0 — независимый от температуры коэффициент. Попытки определения коэффициентов диффузии предпринимались рядом исследователей [255, 848]. Наиболее перспективным методом такого определения является, вероятно, метод с использованием ионного микроскопа, где первичный ионный луч удаляет с поверхности тонкий слой материала (10 \AA), который анализируется на изотопный состав на вторичном масс-спектрометре [256].

Поскольку коэффициент диффузии в силикатах чрезвычайно мал, диффузию в твердом состоянии в геологических процессах можно учитывать лишь в применении к явлениям, происходящим только на небольшом расстоянии.

1.3.4. ЗАВИСИМОСТЬ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ОТ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СОЕДИНЕНИЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ. Эти вопросы были недавно рассмотрены О'Нилом [511]. 1.3.4.1. *Химический состав.* Изотопный состав минерала качественно зависит главным образом от природы химических связей в нем и в меньшей степени от атомных масс. В общем ионы, имеющие высокий ионный потенциал и небольшую атомную

массу, образуют связь преимущественно с тяжелым изотопом. Эту закономерность можно продемонстрировать на примере связи кислорода с небольшим по размерам, но имеющим большой заряд ионом Si^{4+} и большим ионом Fe^{2+} . В природных минеральных ассоциациях кварц всегда обнаруживает наибольшее обогащение ^{18}O , а магнетит имеет наименьшее содержание ^{18}O . Кроме того, карбонаты обычно обогащены ^{18}O по сравнению с большинством других кислородсодержащих минералов, поскольку кислород в них связан с небольшим, но имеющим большой заряд ионом C^{4+} . Роль двухвалентного катиона в карбонатах является второстепенной по сравнению с влиянием связи $\text{C} - \text{O}$. Однако влияние массы сказывается на распределении изотопа ^{34}S в сульфидах; так, например, ZnS всегда обогащен ^{34}S по сравнению с ассоциирующимся с ним PbS .

1.3.4.2. Кристаллическая структура. Структура оказывает меньшее влияние на изотопный состав по сравнению с химическими связями, причем тяжелый изотоп концентрируется в решетках с более плотной упаковкой и более упорядоченных. Однако возникающие при этом изотопные эффекты могут быть значительными. Так, например, как показывают расчеты, фракционирование изотопов между графитом и алмазом составляет 11,5‰ при 0°C и 0,4‰ при 1000°C [55]. С другой стороны, фракционирование изотопов кислорода и углерода между арагонитом и кальцитом при 25°C составляет всего 0,6 и 1,8‰ соответственно [595, 721].

Изучение распределения изотопов может дать информацию о деталях кристаллической структуры. Например, Хейнцингер [288] идентифицировал два вида воды, выделенной из $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ниже и выше 50°C , которые отличались по характеру связи в кристалле. Атомы кислорода в четырех молекулах воды связаны с ионом меди, в то время как пятая молекула воды имеет водородную связь. Хейнцингер [288] показал, что эта пятая молекула воды обогащена дейтерием на 57‰ по сравнению с другими молекулами воды.

Изучая относительные скорости обмена изотопов кислорода и водорода между глинистыми минералами и водой, О'Нил и Харака [518] обнаружили большую скорость обмена монтмориллонита по сравнению с иллитом и каолинитом. Этот эффект, вероятно, связан с наличием межслоевой воды в минералах группы смектитов. Если механизм обмена известен, появляется возможность пролить свет на детали структурного положения межслоевой воды в глинистых минералах.

1.4. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Масс-спектрометрические методы являются наиболее эффективными при измерении распространенности изотопов. Масс-спектрометрическое разделение заряженных атомов и молекул по их массам основано на закономерностях движения их в магнитном и/или электрическом полях. Описание отличий конструкций и применения разного типа масс-спектрометров не

входит в задачу данной работы. Здесь будут кратко изложены лишь основные принципы анализа масс. Масс-спектрометрии и ее применению посвящено много специальной литературы (23, 200, 326, 580, 162, 448, 65, 292, 834, 456 и др.).

В принципе в масс-спектрометре имеются четыре различные части: 1) система ввода пробы (напускная система), 2) ионный источник, 3) камера анализатора, 4) коллектор ионов.

1. *Напускная система* требует специальных устройств, обеспечивающих стабильность образования ионов и высокий вакуум в камере анализатора. Если средняя длина пробега молекул (полет до столкновения с другими молекулами) больше размера трубки, через которую поступает газ, то осуществляется молекулярное натекание газа. В таком потоке молекулы газа не оказывают влияния друг на друга. Поэтому скорость газового потока легкой компоненты больше, чем тяжелой. Это означает, что тяжелый изотоп накапливается в объеме, из которого газ подается в масс-спектрометр. Чтобы избежать дискриминации по массам, изотопный состав газообразных соединений измеряют при вязкостном натекании газа¹. В вязкостном потоке свободная длина пробега молекул мала, и разделения по массам не происходит. Давление газа при таком потоке обычно поддерживается около 100 торр. В конце системы напуска, через которую осуществляется поток газа, находится «натекатель» — сужение в линии потока.

2. *Ионный источник* — это часть масс-спектрометра, где ионы образуются, ускоряются и фокусируются в узкий луч. В ионном источнике давление газа составляет 10^{-4} — 10^{-6} торр, и поток его всегда молекулярный.

Ионы обычно образуются при нагревании вещества или при его электронной бомбардировке. Газообразные образцы целесообразно ионизировать электронным лучом. Такой луч испускается раскаленным катодом, изготовляемым чаще всего из вольфрама или рения. Луч направляется в ионизационную камеру, где он коллимируется слабым магнитным полем. При столкновении молекул с электронами образуются положительно заряженные ионы. Под действием электрических полей ионы фокусируются в луч и, получив дополнительное ускорение, направляются в аналитическую камеру. Ускоряющий потенциал может непрерывно изменяться от нуля до нескольких киловольт. Положительные ионы, направляемые в магнитное поле, обладают одинаковой кинетической энергией согласно уравнению

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV.$$

Существует минимальный уровень энергии, ниже которого ионизации не происходит. Энергия электронов, используемая для ионизации, обычно составляет 50 — 70 В; этот диапазон энергии является оптимальным, по-

¹Изотопный анализ газов методом сравнения со стандартом можно осуществлять и при молекулярном натекании. В Советском Союзе его используют в большинстве лабораторий (Галимов Э. М., Гриненко В. А., Устинов И. И. О выборе параметров системы напуска прецизионного масс-спектрометра. Приборы и техника эксперимента, 1965, № 3, 159 — 163). — *Прим. ред.*

сколькo обеспечивает максимальное образование однозарядных ионов при незначительном количестве двухзарядных. Принципиальное преимущество ионного источника с электронной ионизацией заключается в стабильности образующегося ионного луча. Недостатком его является высокое требование к чистоте вакуумной системы, так как электроны ионизируют любой газ, присутствующий в ионизационной камере.

3. *Камера анализатора* служит для разделения ионных лучей, выходящих из ионного источника, согласно их отношениям M/e . При анализе стабильных изотопов обычно используются симметричные приборы с простой фокусировкой. В магнитном поле ионные лучи отклоняются и перемещаются по кривым, радиус которых пропорционален корню квадратному из M/e . Таким образом, ионы разделяются на отдельные пучки согласно величинам M/e .

В 1940 г. Нир предложил использовать секторный магнитный анализатор. В такого типа магнитных анализаторах ионный луч входит и выходит из магнитного поля под прямым углом к магниту, а поэтому угол отклонения луча равен углу сектора магнита, например 60° . Прибор с секторным магнитом имеет то преимущество, что его ионный источник и детектор ионных лучей находятся вне масс-дискриминационного влияния магнитного поля.

4. После прохождения магнитного поля разделенные ионные пучки собираются на *коллекторе ионов* и превращаются в электрический сигнал, который поступает в усилитель. Для относительно больших ионных потоков в качестве коллектора используется металлическая чашечка (сосуд Фарадея). Коллектор заземлен через высокоомный резистор. Когда ионный ток проходит через резистор, на последнем происходит падение напряжения, величина которого служит мерой ионного тока.

Фиксируя одновременно два ионных луча, соответствующих двум анализируемым изотопам, и измеряя затем отношение ионных токов, можно получить результаты с большей точностью, чем на одноколлекторном приборе. На двухколлекторном приборе можно быстро осуществлять сравнение изотопных отношений двух образцов при почти идентичных условиях. Нир с соавторами [500] разработал эту технику для рутинных измерений, а Мак-Кини и его коллеги затем усовершенствовали этот тип масс-спектрометра, который впоследствии в течение многих лет широко использовался при анализе изотопных отношений. В масс-спектрометре с двумя коллекторами используется схема компенсации (типа мостика Кельвина). Пользуясь такой техникой, можно измерять изотопные отношения с высокой точностью, применяя на выходе усилителя самописец.

В течение шестидесятых и в начале семидесятых годов стали выпускать масс-спектрометры, в которых компенсационная система измерений была заменена на автоматическую. В этих приборах используется преобразователь напряжения в частоту с цифровым вольтметром на выходе каждого электрометра. В настоящее время поколение самых новых масс-спектрометров полностью автоматизировано и снабжено электронно-

вычислительными машинами, что позволило улучшить воспроизводимость данных более чем на $\pm 0,02\%$.

Общая инструментальная ошибка масс-спектрометрических измерений может быть значительно больше из-за нелинейности индивидуальных измерительных приборов. Вариации между разными приборами могут достигать уровня 1 или 2% от измеряемой величины δ . Это не сказывается заметно при небольших различиях в изотопном составе. Однако расхождения данных разных лабораторий возрастают, когда сравниваются образцы с большой разницей в изотопном составе. Блеттнер и Халстон [49] разослали эталонную пару образцов кальцита в ряд лабораторий и показали, что индивидуальные различия между измеренными величинами $\delta^{18}\text{O}$ в более чем десяти лабораториях варьировали от 23,0 до 23,6%.

1.5. СТАНДАРТЫ

Несопоставимость данных и проблемы стандартов были недавно рассмотрены Фридманом и О'Нилом [223], а также Гонфиантини [260]. В геохимии стабильных изотопов исследователи обычно имеют дело с небольшими изменениями изотопных отношений, которые измеряются относительно произвольного стандарта. Измеряемое отличие изотопного отношения образца от стандарта принято выражать в значениях δ , которые определяются как

$$\delta \text{ (в } \%) = \frac{R_{\text{(образец)}} - R_{\text{(стандарт)}}}{R_{\text{(стандарт)}}} \cdot 1000,$$

где R — изотопное отношение. Если $\delta_A > \delta_B$, мы говорим, что A тяжелее B .

В значениях δ изотопный состав вещества A относительно вещества B выражается как

$$\Delta_{A-B} = (\delta_A - \delta_B) / \left(1 + \frac{\delta_B}{1000} \right).$$

К сожалению, в литературе не всегда значения δ приводятся относительно одного всемирного стандарта, а часто для одного и того же элемента используются разные стандарты. Чтобы выразить значения δ относительно другого стандарта, можно пользоваться уравнением

$$\delta_{X-A} = \left[\left(\frac{\delta_{B-A}}{10^3} + 1 \right) \cdot \left(\frac{\delta_{X-B}}{10^3} + 1 \right) - 1 \right] \cdot 10^3,$$

где X — образец, A и B — стандарты.

В отдельных лабораториях для разных элементов используются свои «рабочие стандарты», однако все величины δ , измеренные относительно их, приводятся при опубликовании к общеизвестному стандарту. К сожалению, среди исследователей, работающих в области геохимии изотопов,

ТАБЛИЦА 4. Всемирно известные стандарты, используемые при изотопном анализе водорода, углерода, кислорода и серы

Элемент	Стандарт	Сокращенное обозначение
H	Стандартная среднеокеаническая вода	SMOW
C	<i>Belemnitella americana</i> из формации Пи-Ди мелового возраста, Южная Каро- лина	PDB
O	Стандартная среднеокеаническая вода	SMOW
S	Троилит (FeS) из железного метеорита Каньон-Дьябло	CD

SMOW определен двумя разными путями: 1) произвольный стандарт, определенный по эталонному образцу воды NBS [114]; 2) эталонная вода, распространяемая Международным агентством по атомной энергии (IAEA); часто обозначается как SMOW-V.

долгое время не было договоренности относительно характеристик универсального стандарта. Стандарт должен отвечать следующим требованиям:

- 1) использоваться во всех лабораториях как нулевая точка отсчета,
- 2) быть гомогенным по составу,
- 3) находиться в достаточно больших количествах,
- 4) быть удобным для химической подготовки и изотопных измерений,
- 5) иметь изотопное отношение, близкое к середине диапазона природных вариаций.

Среди стандартов, которые приводятся в настоящее время в литературе, только немногие удовлетворяют всем этим требованиям. Так, например, наиболее широко используемый изотопный стандарт для углерода — образец белемнита (PDB) практически полностью исчерпан. В табл. 4 приведены всемирно известные стандарты, используемые в настоящее время.

Проблемы, касающиеся шкалы значений δ различных водных стандартов, обсуждались на консультативном совещании Международного агентства по атомной энергии в 1976 г. [260]. Для облегчения калибровки вод и вследствие этого возможности лучшего сопоставления результатов разных лабораторий был введен второй водный стандарт SLAP (Standard Light Antarctic Precipitation) — стандарт легких антарктических атмосферных осадков. Согласно Гонфиантини [260], предложенные значения δ для SLAP относительно SMOW следующие:

$$\delta D(\text{SLAP}) : -428\text{‰}$$

$$\delta^{18}\text{O}(\text{SLAP}) : -55,5\text{‰}$$

1.6. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ ПО ОТБОРУ ОБРАЗЦОВ

Изотопные различия между изучаемыми образцами часто чрезвычайно малы, поэтому необходимо избегать любого фракционирования изотопов в процессе химической или физической обработки образцов.

Для перевода природных образцов в удобную для масс-спектрометрического анализа форму применяются разнообразныe методы. Однако все они имеют общие особенности: любая операция с выходом менее 100% может дать продукт реакции, изотопно отличный от первоначального образца из-за разной скорости реакций различных изотопных разновидностей.

Для изотопного анализа требуется количественный перевод вещества в чистый газ, чтобы избежать не только фракционирования изотопов при химической подготовке, но и наложения посторонних масс на измеряемые при масс-спектрометрическом анализе. Примеси газов с такими же молекулярными массами и физико-химическими свойствами, как и измеряемые, могут привести к существенным ошибкам. Особенно это сказывается при анализе CO_2 , когда присутствует примесь N_2O [122], а также при анализе N_2 с примесью CO . При измерении CO_2 искажения могут быть внесены и углеводородами, и ионом CS^+ .

Загрязнение может быть вызвано неполной дегазацией вакуумной системы и образца в процессе химической подготовки пробы. Методы подготовки и очистки газов в вакуумных системах будут рассмотрены кратко при обсуждении отдельных элементов. Ошибки, связанные с химической подготовкой проб, понижают точность изотопного анализа до 0,1 — 0,2%, в то время как современные масс-спектрометры способны обеспечить точность лучше чем 0,05% для всех легких элементов, за исключением дейтерия. Значительно большие ошибки можно ожидать в тех случаях, когда элементы извлекаются из пород химическими методами при очень низкой их концентрации (например, углерод и сера из изверженных пород). В табл. 5 приведены газы, используемые при масс-спектрометрическом анализе ряда элементов.

ТАБЛИЦА 5. Газы, наиболее часто используемые при изотопных измерениях на масс-спектрометрах

Элемент	Газ
H	H_2
C	CO_2
N	N_2
O	$\text{CO}_2, (\text{O}_2)$
S	SO_2, SF_6
Si	SiF_4

1.7. НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГЕОХИМИИ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ

Основы геохимии стабильных изотопов были заложены работой Юри о термодинамических свойствах изотопных соединений в 1947 г. и разработкой Ниром конструкции масс-спектрометра, позволяющего измерять изотопные отношения. Прежде чем рассматривать детали распределения изотопов в природных объектах, целесообразно напомнить общие тенденции в поведении изотопов, характерные для широкого круга элементов.

1. Ощутимое фракционирование наблюдается только для тех изотопов, которые имеют большую относительную разницу масс, т.е. для изотопов легких элементов (в общем для элементов с порядковыми номерами до 40).

2. Элементы, образующие стабильные формы твердых, жидких и газообразных соединений в широком интервале температур, должны показывать вариации в изотопном составе. Обычно тяжелый изотоп накапливается в твердой фазе, которая обладает более прочными связями. Тяжелый изотоп концентрируется также в тех молекулах, где элемент находится в наиболее окисленном состоянии.

3. Вариации изотопов в большинстве биологических систем могут лучше всего быть объяснены кинетическими эффектами. В ходе биологических реакций, например фотосинтезе и реакций с участием бактерий в других микробиологических процессах, легкий изотоп обычно накапливается в продуктах реакции.

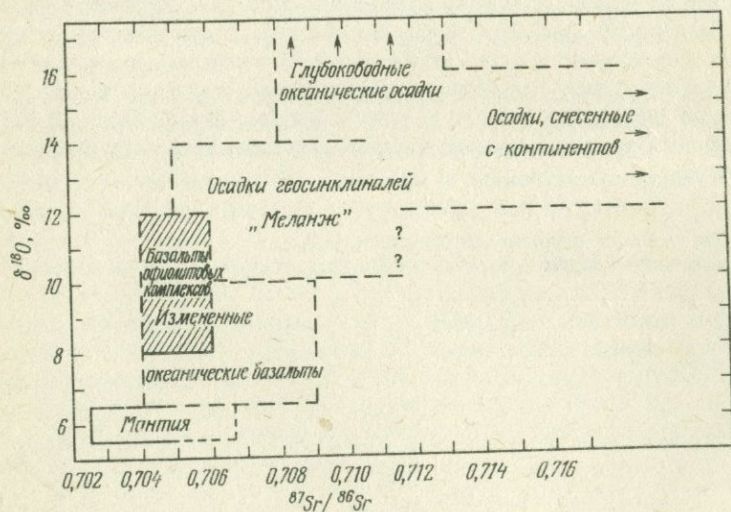


РИС. 5. Корреляция значений $\delta^{18}\text{O}$ и отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в изверженных и осадочных породах [431].

4. Многообещающим, по нашему времени, является сочетание исследований по стабильным и радиогенным изотопам. Ряд исследователей, например Тури и Тейлор [783], Магаритц и др. [431], отмечали корреляцию между отношениями $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Земная кора по сравнению с мантией обогащена ^{87}Sr вследствие распада ^{87}Rb в более древних континентальных породах или образованных за их счет осадочных породах. Осадочные породы континентальной коры обогащены ^{18}O из-за присутствия таких минералов, как карбонаты, кварцитов и глин с повышенным содержанием ^{18}O . Таким образом, накопление ^{87}Sr и ^{18}O в земной коре является результатом двух разных процессов, комбинация которых ясно указывает на контаминацию коровым материалом. На рис. 5 показана зависимость значений $\delta^{18}\text{O}$ от отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ [431]. Тейлор и Магаритц [747] показали также, что в районах с молодым К-Аг-возрастом наблюдаются низкие содержания дейтерия. Потеря аргона, вероятно, была вызвана термальной деятельностью с участием метеорных вод. На основании данных по отношениям $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и Rb/Sr Фрей с соавторами [217] пришли к выводу, что радиогенные изотопы, по-видимому, были мобилизованы из биотита без разрушения связей Al — O и Si — O, т.е. без его перекристаллизации.

Сверджинский и др. [717] обнаружили также хорошую корреляцию между радиогенным свинцом и изотопно легкой серой в галенитах из месторождений типа долины Миссисипи, что предполагает привнос свинца и серы одним и тем же рудообразующим флюидом. Это опровергает одну известную модель рудообразования, согласно которой руда образовалась при смещении отдельных растворов, несущих свинец и серу.

Глава 2. Изотопные свойства отдельных элементов

2.1. ВОДОРОД

До 1931 г. предполагали, что водород состоит из одного изотопа. Юри с соавторами [785, 786] обнаружили второй тяжелый стабильный изотоп водорода, который был назван дейтерием. Согласно Вею и др. [811], изотопы водорода характеризуются следующей распространенностью:

^1H : 99,9844%,
 ^2D : 0,0156%.

По данным Хейджмена и др. [279], абсолютное содержание дейтерия в стандарте SMOW равно $155,8 \text{ млн}^{-1}$. Кроме этих двух стабильных изотопов водорода имеется третья природная разновидность его — радиоактивный изотоп ^3H (тритий), период полураспада которого составляет примерно 12,5 лет.

Геохимия стабильных изотопов водорода является одной из наиболее интересных наук по ряду причин:

1. Два стабильных изотопа водорода имеют наибольшую относительную разницу масс. Благодаря этому водород обнаруживает наибольшие вариации изотопного состава, достигающие в земных образцах 700‰, а в лунном материале — еще большей величины (рис. 6).

2. Водород почти везде присутствует в формах H_2O , OH^- , H_2 и CH_4 ; его соединения встречаются даже на большой глубине, в мантии Земли. Поэтому очевидно, что этот элемент играет, прямо или косвенно, важную роль во многих природных геологических процессах.

На рис. 6 приведены вариации изотопного состава водорода в главных геологических резервуарах. Сводка изотопной геохимии водорода была составлена Тейлором [731], а также Фридманом и О'Нилом [224].

2.2.1. МЕТОДЫ ПОДГОТОВКИ ПРОБ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗМЕРЕНИЕ. Отношение D/H обычно определяется в газе H_2 . Вода переводится в водород путем пропускания ее через нагретый цинк¹ или уран при температуре около 750°C . Описание метода приведено в опубликованной литературе [42, 219, 113, 257]. Из минералов, содержащих гидроксильную группу, большая часть водорода выделяется в виде воды, а меньшая — в виде молекулярного водорода [630]. Во многих лабораториях этот газообразный водород превращается в воду при взаимодействии его с окисью меди при высокой температуре, а вода затем обрабатывается по

¹ Цинк нагревают до 405°C . — Прим. ред.

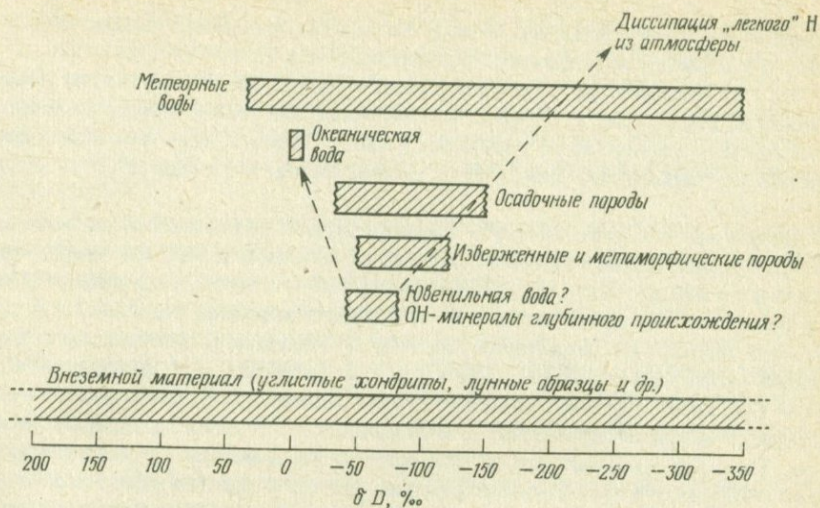


РИС. 6 Отношения D/H в наиболее интересном геологическом материале (значения δD представлены относительно SMOW).

методу, описанному выше.

Трудность в измерении отношения D/H заключается в том, что в ионном источнике наряду с ионами H_2^+ и HD^+ образуется как побочный продукт ион H_3^+ , вклад которого в ионный ток HD^+ нужно учитывать. Аналитическая ошибка определения изотопного состава водорода обычно колеблется от $\pm 0,5$ до $\pm 2\%$ в разных лабораториях.

2.1.2. СТАНДАРТЫ. Ранее существовали некоторые трудности при сопоставлении изотопных данных по водороду, поскольку различные лаборатории пользовались разными стандартами. Чтобы устранить такое положение в дальнейшем, на консультативном совещании Международного агентства по атомной энергии в Вене в 1976 г. было решено принять в качестве нулевой точки отсчета по шкале δD стандарт SMOW-V. Агентство подготовило и распространило среди ученых второй водный стандарт, названный SLAP (стандарт легких антарктических атмосферных осадков), с величиной δD , равной -428% .

2.1.3. ПРОЦЕССЫ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ. **2.1.3.1. Различия в давлениях водяного пара и точек замерзания.** Эти различия являются наиболее эффективными причинами вариаций изотопного состава водорода и обусловлены равной упругостью паров воды и в меньшей степени различиями в точках замерзания разных ее изотопных молекул. Поскольку давление паров HDO несколько меньше, чем H_2O , концентрация D выше в жидкой фазе, чем в паре.

Физические процессы, ответственные за фракционирование изотопов водорода в воде и вариации их в природных системах, приводят также к раз-

делению изотопов кислорода в воде. Именно поэтому в большинстве случаев наблюдается параллельное разделение ^{18}O и D .

2.1.3.2. *Равновесные обменные реакции.* Боттинга [54] рассчитал коэффициенты разделения для изотопных равновесий с участием воды, водорода и метана. Значительное фракционирование, достигающее нескольких сот промилле, характерно для систем водяной пар — метан, $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{S}$.

Даудзуоки и Эпштейн [1976 г.] определили коэффициент разделения между гидроксилсодержащими минералами и водой в температурном интервале от 400 до 850°C. Наиболее важным результатом, полученным этими авторами, является то, что D/H-фракционирование в силикатах в основном зависит от катионного состава OH-содержащих минералов. Согласно этой зависимости, минералы, в которых преобладает связь Al — OH, наиболее обогащены дейтерием. Минералы со связью Mg — OH содержат дейтерия примерно на 6% меньше по сравнению с первым типом. Поэтому мусковит всегда обогащен D по сравнению с сосуществующим с ним биотитом. Сосуществующие биотит и роговая обманка имеют близкие значения δD , что обусловлено сходством Mg/Fe-отношений. Аналогичные данные были получены Куродой и др. [388] для природных образцов. Фракционирование изотопов водорода между сосуществующими минералами не зависит от температуры, а поэтому фактор фракционирования не может быть использован в качестве водородного изотопного геотермометра. С другой стороны, фракционирование изотопов водорода между минералами и водой чувствительно к температуре.

Таким образом, можно сделать вывод, что чем меньше отношение массы иона к заряду, тем больше в минерале содержание дейтерия. Однако эта простая зависимость между содержанием дейтерия и свойствами катионов, находящихся в шестерной координации, не распространяется на связи водорода в водородсодержащих минералах. Курода и др. [390] обнаружили чрезвычайно легкие значения δD (около -400‰) в минерале пектолите, в котором длина мостика O — H — O является самой короткой по сравнению с другими минералами. Иными словами, конфигурация вокруг атомов водорода в кристаллической структуре оказывает влияние на фракционирование его изотопов.

Сакаи и Цуцуми [618] определили коэффициенты разделения между серпентином и водой. На основании анализа изотопного состава природных образцов Савини и Эпштейн [630], а также Лоуренс и Тейлор [404] получили приблизительные коэффициенты разделения для систем глинистый минерал — вода и гидроокись — вода при температурах образования морских осадков:

Минерал	Коэффициент разделения α для пар минерал — вода
Каолинит	0,97
Монтмориллонит	0,94
Глаукоцит	0,93
Гиббсит	0,985

Баррер и Денни [26], а также Мацуо и др. [438] отметили, что содержание дейтерия понижено в гидрированных солях, но он обогащает раствор, находящийся в равновесии с солью. Например, в системе гипс — вода дейтерий накапливается в воде. По данным Мацубайи и Сакаи [434], коэффициент разделения между гипсом и водой равен 0,980 при 25°C. Наблюдалось несколько случаев, когда в системе лед — вода дейтерий обогащал твердую фазу [510].

В приведенных ниже примерах равновесие не всегда достигалось, однако эти случаи изотопных обменных реакций демонстрируют большие возможности фракционирования изотопов водорода.

2.1.3.3. Кинетические изотопные эффекты. Можно ожидать, что заметное разделение изотопов водорода происходит при биохимических процессах, например при бактериальном образовании молекулярного водорода или метана [370]. Клауд и др. [98] наблюдали обеднение биогенного водорода в 20 раз, а не в 3,7 раза, которое следовало ожидать, если водород находился в изотопном равновесии с водой.

2.1.3.4. Эффект гидратации. В растворах солей фракционирование может происходить между водой, входящей в «сферу гидратации» иона, и свободной водой [776]. Влияние гидратации на отношение D/H будет кратко рассмотрено в разделе о кислороде.

2.1.3.5. Микрофльтрация. Хорошо известно, что глины и сланцы могут вести себя как полупроницаемые мембраны. Этот эффект известен под названием микрофльтрации. Коплен и Хеншоу [106] показали, что при микрофльтрации происходит фракционирование как изотопов водорода, так и изотопов кислорода, причем остаточная вода обогащается легкими изотопами. Предпочтительная адсорбция тяжелого изотопа на глинистых минералах является наиболее вероятным механизмом, вызывающим наблюдаемое разделение изотопов. Этот феномен имеет важное значение при объяснении изотопного состава формационных вод, таких, как рассолы нефтяных залежей.

2.2. УГЛЕРОД

Углерод — один из наиболее распространенных элементов во Вселенной, но на Земле он относится к малораспространенным элементам. Среднее содержание углерода в земной коре и мантии, вероятно, составляет несколько сотых процента. Помимо того, что углерод играет ключевую роль в биосфере, неорганический углерод встречается в виде разнообразных соединений с разной степенью окисления, как, например, алмаз и двуокись углерода. Распределение более окисленных соединений углерода в образцах неорганического происхождения и более восстановленного углерода в биосфере создает идеальные условия для фракционирования изотопов этого элемента в природных образованиях.

Углерод имеет два стабильных изотопа:

^{12}C : 98,89% (эталонная масса для шкалы атомных весов),

^{13}C : 1,11% [498].

В природных образованиях вариации изотопного состава углерода превышают 100% (без учета углерода метеоритов). В литературе приводились данные о нахождении тяжелых карбонатов с величинами δ , большими, чем +20‰, и легкого метана с величиной δ , равной -90‰ (см. также рис. 9).

2.2.1. МЕТОДЫ ПОДГОТОВКИ ПРОБ. Отношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ определяются в газе CO_2 , который получают несколькими методами:

1 а. Карбонаты реагируют со 100%-ной фосфорной кислотой при температурах от 25 до 75°C (в зависимости от разлагаемого карбоната) с выделением CO_2 (см. также кислород).

1 б. Термическое разложение.

2. Органические соединения обычно окисляют в токе кислорода при температуре примерно 1000°C или таким окисляющим агентом, как CuO .

2.2.2. СТАНДАРТЫ. Различные исследователи пользовались разными стандартами. Стандарт PDB, приведенный в табл. 6, является эталонным стандартом, хотя он был израсходован несколько лет назад. Поскольку золенгофенский известняк NBS-20 не очень доступен как стандарт, недавно были предложены новые стандарты — NBS-18 и NBS-19 (карбонатит и морской известняк соответственно).

2.2.3. ПРОЦЕССЫ РАЗДЕЛЕНИЯ. Два главных источника углерода — органический материал и осадочные карбонаты — совершенно отличны друг от друга по изотопному составу вследствие двух различных реакций, протекающих в них:

1. Кинетический эффект в процессе фотосинтеза приводит к обеднению ^{12}C в остаточной CO_2 и концентрированию легкого изотопа ^{12}C в синтезируемом органическом веществе.

2. Химический обмен в системе атмосферная CO_2 — растворенная HCO_3^- приводит к обогащению бикарбонатов тяжелым ^{13}C .

1. Фракционирование изотопов углерода растениями в лабораторных условиях изучалось многими исследователями [536, 1, 687, 653, 69, 535, 842]. В равновесных условиях HCO_3^- раствора значительно обогащена ^{13}C по сравнению с газообразной CO_2 (см. п.2), и поэтому изотопный состав углерода биологического материала варьирует в зависимости от доступного источника углерода. Поэтому органические соединения, образу-

ТАБЛИЦА 6. Изотопные стандарты углерода, обычно используемые при исследованиях. Большинство величин $\delta^{13}\text{C}$ дано по Крейгу [112]

Название стандарта	$\delta^{13}\text{C}$
Чикагский стандарт PDB (<i>Belemnitella americana</i> из формации Пи-Ди мелового возраста, Южная Каролина)	0
Золенгофенский известняк NBS-20	-1,1
Графит NBS-21	-21,8
Стандартная нефть NBS-22	-29,4

щиеся из атмосферной CO_2 и океанической HCO_3^- , могут различаться по содержанию в них ^{13}C .

Величина фракционирования изотопов углерода при фотосинтезе зависит от баланса, установившегося между двумя последовательными процессами, контролирующими его скорость: диффузией CO_2 в хлоропласты и собственно реакцией карбоксилирования. Начальным химическим продуктом, образующимся при фотосинтезе в большинстве растений, является трехуглеродная молекула фосфоглицериновой кислоты. Эти растения относятся к C_3 -типу, а соответствующий тип фотосинтеза называется циклом Кальвина. Недавно была открыта новая модель фотосинтеза, в которой CO_2 добавляется к фосфоенолпирувату с образованием четырехуглеродной молекулы яблочной кислоты. Последняя затем декарбоксилируется и поставляет CO_2 для нормального цикла Кальвина. Этот процесс назван C_4 -типом, или циклом Хетч-Слека, и по-видимому, является более эффективным, чем C_3 -тип. Скорость ассимиляции CO_2 растениями типа C_4 почти в два раза выше, чем растениями типа C_3 .

Существуют две группы растений, которые осуществляют четырехуглеродную реакцию карбоксилирования. Первая, включающая ряд видов, в основном травы, распространена в жарких полупустынных районах. Помимо того, что эти растения имеют отличный изотопный состав углерода, они характеризуются определенным строением листьев. Другая группа представлена суккулентными растениями, для которых характерен метаболизм органических кислот по типу семейства толстянковых (CAM). Суккулентные растения адсорбируют CO_2 в ночное время с образованием яблочной кислоты, которая декарбоксилирует на другой день, и CO_2 вновь ассимилируется в цикле Кальвина. Это позволяет растениям сохранять их поры закрытыми в течение сухого и жаркого дня, тем самым сокращая до минимума потерю воды при дыхании. Возможно, что развитие растений по типу C_4 связано с эволюционным приспособлением к жаркому сухому климату.

Совершенно другой подход к объяснению механизма фракционирования изотопов углерода при фотосинтезе предложен Галимовым [239, 241]¹, который развивает модель внутримолекулярных равновесных изотопных эффектов в биологических системах. По его мнению, изотопный состав углерода в органическом веществе зависит от его структурного положения. Так, например, все органическое вещество обычно обогащено ^{12}C , а карбоксил- и карбонил-группы обогащены ^{13}C в такой же степени, как и карбонатный углерод. Взгляды Галимова освещают в совершенно ином свете факторы, управляющие распределением изотопов углерода в соединениях, образованных биологическим путем. С помощью этой модели можно объяснить, например, присутствие изотопно тяжелого углерода в некоторых узеллитах ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [297]). Однако вопрос, волнующий большин-

¹ Более детально см.: Галимов Э. М. Природа биологического фракционирования изотопов. М., Наука, 1981, с. 247 — *Прим. ред.*

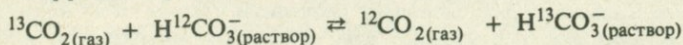
ТАБЛИЦА 7. Экспериментально найденное фракционирование изотопов углерода между растворенным бикарбонатом и газообразной CO_2 (значения для 20°C рассчитаны с использованием температурной зависимости $-0,109\text{‰}/^\circ\text{C}$)

Литературный источник	Фракционирование в ‰ (20°C) $10^3 \ln \alpha$
Дэзер и Дегенс [152]	7,6
Вендт [824]	8,8
Эмрих и др. [179]	8,4
Мук и др. [467]	8,5

ство биологов, — ведет ли себя биологическая система как равновесная, — остается открытым.

2. Фракционирование изотопов углерода между CaCO_3 и CO_2 (газ) было рассчитано теоретически до высоких температур Боттингой [54], а Мук и др. [467] экспериментально определили фракционирование между растворенной HCO_3^- и газообразной CO_2 при комнатной температуре. Температурная зависимость изотопного состава растворимых соединений углерода по отношению к H_2CO_3 показана на рис. 7. При температуре выше 100°C фракционирование относительно небольшое, поэтому изотопный состав H_2CO_3 в растворе может быть аппроксимирован на основании известного изотопного состава газообразной CO_2 [507].

Коэффициент разделения изотопов в равновесной реакции



определялся несколько раз (табл. 7).

Изотопный обмен протекает по механизму гидратирования — де-

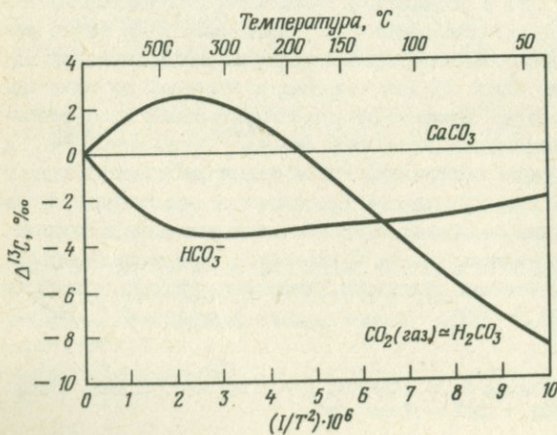


РИС. 7. График зависимости фракционирования изотопов углерода от температуры между некоторыми углеродсодержащими соединениями и CaCO_3 . Величина $\Delta^{13}\text{C}$ равна разнице значений $\delta^{13}\text{C}$ между соединениями и CaCO_3 (отметим, что точка пересечения на кривой H_2CO_3 соответствует температуре 190°) [585].

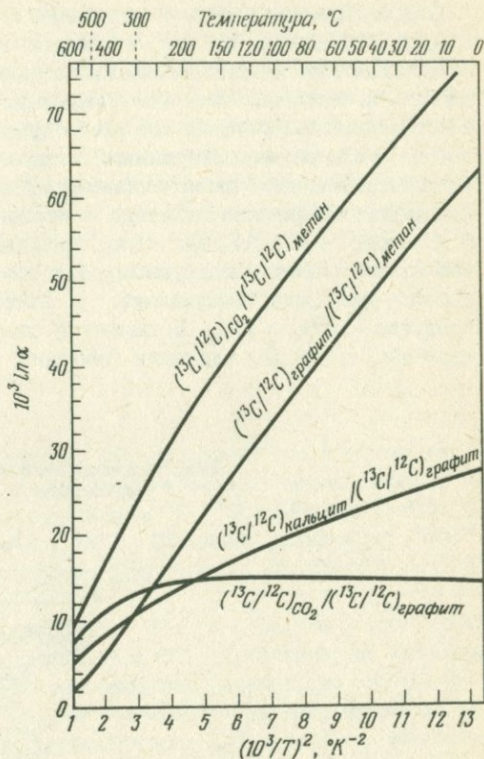


РИС. 8. Теоретически рассчитанная зависимость коэффициентов разделения изотопов углерода от температуры при обмене между графитом, кальцитом, двуокисью углерода и метаном [57].

гидратирования газообразного CO_2 и является относительно медленным процессом [455].

Боттинга [54] рассчитал коэффициент разделения для изотопно-обменной системы, включающей кальцит, двуокись углерода, графит и метан. Вторичная по отношению к системе кальцит — двуокись углерода система двуокись углерода — метан играет важную роль в геологии (см. рис.8).

3. Другими важными процессами, вызывающими значительное фракционирование изотопов в цикле углерода, являются следующие:

а) Крекинг углеводородов. По мнению Франка и Саккета [215], в формировании изотопного состава легких углеводородов, особенно метана, образующихся в процессе крекинга, важное значение имеет кинетический изотопный эффект.

б) Процессы диффузии. Значительное изотопное фракционирование может происходить при миграции природного газа. Сложный эффект такого фракционирования при миграции обсуждается в разд. 3.7.1.4.

2.2.4. ВЗАИМОСВЯЗЬ РЕЗЕРВУАРОВ КАРБОНАТНОГО И ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА. На рис. 9 схематично показаны диапазоны вариаций $\delta^{13}\text{C}$ в некоторых наиболее важных соединениях углерода. Как уже упоминалось, на Земле имеются два главных резервуара углерода — карбонаты и восстановленный углерод биогенной природы. Эти резервуары характеризуются очень разным изотопным составом: карбонаты являются изотопно тяжелыми и имеют среднее значение $\delta^{13}\text{C}$ около 0‰, а биогенные восстановленные соединения углерода — изотопно легкие, их среднее значение $\delta^{13}\text{C}$ около -25‰. Кроме того, большое различие в изотопном составе наблюдается между продуктом разложения карбонатов — CO_2 , образующимся при декарбонатизации, и продуктами распада органического вещества — CH_4 и CO_2 . В закрытой системе, содержащей различные соединения углерода, вариации значений $\delta^{13}\text{C}$ могут быть результатом

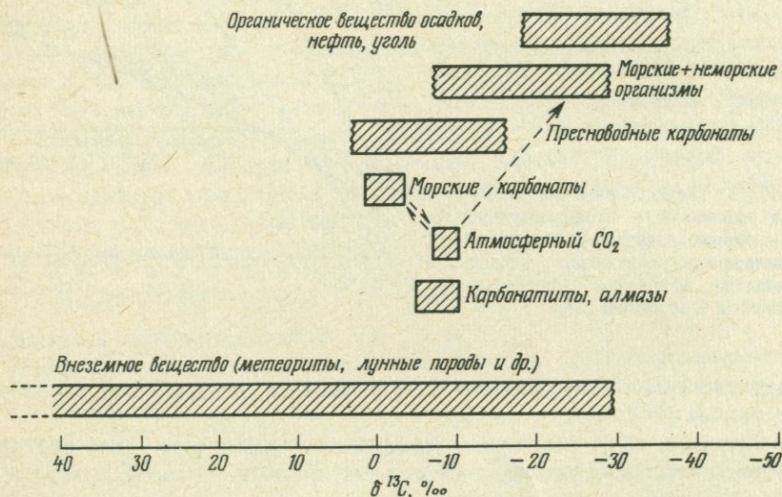


РИС. 9. Отношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в наиболее распространенных соединениях углерода ($\delta^{13}\text{C}$ относительно PDB).

окислительно-восстановительных реакций. Поэтому считается, что карбонаты с большими отрицательными величинами $\delta^{13}\text{C}$ образованы из углерода органического вещества (см., например, [553], для пластовых вод [298, 628], для карбонатных конкреций [369] и для карбонатов из Пятнистой зоны, Израиль, которые образовались в процессе термального метаморфизма при сгорании органического вещества). Во всех этих случаях было установлено влияние органического вещества.

2.3. КИСЛОРОД

Кислород — наиболее распространенный элемент на Земле. Он образует газообразные, жидкие и твердые соединения, большинство из которых стабильно в широком температурном интервале. Благодаря этому кислород представляет собой один из наиболее интересных элементов в геохимии изотопов. Вопросы природных вариаций изотопного состава кислорода рассмотрены в большом количестве статей; было опубликовано также несколько обзорных работ [680, 181, 78, 185, 728, 244, 731, 58].

Кислород имеет три стабильных изотопа, характеризующиеся следующей распространенностью [244]:

^{16}O : 99,763%,

^{17}O : 0,0375%,

^{18}O : 0,1995%.

Обычно определяется отношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, поскольку эти изотопы имеют большую распространенность и наибольшую разницу масс. Биртши [17] определил абсолютное значение отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в образце SMOW, которое составляет $(2005,20 \pm 0,45) \cdot 10^{-6}$. Величина отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ может варьировать в пределах 10%, а в абсолютных значениях — от 1:475 до 1:525.

2.3.1. МЕТОДЫ ПОДГОТОВКИ. Почти всегда для масс-спектрометрического анализа используется CO_2 . Выделение же кислорода из разнообразных его соединений производится различными методами.

Кислород из *силикатов* и *окислов* выделяется при фторировании их с помощью F_2 или BrF_5 , затем он превращается в CO_2 в трубке с никелевым катализатором при температуре 500 — 600°C. Разложение посредством восстановления углеродом при температурах от 1000 до 2000°C применимо для кварца и окислов железа, но непригодно для всех силикатов [82]. Метод выделения кислорода с использованием F_2 или BrF_5 описан Тейлором и Эпштейном [737], а также Клейтоном и Майедей [83]. Побочные газообразные продукты отделяют от кислорода с помощью ловушек, охлаждаемых жидким азотом, а избыток F_2 реагирует в ловушке с KBr с образованием KF и Br_2 ; последний конденсируется на жидком азоте. При применении BrF_5 последняя процедура необязательна. Кислород переводится в CO_2 при взаимодействии с нагретым графитовым стержнем.

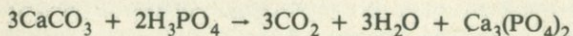
При выделении кислорода необходимо обеспечить его полный выход, поскольку низкий выход из-за недостаточной температуры или времени реакции может привести к искажению отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$.

При выделении кислорода из *фосфатов* следует пользоваться фторидным методом в несколько измененном виде, как описано Таджем [778].

Сульфаты осаждают в виде BaSO_4 , а затем его восстанавливают углеродом при температуре 1000°C до CO_2 и CO . CO превращают в CO_2 с помощью высоковольтного разряда между платиновыми пластинами [417].

При использовании этой методики необходимо соблюдать предосторожности для устранения эффекта памяти [615].

Карбонаты разлагают 100%-ной фосфорной кислотой при температурах от 25 до 75°C в зависимости от состава карбоната [445]. Уравнение реакции разложения карбонатов



показывает, что только $\frac{2}{3}$ исходного количества кислорода карбоната переходит в CO_2 .

При разложении карбонатов фосфорной кислотой следует учитывать, что различные карбонаты при этом имеют разные коэффициенты разделения (см. табл. 8).

Изотопное отношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в воде обычно определяется методом уравновешивания небольшого количества CO_2 с избытком H_2O с последующим анализом этого CO_2 . Равновесный коэффициент разделения между CO_2 и H_2O определялся неоднократно [103, 514, 56, 46, 524]; все данные находятся в диапазоне от 1,0407 до 1,0417. О'Нил [524] проверил этот коэффициент и предложил принять за истинное значение величину 1,0412 для 25°C.

2.3.2. СТАНДАРТЫ. Первоначальным стандартом, по крайней мере для палеотемпературных определений, являлся стандарт PDB — белемнит мелового возраста из формации Пи-Ди. Этот стандарт к настоящему времени почти полностью исчерпан. Значение $\delta^{18}\text{O}$ общего кислорода карбоната PDB составляет +30,6 ‰ по шкале SMOW. Заметим, что выделяющийся при разложении карбоната CO_2 имеет изотопный состав +40,9 ‰; различие примерно в 10 ‰ вызвано фракционированием изотопов кислорода при разложении CaCO_3 до CO_2 . Эту разницу примерно в 10 ‰ следует всегда учитывать при сравнении значений $\delta^{18}\text{O}$, полученных относительно стандарта PDB со шкалой SMOW. Фридман и О'Нил [223] дают следующее уравнение для сопоставления этих значений:

$$\delta^{18}\text{O}_{(\text{SMOW})} = 1,03086 (\delta_{(\text{PDB})}) + 30,86.$$

В настоящее время Национальное бюро стандартов предложило два других карбоната в качестве стандартов: NBS-18 — карбонатит и NBS-19 — известняк.

ТАБЛИЦА 8. Коэффициенты разделения изотопов в процессе выделения CO_2 из различных карбонатов (по Шарману и Клейтону [660], см. работу Гарлика [243])

Минерал	α	$1000 \ln \alpha \approx \delta(\text{CO}_2) - \delta(\text{карбонат})$
Родохрозит	1,01012	10,07
Кальцит	1,01025	10,20
Арагонит	1,01034	10,29
Доломит (упорядоченный)	1,01109	11,03

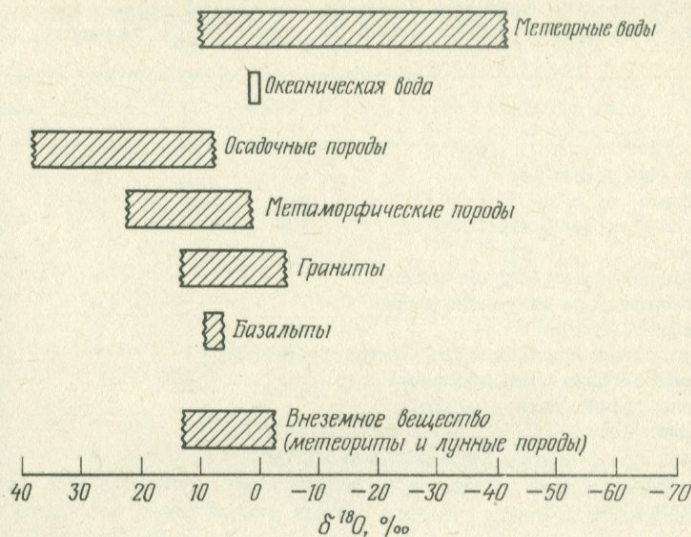


РИС. 10. Отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в наиболее распространенных кислородсодержащих соединениях ($\delta^{18}\text{O}$ относительно SMOW).

В качестве стандарта наиболее часто сейчас используется SMOW, за исключением, пожалуй, палеотемпературных исследований. Стандартом SMOW первоначально был образец среднеокеанической воды, предложенный Крейгом [114]. Впоследствии появились еще два стандарта SMOW, что вызвало некоторую путаницу. В большинстве своих работ Тейлор и Эпштейн использовали стандарт, названный SMOW, относительно которого образец потсдамского известняка имел значение $\delta^{18}\text{O}$, равное +15,5 ‰. Наконец, Крейг приготовил большое количество воды для Международного агентства по атомной энергии в Вене. Эта вода получила название SMOW-V. Было установлено, что изотопный состав кислорода этой воды идентичен в пределах аналитической ошибки первоначально определенному SMOW. Все приводимые ниже данные отнесены к стандарту SMOW.

2.3.3. ПРОЦЕССЫ РАЗДЕДЕНИЯ. В природных образцах отношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ варьирует в пределах 100 ‰. Эти вариации обусловлены равновесными и кинетическими эффектами. На рис. 10 схематически показаны вариации изотопов кислорода в природных объектах.

2.3.3.1. Реакции равновесного обмена. Природные образцы иногда обнаруживают удивительное постоянство в относительном содержании ^{18}O в различных минералах. Тейлор [727] расположил сосуществующие минералы, согласно их относительному обогащению изотопом ^{18}O (табл. 9). Этот порядок обусловлен кристаллохимическими связями, которые оказывают влияние на относительное сродство к ^{18}O . Чем более высокополяризованными являются силикаты, тем сильнее проявляется в них тенденция к кон-

ТАБЛИЦА 9 Последовательность минералов (снизу вверх) в порядке возрастания содержания ^{18}O при равновесных реакциях изотопного обмена кислорода

Минерал	Величина δ^a
1. Кварц (тридимит)	15,0
2. Доломит	14,2
3. Калиевый полевой шпат, альбит	13,0
4. Кальцит	12,8
5. Обогащенный натрием плагиоклаз	12,5
6. Обогащенный кальцием плагиоклаз	11,5
7. Мусковит, парагонит	11,3
8. Авгит, ортопироксен, диопсид (кианит, глаукофан)	10,5
9. Роговая обманка (сфен, лавсонит)	10,0
10. Оливин, гранат (циркон, апатит)	9,5
11. Биотит	8,5
12. Хлорит	8,0
13. Ильменит	5,5
14. Магнетит, гематит	4,5

^a Приведенные значения δ являются гипотетическими, но они достаточно типичны для мелкозернистых кристаллических сланцев низкой и средней ступени метаморфизма. Минералы, заключенные в скобки, менее изучены относительно их места в последовательности среди основных минералов.

центрированию ^{18}O . Исключение составляют силикаты с группой HO , которые не подчиняются этой закономерности. Качественно изотопный эффект можно подразделить на два фактора: один зависит от силы связи, а другой — от масс. Минералы, обогащенные ^{18}O , или имеют наиболее сильную кислородную связь, или/и кислород в них связан с катионами, обладающими наименьшим атомным весом или наибольшим ионным потенциалом (отношение заряда к радиусу атома).

В кварце каждый кислород тесно связан с двумя атомами кремния, а связь $\text{Si} - \text{O}$ является наиболее прочной в структуре силикатов. Связь $\text{Al} - \text{O}$ длиннее, а поэтому она слабее связи $\text{Si} - \text{O}$; кроме того, Al почти не отличается от Si по атомному весу. Поэтому все полевые шпаты имеют более низкие значения $\delta^{18}\text{O}$ по сравнению со щелочными полевыми шпатами.

Влияние массы катиона на фракционирование изотопов кислорода между различными карбонатами и водой показано в табл. 10 [522]. Из этих данных видно, что массы двухвалентных катионов оказывают небольшое влияние на содержание ^{18}O в карбонатах. Однако все карбонаты имеют относительно высокое содержание этого изотопа, что обусловлено наличием в их структуре сильной связи кислорода с небольшим по размеру и сильно заряженным ионом C^{4+} . Для силикатов эффект масс, например замещение K на Na или Mg на Fe , не оказывает существенного влияния на изотопный состав кислорода, поскольку связи $\text{Si} - \text{O}$ при этом не изменяются.

ТАБЛИЦА 10. Фракционирование изотопов кислорода при равновесии различных карбонатов с водой при 250°C

Катион	1000 ln α	Атомный вес катиона
CaCO ₃	7,9	40,07
SrCO ₃	7,4	87,63
CdCO ₃	6,8	112,41
BaCO ₃	6,2	137,37
PbCO ₃	5,6	207,20

Следует напомнить, что эффект фракционирования гораздо больше при низкой температуре, чем при 250°C.

Систематизация распределений отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в различных минералах показывает, что для природных ассоциаций можно было бы получить ценную информацию о температурах образования минералов до 1000°C и выше, если бы существовали калибровочные кривые для различных минеральных пар. В ассоциации из n фаз можно получить $n - 1$ независимых данных по температурам образования: по каждой паре — одну температуру. В случае когда по каждой минеральной паре получаются одинаковые температуры, есть основание считать, что в сосуществующих минералах было достигнуто равновесное распределение изотопов, причем равновесие было «заморожено» при одной и той же температуре в каждом минерале изучаемой ассоциации. Если по одному из минералов температура не совпадает с другими равновесными парами, это свидетельствует о том, что этот минерал или не находился в равновесии со всеми другими минералами ассоциации, или кислород в нем подвергся изотопному обмену после образования всей ассоциации.

Сравнение с другими геотермометрами указывает на преимущество изотопного термометра, который не зависит от давления. Это свойство изотопных молекул связано с тем, что молярные объемы изотопных молекул и образованных из них кристаллов ощутимо не различаются. Клейтон и др. [74] проверили это предположение экспериментально для кальцита.

Механизм изотопного обмена кислородом между минералами и флюидной фазой рассмотрен в ряде работ. Обычно обсуждаются два различных механизма: по первому механизму контролирующей стадией обмена является диффузия изотопов, а по второму скорость обмена контролируется растворением и перекристаллизацией. Наиболее вероятный механизм изотопного обмена кислорода между карбонатами и водными растворами — растворение и переосаждение минералов (см., например, работы [522, 10]). О'Нил и Тейлор [520] показали, что в случае полевых шпатов и растворов солей обмен происходит в очень локальных участках, когда эти минералы растворяются и переосаждаются на месте. Тот же механизм был предложен Мэттьюзом и Беккинсейлом [439] для кварца. Однако

Янд и Андерсон [848] предполагают, что происходит диффузия ионов гидроксидов и молекул воды через полевой шпат без разрушения ионов в тетраэдрической координации или замещения катионов.

В лабораторных экспериментах по обмену минералы подбираются таким образом, чтобы в одной серии опытов равновесие достигалось со стороны состава минерала, сильно обогащенного ^{18}O , а в другой — сильно обедненного ^{18}O . Эти два подхода к достижению равновесия не всегда можно осуществить на практике, поскольку в лабораторных экспериментах скорости обмена между многими минералами и водными растворами очень малы даже при высоких температурах. Поэтому Нортроп и Клейтон [504] на примере системы доломит — вода разработали методику определения равновесного коэффициента разделения по результатам частичного обмена. Эта методика была также использована для определения коэффициента разделения в системе барит — вода [392].

Низкая скорость обмена препятствует точному определению коэффициента разделения изотопов при температурах, меньших 300°C . Недавно была предложена новая методика для медленного обмена кислорода кварца и воды с использованием данных обмена трех изотопов кислорода [437]. На графике в координатах $\delta^{17}\text{O}$ и $\delta^{18}\text{O}$ результаты частичного обмена располагаются на прямой линии между исходным материалом и равновесным значением. Пользуясь этим методом, получили достоверную константу изотопного обмена для 250°C .

Поскольку при низких температурах скорости обмена очень небольшие, обычно результаты обмена при высокой температуре экстраполируют до низких температур. Для этого используется уравнение

$$\ln \alpha = A + B/T^2,$$

где A и B — константы, а T — абсолютная температура. Хотя, по мнению Стерна и др. [709], это уравнение не имеет теоретической основы для общего применения, большинство экспериментально определенных коэффициентов разделения, по-видимому, показывают зависимость от температуры согласно этому уравнению. Боттинга и Джавой [57] рассмотрели теоретические основы с другой, чем Стерн [709], точки зрения и пришли к выводу, что для безводных силикатов и магнетита в области температур от 500 до 800°C можно использовать следующее уравнение:

$$1000 \ln \alpha = 3,7 + B/T^2.$$

Используя экспериментально найденные зависимости коэффициентов разделения от температуры и данные по фракционированию изотопов кислорода в природных образцах, Боттинга и Джавой [57] предложили уравнение фракционирования изотопов кислорода для систем кварц — вода, полевой шпат — вода, мусковит — вода и магнетит — вода. Эти уравнения отличаются от ранее опубликованных, но более согласованы между собой и позволяют получать сопоставимые температуры по уже известным значениям $\delta^{18}\text{O}$ для разных минералов.

Значительные расхождения существуют между различными калибровочными кривыми фракционирования в системе кварц — вода, а следовательно, между кварцем и другими минералами. Поскольку в большинстве экспериментальных работ по обмену в растворе находился какой-либо один минерал, данные по разделению изотопов между различными минералами и соединениями приходится получать из двух различных серий экспериментов. Это может привести к ошибкам, обусловленным следующими факторами:

1. Возможное влияние химического состава растворов на изотопный состав [776], так как в разных экспериментах использовались или чистая вода, или растворы, содержащие до трех молей NaCl и KCl.

2. Неточность определения коэффициента разделения в системе $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при температуре 25°C .

Чтобы избежать этих ошибок, Блеттнер и Бёрд [48] добивались равновесия двух минералов — кварца и калиевого полевого шпата с одним и тем же флюидом в одной бомбе. Таким образом, в этом случае калибровочные кривые не зависели от химического состава растворов и на них не сказывались эффекты, описанные Трусделом [776]. Однако минералы могут обмениваться с флюидом с разными скоростями, и в этих случаях трудно доказать, устанавливалось ли равновесие или нет.

Если предположить, что фракционирование изотопов кислорода является линейной функцией от $1/T^2$ (K) по крайней мере в диапазоне от 200 до 800°C , тогда изотопный геотермометр может быть получен только на основании двух калибровочных точек. Блеттнер и Бёрд [48] для пары кварц — калишпат получили калибровочную точку для 600°C , а Блеттнер [47] получил такую точку для температуры 275°C при изучении геотер-

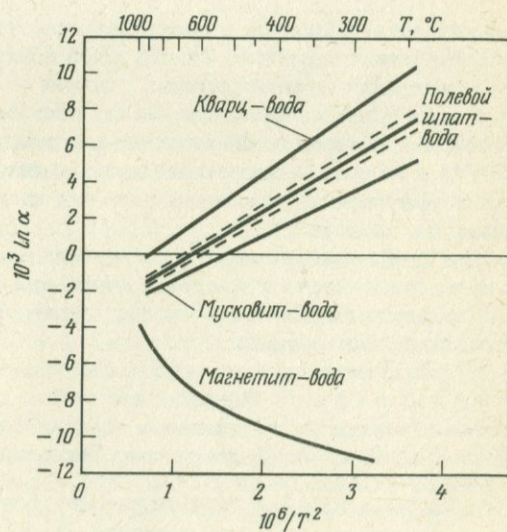


РИС. 11. Схематическая диаграмма, показывающая некоторые основные экспериментальные кривые равновесного фракционирования изотопов кислорода [233].

ТАБЛИЦА 11. Экспериментально найденная зависимость от температуры коэффициентов разделения изотопов кислорода между водой и минералом. Минералы расположены в порядке уменьшения содержания ^{18}O . Температурная зависимость в определенном интервале температур описывается уравнением $10^3 \ln \alpha = A/T^2 + B$. (Данные взяты в основном из работы Фридмана и О'Нила [223]).

$$\left[\alpha = \frac{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{(\text{минерал})}}{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{(\text{вода})}} \right]$$

Минерал	$10^3 \ln \alpha$	Примечания	Литературный источник
Кварц	3,38 ($10^6 T^{-2}$) - 2,90	200 - 500°C	[92]
Кварц	2,51 ($10^6 T^{-2}$) - 1,46	500 - 750°C	[92]
Ангидрит	3,88 ($10^6 T^{-2}$) - 2,90		[413]
Барит	3,01 ($10^6 T^{-2}$) - 7,30		[586]
Полевой шпат	2,91 ($10^6 T^{-2}$) - 3,41	Щелочной полевой шпат, 350 - 800°C	[520]
Карбонаты	2,78 ($10^6 T^{-2}$) - 2,89	CaCO_3	[521]
Мусковит	2,38 ($10^6 T^{-2}$) - 3,89	400 - 650°C	[521]
Гранат			[734]
Биотит			[34]
Рутил	-4,1 ($10^6 T^{-2}$) +1,46	575 - 775°C	[2]
Магнетит			[35]

мального поля Бродлендс в Новой Зеландии, где температуру можно было измерить непосредственно. Однако такой подход, когда одна точка получена из экспериментальной системы, а другая — из природной, может привести к некоторым ошибкам, так как нет достоверного доказательства, что в природной геотермальной системе достигается истинное равновесие. В табл. 11 и на рис. 11 сведены все экспериментальные данные по зависимостям коэффициентов разделения изотопов кислорода между содой и минералами от температуры.

2.3.3.2. *Фракционирование при кинетических процессах.* Фракционирование изотопов кислорода, происходящее при фотосинтезе [157] и дыхании [400], обусловлено кинетическим изотопным эффектом. Детали этого процесса обсуждаются в разд. 3.6.2.

2.3.3.3. *Другие процессы фракционирования.* а) Различие в давлении паров. Вариации изотопного состава природных вод обусловлены различиями парциальных давлений паров воды: молекулы с легким изотопом имеют более высокое давление, чем молекулы с тяжелым изотопом.

б) Гидратация. При гидратации большинства ионов происходит фракционирование изотопов кислорода. Однако различия изотопных отно-

шений гидратированной и свободной воды в разбавленных растворах представляют чисто научный интерес, поскольку эти различия находятся в пределах точности изотопного анализа. В насыщенных же соляных растворах, по данным Федера и Таубе [204], Таубе [723], Софера и Гата [695] и Труследа [776], наблюдаются значительные различия отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ гидратированной и свободной воды. Эти эффекты следует учитывать при изучении природных рассолов, таких, как рассолы нефтяных полей, гидротермальные растворы и сильно минерализованные воды, например воды Мертвого моря.

2.3.4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МИНЕРАЛА С ВОДОЙ. Геохимия изотопов кислорода представляет особый интерес, когда изучается взаимодействие воды и породы. Изотопия кислорода в этом случае может быть применена для геотермометрии, установления возможных источников воды и для определения минимальной величины отношения вода/порода при их взаимодействии. Геохимическим следствием такого взаимодействия является изменение изотопного состава как породы, так и воды или одной воды. Из экспериментальных и теоретических работ известно, что фракционирование изотопов кислорода при изотопном равновесии между силикатами и водой наибольшее при низких температурах и уменьшается с их повышением, причем силикаты обогащаются изотопом ^{18}O . Для более яркой иллюстрации этого феномена ниже приведены значения $\delta^{18}\text{O}$ двух минералов — кварца и хлорита, которые охватывают почти весь диапазон фракционирования в системе силикат — вода. Эти минералы находятся при разных температурах в равновесии с флюидом, имеющим значение $\delta^{18}\text{O} = 0 \text{ ‰}$ [697].

	100°C	25°C	400°C
Кварц	+23 ‰	+10 ‰	+4 ‰
Хлорит	+8 ‰	+12 ‰	-2 ‰

Из приведенных данных ясно видно, почему кварц в осадочных породах является изотопно более тяжелым, чем в магматических.

Величина любого изменения $\delta^{18}\text{O}$ определяется первоначальными изотопными составами воды и породы, а также соотношением количеств кислорода воды и кислорода породы. Можно рассмотреть два крайних случая модели:

1. Порода \gg вода. В этом случае значение $\delta^{18}\text{O}$ породы остается неизменным, а во флюиде оно значительно изменяется. Примерами могут служить положительные величины $\delta^{18}\text{O}$ (до 15 ‰) воды в геотермальных районах [115].

2. Вода \gg порода. Значение $\delta^{18}\text{O}$ породы изменяется, а во флюиде остается постоянным. Примером являются изотопные эффекты, наблюдаемые в подводных выветрелых базальтах, которые подвергаются взаимодействию с огромным резервуаром морской воды. Наибольшее наблюдаемое

значение $\delta^{18}\text{O}$ в измененном базальтовом материале достигало +17,5 ‰, а наименьшее -3,6 ‰.

Относительное соотношение кислорода в обменивающейся системе вода — минерал можно установить, пользуясь моделью закрытой системы [664]. Согласно этой модели, система первоначально содержала g атомных процентов кислорода породы и w атомных процентов кислорода воды. Если не принимать во внимание воду, израсходованную в процессе реакции, имеем

$$g\delta_{gi} + w\delta_{wi} = \delta_T,$$

$$g\delta_{gf} + w\delta_{wf} = \delta_T,$$

где δ_{gi} , δ_{gf} и δ_{wi} , δ_{wf} — исходный и конечный изотопные составы кислорода породы и воды, δ_T — изотопный состав кислорода всей системы. Решая уравнение относительно w/g , получаем

$$\frac{w}{g} = \frac{\delta_{gi} - \delta_{gf}}{\delta_{wf} - \delta_{wi}}.$$

Такую модель можно использовать для определения минимального соотношения количеств флюида и обменивающейся породы.

2.4. СЕРА

Сера имеет четыре стабильных изотопа, распространенность которых следующая [427]:

$$^{32}\text{S} : 95,02\%,$$

$$^{33}\text{S} : 0,75\%,$$

$$^{34}\text{S} : 4,41\%,$$

$$^{36}\text{S} : 0,02\%.$$

Сера присутствует почти во всех природных объектах: как примесь в изверженных и метаморфических породах, обычно в виде сульфидов, в биосфере в составе сырой нефти и угля; в океанической воде в виде сульфата; в морских осадках в виде сульфидов и сульфатов. Сера — основной компонент сульфидных рудных месторождений и сульфатов эвапоритов. Эти примеры охватывают широкий температурный диапазон геологических процессов. Сера встречается в различных состояниях окисления — от сульфидов и элементарной серы до сульфатов. Благодаря этому она представляет особый интерес в геохимии стабильных изотопов.

Первыми широкие вариации в изотопном составе серы обнаружили Год и др. [759], а также Трофимов [774]. К настоящему времени обнаружены образцы, отличающиеся друг от друга по изотопному составу серы более чем на 150 ‰. Например, наиболее тяжелый сульфат имеет $\delta^{34}\text{S}$, превыша-

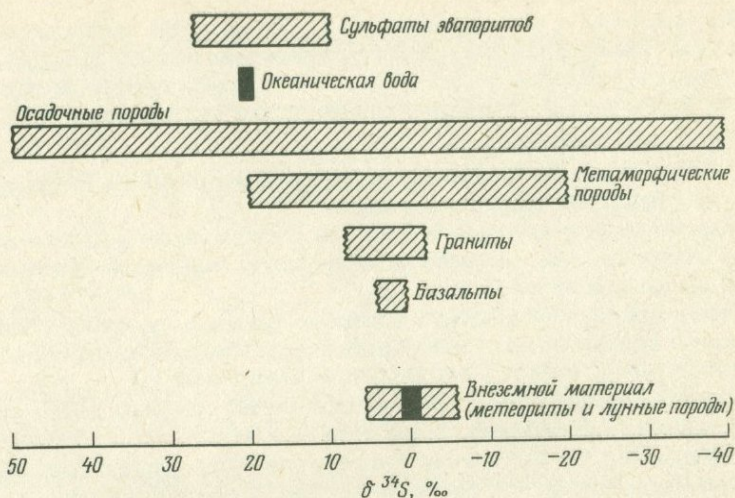


РИС. 12. Отношения $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ в некоторых геологически важных объектах ($\delta^{34}\text{S}$ относительно CD троилита).

ющее +90 ‰, а у самого легкого сульфида $\delta^{34}\text{S}$ равно -65‰. Обычные вариации величин $\delta^{34}\text{S}$ приведены на рис. 12.

В ряде опубликованных работ обобщены различные аспекты природных вариаций изотопов серы [753, 754, 600, 495, 496, 509].

2.4.1. СТАНДАРТЫ. В качестве стандарта обычно используется сера троилита из железного метеорита Каньон-Дьябло. В русской литературе приводятся изотопные данные для троилита из Сихотэ-Алинского метеорита.

2.4.2. МЕТОДЫ ПОДГОТОВКИ ПРОБ. На масс-спектрометре измеряется обычно газ SO_2 . Пучельд и др. [555] и Риз [571] описали метод измерения изотопного состава серы из газа SF_6 . Некоторые вопросы, касающиеся химической подготовки различных соединений серы, обсуждены в ряде статей [557, 579, 586]. Чистые сульфиды окисляются до SO_2 с помощью таких окислителей, как CuO , Cu_2O , V_2O_5 и O_2 . Для любого применяемого метода очень важно свести к минимуму образование трехоксида серы и сульфатов. Сжигание в вакууме с использованием твердых окислителей уменьшает примеси посторонних газов, в частности CO_2 , поэтому во многих случаях нет необходимости в очистке SO_2 .

Для извлечения сульфатов и общей серы из пород необходимы соответствующие растворители и восстановители. Тод и др. [763] в качестве восстановителя использовали смесь HCl , H_3PO_2 и HI . Сакаи и др. [627] использовали для этой цели реактив олово (II)-фосфорная кислота (реактив Кйба). В некоторых лабораториях для восстановления пользуются графитом, который смешивают в избытке с сульфатом бария и нагревают при 1100°C в течение 10 мин в токе азота.

Сакаи и др. [620] описали метод, с помощью которого можно перевести

сульфаты и сульфиды, рассеянные в породах, в SO_2 и H_2S соответственно. Эти авторы показали, что при воздействии в вакууме при 280°C на сульфаты и сульфиды безводной фосфорной кислотой, содержащей ионы двухвалентного олова, можно получить из одной пробы одновременно как SO_2 , так и H_2S .

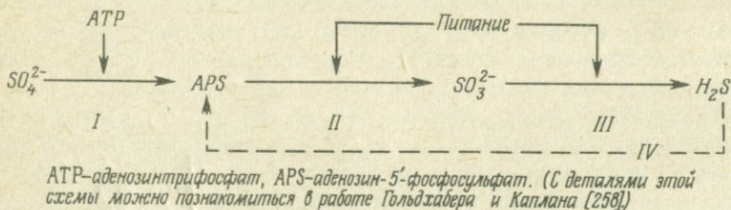
2.4.3. ПРОЦЕССЫ РАЗДЕЛЕНИЯ. За основные вариации изотопов серы в природе ответственны два типа реакций:

а) Кинетический изотопный эффект при бактериальной редукции сульфата до «легкого» H_2S , при котором наблюдается наибольшее фракционирование изотопов в серном цикле.

б) Разнообразные химические обменные реакции, например, между сульфатом и сульфидами или между разными сульфидами, когда наблюдается определенный порядок в распределении содержания ^{34}S .

а) Главными организмами, которые превращают сульфаты в H_2S , являются сульфатредуцирующие бактерии, относящиеся к видам *Desulfovibrio* и *Desulfatoculum*. Эти бактерии используют для роста энергию анаэробного окисления водорода или органического вещества при восстановлении сульфата. Факторы, ограничивающие условия жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий, рассмотрены Зобеллом [850] и суммированы в табл. 12.

Харрисон и Тод [282, 283], Каплан и др. [348], Накаи и Енсен [483, 484], Каплан и Риттенберг [346], Кемп и Тод [958], Мак-Креди и др. [447] и Мак-Креди [446] показали, что в лабораторных опытах при разных условиях может быть достигнуто фракционирование почти в 5%. В экспериментах вышеупомянутых исследователей изменялись такие параметры, как температура, источники электронов, концентрация сульфата и плотность бактериальной популяции. Процесс анаэробной редукции сульфата протекает ступенчато, что схематически можно изобразить следующим образом:



При нормальных условиях скорость реакции контролируется стадией II, т.е. разрывом первой связи S — O. Однако при чрезвычайно низкой концентрации сульфата или необычно хороших условиях питания бактерий скорость реакции контролируется стадией I, что приводит к уменьшению фракционирования до нулевого значения [358, 446].

В отличие от лабораторных экспериментов бактериальная активность в природных условиях характеризуется более медленными скоростями роста бактерий и, следовательно, более медленным прохождением серы через

ТАБЛИЦА 12. Некоторые параметры окружающей среды, лимитирующие развитие сульфатредуцирующих бактерий [850]

Параметр	Диапазоны
Eh	От +350 до -550 мВ
pH	От 4,2 до 10,4
Давление	От 1 до 1000 атм
Температура	От 0 до 100°C
Соленость	От < 1 до 30% NaCl

бактериальные клетки. В таких условиях важную роль может играть реакция IV — обратная реакция между энзиматически связанными соединениями серы [775].

Природная редукция сульфата до сульфида протекает по двум моделям в зависимости от условий окружающей среды.

1. Наиболее простая модель осуществляется в толще застойной воды, которая является бескислородной вследствие слабого вертикального перемешивания. Сульфатредуцирующие бактерии могут развиваться в этих условиях до тех пор, пока окружающая обстановка станет неблагоприятной из-за отравляющего действия образующегося H_2S . Типичными примерами могут служить Черное море и отдельные океанические впадины. Во всех таких случаях H_2S сильно обедняется ^{34}S , в то время как изотопный состав сульфата почти не изменяется (условия открытой системы; см. также разд. 3.8.6).

2. При непрерывном удалении H_2S из системы, например при улетучивании или осаждении в форме сульфида, бактерии восстанавливают сульфат до полного исчерпания пищи или сульфата. Удаление легкого изотопа серы из системы коренным образом изменяет распределение величин $\delta^{34}S$ в соединениях серы. Последнее подчиняется закономерности Рэлея, о которой сказано в разд. 1.3.1: в остаточном сульфате значение $\delta^{34}S$ возрастает по мере уменьшения его концентрации, а в соответствии с этим H_2S , образующийся на более поздних этапах, также обнаруживает более «тяжелые» значения $\delta^{34}S$. Характер изменения значений $\delta^{34}S$ в остаточном сульфате и образующемся H_2S по мере понижения концентрации сульфата показан на рис. 13. Согласно рисунку, на конечном этапе бактериальной деятельности, в условиях «закрытой системы», может образоваться сульфат, очень сильно обогащенный тяжелым изотопом серы.

Кроме редукции сульфата, фракционирование изотопов серы может происходить и при других биологических процессах, например при синтезе серосодержащего биологического материала, биологическом распаде органических соединений и при биологическом окислении сульфида.

При низкой температуре (< 50°C) редукция сульфата, по-видимому, может происходить только за счет бактериальной деятельности. Однако при более высоких температурах (> 250°C) сульфаты могут восстанавли-

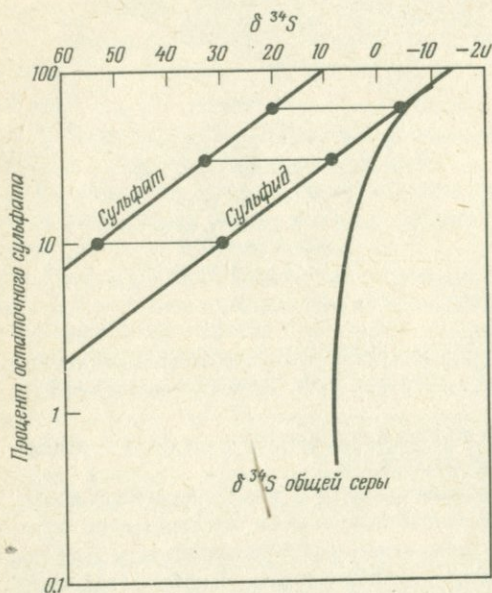
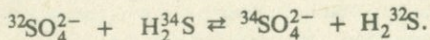


РИС. 13. Изменение значений $\delta^{34}\text{S}$ в образующемся сульфиде и остаточном сульфате в закрытой системе (фракционирование согласно уравнению Рэлея). Принятый коэффициент разделения 1,025, начальный изотопный состав сульфата +10 ‰.

ваться до H_2S при взаимодействии с Fe^{2+} , содержащимся в породах [509]. Такой процесс является главным в условиях, когда морская вода циркулирует через горячие вулканические породы.

б) При относительно высоких температурах ($> 250^\circ\text{C}$), по-видимому, устанавливается изотопное равновесие между сульфатом и сероводородом. Реакцию изотопного обмена между сульфатом и сульфидом можно записать как



Теоретически рассчитанная величина коэффициента разделения α для этой реакции при 25°C составляет $\approx 1,075$ [779]. Поэтому если такой обмен действительно протекает, хотя его механизм еще неизвестен, он должен привести к обеднению сульфида изотопом ^{34}S на 75 ‰ по сравнению с сульфатом. Сакаи [612] рассчитал коэффициенты разделения для температур до 1000°C . Тод и др. [765] экспериментально определили константы равновесия между SO_2 и H_2S в области температур от 500 до 1000°C и сравнили их с теоретическими расчетами. Робинсон [583] изучал фракционирование между H_2S и HSO_4^- и нашел, что экспериментальный коэффициент разделения между этими соединениями несколько меньше теоретического значения, приведенного Сакаи. Сакаи [612] первый отметил, что фракционирование изотопов между различными сульфидами должно привести к заметным вариациям в их изотопном составе в процессе кристаллизации. Теоретическое обоснование фракционирования изотопов серы между сульфидами сделано Сакаи [613] и Бачинским [15] на основании сопоставления приведен-

ТАБЛИЦА 13. Равновесные коэффициенты разделения изотопов серы между сульфидами и H_2S . Температурная зависимость описывается уравнением $10^3 \ln \alpha = A/T^2 + B$ [509]

Минерал	Химический состав	A
Молибденит	MoS_2	0,45
Пирит	FeS_2	0,40
Сфалерит	ZnS	0,10
Пирротин	FeS	0,10
Халькопирит	$CuFeS_2$	-0,05
Ковеллин	CuS	-0,40
Галенит	PbS	-0,63
Халькозин	Cu_2S	-0,75
Аргентит	Ag_2S	-0,80

ных отношений статистических сумм и сил связи в сульфидных минералах. Эти авторы обосновали порядок сульфидов в ряду фракционирования изотопов. Аналогично изотопам кислорода в силикатах сульфидные минералы тоже можно расположить в определенной последовательности согласно относительному обогащению их изотопом ^{34}S ([15]; табл. 13).

Вместо непосредственного сравнения уравнений фракционирования, предложенных разными авторами, Омото и Рай [609] критически рассмотрели все доступные исходные экспериментальные данные. При этом они руководствовались следующими критериями: 1) степень достижения равновесия, 2) ошибки измерений, 3) минимальное и максимальное фракционирование, если равновесие не достигалось, 4) соответствие коэффициентов разделения, полученных из разных серий экспериментов. На рис. 14 и в табл. 13 обобщены значения, которые, по мнению Омото и Рай [509], являются наиболее достоверными коэффициентами разделения относительно H_2S .

в) Другие механизмы фракционирования. Как уже упоминалось в разд. «Водород», тяжелые изотопы как водорода, так и кислорода могут накапливаться в остаточной воде после прохождения ее через богатые глиной осадки (микрофильтрация). Аналогичное явление было обнаружено Нриагу [505] в отношении изотопов серы. При прохождении раствора сульфата через осадок изотоп ^{32}S преимущественно абсорбировался осадком, а остаточный сульфат обогащался изотопом ^{34}S до 6%. Коэффициент разделения зависел от концентрации сульфата в растворе и от количества абсорбированного осадком сульфата. Этот процесс может играть важную роль при формировании изотопного состава пластовых и реликтовых вод.

2.4.4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФИДНЫХ СИСТЕМ. В последние годы появляется все больше экспериментальных данных по распределению изотопов серы в сульфидах, образованных в «гидротермальных» условиях. Недавно провели исследования Кийосу [363], Чаманский и Рай [125], Роттенбахер [594], Хаббертен [321], Смит и др. [692].

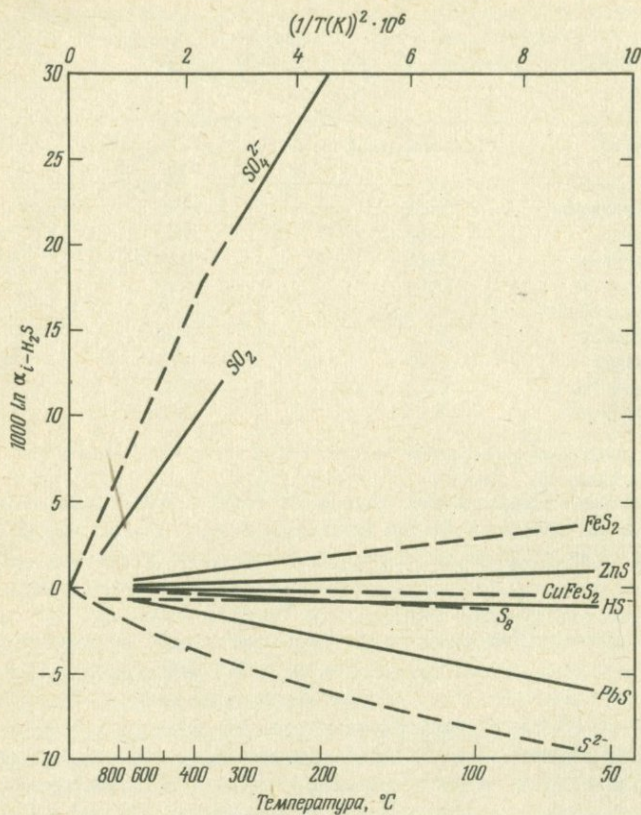


РИС. 14. Графики зависимости равновесных коэффициентов разделения изотопов серы от температуры для разных соединений серы относительно H_2S (сплошные линии — экспериментальные данные, пунктирные линии — экстраполяция или теоретические расчеты) [509].

При изучении экспериментальных систем использовались, по существу, два одинаковых подхода. В одной серии экспериментов оба исследуемых сульфида раздельно помещались в ампулу для обмена, а изотопный обмен между ними осуществлялся за счет переноса парами серы. В другой серии экспериментов вместо газовой фазы использовались гидротермальные растворы. Трудности во всех этих экспериментах были обусловлены осуществлением обменных реакций между минералами.

Смит и др. [692] определили фракционирование изотопов серы в системе, состоящей из пирита, сфалерита и галенита. Эти исследователи подчеркивают, что зависимости между коэффициентами разделения в системе из трех сульфидов позволяют представить геотермометр в виде схемы, показанной на рис. 15.

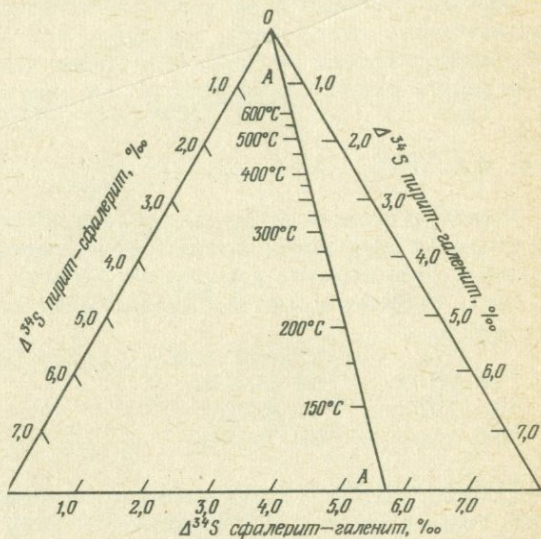


РИС. 15. Серный изотопный геотермометр для системы пирит — сфалерит — галенит [692].

Экспериментально определенные константы равновесия часто не обнаруживают соответствия. Так, например, фракционирование изотопов серы в парах сфалерит — галенит может значительно варьировать в зависимости от того, какой экспериментальной кривой пользоваться. Для различия в изотопном составе в 2‰ расчетные температуры для этой пары составляют: $319 \pm 15^\circ\text{C}$ [125], $286 \pm 19^\circ\text{C}$ [271] и $360 \pm 30^\circ\text{C}$ [339]. Рай [599] показал, что кривая, приведенная в работе Чаманского и Рая [125], дает наилучшее соответствие с температурами гомогенизации газовой-жидких включений в диапазоне от 370 до 125°C .

Минеральные пары могут показывать геологически приемлемые температуры при условии, если оба минерала были образованы в равновесии с рудообразующим раствором, который в свою очередь не менялся по температуре и таким физико-химическим параметрам, как f_{O_2} и pH. Пары сфалерит — галенит на многих месторождениях дают приемлемые температуры даже в тех случаях, когда эти минералы отлагались неодновременно, что предполагает несущественные изменения условий в течение всего времени их образования. Примеры хорошего соответствия изотопных температур по сфалерит-галенитовым парам с температурами гомогенизации газовой-жидких включений приведены Раем [599] для месторождений Провиденсия (Мексика), Касапалька (Перу) и Крид (Колорадо, США). Сфалерит-галенитовая пара позволяет определять температуру с точностью не менее $\pm 40^\circ\text{C}$ даже при учете несоответствия калибровочных кривых. Серный изотопный геотермометр особенно ценен при исследовании массивных руд или метаморфизованных рудных месторождений, где другие методы, такие, как метод использования температуры гомогенизации газовой-жидких включений, нельзя применить.

Пирит-галенитовые пары, с другой стороны, не очень пригодны для температурных определений, поскольку пирит, по-видимому, нередко осаждается в отличие от галенита в течение всего рудного процесса; при этом химизм раствора и его температуры могут существенно меняться.

2.5. СЕЛЕН

Поскольку селен по своему химическому поведению до некоторой степени похож на серу, можно ожидать аналогичного с серой распределения изотопов этого элемента в природных объектах.

Шесть стабильных изотопов селена имеют следующую распространенность [19]:

^{74}Se : 0,87%,	^{78}Se : 23,52%,
^{76}Se : 9,02%,	^{80}Se : 49,82%,
^{77}Se : 7,58%,	^{82}Se : 9,19%.

Отношение $^{82}\text{Se}/^{76}\text{Se}$ в разных объектах определялось Кроузом и Тодом [383], Ризом и Тодом [572], Рашидом и др. [565]. Селен извлекался из природных образцов в виде элементарного селена, а затем фторировался до SeF_6 , который измерялся на масс-спектрометре.

На основании теоретических расчетов Кроуз и Тод [383] пришли к выводу, что ^{76}Se и ^{82}Se отличаются по своим химическим свойствам в такой степени, что при обменных процессах возможно разделение этих изотопов до 60‰.

Следует отметить, что кроме сульфатредуцирующих бактерий имеются другие анаэробные бактерии, способные восстанавливать селенаты и селениты. Рашид и др. [565] показали способность многих организмов вызывать фракционирование изотопов селена при редукции SeO_3^{2-} . Например, шесть различных видов *Salmonella* восстанавливают $^{76}\text{SeO}_3^{2-}$ быстрее, чем $^{82}\text{SeO}_3^{2-}$, что приводит к изменению значений $\delta^{82}\text{Se}$ от -5 до -40‰.

2.6. АЗОТ

Азот имеет два стабильных изотопа — ^{14}N и ^{15}N . Атмосферный азот, согласно Ниру [498], имеет следующий состав:

^{14}N : 99,64%,
^{15}N : 0,36%.

В последние годы был достигнут определенный прогресс в изучении изотопного состава азота в различных соединениях. Сводка работ по изотопии азота была недавно опубликована Свинеем и др. [718]. Величина вариаций изотопного состава азота (см. рис. 16) превышает 90‰ [97, 806, 805, 475, 533].

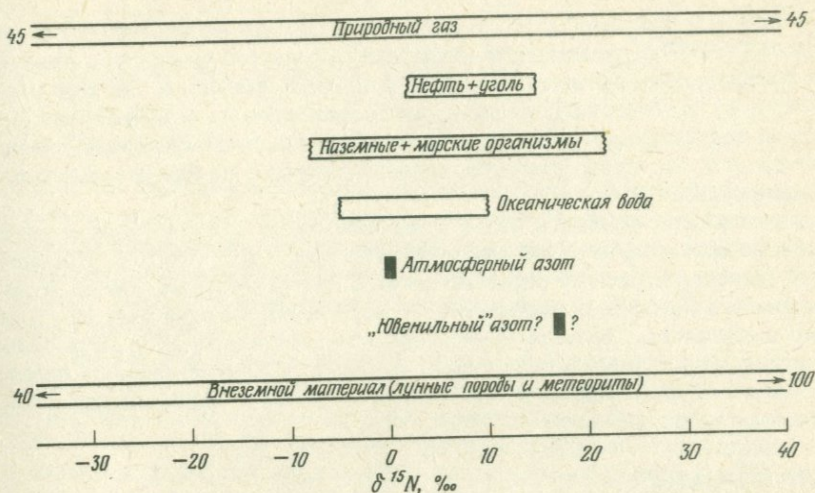


РИС. 16. Отношения $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ в некоторых наиболее распространенных соединениях азота ($\delta^{15}\text{N}$ приведено относительно атмосферного азота).

Азот на масс-спектрометре измеряется в виде газа N_2 . В качестве стандарта используется атмосферный азот.

Для извлечения азота из органического вещества, нитратов, пород и минералов пользуются различными методами. Во всех случаях обязательным условием является отсутствие в N_2 примеси CO , которая при измерении на масс-спектрометре дает близкие к азоту пики.

Имеется, по-видимому, только несколько равновесных процессов, приводящих к фракционированию изотопов азота. Из них наиболее важными являются два: 1) улетучивание аммиака из аммония, сопровождающееся значительным изотопным эффектом, и 2) растворение газообразного азота в воде с небольшим коэффициентом разделения.

Хорошо известно, что биологические процессы играют главную роль в цикле азота. Наличие разнообразных азотсодержащих соединений, таких, как органический азот, аммиак, нитраты, усложняет цикл азота в природе. Вариации изотопного состава азота, наблюдаемые в биосфере, могут быть объяснены кинетическими изотопными эффектами при биохимических реакциях, таких, как ассимиляция неорганического азота, фиксация азота, нитрификация, денитрификация и другие процессы метаболизма азота.

Фиксация азота — главный процесс, способствующий поступлению атмосферного азота в биосферу. Изотопный эффект при фиксации азота, как оказалось, или равен нулю [310], или очень незначителен [145]. С другой стороны, при нитрификации коэффициент разделения достигает 20 ‰ [495], а при денитрификации — даже 30 ‰ [806]. Нитрификация — это превращение аммония в нитрат, которое осуществляется нитрифицирующими организмами. Денитрификация — распространенный биохимический процесс,

при котором бактерии восстанавливают нитрат до молекулярного азота при очень низкой концентрации кислорода или при его отсутствии. Величина фракционирования изотопов азота в природе зависит в той или иной степени от концентрации нитрата, изменения скорости и направления редукции под действием энзимов, парциального давления кислорода, температуры, т.е. от тех же факторов, которые влияют и на бактериальную редукцию сульфатов.

Исследование изотопов азота предпринималось с целью установления источников и потоков азота в окружающую среду [366, 168, 533]. Поскольку в природе существует много источников и потоков азота, любое исследование его изотопного состава внесет вклад в обоснование баланса сложного цикла азота. Совершенно очевидно, что необходимо выполнить большое количество биохимических лабораторных экспериментальных работ, чтобы определить коэффициенты разделения азота в биологических системах.

2.7. КРЕМНИЙ

Кремний имеет три стабильных изотопа, распространенность которых следующая [19]:

^{28}Si : 92,27%,

^{29}Si : 4,68%,

^{30}Si : 3,05%.

Можно ожидать, что осуществляется только небольшое фракционирование изотопов кремния из-за отсутствия восстановительных реакций: Si всегда связан с кислородом. Кроме того, неизвестно каких-либо геологически важных газообразных соединений кремния, а жидкие соединения его имеют второстепенное значение. Вариациям стабильных изотопов кремния уделялось мало внимания, возможно, из-за аналитических трудностей.

Тиллес [769, 770] нашел, что общая дисперсия отношений $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ составляет 5%. Более поздние исследования Фридрихсена (1978, личное сообщение) показали еще меньший диапазон значений $\delta^{30}\text{Si}$ — от +1,0 до -0,8‰. Эпштейн и Тейлор [186, 187] определили отношение $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ в земных и лунных силикатных минералах. Оказалось, что в сосуществующей ассоциации минералов ^{30}Si накапливается преимущественно в кварце и полевом шпате по сравнению с пироксеном, биотитом или амфиболом. Используя частичное разложение методом фторирования, Эпштейн и Тейлор [188] и Тейлор и Эпштейн [745] выявили большое накопление изотопа ^{30}Si (до +30‰) на поверхности зерен лунной пыли. Этот эффект они объясняют влиянием солнечного ветра.

В заключение следует отметить, что различия изотопного состава кремния еще мало изучены, и поэтому требуются более детальные исследования в этом направлении.

2.8. БОР

Бор имеет два стабильных изотопа [19]:

^{10}B : 18,98%,

^{11}B : 81,02%.

Бор, как хорошо известно, является геохимически чрезвычайно мобильным элементом, и поэтому можно ожидать, что его изотопный состав характеризуется значительными вариациями. Например, следует серьезно изучить фракционирование изотопов бора в биологических системах. Юри [784] рассчитал константы равновесия галогенидов бора и нашел, что они отличаются от единицы.

Данные по вариациям изотопов бора, полученные Парузлом и др. [538], Мак-Мулленом и др. [451], Финли и др. [207], Шимой [672], Эгью и Мак-Мулленом [3], Шварцем и др. [650], являются несколько противоречивыми. Это может быть вызвано главным образом ошибками масс-спектрометрического анализа. При анализе газообразного соединения BF_3 наблюдаются большие эффекты памяти, а при анализе твердых соединений бора ошибки связаны с определением абсолютных отношений.

Исследования Эгью и Мак-Муллена (цитируется по Шварцу и др. [650]) свидетельствуют о довольно однородном изотопном отношении $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ в земных образцах, равном примерно 4,0, в то время как это значение для морской воды значительно отличается. Недавно Канзаги и др. [342] определили, что отношение $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ в высокотемпературных газах из фумарол довольно постоянно ($^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 4,066$). Если предположить, что бор, поступающий в океан при выветривании и вулканической деятельности, имеет изотопное отношение, равное 4,06, то можно сделать вывод, что средний изотопный состав океанической воды значительно обогащен ^{11}B относительно предполагаемого источника. Чтобы объяснить такое распределение изотопов, Шварц и др. [650] предположили, что легкий изотоп бора предпочтительно концентрируется в глинистых минералах, особенно иллитах. Шварц и др. [650] проверили эту гипотезу, проанализировав иллит, и нашли, что глина обогащена изотопом ^{10}B до 30 — 40%. Это находится в соответствии с рассчитанной величиной, если предположить, что океан находится в изотопно стационарном состоянии.

2.9. ЩЕЛОЧНЫЕ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

В этом разделе приведены данные по немногим и отчасти противоречивым результатам измерений изотопного состава щелочных и щелочноземельных элементов. Пока еще отсутствует определенная картина природной распространенности изотопов этих элементов. Это объясняется двумя главными причинами: 1) теоретически ожидаемые вариации в распределении изотопов должны быть относительно небольшими и 2) воспроизводи-

мость изотопных измерений в большинстве случаев не лучше, чем теоретически ожидаемые различия. Следует отметить, что большие вариации изотопного состава возникают в твердофазном ионном источнике масс-спектрометра из-за не зависящих от температуры кинетических эффектов.

2.9.1. ЛИТИЙ. Литий имеет два стабильных изотопа со следующей распространенностью [19]:

${}^6\text{Li}$: 7,52%,

${}^7\text{Li}$: 92,48%.

Большая относительная разница масс между ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$ является благоприятным фактором для разделения их в природе. Тейлор и Юри [752] нашли изменение в 25% в отношении ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ при пропускании раствора, содержащего соли лития, через колонку цеолита. Таким образом, можно ожидать фракционирования изотопов лития при катионном обмене, сопровождающем процесс природного выветривания пород. Важное значение имеют также работы, связанные с измерением отношения ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ в метеоритах и сравнением их с земными образцами в связи с проблемой нуклеосинтеза лития.

Тем не менее каких-либо систематических различий между литием в метеоритах и в земных образцах не было найдено [675, 372, 373, 552, 156, 21, 263].

2.9.2. КАЛИЙ. Калий имеет три природных изотопа со следующей распространенностью [498]:

${}^{39}\text{K}$: 93,08%,

${}^{40}\text{K}$: 0,0119%,

${}^{41}\text{K}$: 6,91%.

${}^{40}\text{K}$ подвергается радиоактивному распаду с образованием стабильных нуклидов ${}^{40}\text{Ca}$ и ${}^{40}\text{Ar}$. При определении водорода по К-Аг-методу делается допущение, что изотопный состав калия существенно не варьирует в природных образцах. По-видимому, это предположение более или менее справедливо, хотя Тейлор и Юри [752] нашли, что отношение ${}^{39}\text{K}/{}^{41}\text{K}$ может изменяться на 10% при катионном обмене на цеолитах. Катионный обмен в геологических процессах может происходить при выветривании и образовании почв.

По данным Шрейнера и Вербика [642], отношения ${}^{39}\text{K}/{}^{41}\text{K}$ в гранитах и осадочных породах различны. Эти результаты как будто подтверждают предположение о диффузионном переходе калия из гранитов в осадки, что должно приводить к обогащению последних легким изотопом калия. Аналогичные соотношения наблюдались Вербиком и Шрейнером [789] и Шрейнером и Велке [643] в контактовой зоне гранитов и амфиболитов.

2.9.3. МАГНИЙ. Природный магний состоит из трех изотопов [835]:

${}^{24}\text{Mg}$: 78,8%,

${}^{25}\text{Mg}$: 10,15%,

${}^{26}\text{Mg}$: 11,06%.

Можно было бы ожидать, что изучение природных вариаций изотопов магния будет перспективным, поскольку этот элемент широко распространен: он присутствует в карбонатах, силикатах, морской воде, эвапоритах и биологических образцах. Однако следует учитывать, что в большинстве соединений магний почти не образует связей с кислородом. Поэтому не удивительно, что все проанализированные образцы магния находятся в пределах воспроизводимости масс-спектрометрических измерений [673, 66, 71, 719].

Вариации в изотопном составе магния, обнаруженные в метеоритах, обусловлены добавкой радиогенного ^{26}Mg , образующегося при распаде ^{26}Al [264, 407].

2.9.4. КАЛЬЦИЙ. Кальций имеет шесть изотопов в области масс от 40 до 48 [315]:

- ^{40}Ca : 96,94%,
- ^{42}Ca : 0,65%,
- ^{43}Ca : 0,14%,
- ^{44}Ca : 2,08%,
- ^{46}Ca : 0,003%,
- ^{48}Ca : 0,19%.

Вследствие большой разницы масс между ^{40}Ca и ^{48}Ca (относительная разница масс наибольшая после водорода) и низкого содержания всех изото-

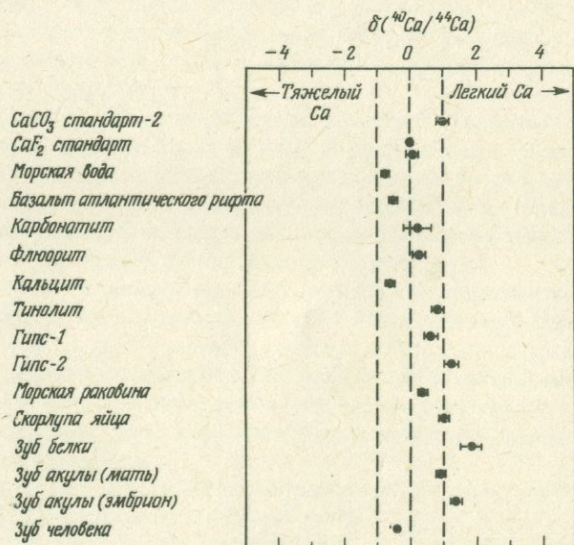


РИС. 17. Отношения $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ в некоторых земных образцах (значения δ даны относительно стандарта CaF_2) [596].

пов Са, за исключением ^{40}Ca , измерение распространенности изотопов Са в природных образцах значительно осложняется эффектами фракционирования при масс-спектрометрическом анализе. Используя метод двойной изотопной метки и корректируя результаты измерений на масс-спектрометре по закону фракционирования от масс, Рассел и др. [596] нашли, что а) нет образцов, которые бы показывали фракционирование более 2,5‰; б) метеориты, лунные и земные образцы имеют сходные и небольшие вариации отношений $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$; в) небольшое фракционирование изотопов Са, примерно в 2,5‰, происходит в природных условиях. Са биологического происхождения не обнаружил больших вариаций в изотопном составе по сравнению с образцами небιологическими. Вариации изотопного состава кальция в земных образцах, проанализированных Расселом и др. [596], показаны на рис. 17.

Глава 3. Вариации стабильных изотопов в природе

3.1. ВНЕЗЕМНЫЕ ОБЪЕКТЫ

В Солнечной системе существуют, вероятно, миллионы метеоритов всех размеров — от мельчайших частиц пыли до тел, имеющих в диаметре несколько километров. Наши знания о составе метеоритов получены на основании изучения довольно крупных тел, падение которых было зарегистрировано, а также образцов, которые отнесены к метеоритам на основании специального изучения и отличия их от земных пород.

Так как метеориты представляют собой образцы из космического пространства, они несут информацию о свойствах и составе внеземного материала, а также глубинного вещества Земли, которое, как полагают, имеет состав, аналогичный составу некоторых типов метеоритов.

3.1.1. МЕТЕОРИТЫ. Метеориты подразделяются на три группы: железные, железокремневые и каменные (более точную номенклатуру см. в работе [354]).

Железные метеориты классифицируются на основании их структуры и до некоторой степени содержания никеля. Они подразделяются на гексаэдриты, октаэдриты и богатые никелем атакситы. Железокремневые метеориты подразделяются главным образом на палласиты и мезосидериты. Каменные метеориты подразделяются на две группы: ахондриты и хондриты. Эти группы отличаются тем, что в хондритах присутствуют хондры, а в ахондритах они отсутствуют.

Имеется небольшая, но важная группа углистых хондритов, отличающихся от обычных хондритов по химическому составу и особенно по содержанию воды и углерода. Наиболее интересными для изотопных исследований являются присутствующие в небольших количествах в углистых хондритах карбонаты, сульфаты, сульфиды, «органические» соединения и, как будет показано ниже, белые силикатные включения [92].

3.1.1.1. Кислород. Тейлор и др. [750] первыми предложили систематизировать метеориты по отношению $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. Они выделили две главные группы метеоритов: группа I включала ахондриты и мезосидериты, а группа II — обычные хондриты, энстатитовые хондриты и энстатитовые ахондриты. Углистые хондриты не вошли в эти две главные группы. Разделение на группы особенно четко проявляется при рассмотрении величин $\delta^{18}\text{O}$ в пироксенах из метеоритов.

I. Базальтовые ахондриты, гиперстеновые ахондриты и мезосидериты со значениями $\delta^{18}\text{O}$ пироксенов от 3,7 до 4,4‰.

II. Хондриты с высоким и низким содержанием железа, энстатитовые хондриты со значениями $\delta^{18}\text{O}$ пироксенов от 5,3 до 6,3‰. Хотя диапазоны значений $\delta^{18}\text{O}$ групп хондритов с высоким и низким содержанием железа

перекрываются, наблюдается тенденция повышения величин $\delta^{18}\text{O}$ в группе хондритов с низким содержанием железа.

Углистые хондриты имеют чрезвычайно изменчивый изотопный состав кислорода, что свидетельствует об образовании их при менее равновесных условиях, чем обычные хондриты. В углистых хондритах Клейтон и др. [92] обнаружили экзотические изотопные аномалии, которые заключаются в следующем.

Как отмечалось ранее, химические изотопные эффекты пропорциональны относительной разнице масс. Так, химические процессы, приводящие к изменению отношения $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ на 10‰, изменяет отношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ примерно на 20‰. Сравнение вариаций отношений различных стабильных изотопов одного и того же элемента дает надежные критерии для различия ядерных и чисто химических процессов. График в координатах $\delta^{17}\text{O}$ и $\delta^{18}\text{O}$ для образцов, подвергшихся обычным физико-химическим процессам, представляет собой прямую линию с наклоном +1/2. Этот принцип был использован Халстоном и Тодом [326] для демонстрации того, что вариации в изотопном составе серы в метеоритах обусловлены всецело химическими процессами фракционирования. На рис. 18 показано, что данные изотопного состава кислорода из коллекции разнообразных земных и лунных образцов располагаются вдоль предсказываемой линии фракционирования (с наклоном +1/2). Отдельные безводные высокотемпературные минералы из углистых хондритов (особенно метеорита Allende), однако, не обнаруживают тенденции, характерной для химического фракционирования, а располагаются на другой линии с наклоном +1 (Клейтой и др.). Эти результаты — одни из наиболее интересных результатов современных работ по изучению вещества Солнечной системы. Они свидетельствуют о том, что солнечная небула не была полностью гомогенизированной в отношении изотопов кислорода.

Значительное отклонение метеоритных данных от линии химического фракционирования изотопов ясно указывает на вклад ядерных процессов. Нижняя линия на рис. 18 представляет собой линию смешения компоненты, лежащей около данных для земных образцов, и компоненты, в такой степени обедненной ^{17}O и ^{18}O , как будто она была разбавлена чистым ^{16}O . Эта компонента должна была существовать до конденсации солнечной небулы 4,6 млрд. лет назад. После обнаружения аномалии в изотопном составе кислорода метеорита Allende Клейтон с сотрудниками собрали гораздо больше данных по изотопному составу метеоритов, что позволило им классифицировать метеориты по характеру распределения в них изотопов ^{17}O и ^{18}O [95].

Наличие в примитивных метеоритах материала с разной историей нуклеосинтеза подтверждается данными по вариациям изотопов магния [264, 407] и изотопов неона [167].

3.1.1.2. Водород. Буато [50] определил изотопный состав водорода воды, выделенной из углистых хондритов при 180°C, и показал, что по вариациям изотопного состава она аналогична земным образцам. Однако вода, выделяемая из метеоритов при более высокой температуре, обнаруживала

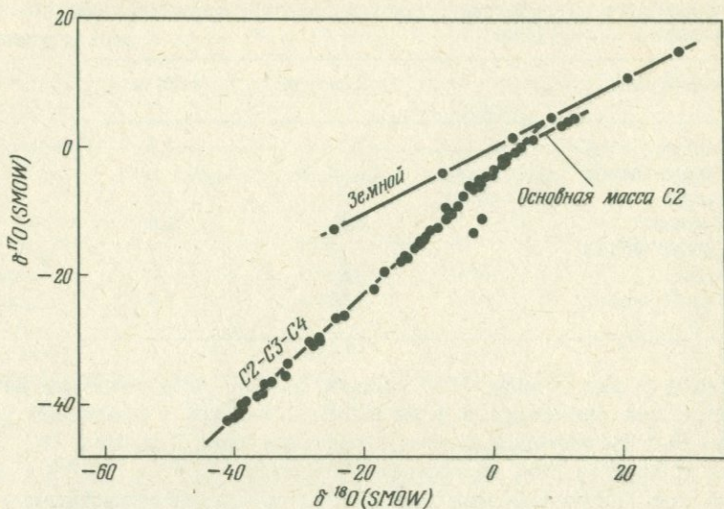


РИС. 18. График распределения трех изотопов кислорода в земных образцах и в некоторых безводных фазах C2, C3 и C4 углистых хондритов. Максимальный наблюдаемый избыток ¹⁶O составляет 5% [80].

гораздо большие вариации в изотопном составе водорода, причем в четырех случаях они превышали диапазон вариаций в земных образцах. Скорректированные значения δD варьировали в пределах от -154 до +270‰. Прежде чем интерпретировать эти данные, характеризующие общий водород, следовало бы отделить водород воды и водород, связанный в форме C — H. После того как это было бы сделано, изотопные данные по отношению D/H в метеоритах могли бы дать ценную информацию относительно условий формирования примитивной небулы [44].

Сера, углерод и азот — обычные компоненты многих метеоритов. Их можно обнаружить в ряде минералов, и иногда они наблюдаются в различных валентных состояниях в одном и том же образце метеорита.

3.1.1.3. *Сера.* Метеоритная сера обычно имеет довольно постоянный изотопный состав [427, 793, 763, 334, 466, 344].

Троилит — наиболее распространенное соединение серы в железных метеоритах; значение δ³⁴S в нем варьирует от 0 до 0,6‰ относительно троилита метеорита Каньон-Дьябло [344]. Каменные метеориты содержат более разнообразные соединения серы. Монстер и др. [466], а также Каплан и Халстон [344] выделили и проанализировали на изотопный состав различные соединения серы. Результаты приведены в табл. 14.

В отличие от большинства земных образцов сульфат в метеорите Orgueil оказался наиболее изотопно легким соединением серы. Монстер и др. [466] предположили, что распределение изотопов серы в различных ее соединениях в метеоритах обусловлено кинетическим изотопным эффектом

ТАБЛИЦА 14. Содержание и изотопный состав серы в углистом хондрите Orgueil [466]

Формы серы	S, вес. %	$\delta^{34}\text{S}$, ‰
MgSO ₄ · 7H ₂ O	2,1	-1,3
Элементарная сера	1,8	1,5
Троилит	0,8	2,6
Другие формы серы	0,3	—
Общая сера	5,0	0,4

при реакции сера — вода. Нет никаких фактов, доказывающих наличие биологической деятельности в метеоритах, так как в противном случае сульфат был бы обогащен тяжелым изотопом серы. Халстон и Тод [325] и Каплан и Халстон [344] определили отношения $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ и $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$ в метеоритной сере. Полученные ими данные убедительно свидетельствуют о том, что вариации изотопного состава серы не обусловлены неомогенностью процессов нуклеосинтеза или воздействием космических лучей. Халстон и Тод [325] обнаружили в железной, не содержащей троилит фазе метеорита небольшой избыток изотопов ^{33}S и ^{36}S , обусловленный ядерными реакциями скальвания. Недавно Риз и Тод [575] нашли небольшую аномалию в содержании ^{33}S (превышение отношения $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ примерно на 1‰) в метеорите Allende.

3.1.1.4. Углерод. Изучение изотопного состава углерода метеоритов проведено рядом исследователей [111, 50, 79, 798, 31, 382, 691, 142, 143].

В метеоритах изучался не только общий углерод, но и разные его соединения: графит, алмаз, карбиды, карбонаты, «органический материал». Хотя величины $\delta^{13}\text{C}$ общего углерода из углистых хондритов показывают относительно узкий диапазон вариаций, от -5,6 до -11,6‰, значения $\delta^{13}\text{C}$ в различных соединениях углерода из одного и того же метеорита колеблются в широких пределах. В табл. 15 приведены изотопные данные по углероду для трех групп его соединений.

Карбонаты обогащены тяжелым изотопом углерода значительно сильнее, чем наиболее тяжелые земные карбонаты (~ +20‰, по данным Мураты и др. [479]). Органический материал подразделяется на две группы: неэкстрагируемые соединения имеют относительно узкий диапазон вариаций $\delta^{13}\text{C}$, от -13,8 до -17,1‰, а экстрагируемый углерод обнаруживает значения $\delta^{13}\text{C}$ от +5,0‰ в недавно упавшем метеорите Murchison до -27,1‰ в метеорите Моккоиа, который содержал очень небольшое количество экстрагируемого материала. Неэкстрагируемый углерод в этом образце составлял ≥ 95% от общего содержания углерода и представлял собой вещество керогенного типа.

Как было показано, в метеоритах наблюдается значительное различие (60 — 80‰) в значениях $\delta^{13}\text{C}$ между карбонатами и органическими соедине-

ТАБЛИЦА 15. Изотопный состав различных форм соединений углерода из углистых хондритов [691]

Метеорит	$\delta^{13}\text{C}$, ‰			
	Общий С	Карбонат	Растворимая органика ^a	Нерастворимая органика
Ivuna	- 7,5	+ 65,8	- 24,1	- 17,1
Orgueil	- 11,6	+ 70,2	- 18,0	- 16,9
Murray	- 5,6	+ 42,3	- 5,3	- 14,8
Murchison	- 7,2	+ 45,4	+ 5,0	- 13,8
Cold Bokkeveld	- 7,2	+ 50,7	- 17,8	- 16,4
EraKot	- 7,6	+ 44,4	- 19,1	- 15,1
Mighei	- 10,3	+ 41,6	- 17,8	- 16,8
Mokoia	- 18,3	Не обн.	- 27,2	- 15,8

^a Исключая органические кислоты

ниями углерода, в то время как на Земле в ассоциирующихся карбонатах и органическом веществе различия обычно составляют 25 — 30 ‰. Лансет и Андерс [396] показали, что реакция Фишера — Тропша сопровождается фракционированием изотопов между CO_2 и органическим углеродом, которое имеет такой же знак и величину (60 ‰ при 400°K) благодаря кинетическому изотопному эффекту. С другой стороны, реакция Мюллера — Юри — образование органических соединений под действием радиации — дает фракционирование при аналогичных условиях порядка $-0,4 \pm 0,2$ ‰. Поэтому такой тип реакции едва ли можно считать ответственным за наблюдаемое распределение изотопов углерода в метеоритах.

Дейнес и Уикман [142, 143] исследовали изотопный состав различных соединений углерода из железных метеоритов. Углерод графита был обогащен на 10 — 15 ‰ относительно остального углерода, причем величина $\delta^{13}\text{C}$ значительно варьировала даже в пределах одного и того же метеорита.

В заключение следует отметить, что изотопный состав общего углерода хондритов обнаруживает интересные закономерности, но разные соединения его имеют гетерогенные изотопные отношения. Эти результаты свидетельствуют о том, что углерод или, согласно Смиуту и Каплану [691], по крайней мере карбонаты не являются первичными по отношению к материалу этих метеоритов и что изотопное равновесие между разными углеродсодержащими соединениями не было достигнуто. Предположение о земной, контаминированной природе неэкстрагируемого углерода в метеоритах опровергается большими вариациями величин $\delta^{13}\text{C}$, а также тем, что большинство обычных веществ, которыми мог быть контаминирован метеорит на Земле, имеют более низкие значения $\delta^{13}\text{C}$, чем -20 ‰.

3.1.1.5. *Азот.* Распределение азота во взвешенном веществе очень сложное. Азот в нем может встречаться в виде азотсодержащих минералов, таких, как асборнит (TiN), в виде аминокислот, гетероциклических азотсодержащих соединений. Однако количество азота в этих соединениях составляет только небольшую часть от общего содержания азота. Значения $\delta^{15}\text{N}$ в метеоритах показывают очень большой диапазон вариаций по сравнению с земным материалом [345, 385]. Метеориты можно подразделить по вариациям изотопов азота на четыре основные группы:

- а) углистые хондриты C1 и C2 имеют значения $\delta^{15}\text{N}$ от +30 до +50 ‰,
- б) энстатитовые хондриты имеют значения $\delta^{15}\text{N}$ от -30 до +40 ‰,
- в) хондриты C3 имеют низкие значения $\delta^{15}\text{N}$ с большим диапазоном вариаций,
- г) обычные хондриты имеют значения $\delta^{15}\text{N}$ от -10 до +20 ‰.

Основные вариации, по-видимому, являются первичными и представляют изотопную распространенность во время конденсации и аккреции. Вторичные процессы, такие, как реакции скалывания, влияние солнечного ветра и потери при метаморфизме, могли вызвать только небольшие изотопные вариации.

3.1.2. *ТЕКТИТЫ.* Тектиты представляют собой обогащенные кремнием (в среднем около 75% SO_2) стекла, внешне напоминающие обсидианы, однако они отличаются от них по составу и текстуре. Тектиты имеют необычный химический состав, который наряду с высоким содержанием кремния, алюминия, калия и кальция характеризуется низким содержанием магния и натрия.

Тейлор и Эпштейн [740, 741, 744] показали, что изотопный состав кислорода тектитов обычно варьирует от 8,9 до 11,8 ‰. Различные тектиты, подразделяемые на группы по химическому составу и географическому распространению, обнаруживают систематическое увеличение содержания ^{18}O с уменьшением содержания SiO_2 . Эта систематическая корреляция, как отмечали Тейлор и Эпштейн [744], вызвана, вероятно, фракционированием при испарении материала тектитов в момент их удара. Тиллес [769, 771] обнаружили в тектитах удивительно постоянное отношение $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$, которое не отличается от такового в земных образцах. Фридман [220] определил содержание воды и изотопный состав водорода тектитов. Вода в тектитах по изотопному составу не отличается от воды на Земле.

3.1.3. *ЛУНА.* На лунной поверхности встречаются три разных типа материалов: 1) кристаллические породы различного состава, 2) брекчированные породы (осколки пород и тонкозернистые обломки) и 3) мелкий грунт, или реголит, с размерами частиц менее 1 мкм. Кристаллические породы представляют собой глубинный лунный материал, который обычно обеднен такими летучими элементами, как углерод и азот, но сравнительно обогащен серой. Брекчированные породы — это промежуточная группа, а лунная пыль (или реголит) испытала воздействие солнечного ветра.

Изотопный состав кислорода основных породообразующих минералов в лунных изверженных породах варьирует незначительно в образцах, собранных в разных местах [526, 186, 187, 188, 93]. Значения $\delta^{18}\text{O}$ в пироксене

всегда находятся в диапазоне от 5,3 до 5,8‰, в оливинах — от 4,9 до 5,1‰ и в плагиоклазах — от 5,6 до 6,4‰. Небольшие пределы вариаций указывают на очень однородный изотопный состав кислорода источников пород в разных регионах. Если предположить, что материнский источник пород состоял в основном из смеси оливина, пироксена и плагиоклаза, то значение $\delta^{18}\text{O}$ для него должно быть равным $5,5 \pm 0,2\%$. На этом основании можно сделать вывод об идентичности изверженных пород Луны и основных и ультраосновных пород Земли, а также обычных хондритов. Они все заметно обогащены ^{18}O относительно базальтовых ахондритов. Фракционирование в ассоциирующихся минералах из лунного материала свидетельствует о том, что они кристаллизовались при температурах около 1000°C или более высоких, т.е. температуры их кристаллизации были такие же, как и у земных базальтов [528]. Кроме того, очевидно, что содержание воды в лунных базальтах незначительно. По сравнению с другими земными породами вариации величин $\delta^{18}\text{O}$ в лунных образцах очень небольшие. Так, например, группа земных плагиоклазов обнаруживает вариации значений $\delta^{18}\text{O}$, которые по крайней мере в 10 раз превышают таковые во всех лунных породах [729]. Эти различия объясняются гораздо большей ролью низкотемпературных процессов при формировании земной коры и присутствием на Земле воды.

Эпштейн и Тейлор [186, 187] определили отношение $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ в лунных породах и минералах. Плагиоклаз в них обогащен изотопом ^{30}Si относительно ассоциирующегося с ним пироксена. Обогащенная стеклом пыль и брекчия имеют повышенное содержание ^{30}Si по сравнению с породами группы габбро. Эпштейн и Тейлор [186, 187], Тейлор и Эпштейн [745] и Джавой и Фуркад [332] обнаружили большое обогащение изотопами ^{18}O и ^{30}Si первых фракций, выделенных при фторировании лунного реголита и брекчии. Это обогащение объясняется бомбардировкой лунной поверхности частицами с последующим испарением материала, сопровождаемым фракционированием изотопов.

Вопрос о присутствии воды на Луне имеет важное значение для понимания природы и условий ее формирования. Небольшое количество воды было обнаружено в лунном реголите Эпштейном и Тейлором [186, 187, 188] и Фридманом и др. [229, 230]. Содержание воды обычно составляет от 120 до 360 млн⁻¹. Эпштейн и Тейлор [186, 187] считают, что абсолютные концентрации воды и ее изотопный состав убедительно свидетельствуют о преобладающем вкладе земных водяных паров в «лунную воду» или о наземной контаминации. Однако, по мнению Фридмана и др. [230], результаты Эпштейна и Тейлора указывают на собственно лунное происхождение воды.

Значения $\delta^{34}\text{S}$ в лунных породах, брекчии и реголите существенно варьируют [573, 574, 545]. Значение $\delta^{34}\text{S}$ в лунных породах близко к 0‰, в то время как в реголите оно колеблется от +5 до +10‰.

Наблюдаемые значения $\delta^{13}\text{C}$ в лунных породах — около -24‰ — находятся в соответствии с изотопным составом восстановленного углерода из нормальных хондритов, а также углерода изверженных по-

род Земли, в то время как лунные брекчия и реголит обогащены изотопом ^{13}C [22, 186, 187]. Увеличение концентрации углерода и значений $\delta^{13}\text{C}$ в реголите по сравнению с исходной породой, из которой образовался реголит, полностью еще не понятно. Хотя углерод в реголите мог иметь и метеоритное происхождение, большинство исследователей предпочитают связывать его с солнечным ветром.

Изотопный состав азота в лунных породах очень неоднороден [28, 360].

Он может изменяться в пределах 20‰ в реголите, отобранном в пределах одной и той же станции, а фракции азота, выделенные из одной пробы при разных температурах отжига, варьируют по изотопному составу в диапазоне 100‰. По-видимому, эти большие и чрезвычайно изменчивые значения $\delta^{15}\text{N}$ обусловлены влиянием солнечного ветра. Даже лунные породы и брекчия, как оказалось, содержат избыток ^{15}N , образованный в результате реакции скальвания под действием космических лучей, что препятствует определению первичного изотопного состава азота лунных пород.

Обобщая все вышеизложенные данные, можно отметить экстремальное обогащение поверхности лунного реголита тяжелыми изотопами ^{18}O и ^{30}Si , а также ^{13}C , ^{15}N , ^{34}S и ^{41}K [25]. Это предполагает, что все случаи обогащения тяжелыми изотопами обусловлены сходными процессами, наиболее вероятным из которых является воздействие на лунное вещество солнечного ветра. Более детальное рассмотрение особенностей вариаций названных элементов затруднительно ввиду отсутствия данных о составе солнечного ветра и механизме захвата его веществом. Однако представляется очевидным, что легкие изотопы были частично потеряны Луной при процессах испарения — конденсации согласно теории кинетических изотопных эффектов.

3.1.4. МАРС. Измерения, проведенные по программе «Викинг», показали, что марсианская атмосфера состоит в основном из CO_2 с примесью N_2 , Ar , O_2 , CO и O . Относительная распространенность изотопов кислорода и углерода в атмосфере Марса, по-видимому, близка к земной, однако наблюдается сильное обогащение изотопом ^{15}N , достигающее 75‰ [38, 76]. Подобное обогащение изотопом ^{15}N является характерным признаком частичного селективного улетучивания азота, что свидетельствует о большей первоначальной распространенности азота на первых этапах эволюции Марса. В табл. 16 сравниваются изотопные отношения ряда элементов в марсианской и земной атмосферах [38].

ТАБЛИЦА 16. Сравнение изотопных отношений в марсианской и земной атмосферах [38]

Изотопное отношение	Марс	Земля
$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	От 0,0064 до 0,0050	0,00368
$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$0,0118 \pm 0,0012$	0,0112
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	$0,00189 \pm 0,0002$	0,00204

ТАБЛИЦА 17. Сравнение вероятных изотопных отношений в пылевом облаке (Sgr B2) около центра Галактики и земных величин [36]

Изотопное отношение	Земля	Sgr B2
$^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$	89	16
$^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$	489	180
$^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$	273	≥ 70
$^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$	21	8

3.1.5. ДРУГИЕ ГАЛАКТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ. Бертойо и др. [36] указали на существование значительной разницы между земными объектами и другими галактическими системами в изотопных отношениях легких элементов. Данные табл. 17 указывают на значительное обогащение тяжелыми изотопами скоплений космической пыли по сравнению с Землей.

3.2. ИЗВЕРЖЕННЫЕ ПОРОДЫ

Как было сказано во введении, изверженные породы обнаруживают относительно небольшие вариации изотопного состава вследствие высоких температур их образования. Иногда вариации изотопного состава бывают больше, чем это можно было бы ожидать, исходя из температур образования пород, что обусловлено вторичными процессами изменения. Значение изменения отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ для решения некоторых классических проблем петрологии изверженных пород хорошо известно [728, 729]. Прежде чем детально рассматривать этот вопрос, необходимо обсудить изотопный состав кислорода изверженных пород вообще.

3.2.1. ОТНОШЕНИЯ $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ В РАЗЛИЧНЫХ ТИПАХ ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОД. Отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в *ультраосновных породах* практически идентичны таковым в хондритовых метеоритах. В большинстве случаев эти породы имеют очень узкий диапазон вариаций значений $\delta^{18}\text{O}$ — от 5,0 до 7,0‰, что предполагает довольно постоянный изотопный состав кислорода в верхней мантии. Однако в некоторых минералах из включений в ультраосновных породах, таких, как оливин, наблюдались небольшие, но постоянные неравновесные эффекты [331, 393]. Эти аномалии свидетельствуют об очень сложной истории формирования породы. Кроме того, необычные значения $\delta^{18}\text{O}$ (от +2 до +8‰) были отмечены в ксенолитах эглогита из кимберлитов [248]. Однако до сих пор нет удовлетворительно объяснения этих систематических отклонений.

Базальты, габбро и анортозиты по изотопному составу почти не различаются. Значения $\delta^{18}\text{O}$ для них находятся в диапазоне от 5,5 до 7,4‰, за исключением некоторых габброидных пород относительно поздних стадий формирования. Величина 5,5‰, вероятно, наиболее близка к оценке значения $\delta^{18}\text{O}$ первичной неконтаминированной базальтовой магмы [549]. Эта цифра аналогична среднему значению $\delta^{18}\text{O}$ для ультраосновных пород и на-

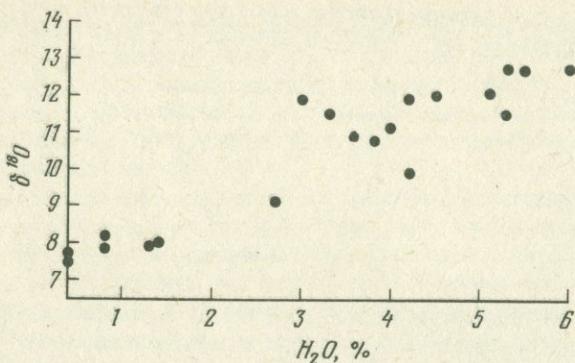


РИС. 19. Зависимость значений $\delta^{18}\text{O}$ от содержания H_2O в некоторых богатых стеклом вулканических породах Санторина, Греция [301].

ходится в соответствии с гипотезой об образовании их и базальтовых магм из верхней мантии. Кайзер и О'Нил [393] обнаружили постоянное различие в значениях $\delta^{18}\text{O}$ толеитов и щелочных оливиновых базальтов. Щелочные базальты были слегка обогащены ^{18}O по сравнению с толеитами, что предполагает изотопически различные источники тех и других.

Первичный изотопный состав базальта может быть изменен при выветривании, метаморфизме, ассимиляции осадков, причем эти процессы в разной степени воздействуют на изотопный состав фенокристаллов и стекла базальтов. Стекло выветрелых базальтов может быть заметно обогащено ^{18}O , в то время как изотопный состав фенокристаллов остается неизменным [470]. Гарлик и Даймонд [245] показали, что подводные вулканические породы легко гидратируются и обогащаются ^{18}O , хотя изменений в химическом составе главных и рассеянных элементов не происходит. Значения $\delta^{18}\text{O}$ обломков кремнистого вулканического стекла из глубоководных морских осадков увеличиваются в зависимости от возраста последних от +9‰ для осадков плейстоценового возраста до +20‰ для осадков верхнего эоцена. Палагониты — наиболее измененные продукты выветривания базальтового стекла — имеют такие высокие значения $\delta^{18}\text{O}$, как +25‰. Взаимосвязь между содержанием воды и значениями $\delta^{18}\text{O}$ показана на рис. 19; чем выше содержание воды, тем больше значения $\delta^{18}\text{O}$. Фридман сделал последовательные срезы стекла, примерно через 1 мм, в краевой части образца подводного подушечного базальта (неопубликованные данные Фридмана, на которые ссылаются Фридман и О'Нил [224]). Содержание воды уменьшалось от 0,4 до 0,3% по направлению к внутренним частям подушки, что предполагает диффузию воды в стекло.

Большинство анализов свежих базальтовых пород указывает на очень узкий диапазон вариаций изотопного состава кислорода. Однако в некоторых районах были отмечены необычные значения $\delta^{18}\text{O}$, например в Исландии [474]. Большинство образцов толеитовых базальтов из Исландии и фе-

нокристы в них были обеднены на 1% по сравнению с неизменными базальтами из других районов мира. Возможными механизмами, объясняющими низкие значения $\delta^{18}\text{O}$, являются следующие: 1) изотопная неомогенность мантии под Исландией, 2) накопление в магме материала с низким содержанием ^{18}O , 3) высокотемпературная изотопная инверсия.

Тури и Тейлор [783] и Тейлор и Тури [748] нашли в Италии несколько образцов вулканических пород, которые были сильно обогащены ^{18}O , что находилось в соответствии с изменением отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в тех же породах. Названные авторы объясняют высокие отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ смешением по двухкомпонентной модели, в которой один член — сильно недосыщенная магма, образовавшаяся из верхней мантии со значением $\delta^{18}\text{O}$, равным примерно 6‰, — является первичным. Второй, конечный член образовался из континентальной коры и имел изменчивый изотопный состав кислорода со значениями $\delta^{18}\text{O}$ от +12 до +20‰, причем оба компонента смешивались в различных соотношениях. Значительное по масштабу взаимодействие между этими магмами и континентальной корой, вероятно, обусловлено тем, что магмы с низким содержанием SiO_2 всегда обнаруживают тенденцию к взаимодействию с обогащенными кварцем породами коры.

Большинство образцов *андезитов, трахитов и сиенитов* отличается по отношению $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ от базальтов, что указывает на возможность образования этих пород из базальтовых магм в процессе магматической дифференциации. В некоторых андезитах из района дуги Банда необычно высокие содержания ^{18}O коррелируются с высокими отношениями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ [431]. Высокое содержание ^{18}O в этих андезитах лучше всего может быть объяснено двухкомпонентной моделью смешения.

Гранитные породы по величинам отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ могут быть подразделены на три группы [733, 734]:

- а) гранитные породы с «нормальными» значениями $\delta^{18}\text{O}$, которые находятся в диапазоне от +6 до +10‰,
- б) гранитные породы с высоким содержанием ^{18}O и значениями $\delta^{18}\text{O} > 10\text{‰}$,
- в) гранитные породы с низким содержанием ^{18}O и значениями $\delta^{18}\text{O} < 6\text{‰}$.

Эта группировка является отчасти произвольной, но она позволяет сделать некоторые обобщения. Большинство образцов плутонических гранитов из различных районов мира имеет относительно постоянные значения $\delta^{18}\text{O}$: от +6 до +10‰. Другой важной особенностью этих «нормальных» гранитов является то, что минералы в них обычно находятся в изотопном равновесии. Например, различия в значениях $\delta^{18}\text{O}$ между кварцем и полевым шпатом обычно составляет 1,0 — 1,5‰.

Гранитные магмы со значениями $\delta^{18}\text{O}$ выше +10‰ либо представляют собой дериваты осадочных и метаморфических пород с высоким содержанием ^{18}O , либо контаминированы этими породами. Такие граниты с высоким содержанием ^{18}O , например, обнаружены в некоторых участках бато-

Плутонические гранитные породы
Тейлор [728]

☒ Сильно метаморфизованные
граниты

◼ Слабо метаморфизованные
граниты

Шейх и Шварц [668]

☒ Граниты неметаморфизованной
зоны

◼ Граниты метаморфизованной
зоны

Мацужиса и др. [435]

◻ I-тип гранитов

▣ S-тип гранитов

О'Нил и др. [525]

◻ Южный Шварцвальд

☒ Северный Шварцвальд

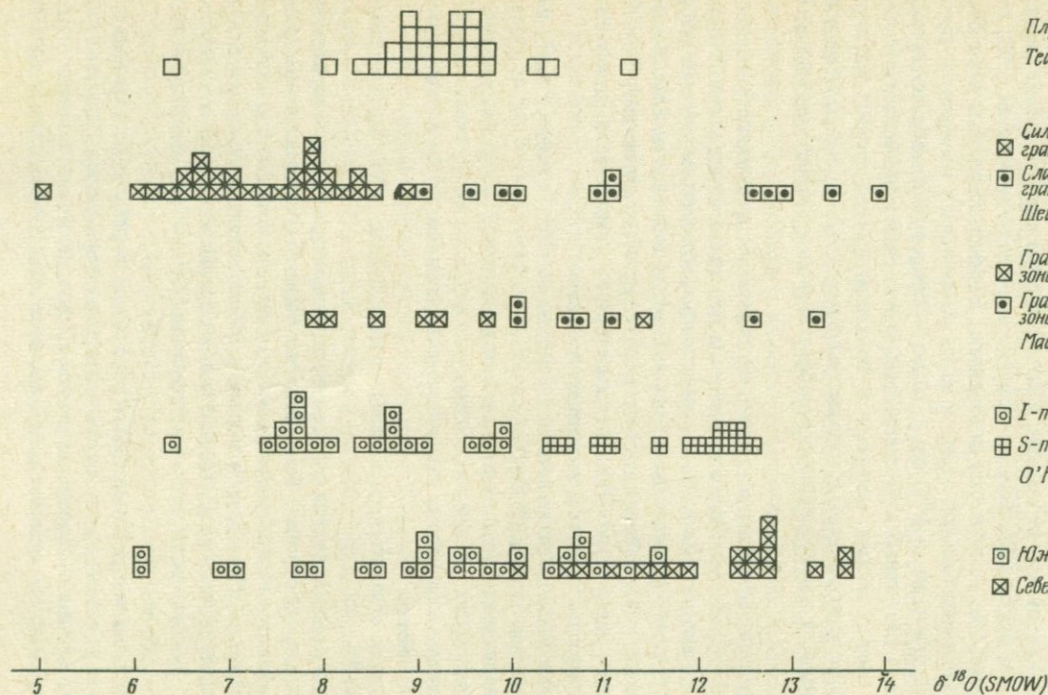


РИС. 20. Сравнение значений $\delta^{18}O$ гранитов из разных массивов (один квадрат соответствует одной пробе породы).

литов в Кордильерах на западе Северной Америки [733, 734] и в так называемом «S-типе» (осадочных) гранитов в Австралии [512, 525]. В ряде районов такие граниты образуют целые провинции изверженных пород, например Тосканская провинция в Италии [748] и пояс гранитных плутонов в Японии [435]; сюда также относятся практически все граниты, содержащие мусковит [728].

Примеры отчетливой группировки гранитов по величинам $\delta^{18}\text{O}$ показаны на рис. 20. Хёфс (неопубликованные данные) считает, что высокие значения ^{18}O в гранитах наблюдаются гораздо чаще, чем думали раньше. Эти граниты, обогащенные ^{18}O , по-видимому, отражают отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в породах, за счет которых они образовались. Интересно отметить, что многие из «нормальных» гранитов имеют докембрийский возраст; в метаосадках такого же возраста значения $\delta^{18}\text{O}$ часто ниже $+10\%$ [419].

Гранитные породы со значениями $\delta^{18}\text{O}$, меньшими $+6\%$, не могут быть образованы из «нормальной» базальтовой магмы при любом из известных процессов дифференциации. Они должны быть образованы либо при плавлении ранее отложенных пород с низким содержанием ^{18}O , либо в результате их контаминации, а также за счет более позднего обмена в магматическую стадию или в кристаллическом состоянии с метеорными гидротермальными флюидами, обедненными ^{18}O .

3.2.1.1. Различия между вулканическими и плутоническими изверженными породами. Относительно большие различия в изотопном составе обнаружены между тонкозернистыми быстро застывшими вулканическими породами и их крупнозернистыми плутоническими эквивалентами [728, 8]. Степень фракционирования в мафических плутонических породах в среднем в два раза больше, чем в мафических экструзивных породах. Это различие может быть вызвано ретроградным обменом или посткристаллизационными обменными реакциями плутонических пород с флюидной фазой. Подобный вывод подтверждается тем фактом, что базальтовые и габброидные породы с поверхности Луны имеют одинаковые «изотопные температуры», соответствующие температурам их первоначальной кристаллизации. Из-за отсутствия воды ретроградного обмена на Луне не происходило.

Для одной и той же эффузивной породы различия в изотопном составе кислорода фенокристаллов силикатов находятся в диапазоне менее 2%. Фракционирование среди различных фаз эффузивной породы может отражать равновесное распределение изотопов при температурах внедрения, в частности разделение изотопов между фенокристаллами и стеклом в вулканических породах может быть хорошей мерой фракционирования в системе кристалл — жидкость. Стаклис и О'Нил [713] измерили значения $\delta^{18}\text{O}$ сосуществующих фенокристаллов и основной массы из вулканических пород в Аризоне. Фракционирование изотопов кислорода было небольшим и очень постоянным, что указывало на достижение и «замораживание» равновесия при температурах кристаллизации магмы.

3.2.1.2. Фракционирование при кристаллизации. Поскольку при относительно высоких температурах магматических расплавов коэффициенты раз-

деления между жидкой и твердой фазами малы, фракционирование при кристаллизации не оказывает существенного влияния на изотопный состав кислорода магматических пород. Мацухиса и др. [436] отметили увеличение значений $\delta^{18}\text{O}$ примерно на 1‰ в дацитах по сравнению с базальтами из пород лавовой серии в Японии. Это различие, по-видимому, связано с отделением фаз, обедненных ^{18}O , таких, как оливин. Существует общая корреляция между значениями $\delta^{18}\text{O}$ дифференциатов, обогащенных SiO_2 , и химическими трендами вулканических серий. Высоким содержаниям ^{18}O соответствуют тренды низких отношений Fe/Mg , в то время как тренды для феррогаббро ассоциируются с пониженными содержаниями ^{18}O [728]. Причиной этих эффектов может являться изменение летучести кислорода, поскольку ранняя кристаллизация большого количества магнетита приводит как к обогащению поздних дифференциатов ^{18}O , так и к обеднению их железом.

3.2.1.3. Ассимиляция вмещающих пород. Поскольку осадочные и метаморфические породы имеют более высокие значения $\delta^{18}\text{O}$ по сравнению с изверженными породами, ассимиляция вмещающих пород в магматической камере может изменить изотопный состав кислорода магмы. Однако процессы, связанные с ассимиляцией, являются настолько сложными (например, дегидратация и декарбонатизация), что почти невозможно предсказать, в какой мере это может изменить содержание ^{18}O в магматической камере.

Каждый отдельно взятый плутон не является таким гомогенным, как это можно было бы ожидать из постоянства первичных значений $\delta^{18}\text{O}$ перед замещением. Тури и Тейлор [781, 782] изучили взаимодействие между гранитными плутонами и метаосадочными породами с высоким содержанием ^{18}O . Они показали, что обогащение ^{18}O прослеживается далеко внутрь плутона, хотя заметных изменений химизма и петрологии вследствие ассимиляции не наблюдается.

3.2.1.4. Взаимодействие между метеорными подземными водами и изверженными породами. Благодаря в основном работам Тейлора с сотрудниками было установлено, что некоторые близповерхностные интрузивные породы в значительной степени взаимодействуют с подземными метеорными водами. Взаимодействие и перемещение больших количеств метеорной воды через горячие изверженные породы вызывают обеднение последних изотопом ^{18}O на 10 — 15‰ и соответствующее изменение в значениях $\delta^{18}\text{O}$ метеорной воды. Низкие значения $\delta^{18}\text{O}$ в изверженных породах, обусловленные взаимодействием с метеорными подземными водами, наблюдались во многих районах, например в хорошо изученной Скергаардской интрузии на Гебридских островах, в некоторых участках батолита Боулдер, в батолите Южной Калифорнии, в батолите Берегового хребта Британской Колумбии [728, 730, 731, 746, 430].

Эти типы гидротермальных систем представляют собой, по-видимому, «ископаемые» эквиваленты глубоких частей современных геотермальных систем, таких, как Уайракей в Новой Зеландии, Стимбот-Спрингс в Неваде и Йеллоустонский парк в Вайоминге. Огромное по масштабу взаимодейст-

вие метеорных подземных вод и близповерхностных интрузивных пород лучше всего прослежено на Гебридских островах, где переработке подверглись сотни и тысячи кубических километров пород. Количество метеорной воды, необходимое, чтобы вызвать такие изменения, огромно, но оно вполне реально, если учесть, что гидротермальные системы существовали, возможно, в течение десятков и тысяч лет. Если основываться на предположении об обычных количествах выпадающей дождевой воды, то можно сделать вывод, что ежегодно к гидротермальной системе должно быть доавлено только 5% осадков.

Фридман и др. [231] представили доказательства, подтверждающие возможность таких взаимодействий с метеорными водами при температурах ликвидуса в течение длительного периода времени — полумиллиона лет. Они проанализировали фенокристаллы полевого шпата из естественно закаленных стекол туфов и лав из района Йеллоустона и обнаружили прогрессивное уменьшение содержания ^{18}O со временем. В данной серии породы поздних стадий внедрения имели пониженные содержания ^{18}O , как это следует ожидать в случае, если верхние части магматической камеры прогрессивно обеднялись изотопом ^{18}O . Эти исследователи подсчитали, что достаточно только трех миллиметров ежегодных осадков или около 0,3% от современных ежегодных осадков в районе Йеллоустона, чтобы изменить значения $\delta^{18}\text{O}$ до наблюдаемых величин (см. также [410]).

Тейлор [731, 732] считает, что наиболее трудной проблемой является не количество метеорной воды, а большие количества тепловой энергии, необходимые для того, чтобы привести в движение конвекционную систему. Комплексы изверженных пород с необычно низким содержанием ^{18}O характеризуются, согласно Тейлору [732], следующими геологическими, петрологическими и изотопическими особенностями:

I. Интрузивы находятся в сильно трещиноватых вулканических породах, которые легко проницаемы для подземных вод.

II. Полевые шпаты обычно обеднены ^{18}O в большей степени по сравнению с другими сосуществующими минералами, и в них, особенно в щелочных полевых шпатах, наблюдается «туманность» или замутненность.

III. Первичные пироксены и оливины интрузивных пород обычно изменены до амфибола, хлорита, окислов железа и титана и эпидота.

IV. Обычны прорастания замутненных щелочных полевых шпатов и кварца.

V. В локальных участках интрузивов наблюдаются миаролитовые пустоты.

VI. Минералы, содержащие группу ОН, имеют необычно низкие значения δD по сравнению с «нормальными» изверженными породами.

В некоторых случаях эти особенности проявлены в незначительной степени или вообще отсутствуют (например, присутствует свежий неизменный оливин). Это указывает на то, что гидротермальное измерение происходило при очень высокой температуре.

3.2.1.5. *Взаимодействие базальта с океанической водой.* В последние годы было получено много данных, доказывающих существование химиче-

ского обмена между морской водой и базальтами рифтовых зон океана. Мухленбах и Клейтон [470, 471, 472] показали, что при низкотемпературном выветривании базальтов под действием морской воды в них возрастает содержание ^{18}O от 1 до 3%. С другой стороны, при высокотемпературном изменении закристаллизовавшихся базальтов в результате обмена с морской водой содержание ^{18}O в них уменьшается от 1 до 3%. Поскольку продукты выветривания коры являются основным потребителем ^{18}O из океана, а минералы, образующиеся при высокотемпературном изменении, — главным поставщиком в океан этого изотопа, возникает вопрос: какой из источников преобладает и компенсируется ли один процесс другим? Мухленбах и Клейтон [472] полагают, что обогащение изотопом ^{18}O компенсируется обеднением этим изотопом. Эти данные подтверждают более общую гипотезу о повсеместной активной конвекции морской воды в верхнем 4 — 5-километровом слое океанической коры.

3.2.1.6. Температуры образования. Использование отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ минералов изверженных пород в связи с проблемами геотермометрии уже кратко обсуждалось в разд. 2.3.3.1. Другие принципиальные замечания по этому вопросу приведены в разд. «Метаморфические породы» (разд. 3.9). В табл. 18 приведены некоторые рассчитанные температуры образования.

Температуры, определенные по изотопным равновесиям для земных базальтов, близки к температурам их кристаллизации, полученным другими методами, например с помощью магнетит-ильменитового термометра Баддингтона и Линдслея [67]. Лунные базальты по сравнению с земными показывают несколько повышенные равновесные изотопные температуры, что находится в хорошем соответствии с другими петрологическими данными.

Изотопные температуры для габбро значительно ниже таковых для базальтов. Однако они слишком низкие, чтобы быть температурами кристаллизации. Гранитные породы обнаруживают различные равновесные изотопные температуры, промежуточные между температурами вулканических и интрузивных пород. В определенных случаях, особенно тогда, когда охлаждение происходило в «мокрых условиях», между минералами, очевидно, продолжался изотопный обмен.

Динес [140] недавно обобщил доступные данные по изотопному составу кислорода трех минералов из изверженных пород. Он показал, что, хотя приближение к изотопному равновесию является обычным явлением, только для небольшого количества пород найдены достаточно систематические закономерности, которые указывают на достижение и сохранение истинного изотопного равновесия.

3.2.2. D/H-ОТНОШЕНИЯ В ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОДАХ. Изотопный состав водорода биотита и роговой обманки из изверженных пород в большинстве случаев изменяется в пределах от -50 до -90% [257, 743, 111, 662, 386, 732]. Однако довольно значительное количество образцов роговой обманки и биотита, главным образом из близповерхностных интрузивов, имеет более низкие и более колеблющиеся величины δD (до -180%). Эти

ТАБЛИЦА 18. Кислородно-изотопные температуры некоторых минеральных пар из различных изверженных пород [57]

Тип породы	Номер образца	Температура, °C			Литературный источник
		Кварц — магнетит	Полевой шпат — магнетит	Кварц — мусковит	
Базальт	НК 1955 AP		1075		[8]
Базальт	K1 67-1, 79-1		1070		[8]
Базальт	CA 5		990		[8]
Лунный базальт	10022		1150 ^a		[526]
Лунный базальт	10047		1055 ^a		[526]
Лунный базальт	12040		1110 ^a		[90]
Дациит	LP-11	805	810		[728]
Трахит	TF-21		685		[243]
Риолит	T-111	675	670		[728]
Габбро	Сан-Маркос	610	675		[738]
Габбро	EG 5181		805		[738]
Габбро	KIG 54		715		[738]
Диорит	EG 4312		765		[738]
Гранодиорит	Вудсон-Маунтин	590	545		[738]
Гранодиорит	SRO-38	580	570		[738]
Тоналит	SCB-6	580	570		[738]
Монцонит + Адамеллит	4	530	530		[839]
Монцонит + Адамеллит	QM	560	580		[247]
Трондьемит	SRO-18	410	410		[670]
Трондьемит	SRO-19 Al	350	340	480	[670]
Гранит	SCB-4	580	550		[738]
Гранит	Эльбертон			620	[738]
Гранит	KO-1	500	530		[214]
Анортозит	N-12		800		[728]

^aПолевой шпат — ильменит.

вариации, по-видимому, обусловлены взаимодействием метеорных подземных вод различного изотопного состава с магмами или горячими изверженными породами. Отношение D/H изверженных пород и минералов в гораздо большей степени чувствительно к таким процессам, чем отношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, так как изверженные породы содержат около 60 ат. % кислорода, а поэтому, чтобы заметно изменить отношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, обмен должен происходить с очень большим количеством воды. Отношения вода/порода

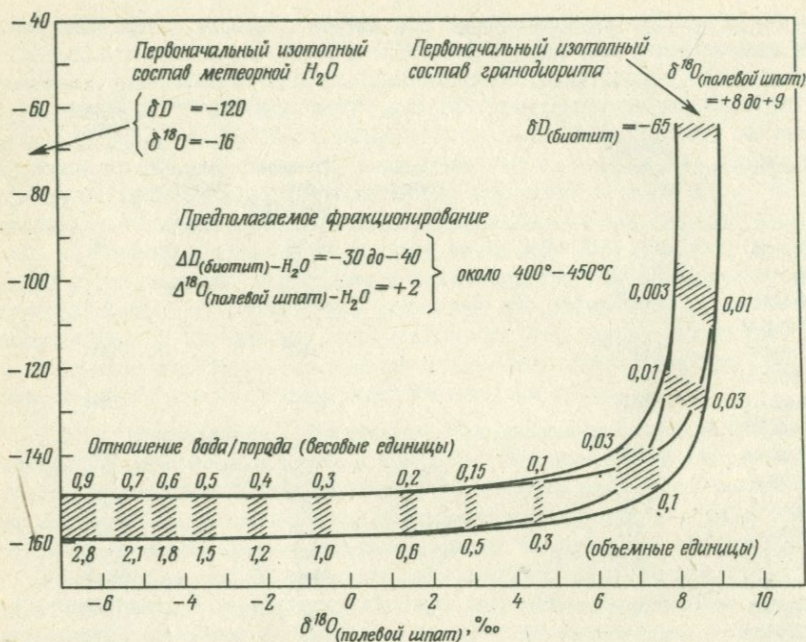


РИС. 21. Закономерное изменение рассчитанных величин δD и $\delta^{18}O$ в процессе предполагаемого изменения гранодиорита под действием метеорных вод при разных соотношениях воды и породы [733].

в таких гидротермальных конвекционных системах обычно достаточно низкие на больших площадях, и единственное доказательство обмена пород с метеорной водой — величины δD . На рис. 21 показаны изменения значений δD биотита и $\delta^{18}O$ полевого шпата, обусловленные изотопным обменом между гранодиоритом и метеорной водой высоких широт, в зависимости от отношения вода/порода. Такие широтные закономерности были недавно получены Тейлором [734].

3.2.3. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА. Некоторые проблемы, связанные с изотопным составом глубинного углерода, были обсуждены Хэфсом [302]. Хэфс [296] показал, что углерод в изверженных породах встречается по крайней мере в двух формах: в окисленной форме (карбонаты и CO_2 во флюидных включениях) и в восстановленной форме (возможно, элементарный углерод и органические соединения). Карбонаты, нередко присутствующие в изверженных породах в следовых количествах, имеют значения $\delta^{18}O$ и $\delta^{13}C$, которые указывают на их вторичное образование за счет подземных вод или на обмен при низких температурах [523, 299]. Восстановленный углерод характеризуется очень низкими значениями $\delta^{13}C$ (от -19 до -28‰) [111, 299, 238]. Теоретически эти значения $\delta^{13}C$ могут быть

объяснены двумя различными механизмами: вторичным образованием за счет подземных вод и первичным образованием при неорганическом синтезе органических соединений. Из-за поразительного сходства этих значений $\delta^{13}\text{C}$ с таковыми в метеоритах, в основном в углеродсодержащих хондритах и лунных породах, Хёфс отдает предпочтение второму механизму.

Большинство исследователей считают, что изотопный состав углерода карбонатитов, кимберлитов и алмазов отвечает составу ювенильного углерода. Карбонатиты и магматические карбонаты (обычно кальцит и доломит) ассоциируются со щелочными породами. Большинство карбонатитов и кимберлитов имеют значения $\delta^{18}\text{O}$ в пределах от 6 до 10‰ и значения $\delta^{13}\text{C}$ от $-4,0$ до $-7,0$ ‰ [16, 751, 104, 138, 141]. Можно считать, что образцы, которые показывают значения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$, выходящие за эти пределы, подвергались выветриванию или гидротермальному изменению. Динес и Голд [141] показали, что хотя существуют ощутимые различия между разными карбонатитами и кимберлитами, средние значения $\delta^{13}\text{C}$ их удивительно сходны.

Алмазы встречаются главным образом в кимберлитовых трубках, образовавшихся в мантии Земли. Изотопный состав углерода алмазов не является таким однородным, как думали первоначально. Хотя большинство алмазов имеют отношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, сходные с таковыми в карбонатитах и кимберлитах, Галимов и др. [1978] указывают, что вывод о гомогенности алмазов был сделан лишь на основании анализа бесцветных алмазов. Окрашенные алмазы, проанализированные этими исследователями, показали значения $\delta^{13}\text{C}$ до -30 ‰. Кроме того, образцы карбонадо из черных скрытокристаллических серий обнаружили значения $\delta^{13}\text{C}$ от -26 ‰ до -28 ‰ ([797] и неопубликованные данные Хёфса).

3.2.4. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ. Изотопный состав мантийной серы оцenen на основании анализа сульфидов из изверженных пород, которые по геологическим и петрологическим признакам образовались из мантии. Сима и др. [676], а также Смитрингейл и Йенсен [693] нашли, что значения $\delta^{34}\text{S}$ вулканических и субвулканических пород близки к 0‰. Однако значения $\delta^{34}\text{S}$ для сульфидов из крупных тел мафических пород значительно отличаются от значений, характерных для метеоритов. Для интрузии Маскокс, например, значение $\delta^{34}\text{S}$ составляет $+5$ ‰ [623], для пород Норильска оно равно $+9$ ‰ [262], а для Дулутского габбро оно колеблется от $+11$ до $+15$ ‰ [432]. Эти необычные цифры для сульфидов изверженных пород, возможно, объясняются контаминацией расплава тяжелыми сульфатами, а не первоначальной неоднородностью величин $\delta^{34}\text{S}$ в мантии.

Шнейдер [636] определил изотопный состав толеитовых, щелочных оливиновых и обогащенных щелочами базальтов. В толеитовых и щелочных базальтах сера присутствовала преимущественно в сульфидной форме. Богатые щелочами недосыщенные кремнеземом базальты содержали сульфидную и сульфатную формы серы. Шнейдер [636] считает, что щелочные оливиновые базальты в наименьшей степени отличаются по изотопному составу серы от мантии; среднее значение $\delta^{34}\text{S}$ для них составляет $+1,3 \pm 0,5$ ‰. Канехира и др. [341] и Гриненко и др. [270] дают среднее значе-

ние $\delta^{34}\text{S}$ около 1 ‰ для неконтаминированных абиссальных толентов и базальтов срединно-океанических хребтов. На основании анализов сульфидов из карбонатитов Митчел и Кроуз [438] пришли к выводу, что мантийная сера обогащена ^{34}S на 1 — 2 ‰ относительно среднего значения $\delta^{34}\text{S}$ для метеоритов. Альтернативная интерпретация — мантийная сера имеет значение $\delta^{34}\text{S}$, равное 0 ‰, но потеря с газовой фазой ^{32}S привела к возрастанию значений $\delta^{34}\text{S}$ в мантийных породах.

Граниты и ассоциирующиеся с ними сульфиды обнаруживают широкий диапазон вариаций значений $\delta^{34}\text{S}$ по сравнению с базальтовыми породами. Большинство образцов гранитов имеет небольшие положительные значения $\delta^{34}\text{S}$ [676, 52]. Шайверс [679] проанализировал большое количество гранитов из Европы и нашел, что значения $\delta^{34}\text{S}$ для них находятся в диапазоне от -4 до +9 ‰, а среднее значение составляет +2,5 ‰. Он не смог отличить граниты, являющиеся продуктами дифференциации базальтовой магмы, от гранитов, образовавшихся при частичном плавлении метаморфических пород. Однако Колеман [99], Сасаки и Исихара [625] считают, что эти типы гранитов можно различить. Последние авторы подразделили граниты Японии на две группы: одни имеют относительно тяжелые значения $\delta^{34}\text{S}$, между +1 и +9 ‰, а другая группа характеризуется относительно легкими значениями $\delta^{34}\text{S}$, от +1 до -11 ‰. Вторая группа цифр объясняется ассимиляцией относительно легкой коровой серы, а первая интерпретируется как результат проникновения тяжелого сульфата океанической воды в верхнюю мантию в процессе субдукции.

3.2.5. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ АЗОТА. Бекер и Клейтон [28] определили изотопный состав и содержание азота в «первичном» мантийном материале — двух образцах базальта и одном образце гранатового лерцолита. Базальты содержали около $1 \text{ млн}^{-1} \text{ N}_2$ с $\delta^{15}\text{N}$ около +17 ‰, а гранатовый лерцолит имел такой же изотопный состав азота, но содержание N_2 в нем составляло 6 млн^{-1} . Если эти данные являются представительными, то следует предположить значительное фракционирование изотопов азота при формировании атмосферы. Средний изотопный состав азота Земли должен быть равным около +10 ‰, т.е. близким к среднему значению, отмеченному для первичных хондритов.

3.3. ВУЛКАНИЧЕСКИЕ ГАЗЫ И ГОРЯЧИЕ ИСТОЧНИКИ

Большинство силикатных магм кристаллизуется в широком температурном интервале. Остаток (после затвердевания магмы) представляет собой флюид, состоящий из молекул, находящихся в газообразном состоянии при магматических температурах, и соединений, хорошо растворимых в воде.

В газе и флюидной фазе магматических расплавов главной составляющей является H_2O , затем CO_2 . При повышенных давлениях силикатные расплавы могут содержать значительные количества воды. Содержание воды в 5 вес.%, которое может наблюдаться в некоторых силикатных рас-

плавах при давлении воды в несколько килобар, соответствует молярной концентрации ее примерно 30%.

Магматическая вода — это вода, которая полностью химически и изотопно обменивается при магматических температурах с магматической системой или телом изверженной горной породы. Такое определение не дает возможности отличить ювенильную воду, образовавшуюся при дегазации нижней коры или верхней мантии, от циркулирующей метеорной воды из осадочных пород, которая впоследствии химически и изотопно обменялась с магматической системой.

Магматический флюид будет сохранять значение $\delta^{18}\text{O}$ постоянным до тех пор, пока изотопный состав его контролируется обменом с силикатами при магматических температурах. Более низкие температуры обмена как во внутренней, так и наружной частях интрузива могут изменить величину $\delta^{18}\text{O}$. Рай и О'Нил [601], например, определили содержание ^{18}O во флюидных включениях из минералов рудного месторождения Провиденсия. Они нашли, что отношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в воде из кислородсодержащих минералов, таких, как кварц и кальцит, показывает, что вода во включениях обменяла свой ^{18}O с минералами-«хозяевами». Только значения $\delta^{18}\text{O}$ воды в сфалеритах, показавшие узкий диапазон вариаций (от 5,8 до 6,2 ‰), отвечают первичному изотопному составу кислорода.

Поскольку изотопный обмен водорода гораздо более ограничен, чем кислорода, значения δD магматических вод должны отражать их первичный изотопный состав. По данным различных исследователей, значения δD магматической воды изменяются от -50 до -90 ‰. Так, δD сконденсированной фумарольной воды с острова Суртсэй составляет -53 ‰ [14], δD из оторочек стекла в молодых подушечных лавах, излившихся под высоким давлением на океаническое дно, равно -60 ‰ [468], значения δD для базальтов из рифтовых зон в Тихом и Атлантическом океанах изменяются от -84 до -73 ‰ [123], δD из включений в оливниновых нодулях имеет среднее значение -85 ± 10 ‰ [389] и значение δD флогопита мантийного происхождения составляет -48 ± 20 ‰ [662, 389]. Эта тенденция к увеличению содержания дейтерия во флогопите находится в соответствии с экспериментальными данными Судзуоки и Эпштейна [716], которые показали, что магнизиальные водные силикаты обогащаются дейтерием по сравнению с сосуществующей с ними водой при температурах выше 700°C . В связи с этим интересно отметить, что, по данным Куроды и др. [387], в ассоциирующихся флогопите и рихтерите из кимберлитов рихтерит обнаруживает гораздо большие вариации δD (от -130 до -80 ‰), чем флогопит. Это свидетельствует о том, что эти минералы нельзя считать равновесными и что рихтерит кристаллизовался позднее, чем флогопит.

Существуют три непосредственных источника информации об изотопном составе флюида и газовой фазы, связанных с магматическими процессами: 1) горячие источники, 2) вулканические газы, 3) флюидные включения в изверженных породах.

3.3.1. ГОРЯЧИЕ ИСТОЧНИКИ. Один из основных выводов, которые могут быть сделаны на основании изучения стабильных изотопов флюидов

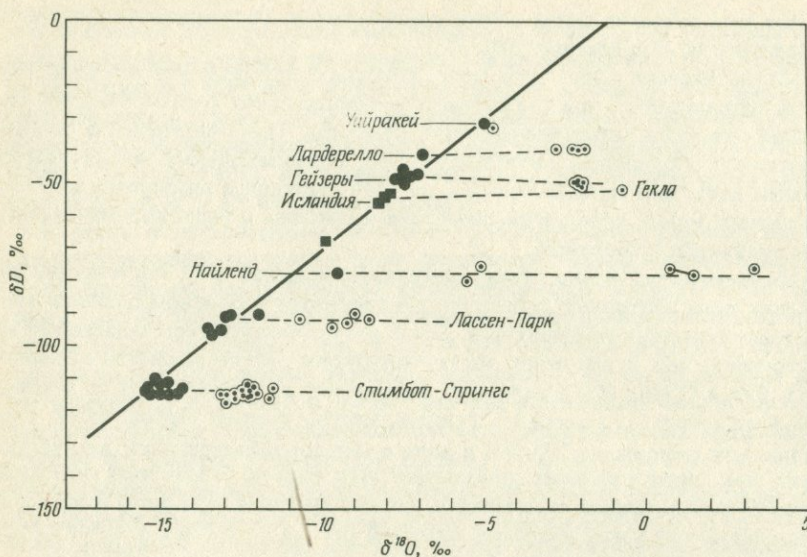


РИС. 22. График зависимости величин δD и $\delta^{18}O$ близонейтральных хлоридных геотермальных вод и их конденсатов. Темные квадратики — местные метеорные воды или слабо нагретые близповерхностные грунтовые воды; темные кружки — геотермальные воды горячих источников; светлые кружки — геотермальный пар при высоких температуре и давлении [115]. Найленд — геотермальный район Солтон-Си.

из геотермальных систем, заключается в том, что большинство вод горячих источников (возможно, 95% или больше) представляют собой метеорные воды местного происхождения [124]. В большинстве вод горячих источников содержание дейтерия такое же, как в местных метеорных водах, но они обычно обогащены ^{18}O за счет изотопного обмена с вмещающими породами при повышенных температурах. Этот так называемый кислородно-изотопный сдвиг показан на рис. 22. В областях, где отношения D/H местных метеорных вод подобны значениям для «магматической» воды, метод стабильных изотопов не может быть использован для различения метеорно-гидротермальных и магматически-гидротермальных растворов. Следует отметить, что существует другое объяснение кислородно-изотопного сдвига. Это сдвиг может быть вызван потерей гидротермальным флюидом газовой фазы при температуре $230^{\circ}C$, т.е. температуре максимальной энтальпии. При этой температуре должно происходить минимальное фракционирование дейтерия между паром и водой, но значительное фракционирование изотопов кислорода. Отделившийся пар движется в зону поверхностных вод, где происходит геотермальная разгрузка [777].

Изучение стабильных изотопов в активных геотермальных районах дает также информацию об отношении масс флюида и вмещающей породы и о

температурном режиме в прошлом и в настоящее время. В геотермальном поле Солтон-Си большой сдвиг значений $\delta^{18}\text{O}$ во флюиде ($\approx +13\%$) указывает на примерно равные количества воды и породы (по массам) [89]. В районе Бродлендс — Уайракей, Новая Зеландия, гораздо меньший сдвиг $\delta^{18}\text{O}$, сопровождающий гидротермальное изменение (возраст геотермальных систем $10^4 - 10^6$ лет), указывает на то, что отношение массы воды к массе гидротермально измененной породы было огромным [85].

Сакаи и Мацубайи [616] обсудили возможность участия морской воды в геотермальных системах Японии. В таких термальных водных системах на океаническом побережье нагретые океанические воды смешиваются с местными метеорными водами. Они имеют значения $\delta^{18}\text{O}$ и δD , промежуточные между значениями, характерными для океанической воды и местной метеорной воды. Подобные выводы могут быть сделаны и применительно к горячим источникам в Исландии.

Недавно Мак-Кензи и Трусдел [449] определили изотопный состав кислорода растворенного сульфата и воды из горячих источников, чтобы использовать эти данные в качестве геотермометра. Они утверждают, что изотопный обмен кислорода между сульфатом и водой является быстрым по сравнению с продолжительностью пребывания воды в системе, предполагая, что изотопное равновесие в геотермальных районах достигалось при температурах выше 140°C . С другой стороны, обмен, по-видимому, был достаточно медленным, поскольку содержание ^{18}O в сульфате мало изменилось при подъеме термальных вод к поверхности. Мак-Кензи и Трусдел [449] применили этот геотермометр к трем различным геотермальным системам, чтобы оценить температуры глубинного резервуара этих систем.

3.3.2. ВУЛКАНИЧЕСКИЕ ГАЗЫ. Химический состав вулканических газов сильно варьирует в зависимости от расстояния от вулканического кратера, истории извержения, температуры отбора и техники взятия проб. Эти вариации могут быть обусловлены контаминацией воздухом или взаимодействием с ним, реакциями при охлаждении и реакциями с сосудом, в который отбирается образец пробы. Все эти вопросы были обсуждены Андерсоном и др. [7]. Знание изотопно конкурирующих процессов, включающих различные химические соединения, находящиеся в вулканических газах и фумаролах, очень важно для понимания изотопной геохимии.

3.3.2.1. Водород. Отношения D/H вулканических газов были недавно приведены в литературе. Арнасон и Сигургирссон [14] определили отношение D/H в водороде и водяном паре из вулкана Суртсэй в Исландии. Значения δD , найденные ими, находятся в пределах от -144 до -158% , в то время как значения δD воды показали узкий диапазон: от -50 до -53% . Если использовать коэффициенты фракционирования, рассчитанные Боттинггой [54] для H_2 и H_2O , то найденная температура равновесия составит около 1100°C , т.е. она будет только немного меньше действительной температуры кратера. Гораздо более низкие значения δ и равновесные температуры приведены [425] для образцов из Йеллоустонского парка, США, и Бродлендса, Новая Зеландия [табл. 19].

ТАБЛИЦА 19. Величины δD и рассчитанные равновесные температуры газов из Йеллоустонского парка, США, и Бродлендса, Новая Зеландия [426]

	δD			T, °C	
	CH ₄	H ₂	H ₂ O	CH ₄ -H ₂	H ₂ -H ₂ O
Йеллоустон	-239	-661	-140	125	105
Бродлендс	-179	-457	-40	325	265

3.3.2.2. Углерод. Как видно из рис. 23, средние значения $\delta^{13}C$ для CO₂ из геотермальных районов изменяются от -3 до -5 ‰. С другой стороны, CO₂, отобранный из жидкой лавы [486, 810], показал широкий диапазон значений $\delta^{13}C$: от -14 до -28 ‰ (см. также [299]). Причины этих расхождений не совсем ясны. Это может объясняться либо тем, что CO₂ изменил свой изотопный состав при изотопном обмене с осадочными карбонатами [115], либо различиями физико-химических условий в первичной магме [507].

Кроме CO₂ в фумаролах обнаружены CH₄ и CO. Содержание CH₄ редко превышает 1% от общего содержания газа. Изотопный состав CO₂ и CH₄ в горячих источниках был определен Крейгом [111, 115], а также Халстоном и Мак-Кейбом [324]. Из рис. 23 видно, что изотопный состав углерода метана из геотермальных источников значительно отличается от изотопного состава метана из других природных объектов (см. разд. 3.7). Это указывает на возможное протекание изотопного обмена между CO₂ и CH₄. Если изотопное равновесие достигается, тогда может быть рассчитана температура изотопного равновесия между CO₂ и CH₄ на основании коэффициентов разделения Боттинги [54] (см. табл. 20).

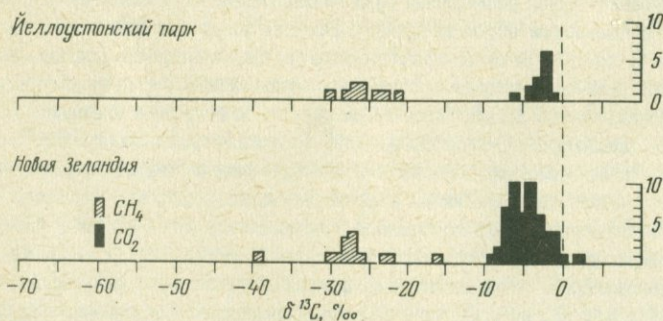


РИС. 23. Гистограммы изотопного состава углерода, ассоциирующихся метана и двуокси углерода из термальных вод [111, 115, 324].

ТАБЛИЦА 20. Величины $\delta^{13}\text{C}$ в сосуществующих CO_2 и CH_4 из различных геотермальных районов Новой Зеландии [324] и рассчитанные равновесные температуры [56]

Местонахождение	$\delta^{13}\text{C}_{(\text{CO}_2)}$	$\delta^{13}\text{C}_{(\text{метан})}$	Рассчитанная изотопная температура, °C
Уайракей, скважина 11	-3,4	-26,0	315
о. Уайт, Биг-Доналд	-3,1	-16,1	570
о. Северный, фумарола 712	-3,9	-28,5	300
о. Уайт, кипящая заводь	-5,3	-29,7	300
Район Уакатане, источники Авакери	-1,2	-39,0	170
Заводь Уайотапу, Чампейн-Пул	-6,7	-27,9	360
Уайрарапа-Бьюли, Тинуну	-5,0	-38,4	200
Норт-Окленд, Нгауа «Тайгер»	-8,7	-28,7	380

Однако изотопный обмен между CO_2 и CH_4 происходит так медленно, что его трудно воспроизвести в лабораторных экспериментах при температурах от 200 до 300°C [172]. Рассчитанные температуры наиболее часто оказываются на 50 — 200°C выше температур, измеренных в геотермальных скважинах. Эти температуры, следовательно, могут отражать равновесные условия в гораздо более глубоких участках геотермальной системы.

3.3.2.3. *Сера.* Наиболее важные соединения серы в магматической газовой фазе представлены H_2S и SO_2 . S_2 и SO_3 присутствуют в относительно незначительных количествах. Отношения $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$ и факторы фракционирования между SO_2 и H_2S изменяются в зависимости от температуры [612, 562, 563, 617, 458, 641]. Если изотопное равновесие достигается, то можно найти «равновесную температуру» на основании рассчитанных коэффициентов разделения между сосуществующими H_2S и SO_2 [612].

В вулканических районах, где в заметных количествах присутствует элементарная сера, могут происходить различные процессы фракционирования. Гриненко и Тод [268] показали, что кинетические изотопные эффекты, происходящие при изменении температуры на выходе фумарол, оказывают большое влияние на изотопный состав серы. Гиггенбах и Робинсон [254] нашли, что для действующего вулкана острова Уайт в Новой Зеландии значения $\delta^{34}\text{S}$ общей серы находятся в пределах от +2 до +9 ‰, причем низкие цифры были получены для высокотемпературных периодов. Высокие значения $\delta^{34}\text{S}$ в низкотемпературные периоды деятельности вулкана, как считают, объясняются осаждением изотопно легкой элементарной серы в фумаролах. Хаббертен и др. [322] также получили высокие значения $\delta^{34}\text{S}$ в сольфатарах из вулкана Санторин. Они объясняют обогащение ^{34}S контакминацией океанической водой в вулканических жерлах.

Изотопный состав серы при катастрофических извержениях вулканов определялся в образцах стратосферных аэрозолей [70]. В течение спокойных периодов значения $\delta^{34}\text{S}$ в образцах стратосферных аэрозолей приближались к 0 ‰. Но после извержения в 1963 г. вулкана Агунг (Бали) кон-

центрация сульфата резко возросла, и значения $\delta^{34}\text{S}$ увеличились сначала до $\approx 20\text{‰}$, а затем упали до -24‰ .

3.3.3. ФЛЮИДНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В МИНЕРАЛАХ И ПОРОДАХ. Определение летучих компонентов пород и интерпретация полученных результатов сопряжены со многими трудностями. Существуют два различных метода экстракции газов из пород:

- 1) декрепитация при нагревании в вакууме,
- 2) дробление и растирание в вакууме.

Оба метода не предусматривают отделение различных генераций включений в образце. Следовательно, полученные результаты отражают средний изотопный состав всех генераций включения. При определении происхождения флюидов и установлении возможности смешивания их из двух или более источников особенно важны данные по изотопному составу водорода.

Значение $\delta^{18}\text{O}$ воды включений в силикатах изменяется вследствие изотопного обмена с минералом-хозяином. Большинство анализов флюидных включений выполнено для гидротермальных месторождений. Результаты этих исследований будут детально обсуждены в следующем разделе.

CO_2 — главный компонент включений в породах и минералах различного происхождения, таких, как оливиновые нодулы в базальтовых породах, кварцы альпийских жил, гидротермальные жильные и рудные минералы, кварцы из метаморфических пород, особенно гранулитовых фаций. Значения $\delta^{13}\text{C}$ такого CO_2 могут сильно варьировать, что связано с различными источниками углерода. Большинство значений $\delta^{13}\text{C}$ находится в диапазоне от -5 до -7‰ . Например, Пино и др. [551] определили, что значение $\delta^{13}\text{C}$ обогащенных CO_2 включений из «звучащих» пород и связанных с ними толеитовых пород из Срединно-Атлантического хребта составляет $-7,6\text{‰}$, в то время как Моор и др. [469] дают значения $\delta^{13}\text{C}$ от $-4,7$ до $-5,8\text{‰}$ для CO_2 из включений в базальтах Тихого океана. Однако, по данным Хёфса [300], для оливиновых нодул было найдено значение $\delta^{13}\text{C}$ легче -20‰ , а также были обнаружены и более тяжелые значения, до $+3,6\text{‰}$ [704]. Хотя величины от -5 до -7‰ и характерны для глубинного углерода, однако нет доказательств того, что это не обусловлено просто смешением углекислоты карбонатов и CO_2 органического происхождения.

3.4. РУДНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Образование рудных месторождений связано с водными флюидами, в которых переносились рудообразующие компоненты. Главная проблема образования руд — относительно большая аккумуляция сульфидов, почти нерастворимых в воде. Это лучше всего объясняется увеличением растворимости рудных элементов в результате комплексобразования. Сульфидные рудные минералы могут быть отложены из рудообразующих растворов, когда превышает предел их растворимости при изменениях температуры, pH, f_{O_2} , f_{S_2} , солености или концентрации комплексных анионов. Эти же па-

раметры определяют и разделение изотопов серы между различными растворенными и твердыми фазами этого элемента. Более детально этот вопрос будет обсужден в разд. 3.4.2.

Анализ стабильных изотопов дает хорошую геохимическую информацию относительно происхождения воды, углерода, серы и других летучих соединений, участвующих в рудоотложении. Как было показано Омото [507] и Раем и Омото [600], анализ стабильных изотопов может дать сведения относительно летучести кислорода и рН в процессе рудоотложения. Кроме того, во многих районах главной составляющей рудообразующих флюидов являются нагретые метеорные подземные воды, которые обычно преобладают на самых поздних стадиях отложения руд. В частности, большинство эпitherмальных золото-серебряных руд и многие эпitherмальные месторождения цветных металлов в вулканических породах образовались, по-видимому, из метеорных вод [715, 603, 731]. В деталях каждое месторождение характеризуется своими особенностями.

Изменения величин $\delta^{34}\text{S}$ и $\delta^{13}\text{C}$ рудных и жильных минералов в ходе рудоотложения отражают систематические колебания соотношений восстановленных и окисленных соединений этих элементов. Однако при низкой температуре или быстрой скорости отложения равновесие во флюиде может не достигаться, и изотопные данные в таких случаях могут привести к неправильным выводам. После этих общих положений перейдем к более детальному обсуждению происхождения рудных флюидов.

3.4.1. ПРОИСХОЖДЕНИЕ РУДНЫХ ФЛЮИДОВ. Рудные флюиды могут быть образованы различными способами. Различают четыре типа рудных флюидов [832]:

- 1) поверхностные воды,
- 2) реликтовые воды или воды глубокой циркуляции,
- 3) метаморфические воды,
- 4) магматические воды.

1. Поверхностные воды выносят металлы при выветривании пород и минералов месторождений. Эти растворы являются разбавленными по отношению к сумме растворенных солей. Поверхностные воды, по-видимому, имеют большое значение как первичные рудообразующие растворы, хотя некоторые стратиформные руды, такие, например, как на месторождении Купфершифер, могут быть образованы при осадкообразовании. Другим типом месторождений, где поверхностные воды принимали участие в рудоотложении, являются месторождения медно-ураново-ванадиевых руд в красноцветных песчаниках.

2. Реликтовые воды и подземные воды глубокой циркуляции характеризуются увеличением с глубиной солености и температуры. С глубиной возрастает их способность экстрагировать и переносить металлы. Эти воды проникают на глубину до нескольких километров, и в неглубоко залегающих интрузивах обнаруживаются признаки взаимодействия с метеорными водами (Тейлор и др.). Примером месторождений, в формировании которых принимали участие реликтовые воды, могут служить месторождения типа долины Миссисипи [547, 291].

3. Метаморфические воды образуются при уплотнении и уменьшении объема пор пород и при реакциях дегидратации. Этот процесс протекает не только в метаморфических породах, но также в измененных боковых породах многих рудных месторождений. Изотопный состав метаморфических вод обсуждается в разделе «Метаморфические породы».

4. Изотопный состав магматической воды уже обсуждался в разд. 3.3. Классическая теория гидротермального раствора, отделяющегося при охлаждении магмы, остается в силе для многих месторождений.

Воды типов 1 и 2 могут быть получены в виде реальных образцов и изучены изотопически. Изотопный состав вод типов 3 и 4 обычно не может быть измерен прямыми методами и его можно только рассчитать (за исключением флюидных включений, присутствующих в определенных минералах). Главной изотопной характеристикой гидротермальных флюидов является то, что в определенном районе они имеют широкий диапазон вариаций значений $\delta^{18}\text{O}$ и узкий $-\delta\text{D}$. Нами была обнаружена взаимосвязь между значениями $\delta^{18}\text{O}$ и δD для вод, обогащенных ^{18}O , которая показана на рис. 22. Если рудное месторождение обнаруживает широкие вариации величин δD , то наилучшим объяснением этого является наличие более чем одного источника воды, а не отложение руд на различных стадиях.

Число рудных месторождений, изученных изотопически с целью выяснения происхождения гидротермальных флюидов, за последние годы сильно возросло (см. *Есop. Geol.*, 69, №6). Особый интерес представляет изучение активных гидротермальных рассолов, таких, например, как рассолы Солтон-Си, Красного моря, Челекена. Такие исследования могут дать ценную информацию не столько относительно концентраций рудных элементов, сколько о деталях механизма и среды рудоотложения. Убедительные изотопные данные, полученные Крейгом [117], Клейтоном и др. [89], Уайтом [831], предполагают, что главным источником рассолов Солтон-Си была метеорная вода. Названные авторы показали, что значения $\delta^{18}\text{O}$ геотермальных рассолов были на 14 ‰ тяжелее таковых метеорной воды местного происхождения, в то время как значения $\delta^{18}\text{O}$ карбонатов и листовых силикатов из вмещающих осадочных пород были гораздо легче соответствующих значений в поверхностных осадках. Такая взаимность указывает на интенсивный обмен изотопами кислорода между водой и породой при отношении объема воды и породы примерно 1:1. Значения $\delta^{34}\text{S}$ от $-1,4$ до $3,0$ ‰ предполагают глубинный источник серы. Большинство соединений углерода в рассолах образовалось, по-видимому, при метаморфических реакциях декарбонатизации [89], хотя часть углерода может иметь глубинное происхождение.

Рассолы Красного моря описаны Крейгом [117, 199] и недавно Шоллом и Фабером [640]. Воды Красного моря обогащены тяжелыми изотопами по сравнению с водой океана, что обусловлено процессами испарения в условиях сухого и жаркого климата. Изотопный состав рассолов, изливающихся на дне, аналогичен таковому поверхностной воды Красного моря, но отличается от изотопного состава воды моря на глубоких горизонтах. Шолл и Фабер [640] объясняют это несоответствие тем, что рассолы Красного

моря образовались преимущественно из палеоводы этого моря. То, что океаническая вода могла быть главным источником рудообразующих растворов, несомненно для многих рудных месторождений, таких, как, например, месторождения типа Куроко [508, 616].

Для таких месторождений, как Касапалька, Перу [602], Провиденсия, Мексика [601], Дарвин, Калифорния [603], были получены убедительные доказательства участия большой доли вероятной магматической воды в образовании руд. На этих месторождениях метеорные воды в той или иной степени принимали участие в поздних стадиях рудоотложения. Воды эпitherмальных золото-серебряных месторождений сходны с водами современных геотермальных районов, таких, как Йеллоустонский парк и Новая Зеландия, где преобладают метеорные воды [519].

3.4.2. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ. Изотопный состав серы определен для многих гидротермальных месторождений; данные для некоторых из них приведены на рис. 24.

Эти месторождения различаются по минералогии, условиям залегания, температурам минерализации. Очевидно, что на основании только изотопного состава серы нельзя производить генетическую классификацию типов рудных месторождений. В некоторых случаях сульфиды определенно сходных типов руд имеют различный изотопный состав, а в других сульфиды различного происхождения обнаруживают сходство изотопного состава серы.

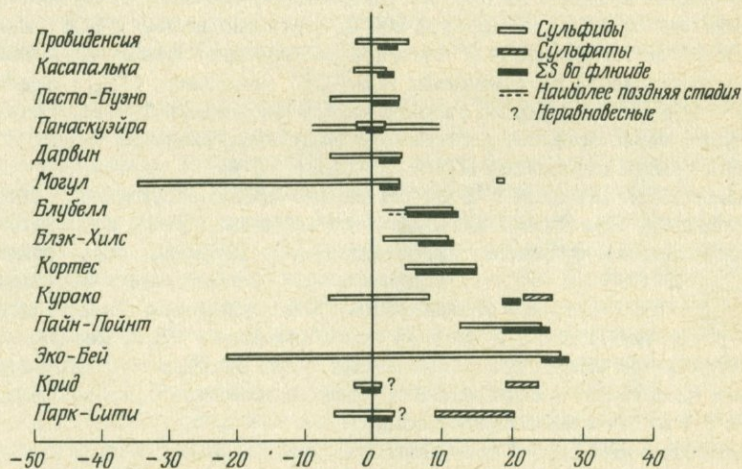


РИС. 24. Значения $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов, сульфатов и общей серы из различных гидротермальных рудных месторождений [600].

Омото [507], показал, что изотопный состав серы гидротермальных рудных месторождений контролируется следующими факторами:

- 1) температурой, которая определяет фракционирование между минералами, содержащими серу,
- 2) источником серы ($\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$),
- 3) соотношением окисленных и восстановленных форм серы.

Происхождение серы в рудных месторождениях можно обсуждать на основании данных по изотопному составу общей серы раствора. Значения $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$ можно подразделить на три группы:

- а) значения $\delta^{34}\text{S}$, близкие к 0, представляющие большинство гидротермальных месторождений,
- б) значения $\delta^{34}\text{S}$ между 5 и 15 ‰,
- в) значения $\delta^{34}\text{S}$ около 20 ‰.

Рудные месторождения со значениями $\delta^{34}\text{S}$ около 0 ‰ содержат серу магматических источников, т.е. серу, которая отделялась от магмы или была извлечена из сульфидов изверженных пород. Источником серы месторождений со значениями $\delta^{34}\text{S}$ около 20 ‰ были океаническая вода или морские эвапориты. Сера месторождений с промежуточными значениями $\delta^{34}\text{S}$ произошла из местных вмещающих пород, рассеянных сульфидов или из других отложений.

Третий пункт следует обсудить более детально, так как и значения $\delta^{34}\text{S}$ сульфидных минералов, и соотношения скисленных и восстановленных форм серы в растворе могут быть оценены на основании данных о температуре, pH и летучести кислорода гидротермальных флюидов. Зависимость изотопного состава различных серосодержащих соединений от химии флюидов показана на рис. 25. Допускается, что изотопный состав общей серы равен 0 ‰, температура 200°C, а отношение H_2S и SO_4^{2-} изменяется от 1:9 до 9:1. Значения $\delta^{34}\text{S}$ каждой растворенной формы серы изменяются в зависимости от отношения $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_4^{2-}$ (например, $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ изменяется от -28,8 до -3,2 ‰), но разница между значениями $\delta^{34}\text{S}$ сосуществующих форм серы остается постоянной. Например, различие между ZnS и PbS при любом отношении $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_4^{2-}$ равно 3,3 ‰.

Зависимость значений $\delta^{34}\text{S}$ от pH можно продемонстрировать следующим образом. При низких значениях летучести кислорода, недостаточных для образования сульфата, преобладающими формами серы являются $\text{H}_2\text{S}_{(\text{водн})}$ и HS^- и S^{2-} . Уменьшение pH способствует образованию $\text{H}_2\text{S}_{(\text{водн})}$ и HS^- , которые обогащаются ^{34}S по сравнению с ионом сульфида. В результате этого сульфидный ион обогащается ^{32}S , а минералы, образующиеся при низких pH, также имеют более высокое содержание этого изотопа по сравнению с минералами, отложенными при более высоких значениях pH из того же самого флюида.

Рассмотренный случай применим при условии химического и изотопного равновесия между рудообразующим флюидом и осаждающимися из него сульфидами. Однако некоторые месторождения, такие, например, как Крид, Колорадо [37], не обнаруживают равновесия. Часто месторождения

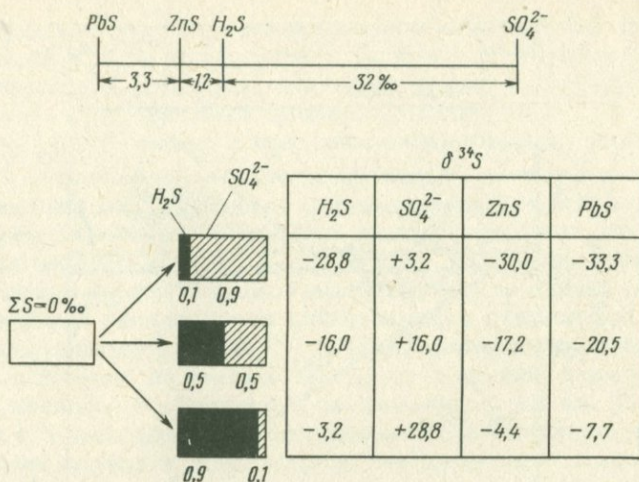


РИС. 25. Вариации значений $\delta^{34}\text{S}$ в сероводороде сульфидных и сульфатных минералах в зависимости от отношения $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_4^{2-}$ в гидротермальном растворе при $T = 200^\circ\text{C}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{ES}} = 0\text{‰}$ [600].

подобного типа являются близповерхностными; в этих условиях вблизи места отложения руд возможно вскипание и смешение флюидов, протекание окислительно-восстановительных реакций. При неравновесных условиях значения $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов не отражают изменений в химизме рудоотложения. Хотя летучесть кислорода в рудных флюидах изменялась в широком диапазоне, значения $\delta^{34}\text{S}$ соответствуют только небольшим вариациям величин f_{O_2} .

На рис. 26 показаны вариации значений $\delta^{34}\text{S}$ рудных месторождений во времени и пространстве, на основании которых можно сделать следующие основные выводы. Значения $\delta^{34}\text{S}$ могут быть более или менее постоянными, увеличиваясь или уменьшаясь со временем или в пространстве. На поздних стадиях минерализации они могут обнаружить противоположную тенденцию, как, например, на месторождения Блубелл, или иметь более широкий диапазон вариаций, как на месторождении Панаскуэйра. Рис. 26 показывает, что для правильной интерпретации изотопных данных необходимо знать время отложения минералов и пространственные взаимоотношения между ними. Рассмотрим несколько примеров гидротермальных месторождений, представляющих наибольший интерес [496, 509].

3.4.2.1. Меднопорфировые месторождения. Сульфиды меди и молибдена рассеяны в гидротермально измененных породах штоков порфиров. Некоторые из этих месторождений являются крупнейшими в мире месторождениями меди (Бингем в Юте и Бьютт в Монтане). Главная их особенность — узкий диапазон вариаций значений $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов и сульфа-

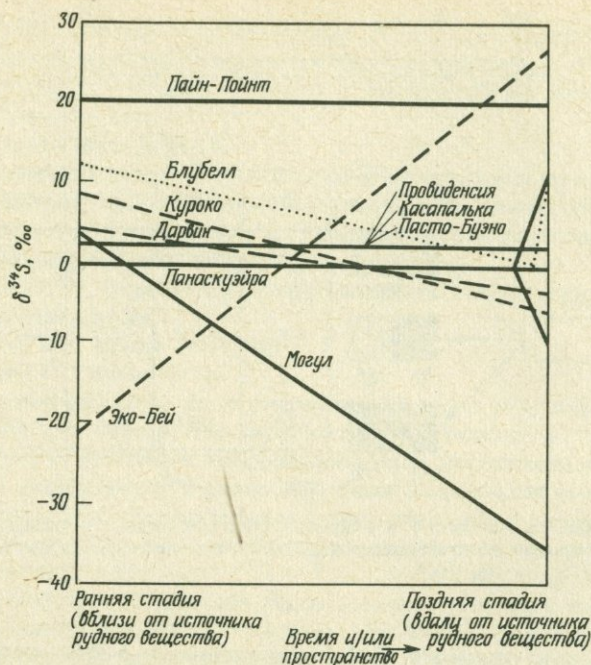


РИС. 26. Обобщенные тренды величин $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов во времени и/или в пространстве для различных гидротермальных рудных месторождений [600].

тов. Большинство значений $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов и сульфатов находится в пределах от -3 до $+1\%$ и от $+8$ до $+15\%$ соответственно. Изотопные температуры, определенные по парам сульфат — сульфид, обычно изменяются от 450 до 650°C и соответствуют температурам, определенным другими методами. Предполагается мантийное или нижнекоровое происхождение серы, что подтверждается соответствующими величинами $\delta^{34}\text{S}$. Это предположение подтверждается также данным Тейлора [731] по значениям δD и $\delta^{18}\text{O}$ для подобного типа месторождений.

3.4.2.2. Месторождения жильного типа. В эту категорию попадает большая группа месторождений различного происхождения. Рай и Омото [600] показали, что на основании лишь диапазонов вариаций значений $\delta^{34}\text{S}$ трудно установить генезис любого месторождения. Разумная классификация, по нашему мнению, может быть сделана только на основании температур рудоотложения. Жильные месторождения вследствие их вертикальной протяженности часто обнаруживают хорошо выраженную зональность. Вариации отношений $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ могут отражать изменения температу-

ры или увеличение f_{O_2} по направлению к верхним горизонтам. Распределение значений $\delta^{34}S$ на месторождении Эко-Бей в северо-западной Канаде [587] предполагает необычную термальную историю: ранние минералы были отложены из относительно холодных флюидов ($\approx 120^\circ C$) при высоких значениях f_{O_2} , а на поздних стадиях температура поднялась до $200^\circ C$.

3.4.2.3. *Стратиформные месторождения в вулканических породах.* Стратиформные месторождения в сланцах, песчаниках и вулканических породах представляют собой наиболее крупные локальные концентрации сульфидов цветных металлов в земной коре (Маунт-Айза в Квинсленде, Брокен-Хилл в Новом Южном Уэльсе в Австралии, Куроко в Японии). Стратиформные месторождения характеризуются относительно широким диапазоном вариаций значений $\delta^{34}S$. Стратиформные месторождения в вулканических породах, как считают многие исследователи, связаны с подводным вулканизмом и образовались на океаническом дне или вблизи него. Значения $\delta^{34}S$ сульфидов этих месторождений обычно положительные, за исключением сульфидов, отложенных на наиболее поздних стадиях минерализации в некоторых зональных месторождениях, например месторождениях типа Куроко. Вариации значений $\delta^{34}S$ обычно немного больше, чем в меднопорфировых месторождениях.

Изотопный состав серы большинства стратиформных месторождений в вулканических породах наилучшим образом соответствует механизму, при котором океаническая вода превращается в рудообразующий флюид при различной степени восстановления сульфата в горячих вулканических породах. Значения $\delta^{34}S$ сульфатных минералов, присутствующих в рудах стратиформных месторождений в вулканических породах, являются более высокими по сравнению со значениями, характерными для сульфатов воды соответствующего возраста. Это и следует ожидать, если сульфат морской воды частично восстанавливался при температурах выше $250^\circ C$ в равновесии с сульфидами.

3.4.2.4. *Месторождения типа долины Миссисипи.* Месторождения этого типа встречаются в карбонатных вмещающих породах. Температуры, определенные по флюидным включениям и изотопным различиям, показывают, что сульфиды отлагались при низких температурах: от 50 до $200^\circ C$. Более детальная характеристика этих месторождений приведена в работе Хейла и др. [291]. Изотопные характеристики серы этих месторождений и отсутствие изверженных пород в районе месторождений предполагают, что сера рудных минералов не могла произойти из магматических источников. В отдельных месторождениях значения $\delta^{34}S$ несколько различаются, что предполагает различные источники H_2S и различные механизмы его образования.

На юго-востоке Миссури Браун [64] наблюдал отчетливую корреляцию между значениями $\delta^{34}S$ галенитов и изотопным составом их свинца: галениты с высоким содержанием радиогенного свинца имели низкие значения $\delta^{34}S$, галениты же с меньшим содержанием радиогенного свинца показали значения $\delta^{34}S$, сходные с таковыми для сульфата морской воды. Такая за-

висимость объясняется тем, что металлы и сера произошли из двух источников: а) эвапоритов и б) сульфидсодержащих осадочных пород. (Экстрагируемый свинец в осадочных породах сильно радиогенный, свинец в эвапоритах — менее радиогенный и, возможно, подобен свинцу морской воды того же возраста.)

3.4.3. ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ КАРБОНАТЫ. Углерод в гидротермальных системах мог произойти из трех главных источников:

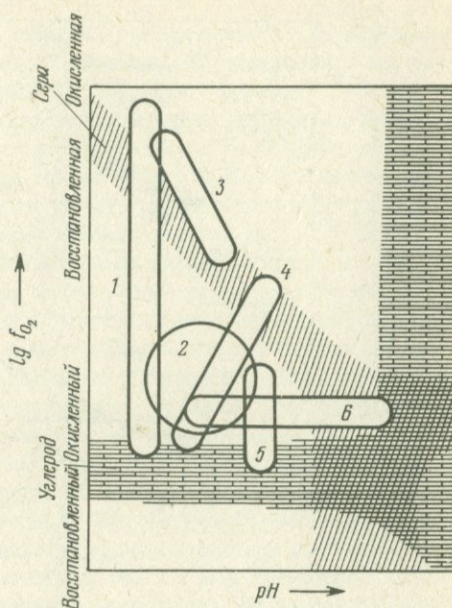
- 1) морских известняков со средним значением $\delta^{13}\text{C}$ около нуля,
- 2) глубинного углерода, для которого диапазон вариаций $\delta^{13}\text{C}$ составляет от -5 до -8% , как показывают анализы карбонатитов и кимберлитов [141],
- 3) органического углерода из осадочных пород со значениями $\delta^{13}\text{C}$ обычно легче -20% .

Изотопный состав углерода в гидротермальных карбонатах зависит не только от величины $\delta^{13}\text{C}$ общего углерода в рудообразующем флюиде, но также от летучести кислорода, pH, температуры, ионной силы флюида и общей концентрации углерода [507, 600]. Летучесть кислорода влияет на степень окисления соединений углерода. Если летучесть кислорода около 10^{-38} атм, большая часть углерода находится в окисленном состоянии, а восстановленный углерод присутствует в незначительном количестве. Однако при более низкой летучести кислорода увеличивается количество восстановленных соединений углерода, что сказывается на значениях $\delta^{13}\text{C}$ со существующих с ним карбонатов, поскольку восстановленные соединения углерода сильно обогащаются ^{12}C . При постоянной летучести кислорода значения $\delta^{13}\text{C}$ окисленных соединений углерода варьируют в зависимости от величины pH, так как последняя определяет количества HCO_3^- и CO_3^{2-} .

Эти зависимости между летучестью кислорода и активностью водородного иона для разных форм соединений углерода и серы могут быть представлены на общей схематической диаграмме. Пользуясь такой диаграммой, Рай и Омото [600] восстановили эволюцию величин pH и f_{O_2} в процессе формирования некоторых типов гидротермальных месторождений (рис. 27).

Рассмотрим изотопный состав углерода более детально. На рис. 28 показаны вариации значений $\delta^{13}\text{C}$ углерода жильных минералов из ряда гидротермальных месторождений. Различные генерации карбонатов расположены от ранних к поздним, в направлении, показанном на рис. 28 стрелкой. Большинство ранних карбонатов имеет значения $\delta^{13}\text{C}$ от -5 до -7% , что свидетельствует о глубинном источнике углерода. Однако такое же соотношение изотопов может быть получено при смешении углерода карбонатов и углерода, образованного из CO_2 органического происхождения. Карбонаты, отложенные на поздних стадиях, могут быть обогащены тяжелым изотопом по сравнению с карбонатами главной стадии вследствие а) охлаждения рудного флюида, б) уменьшения отношения CO_2/CH_4 во флюиде и(или) в) увеличения вклада CO_2 из других источников. Изотопный состав кислорода гидротермальных карбонатов можно использовать для

РИС. 27. Схематическая диаграмма в координатах $pH - f_{O_2}$, на которой реконструированы условия рудоотложения для ряда гидротермальных рудных месторождений. В заштрихованных участках изотопный состав углерода и серы существенно изменяется при изменении pH и f_{O_2} : 1 — Эко-Бей, Канада; 2 — Касапалька, Перу; 3 — Саканаи I, Хонсю, Япония; 4 — Могул, Ирландия; 5 — Пайн-Пойнт, Канада; 6 — Дарвин, Калифорния [60].



определения температуры их образования или изотопного состава кислорода материнского гидротермального флюида [585].

3.4.4. ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ СУЛЬФАТЫ. Значения $\delta^{34}S$ сульфатов из многих гидротермальных месторождений сходны со значениями, характерными для сульфатов эвапоритов того же геологического возраста [68, 619]. Сульфаты в современных активных геотермальных системах, таких, как Красное море [285] и Уайракей [391], по изотопному составу серы аналогичны сульфату океанической воды, что подтверждает предположение о морском происхождении сульфатов многих гидротермальных рудных месторождений. В большинстве гидротермальных месторождений фракционирование между сульфатом и сульфидом не соответствует равновесному состоянию, а температуры, определенные по изотопным различиям в парах барит — сульфид, часто бывают очень высокими. Кусакабе и Робинсон [392] разработали кислородный изотопный геотермометр для пары барит — вода и применили его к баритам, осажденным из рудных флюидов и геотермальных вод. Например, бариты из месторождения Туи-Майн в Новой Зеландии показали изотопные температуры по кислороду от 120 до 170°C, которые близки к изотопным температурам, полученным для пар кварц — вода и кальцит — вода.

Филд и Ломбарди [206] показали, что значения $\delta^{34}S$ можно использовать для различения первичных и супергенных сульфатов, например, алуни-тов в минеральных месторождениях. Сакаи и др. [619] нашли, что изотоп-

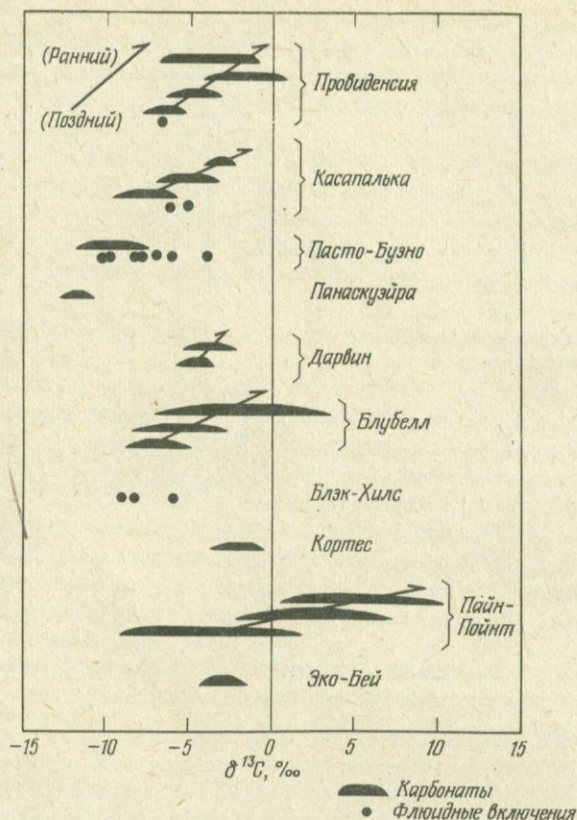


РИС. 28. Значения $\delta^{13}\text{C}$ карбонатов из различных гидротермальных месторождений. Разновременные генерации карбонатов расположены в последовательности от ранних к поздним [600].

ный состав кислорода сульфатов из руд Куроко в Японии колеблется в широких пределах — от +5 до +19 ‰ и увеличивается от барита к ангидриту и вторичному гипсу. Вариации значений $\delta^{18}\text{O}$ в сульфатах объясняются изотопным обменом кислорода между сульфатом и водой в ходе отложения и при пострудных процессах.

3.4.5. БИОГЕННЫЕ СУЛЬФИДЫ. В современных осадках единственным известным процессом восстановления сульфатов до H_2S , а в присутствии ионов железа — до сульфидов является процесс бактериальной сульфатредукции. Сульфатредуцирующие бактерии распространены в низкотемпературной обстановке (см. разд. 3.8.6) и, очевидно, играли важную роль в формировании многих стратиформных месторождений, не связанных с вулканическими породами.

Шварц и Берни [647] обобщили данные по значениям $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов в терригенных невулканических осадочных породах, чтобы выяснить влияние среды на распределение изотопов серы. Вариации значений $\delta^{34}\text{S}$ могут быть небольшими или значительным в зависимости от того, представляют ли осадки закрытую или открытую систему. Согласно Шварцу и Берни [647], природная закрытая система представляет собой изолированный объем воды, содержащей ограниченное количество сульфата и органического питательного вещества. В такой обстановке отношения $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ характеризуются равномерным распределением от значения $\delta^{34}\text{S}$ сульфата морской воды до значений $\delta^{34}\text{S}$, на 25 ‰ более низких, чем у сульфата морской воды того же возраста. Природная открытая система представляет собой большой объем бескислородной воды с «неограниченным» количеством сульфата и органического питательного вещества (например, Черное море). В этих условиях отношения $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ осаждающихся сульфидов являются более однородными, причем сульфиды примерно на 50 ‰ обеднены ^{34}S по сравнению с сульфатом морской воды (см. также разд. 2.4.3). Во всех биогенных рудных месторождениях такого типа значения $\delta^{34}\text{S}$ в отдельных зернах сульфидов могут сильно варьировать даже на небольшом расстоянии, причем сосуществующие сульфиды показывают неравновесное распределение изотопов. Примерами типичных биогенных рудных месторождений могут служить урановые месторождения в песчаниках, такие, как месторождения плато Колорадо (ролловый тип руд [809]) и Купфершифер в Центральной Европе [820].

3.4.6. ВАРИАЦИИ ЗНАЧЕНИЙ $\delta^{34}\text{S}$ В МЕТАМОРФИЗОВАННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ. Было выполнено несколько детальных исследований изотопного состава серы метаморфизованных стратиформных месторождений [424, 441, 597]. В метаморфизованных породах в основном сохраняется широкий диапазон значений $\delta^{34}\text{S}$, существовавший до метаморфизма. Во многих случаях небольшие изменения изотопного состава накладываются на первоначальное распределение изотопов. Сохранение первичного широкого диапазона вариаций значений $\delta^{34}\text{S}$ в метаморфизованных месторождениях свидетельствует о том, что при метаморфизме не происходило приноса или выноса большого количества серы и переотложение вещества было незначительным.

Превращение пирита в пирротин и серу может сопровождаться заметным фракционированием изотопов серы: освобождающаяся при этом газообразная сера обедняется ^{34}S по сравнению с пирротинном согласно кинетическому эффекту. Рай и Рай [597] показали, что распределение значений $\delta^{34}\text{S}$ на месторождениях золота Хомстейк в Южной Дакоте может быть объяснено разложением пирита, при котором избыток серы, обогащенной ^{32}S , удаляется с метаморфическими флюидами. Тол и Робинсон [766] при изучении медного рудника Шамрок в Зимбабве пришли к выводу, что при образовании пирротина за счет пирита фракционирования изотопов серы не происходит или оно незначительно. При низких летучестях серы и кислорода, когда с метаморфическим флюидом при относительно высоких

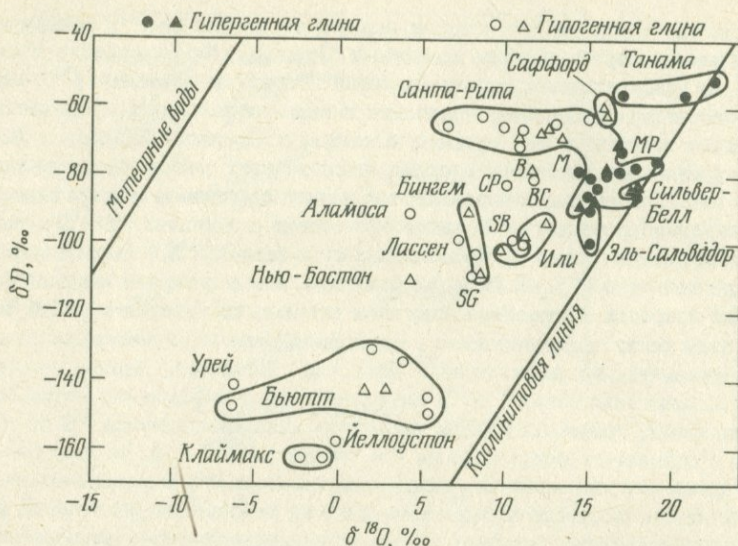


РИС. 29. Диаграмма зависимости δD от $\delta^{18}O$ гипогенных и экзогенных глинистых минералов из различных рудных месторождений [731]. Треугольники — глины, богатые монтмориллонитом, кружки — глины, богатые каолинитом (дикситом).

температурах удаляется H_2S , фракционирования изотопов не происходит.

3.4.7. ИЗМЕНЕНИЕ ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД. Информация о происхождении рудных месторождений может быть получена косвенным путем на основании анализа продуктов изменения боковых пород. Химическое взаимодействие между боковыми породами и гидротермальными растворами несомненно является главным фактором, способствующим осаждению многих типов руд. Среда рудоотложения, в частности, может быть воспроизведена на основании изучения ассоциаций измененных минералов. Изменение боковых пород включает изменение их химического и минерального состава под действием циркулирующих в них растворов. «Гипогенные» рудные месторождения — это руды или ассоциация жильных минералов и продуктов изменения, образованные восходящими гидротермальными растворами. «Супергенные» рудные месторождения — это руды и минералы, отложенные вблизи поверхности, при низкой температуре нисходящими водами. Эти два типа месторождений можно различить на основании анализа стабильных изотопов рудных минералов и ассоциирующихся с ними продуктов изменения. Гидротермальные глины обнаруживают большой разброс точек на графике в координатах δD и $\delta^{18}O$, так как температуры и изотопный состав гидротермальных флюидов изменились. Тем не менее Шепард и др. [665] наблюдали корреляцию между отношениями D/H глин во многих меднопорфировых месторождениях третичного возраста и ме-

сторождениях, образованных метеорными подземными водами местного происхождения.

Изотопные данные для глинистых материалов из рудных месторождений приведены на рис. 29, где супергенные глины отделены от гидротермальных на основании геологических критериев. Все супергенные глины располагаются или на линии каолина, или немного левее от нее. Это объясняется несколько более высокой температурой их образования по сравнению с температурами при поверхностном выветривании. Заметим, что корреляцию с линией метеорной воды обнаруживают не только супергенные глины (см. разд. 3.5.1), но и гипогенные глины. Это указывает на то, что метеорная вода была главной составляющей в гипогенных гидротермальных системах.

3.5. ГИДРОСФЕРА

Различные типы вод можно классифицировать по разным признакам. Обычно их группируют по 1) происхождению — метеорная, ювенильная вода и т.д.; 2) химическому составу, например бикарбонатные, сульфатные или хлоридные воды; 3) общей солёности — пресная вода, рассолы. Ниже будет показано, что различные водные резервуары, находящиеся в толще Земли или на поверхности, различаются по изотопному составу. Но прежде чем перейти к этому вопросу, следует дать определение типов вод различного происхождения.

Термин «метеорная» применяется для обозначения воды, прошедшей метеорологический цикл, т.е. испарение, конденсацию и, наконец, выпадение в виде осадков. В эту общую категорию попадают все континентальные поверхностные воды — реки, озера, ледники. Поскольку метеорная вода может просачиваться в нижележащие пласты пород, ее можно обнаружить на различных глубинах в литосфере. *Воду океана* нельзя рассматривать как воду метеорного происхождения, хотя в океан и идет непрерывный приток метеорных вод с континента и в виде дождя. *Реликтовая вода* — это «ископаемая» вода, захваченная осадком во время его погребения. *Формационная вода* присутствует в породах до момента бурения, и этот негенетический термин может быть применен для обозначения вод неизвестного возраста и происхождения.

Природный цикл воды сравнивается с многоступенчатой дистилляционной колонкой с возвращением конденсата в резервуар [183, 678]. Океаны соответствуют резервуарам, а скопления льда на полюсах — самым верхним ступеням колонки. Во всех природных процессах, связанных с испарением и конденсацией воды, изотопы водорода фракционируют в определенной пропорции по отношению к изотопам кислорода вследствие различий в давлениях паров H_2^{16}O и H_2^{18}O , с одной стороны, и H_2O и HDO — с другой. Следовательно, в метеорных водах наблюдается корреляция в распределении изотопов водорода и кислорода. Крейг [113] первый дал соот-

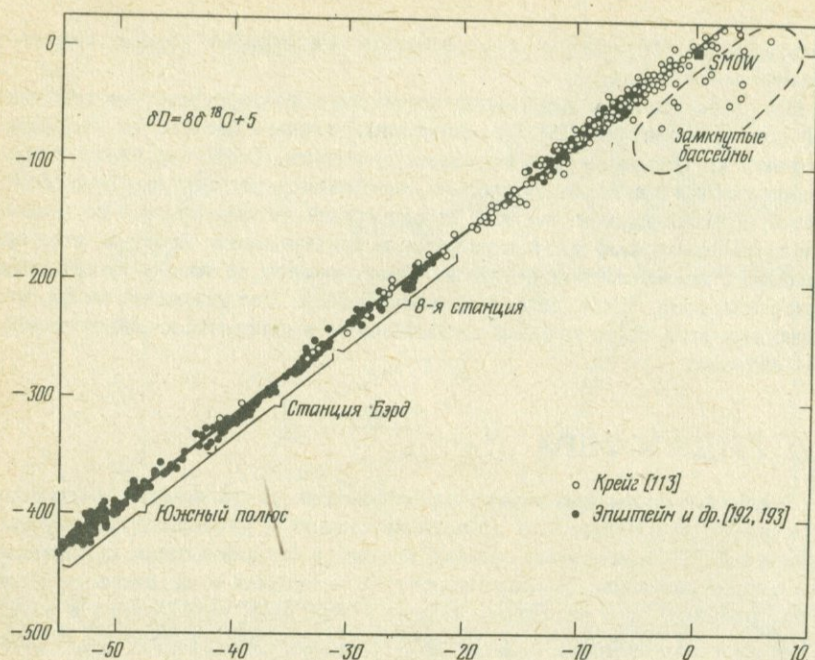


РИС. 30. График зависимости δD от $\delta^{18}O$ в различных метеорных поверхностных водах [731].

ветствующее уравнение

$$\delta D = 8\delta^{18}O + 10,$$

которое позднее было уточнено; цифра 10 была заменена на 5 [731]. Коэффициент 8 приблизительно соответствует отношению парциальных упругостей паров молекул с разными изотопами при температуре около $25^\circ C$.

3.5.1. МЕТЕОРНЫЕ ВОДЫ — ДОЖДЬ, СНЕГ, ЛЕД. Сравнение отношений D/H и $^{18}O/^{16}O$ показывает, что атмосферные осадки обычно подчиняются рэлеевскому процессу при равновесии пар — жидкость. Протекание рэлеевского процесса в атмосфере объясняет также причину прогрессивного изотопного облегчения пресной воды в более высоких широтах, в то время как образцы из тропической зоны в небольшой степени обеднены D и ^{18}O по сравнению с океанической водой (рис. 30). Поскольку процессы, определяющие содержания изотопов в осадках, более сложны, чем простая рэлеевская дистилляция, такое распределение изотопов скорее является качественным, чем количественным.

Как отмечалось в разд. 2.1.3, при испарении воды с поверхности океана пары ее обогащаются H и ^{16}O , так как упругость паров $H_2^{16}O$ больше, чем

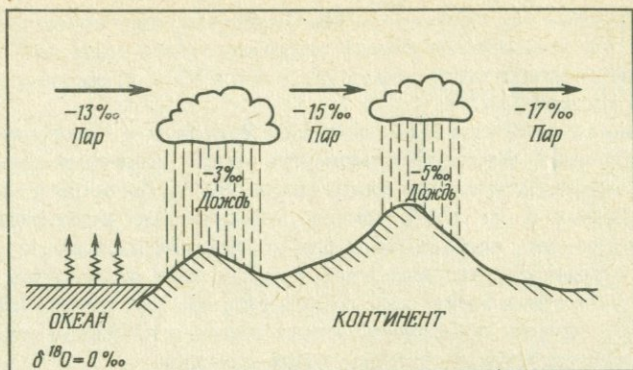


РИС. 31. Схема фракционирования в атмосферном цикле воды [678].

у H_2O или H_2^{18}O . Коэффициент фракционирования при процессе испарения воды в равновесных условиях при 25°C составляет 1,0092 для ^{18}O и 1,074 для D [121]. В природных же условиях реальный изотопный состав паров воды значительно более легкий, чем тот, который должен быть согласно равновесным коэффициентам разложения, что обусловлено кинетическими эффектами [121]. Пар, покидающий поверхность океана, при своем подъеме охлаждается и превращается в дождь при достижении точки росы. В процессе образования капель из влажной воздушной среды и выпадения дождя пар непрерывно обедняется тяжелыми изотопами, поскольку дождь, покидающий систему, обогащается ^{18}O и D. По мере движения воздушных масс к полюсам и их охлаждения выпадающий здесь дождь будет иметь меньшее содержание ^{18}O и D, чем первый дождь. Эта взаимосвязь схематично представлена на рис. 31.

При охлаждении воды от 25°C (экваториальные условия) до -15°C содержание водяных паров в воздухе уменьшается в сто раз. Таким образом, воздушные массы, достигающие высоких широт, теряют около 99% первоначального содержания воды, и остаточные пары ее имеют $\delta^{18}\text{O}$ около -45‰ . Снег, выпадающий из этих паров, должен иметь $\delta^{18}\text{O}$, равное -35‰ , так как при 0°C фракционирование между облаком пара и осадком изменяется с 8 до 10‰.

Отклонения от линии изотопных отношений метеорной воды обычно располагаются с ее правой стороны, соответствуя низким значениям δD и/или высоким значениям $\delta^{18}\text{O}$ [113, 86]. Подобные отклонения обычно наблюдаются в озерах и других водных бассейнах с интенсивным испарением. В противоположность конденсации испарение чаще всего происходит при кинетических условиях, особенно если относительная влажность значительно меньше 100%, что наблюдается в аридных районах. Так, Фонтес и Гонфантини [212] обнаружили в Сахаре такие высокие значения $\delta^{18}\text{O}$, как

+ 31‰, и значения δD , равные + 129‰. Вследствие кинетического фракционирования при испарении из океана линия метеорной воды, как показано на рис. 30, не проходит через точку с $\delta D = 0$ и $\delta^{18}O = 0$, соответствующих изотопному составу SMOW.

Интересные результаты были получены Вудкоком и Фридманом [843], которые наблюдали обратную зависимость между размерами капель дождя и содержанием дейтерия (маленькие капли обычно были обогащены дейтерием). Фридман и др. [227] провели лабораторные эксперименты для определения времени, необходимого для достижения изотопного равновесия между единичными каплями воды и паром. Они обнаружили относительно быстрый обмен между капелькой и окружающей средой. Маджоб и Рот (см. [708]) изучали образование и рост градин с помощью анализа радиального распределения соответствующих изотопов.

3.5.1.1. Стратиграфия снега и льда. Определения изотопного состава водорода и кислорода обеспечили дальнейшее развитие и дали полезные результаты для гляциологии [192, 193, 259, 5, 128, 127, 420, 335, 129 и др.].

Сезонные вариации значений $\delta^{18}O$ и δD в снеге можно использовать для датировки слоев снега и фирна по глубине. Снег, осажженный в летнее время, имеет менее отрицательные величины $\delta^{18}O$ и δD по сравнению со снегом зимнего периода. Хороший пример сезонной зависимости приведен в работе Дойча и др. [154], которые на леднике в Австрии обнаружили, что среднее различие между зимним и летним снегом равно 140‰.

Изотопные профили снега и фирна в разных местах Антарктиды были использованы для определения средней скорости накопления воды. Так, например, Эпштейн и др. [192] нашли, что среднегодовая скорость аккумуляции воды на Южном полюсе составляла 7 см в период с 1958 по 1963 г. Эти данные находятся в хорошем соответствии с результатами, полученными методами традиционной стратиграфии и датирования с помощью радиоактивных изотопов.

Сезонные флуктуации величин $\delta^{18}O$ и δD в снеге и льде постепенно сглаживаются при процессах гомогенизации, таких, как плавление и перемораживание воды, просачивающейся через снег и фирн. Джуди и др. [336] показали, что значения δD отдельных снегопадов варьируют от -230 до -106‰, в то время как значение δD в слое снега через несколько месяцев колебалось от -182 до -158‰. Они объясняют подобную гомогенизацию процессом перекристаллизации при переносе пара в пределах снежного покрова. Хотя сезонные вариации годичных слоев постепенно стираются, абсолютные цифры регистрируют климатические условия в основном как средние температуры воздуха. На основании этого Дансгаард и др. [128] и Джонсон и др. [335] использовали значения $\delta^{18}O$, полученные для керн льда из Гренландии и Антарктиды, чтобы воссоздать климатическую картину за последние 100 000 лет (см. рис. 32). Верхняя часть керн в основном имела относительно постоянные значения $\delta^{18}O$, около -29‰, за исключением сезонных колебаний. На большей глубине значения $\delta^{18}O$ уменьшились до -40‰, соответствуя значительно более низким температурам

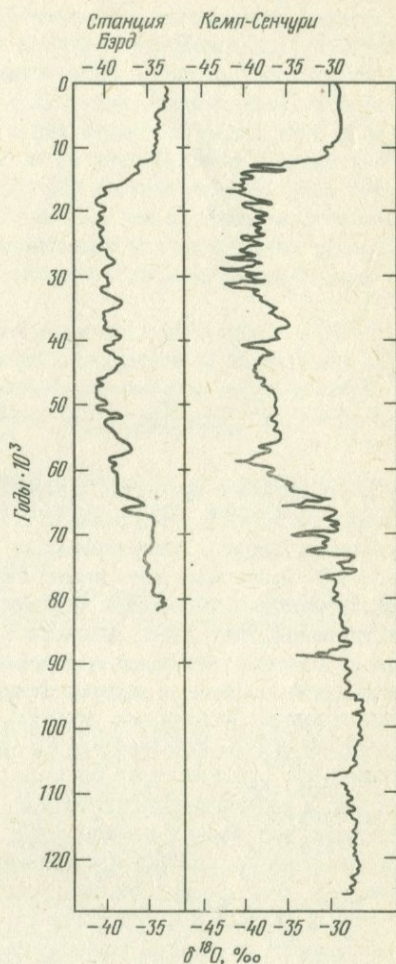


РИС. 32. Вариации значений $\delta^{18}\text{O}$ в керне льда из станций Бэрд в Антарктиде и Кемп-Сенчури в Гренландии. Более отрицательные значения $\delta^{18}\text{O}$ для периода с 12000 до 70000 лет назад отражают более холодные климатические условия в течение последнего оледенения [203].

воздуха. По направлению к основанию керна значения $\delta^{18}\text{O}$ снова возросли до -26% , что предполагает более теплый климат.

Из-за трудности установления для этих кернов шкал времени, которые обычно основаны на гляциологических методах, детальное сравнение отметок $\delta^{18}\text{O}$ ледовых щитов Гренландии и Антарктиды нереально. Следовательно, температура не может быть единственным фактором, контролирующим значения $\delta^{18}\text{O}$. Необходимо также учитывать и такие параметры, как а) возможность образования льда в другом месте, чем место отбора керна; б) колебания температур, вызванные изменением высоты выпадения осадков вследствие разной толщины льда; в) изменение $\delta^{18}\text{O}$ морской во-

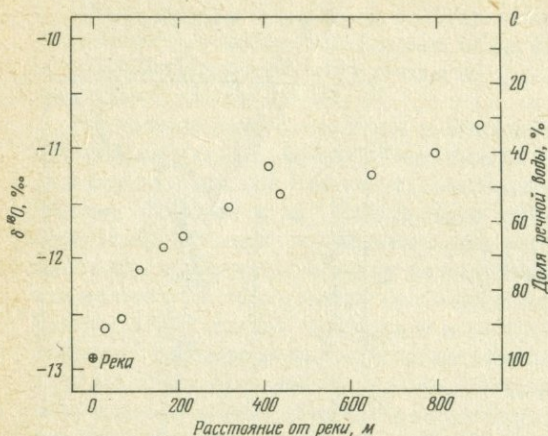


РИС. 33. Значения $\delta^{18}\text{O}$ в речной воде и грунтовых подземных водах долины реки Ааре (Швейцария) в зависимости от расстояния до реки. Местные подземные воды имеют $\delta^{18}\text{O}$, равное $-9,8\text{‰}$, относительное количество речной воды в подземной ³ показано на правой шкале диаграммы [678].

ды; г) колебания в процессах атмосферной циркуляции. Тем не менее изотопный состав льда в его толщах и на полюсах, очевидно, отражает климатические условия, существовавшие в последние 100 000 лет.

3.5.1.2. Третичные метеорные воды. Тейлор [731] обобщил данные по гидротермально измененным боковым породам и месторождениям коры выветривания третичного возраста и составил схематическую карту изотопного состава третичных метеорных вод для западной части США. Он показал, что в основном распределения значений δD и $\delta^{18}\text{O}$ дождевой воды, существовавшие в то время, должны были быть такими же, как и сейчас. Однако оказалось, что значения δD на 10 — 15‰, а $\delta^{18}\text{O}$ на 1 — 2‰ более высокие, что соответствует более теплomu климату третичного периода.

3.5.2. ГРУНТОВЫЕ ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ. При исследовании грунтовых подземных вод было показано [249], что в теплом гумидном климате их изотопный состав подобен изотопному составу осадков данной области питания вод. Это служит веским доказательством непосредственной связи метеорных осадков и водоносного горизонта. Вариации значений $\delta^{18}\text{O}$ и δD в зависимости от высоты могут быть использованы для установления высоты неизвестной области водосбора артезианских вод [703].

Хороший пример смешения вод разного изотопного состава приведен в работе Зигенталера [678]; он показан на рис. 33. Вода реки Ааре с бассейном водосбора в Альпах имеет более низкие значения $\delta^{18}\text{O}$ (-13‰) по сравнению с местной подземной водой (-10‰). На рис. 33 видно, что значения $\delta^{18}\text{O}$ подземной воды являются функцией расстояния от реки. Шкала с правой стороны рисунка показывает относительное количество речной воды в подземной воде.

Ряд пока еще неясных явлений отмечен в изотопной гидрогеологии полусухих районов, которые связаны в основном с потерями вещества при испарении, до и во время водосбора. Кроме того, важную роль может играть испарение грунтовых подземных вод через листья растений. В пу-

стнях испарение является главным процессом, оказывающим влияние на изотопный состав. Гат и Дансгаард [250] и Гат и Иссар [251] убедительно показали, что изотопный состав палеоводы (реликтов метеорной воды прошлых климатических периодов) может отличаться от изотопного состава грунтовых вод современного бассейна водосбора вследствие процессов испарения. Вогел и Урк [802] обнаружили удивительное постоянство изотопного состава грунтовых подземных вод на площади свыше 20 тыс. км² в полупустынных районах. Несмотря на большие вариации изотопного состава осадков, выпадающих в небольших количествах в разное время в таких районах, среднее отклонение от средней величины не превышало 0,5‰ для $\delta^{18}\text{O}$ и 4‰ для δD .

Таким образом, различия в изотопном составе осадков и грунтовых подземных вод могут быть обусловлены следующими причинами [249]:

- 1) перемещение поверхностных или подземных потоков в пространстве,
- 2) питание подземных вод поверхностными водами, которые потеряли часть осадков при испарении,
- 3) питание подземных вод в прошлые периоды, с другими климатическими условиями, метеорными водами иного изотопного состава, чем в настоящее время,
- 4) смешение с неметеорными водами,
- 5) фракционирование изотопов при дифференциальном движении воды через почву или почвенный горизонт или за счет обменных реакций с геологическими отложениями.

3.5.3. ОКЕАНИЧЕСКАЯ ВОДА. Изотопный состав океанической воды был детально обсужден Редфилдом и Фридманом [568], Крейгом и Горлоном [121], а также Брокером [61]. Океаническая вода с соленостью 35‰ обнаруживает очень узкий диапазон вариаций изотопного состава: меньше 10‰ для δD и 1‰ для $\delta^{18}\text{O}$. Однако процессы испарения сильно влияют на изотопный состав океанической воды, так как при этом происходит преимущественное обеднение ее легкими изотопами, которые обогащают паровую фазу. Следовательно, остающаяся после испарения вода становится тяжелее, т.е. сильно соленые воды обычно характеризуются наибольшими содержаниями D и ^{18}O . Этот эффект можно проиллюстрировать на примере воды Красного моря [117], что показано на рис. 34.

Низкая соленость, вызванная разбавлением пресной водой, тальми водами, коррелируется с низкими концентрациями D и ^{18}O [183; 568]. Одним из важных фактов, связанных с циркулирующей масс глубинной воды в океанах, является то, что по крайней мере половина всей воды, поступающей в глубокие части океана, формируется в Норвежском море, у северной оконечности Атлантического океана. Эта вода течет через Атлантический океан, вокруг Африки, через Индийский океан и затем поступает в Тихий океан. К этому потоку северной атлантической глубинной воды, направляющемуся в глубины Тихого океана, примыкает вода, которая была переохлаждена в Антарктическом океане.

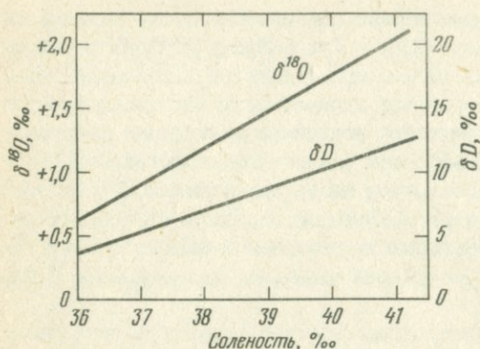


РИС. 34. Соотношения между величинами $\delta^{18}\text{O}$, δD и соленостью воды в Красном море, обусловленные преимущественным испарением H_2^{16}O [203].

Зависимость значений $\delta^{18}\text{O}$ от солености воды для северной части Атлантического океана показана на рис. 35 [61]. Образцы с соленостью около 36‰ имеют значения $\delta^{18}\text{O}$ примерно на 1‰ выше, чем стандарт SMOW. Воды с соленостью 16‰, отобранные ближе к Гренландии, имеют изотопный состав -11‰ . Как видно из рис. 35, все поверхностные воды из северной части Атлантического океана (NASW) ложатся вдоль одной линии, что предполагает, что эти воды представляют собой смесь нормальной океанической воды и пресной воды. То же самое можно сказать и в отношении образцов глубинной воды из северной части Атлантического океана (NADW), отобранных с глубины 3000 м. Однако глубинные воды Тихого и Атлантического океанов отличаются от NADW (см. рис. 36). Можно предположить, что NADW состоят почти целиком из поверхностной воды северной части Атлантического океана, так как, если бы 20% антарктической воды или воды Средиземного моря смешивалось с ними, NADW не попали бы на линию $\delta^{18}\text{O}$ — соленость для воды Атлантического океана.

На рис. 35,б показана зависимость между $\delta^{18}\text{O}$ и соленостью для образцов поверхностной воды Тихого океана. Заметим, что точка для глубинной воды Тихого океана (PDW) не ложится на линию поверхностной воды северной или южной частей Тихого океана. Действительно, точки для глубинной океанической воды (PDW, NADW и AABW (антарктическая придонная вода)) на рис. 36 располагаются на одной линии; это позволяет предположить, что PDW могли образоваться при смешении NADW с водой, опускающейся в Антарктический океан.

За формирование основной массы глубинной воды океана ответственны два поверхностных источника:

- 1) NADW располагаются вдоль линии, которая определяет воду на поверхности северной части Атлантического океана,
- 2) антарктические придонные воды (AABW) находятся на продолжении линии воды моря Уэдделла.

Каждый из известных источников глубинной воды — вода, опускающаяся в Норвежском море, и вода, опускающаяся вдоль побережья Антарктиды, — указывает на связь изотопного состава с соленостью, соответствующую

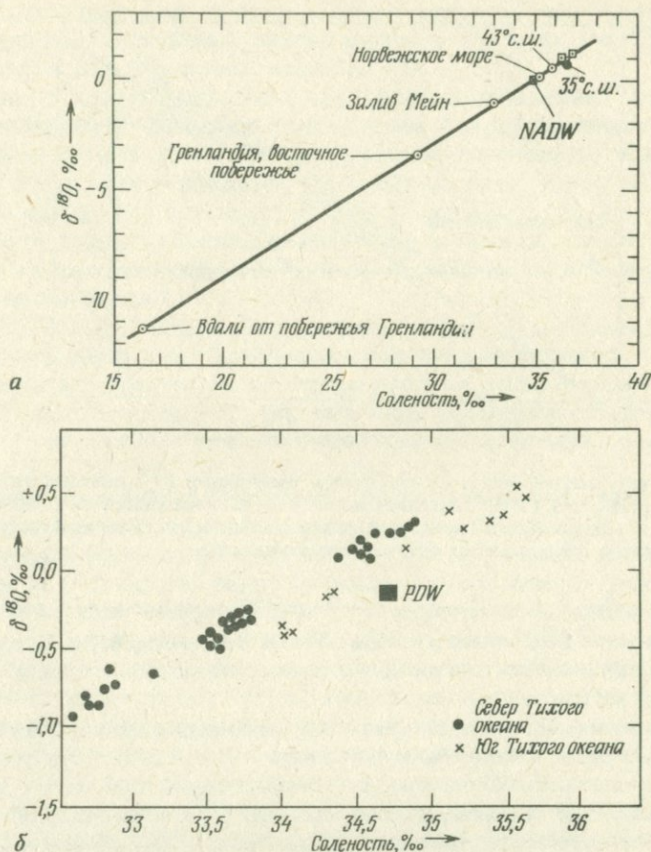


РИС. 35. График зависимости величин $\delta^{18}\text{O}$ от солёности: а. Образцы из Северной Атлантики; предполагается, что глубинные воды Северной Атлантики (NADW) представляют собой в основном воды, нисходящие на северном конце Атлантики. б. Образцы из разных районов Тихого океана. Глубинная вода Тихого океана не могла образоваться при смешении этих вод [61].

шей таковой в глубоких частях Тихого океана. Смесь из 50% тех и других должна быть идентична PDW.

Одним из важных вопросов, связанных с изотопным составом океанической воды, является его постоянство в течение геологической истории. Если бы весь ледовый покров на Земле был расплавлен, значение $\delta^{18}\text{O}$ воды океана понизилось бы на 1‰, а значение δD — на 10‰. Оценки максимального обогащения ^{18}O океана в течение плейстоценового оледенения варьируют от 0,5‰ [175] до 1,8‰ [116, 654]. По крайней мере в течение фанерозоя изотопный состав океанической воды, возможно, изменялся в пределах этого диапазона. Основные неопределенности существуют в отно-

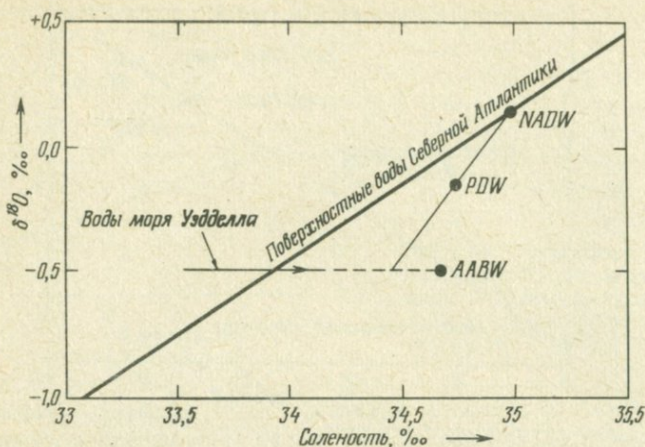


РИС. 36. Соотношения между соленостью и величинами $\delta^{18}\text{O}$ главных глубинных вод: NADW, AABW и PDW. Тихоокеанская глубинная вода может быть образована смешением приблизительно одинаковых количеств воды Северной Атлантики (NADW) и воды, образующейся вблизи Антарктиды [61].

шении докембрия. Хотя Бекер и Клейтон [29] полагают, что докембрийский океан имел $\delta^{18}\text{O}$ около $-3,5\%$, Нот и Эпштейн [365] и Холодный и Эпштейн [368] считают, что он был сходен по изотопному составу с современным океаном.

Как было показано раньше (разд. 3.3), магматические воды имеют значения $\delta^{18}\text{O}$ между $+6$ и $+8\%$ и δD между -50 и -80% . Если океаны образовались из таких вод, почему в настоящее время они имеют значения $\delta^{18}\text{O}$, равные 0% ? Очевидный сдвиг значений $\delta^{18}\text{O}$, возможно, обусловлен осаждением аутигенных минералов, обогащенных ^{18}O и обедненных дейтерием по сравнению с океанической водой. Например, большое количество осаждения аутигенных минералов, обогащенных ^{18}O , связано в форме кремнистых сланцев, карбонатов и глинистых минералов. Савин и Эпштейн [631] на основе материального баланса рассчитали, что объем осадков, обогащенных ^{18}O , может объяснить обеднение океанической воды ^{18}O примерно на 6% . Если объем океанов прогрессивно увеличивался во времени, они могли сохранять значения $\delta^{18}\text{O}$ более или менее постоянными. Если объем океанов оставался неизменным в течение последних 3 млрд. лет, то, согласно такой модели, должны были происходить отклонения примерно на 1% в течение каждых 500 млн. лет.

Другой процесс, оказывающий непосредственное влияние на изотопный состав океанической воды — изотопный обмен с подводными эффузивными и интрузивными магматическими породами. Мухленбах и Клейтон [472] показали, что подводное выветривание базальтов является основным процессом, приводящим к обеднению изотопом ^{18}O океанической воды, в то время как при высокотемпературном изменении интрузивных базальтов

этот изотоп поступает в океан. Вполне вероятно, что в океанах мог поддерживаться постоянный уровень изотопного состава, если обогащение уравновешивалось обеднением изотопом ^{18}O .

Кокубу и др. [367] полагают, что очевидное обогащение океанической воды дейтерием по сравнению с магматической водой обусловлено предпочтительной потерей диссоциированных атомов или ионов H^- в экзосферу в течение геологического времени. Чтобы объяснить это изотопное обогащение, Муруцуми [480] подсчитал количество воды, которая фотохимически разлагается в верхних частях атмосферы. Он установил, что при этом процессе было потеряно более 10^{23} г воды, составляющей 10% объема воды современного океана.

3.5.4. ПОРОВЫЕ ВОДЫ. Наши знания о химическом составе осадочных поровых вод значительно пополнились с начала осуществления программы глубоководного бурения. На основании изучения многочисленных буровых колонок было показано, что поровые воды обнаруживают значительные вариации химического и изотопного составов по сравнению с океанической водой.

Лоуренс и др. [406] и Пирри и др. [540] отмечают уменьшение величин $\delta^{18}\text{O}$ поровых вод от первоначального значения, близкого к 0‰ (глубинная атлантическая вода), до значений около -2‰ на глубинах до 200 м. Такое уменьшение $\delta^{18}\text{O}$ поровой воды обусловлено образованием аутигенных глинистых минералов, таких, как смектит и сепиолит, при полном изменении базальтов и вулканического пепла. Во всех случаях, когда в поровых водах были обнаружены значительные изотопные сдвиги, они сопровождались увеличением концентрации Ca^{2+} и уменьшением концентрации Mg^{2+} . Перекристаллизация органогенных карбонатов в известняки и биогенного кремнезема в кремнистые сланцы меньше всего сказывается на обеднении поровых вод ^{18}O . Фактически при температурах выше 20°C эти процессы будут приводить к увеличению значений $\delta^{18}\text{O}$ в поровой воде [406].

3.5.5. ФОРМАЦИОННЫЕ ВОДЫ И РАССОЛЫ НЕФТЯНЫХ ПОЛЕЙ. Рассолы нефтеносных районов представляют собой хорошие примеры подземных соленых вод. Процессы образования соленых формационных вод осложнены интенсивными изменениями рассолов после отложения осадка. Клейтон и др. [86], Хитчон и Фридман [293] и Харака и др. [361] убедительно показали, что вода, присутствующая в настоящее время в формационных рассолах, имеет в основном метеорное происхождение. Изотопный состав кислорода воды изменяется вследствие обмена с карбонатными минералами и фракционирования в результате мембранного эффекта. Хорошо известно, что сланцы и плотные глины могут вести себя как полупроницаемые мембраны, препятствующие поступлению ионов в раствор, но пропускающие воду (ультрафильтрация или солевая фильтрация). Коплен и Хеншоу экспериментально показали, что ультрафильтрация может сопровождаться фракционированием изотопов кислорода и водорода. Ультрафильтраты были обеднены D и ^{18}O по сравнению с остаточным раствором. Изотопный состав формационных вод относительно линии метеорной воды показан на рис. 37.

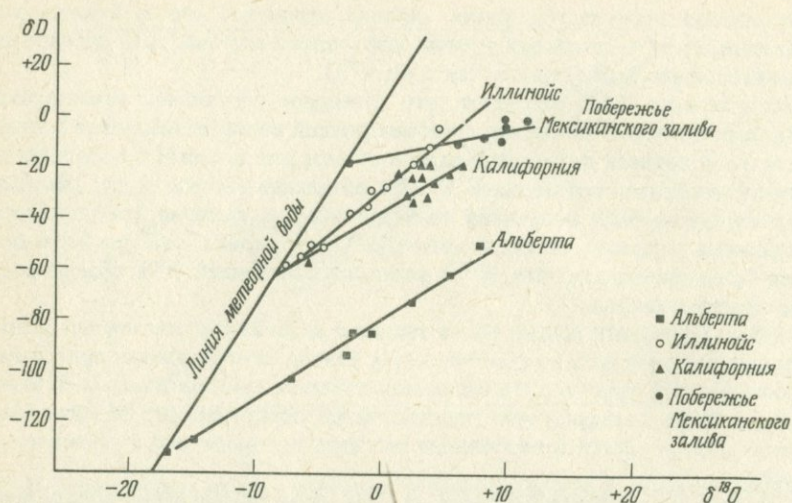


РИС. 37. Соотношения между величинами δD и $\delta^{18}O$ в рассолах нефтяных залежей (формационных водах) из центральной части Северо-Американского континента (видоизменено, по Тейлору [731]).

3.5.6. КРИСТАЛЛИЗАЦИОННАЯ ВОДА В МИНЕРАЛАХ СОЛЕЙ. Имеется мало данных по изотопному составу кристаллизационной воды в минералах [438, 434, 711, 694]. Чтобы интерпретировать изотопные данные для такой воды, нужно знать коэффициенты равновесного фракционирования между кристаллизационной водой и раствором, из которого отлагались минералы. Если известен изотопный состав материнской и кристаллизационной воды, можно определить температуру отложения минерала. С другой стороны, на основании коэффициентов разделения и температуры можно установить изотопный состав воды, из которой осаждались соли, содержащие кристаллизационную воду. Это может дать некоторую информацию относительно условий отложения минералов: отлагались ли они из пресной или морской воды, происходило ли испарение этой воды? Софер [694] показал, что изотопный состав кристаллизационной воды гипса можно использовать для выяснения специфики механизма его образования, а именно, образовался ли он при испарении рассолов при гидратации ангидрита или за счет окисления сульфидов грунтовыми водами. Так как изотопная метка в первичном гипсе может быть нарушена при дегидратации и обменных процессах с водой, трудно найти образцы гипса древнего возраста, которые бы сохранили неизменным первичный изотопный состав своей воды. Только в условиях аридного климата может быть сохранен первичный изотопный состав воды [694].

3.5.7. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СОЕДИНЕНИЙ, РАСТВОРЕННЫХ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ. 3.5.7.1. Азот. Мяжке и Вада [460] показали, что раство-

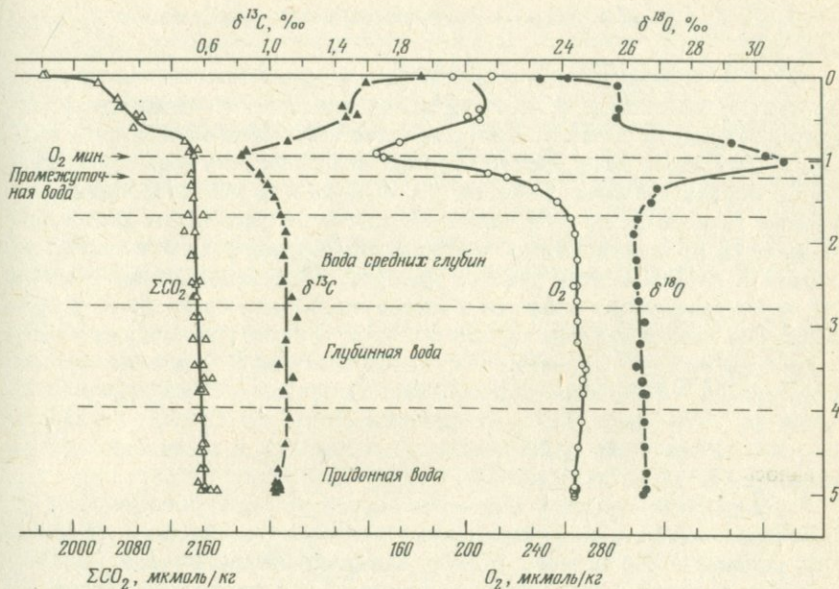


РИС. 38. Вертикальные профили ΣCO_2 , $\delta^{13}\text{C}$, растворенного O_2 и $\delta^{18}\text{O}$ растворенного кислорода в Северной Атлантике [378]:

ренный в океанической воде нитрат, отобранный по вертикальному профилю, обогащен ^{15}N по сравнению с атмосферным азотом от 5 до 7,5‰, причем максимальное обогащение наблюдается на глубине 1000 м. Клайн и Каплан [96], изучая зону денитрификации, которая, конечно, не является типичной для нормальной океанической воды, обнаружили, что отношение $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ зависит от глубины отбора проб и географического местонахождения. Они связывают такое обогащение с потерей нитрата при денитрификации. Ион $^{14}\text{NO}_3^-$ реагирует на 3 — 4% быстрее, чем ион $^{15}\text{NO}_3^-$, т.е. со значительно большим изотопным фракционированием, чем наблюдается в лабораторных условиях.

3.5.7.2. Кислород. Рейкстру и др. [562] показали, что растворенный в океанической воде кислород обогащен ^{18}O по сравнению с атмосферным кислородом. Максимальное обогащение, достигающее 14‰ [379], наблюдается в глубинах океана с минимальным содержанием кислорода, что обусловлено предпочтительным потреблением бактериями в абиссальных океанических водах изотопа ^{16}O . Это доказывает существование «глубинного метаболизма» (см. также рис. 38).

3.5.7.3. Соединения углерода в водах. Кроме органического углерода в природной воде находятся еще четыре другие разновидности углерода: растворенный CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- и CO_3^{2-} , которые стремятся к равновесию друг с другом. Как уже упоминалось, концентрация и изотопный состав

отдельных соединений углерода изменяются в зависимости от температуры и рН.

HCO_3^- — преобладающая форма углерода в океанической воде. Изменение изотопного состава по вертикальному профилю показано на рис. 38. Изотопный состав углерода контролируется неорганическими и биологическими процессами. Большинство образцов поверхностной воды в центральных частях океанов имеет значения $\delta^{13}\text{C}$ около $+2\text{‰}$ [153, 375]. Однако это значение изменяется по направлению к глубоким горизонтам океана, что объясняется продолжающимся поступлением органического и скелетного детрита в глубоководные участки (см. рис. 38). Распределение значений $\delta^{13}\text{C}$ по вертикальному профилю в океанической воде может быть использовано для оценки изотопного состава ΣCO_2 в источнике, добавленного к глубоководной воде. Принимая за среднюю величину $\delta^{13}\text{C}$ для органического материала -23‰ и для карбонатного материала $+2\text{‰}$, Крупник [376] рассчитал, что доля ΣCO_2 , образовавшегося из CaCO_3 , составляет 20 — 40%. Ранее Крейг [120] показал, что 30% CO_2 в глубинной воде образовалось из карбоната раковин.

Растворенный в морской воде органический материал обнаруживает относительно однородное распределение изотопов со средним значением $\delta^{13}\text{C}$, равным $-21,8\text{‰}$ [166]. В очень холодной антарктической воде наблюдалось различие в 5‰ между растворенным органическим материалом и его взвешенными частицами. Последние имели значения $\delta^{13}\text{C}$ около -27‰ и были сходны с современным планктоном.

Пресные воды из природно чистого дренажного бассейна реки Маккензи в Канаде характеризуются большими вариациями изотопного состава ($\delta^{13}\text{C}_{\text{(карб)}}$ от $-1,3$ до -24‰ [294]). В большинстве случаев соединения углерода в этих водах представляют собой смесь HCO_3^- , образованного при выветривании карбонатов, и HCO_3^- биогенного происхождения из таких источников, как планктон пресной воды или CO_2 из органического материала почв. Сходные результаты были получены Динесом и др. [144] для не загрязненных в результате деятельности человека подземных вод в карбонатных породах.

3.5.7.4. Сульфаты в океанической и пресной воде. 1. Изотопный состав серы. Вода современного океана, представляющего собой огромный резервуар сульфатов, имеет довольно постоянный изотопный состав серы ($+20\text{‰}$). Одним из интересных вопросов является вопрос о том, происходит ли фракционирование изотопов серы при осаждении сульфата из морской воды. Нильсен и Рикке [497] показали, что поздние эвапориты в пределах различных циклов осаждения солей обеднены ^{34}S на 2‰ по сравнению с более ранними эвапоритами. Тем не менее различия, наблюдающиеся на поздних стадиях, можно не принимать во внимание, если рассматривать взаимоотношения в системе рассол — осадок гипса. Если допустить, что сульфаты кальция сохраняют значения $\delta^{34}\text{S}$ древних океанов, следует полагать, что гипс, ангидрит и другие сульфатсодержащие минералы эвапоритов дают информацию об изотопном составе океанического сульфата в течение геологического прошлого.

Изотопный состав серы океанического сульфата не был постоянным в течение геологического прошлого. Основная тенденция эволюции значений $\delta^{34}\text{S}$ эвапоритов может быть представлена следующим образом [488, 318, 317]: высокие значения $\delta^{34}\text{S}$ (от +20 до +30‰) в раннем палеозое, понижающиеся до +11‰ в пермское время, быстро возрастающие в раннем мезозое и позже немного колеблющиеся около современного значения +20‰. На рис. 39 показано более детально изменение $\delta^{34}\text{S}$ сульфатов во времени (в зависимости от возраста). Причины уменьшения значений $\delta^{34}\text{S}$ в пермское время и резкого их увеличения на границе палеозоя — мезозоя не совсем понятны. Некоторые соображения по этому поводу приведены в конце главы.

Вариации значений $\delta^{34}\text{S}$ океанических сульфатов различного геологического возраста могут быть использованы для «датировки» эвапоритов неизвестного возраста. Это можно продемонстрировать на примере эвапори-

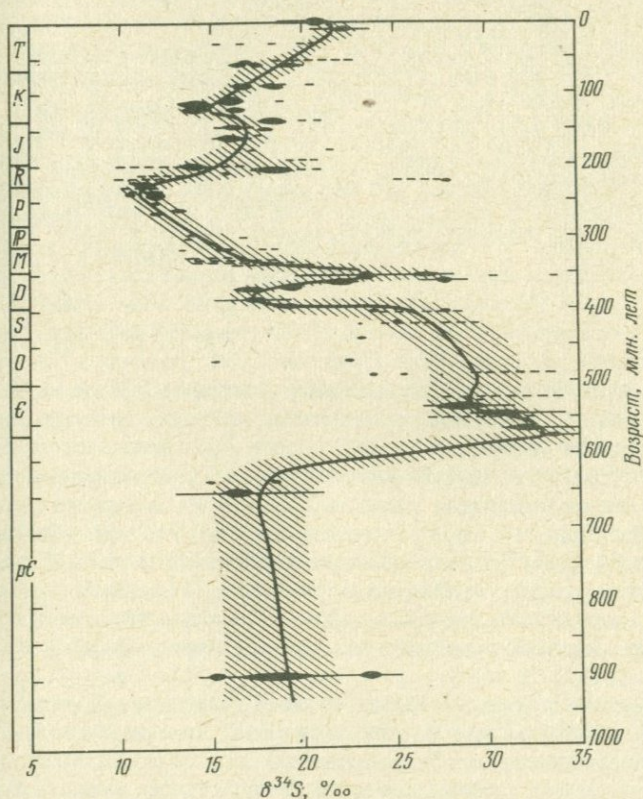


РИС. 39. Значения $\delta^{34}\text{S}$ океанических сульфатов различного возраста [317].

тов ФРГ, где нередко требуется различить эвапориты, мобилизованные из цехштейна, и более молодые немобилизованные эвапориты. Так как типичное значение $\delta^{34}\text{S}$ для эвапоритов цехштейна составляет +11‰, их легко можно отличить от других эвапоритов [476, 493].

В пресной воде ион сульфата обычно является вторым или третьим по распространенности анионом после HCO_3^- , а в некоторых случаях после кремния.

Пресные воды обнаруживают значительные вариации абсолютных содержаний серы и отношений $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ в зависимости от источников серы дренажируемой площади питания рек и озер [318, 294]. Положительные значения $\delta^{34}\text{S}$ и колеблющиеся содержания сульфатов указывают на то, что источником сульфата в пресной воде были эвапориты. Отрицательные значения $\delta^{34}\text{S}$ и низкие содержания сульфата свидетельствуют о том, что источником серы в пресной воде являлись сульфиды, поступавшие туда при выветривании сланцев и близких по составу пород. Эти выводы были подтверждены [294] при изучении изотопного состава воды реки Маккензи в северной Канаде. Данные по дренажным системам других континентов были опубликованы Шварцем и Кортесси [649]. Примерами континентальных бассейнов, где в той или иной степени происходит образование эвапоритов, могут служить озеро Эри ($\delta^{34}\text{S}$ 10‰), Большое Соленое озеро ($\delta^{34}\text{S}$ 10-17‰), Каспийское море ($\delta^{34}\text{S}$ 10‰) и Мертвое море ($\delta^{34}\text{S}$ 12-13‰) [495].

2. Изотопный состав кислорода. Анализ большого количества образцов океанического сульфата показал, что они имеют очень постоянный изотопный состав кислорода, в среднем около 9,7‰ [412, 417, 559]. Лонгинелли и Крейг предположили, что постоянный изотопный состав океанического сульфата определяется длительным изотопным равновесием между ним и океанической водой. Однако если бы изотопное равновесие между водой и сульфатом контролировало изотопный состав сульфата, последний, согласно теоретическим расчетам Юри [784], имел бы значение $\delta^{18}\text{O}$, равное +24‰ или даже более высокое, согласно экспериментальным данным [412, 461]. Ллойд [412, 413] предложил модель, согласно которой бактериальное превращение сульфида в сульфат в цикле серы оказывает решающее влияние на изотопный состав кислорода сульфата. Он также показал, что современные эвапориты имеют значения $\delta^{18}\text{O}$ на 3 — 4‰ тяжелее, чем растворенный сульфат. Это, вероятно, связано с тем, что при образовании эвапоритов происходит фракционирование изотопов кислорода. В пределах геологической формации определенного возраста, по-видимому, должны проявляться значительные вариации изотопного состава кислорода, причем минимальные значения отмечаются для пермского времени ([614]; Клейпул и др., в печати).

Сульфаты неморского происхождения характеризуются широким диапазоном колебаний изотопного состава кислорода. Лонгинелли и Кортесси [416] определили значения $\delta^{18}\text{O}$ растворенных в реках и водах сульфатов. Большие вариации изотопного состава как кислорода, так и серы наблюдаются по течению рек, причем в этом же направлении происходит прогрессивное обогащение тяжелыми изотопами. Эти вариации, возможно, обус-

довлены различными причинами, такими, как антропогенные и микробиологические факторы.

3.5.7.5. *Изотопная эволюция океанического сульфата* (рис. 39). Как уже упоминалось, значения $\delta^{34}\text{S}$ океанического сульфата изменялись в течение геологической истории Земли. Общий диапазон вариаций составляет по крайней мере 20‰. Эти значительные вариации сначала интерпретировались на основе простой модели привноса — выноса [755, 488, 318]. Отношение $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ может измениться либо в результате увеличения скорости выноса при бактериальной редукции, что приведет к более высоким значениям этого отношения, либо вследствие увеличения скорости привноса за счет выветривания FeS_2 , содержащегося в аргиллитах, что приведет к более низким значениям отношения $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$. Согласно этой модели, вариации $\delta^{34}\text{S}$ океана отражают изменения в общем содержании сульфата в океане. Риз [569], Холланд [316] и Шидловский и др. [634] предложили несколько иную модель, в которой главная роль отводится образованию эвапоритов. При двух конкурирующих процессах, ответственных за удаление сульфата из океанической воды, один из которых сопровождается фракционированием изотопов (образование сульфидов), а другой — нет (образование эвапоритов), суммарное фракционирование изотопов в резервуаре океанической воды будет зависеть от относительных масштабов проявления этих двух процессов. Согласно этой модели, высокие значения $\delta^{34}\text{S}$ должны наблюдаться в периоды, когда образование эвапоритов было незначительным, а низкие значения должны преобладать в течение главных периодов отложения эвапоритов. Очень интересная интерпретация кривой, приведенной на рис. 39, была сделана Холзером [317].

3.6. АТМОСФЕРА

Атмосфера состоит из смеси нескольких газов. Основной химический состав ее довольно простой: она состоит почти целиком из трех элементов — азота, кислорода и аргона. Другие элементы и соединения, хотя и присутствуют в небольших количествах, тем не менее имеют важное значение с точки зрения геохимии атмосферы. Атмосфера является довольно гомогенной во все сезоны, а также по высоте над уровнем моря, за исключением воды, которая постоянно поступает в нее из гидросферы и возвращается туда обратно. Между океаном и атмосферой происходит также взаимный обмен углеродом, азотом и серой. В табл. 21 приведены средние содержания некоторых наиболее важных составляющих атмосферы.

Мало кто сомневается в том, что составляющие атмосферы в основном образовались при дегазации мантии Земли. Изучение вулканических и космических газов показало, что первичная атмосфера не содержала кислорода и в ней преобладали восстановительные условия. Первый свободный кислород, возможно, образовался при фотохимической диссоциации водяного пара в верхних слоях атмосферы вместе с водородом; последний затем диссипировал в космическое пространство. Однако свободный кислород перво-

ТАБЛИЦА 21. Среднее содержание некоторых основных составляющих атмосферы (без учета содержания свободной воды)

Газ	Распространенность, об. %
N ₂	78,09
O ₂	20,95
Ar	0,93
CO ₂	0,032
CH ₄	0,0002
N ₂ O	0,00005
N ₂ O	0,00005
O ₃	} 0,000007 (лето)

начально, по-видимому, не накапливался в атмосфере, а расходовался на окисление более восстановленных соединений в ней. Этот процесс закончился тогда, когда количество вновь образованного кислорода превысило количество расходуемого, что, возможно, произошло, когда свободный кислород в большом количестве стал производиться при фотосинтезе.

Количество аргона в атмосфере, 99,6% которого составляет ⁴⁰Ar, не является аномально высоким по сравнению с другими инертными газами. Это, возможно, связано с образованием ⁴⁰Ar при радиоактивном распаде ⁴⁰K в течение геологического времени. Изучение соотношений изотопов особенно полезно при оценке привноса в атмосферу таких газов, как CO₂, CO, SO₂, связанных с деятельностью человека.

3.6.1. АЗОТ. Атмосферный азот, отобранный с различной высоты, характеризуется постоянным изотопным составом [158, 78]. Пробы воздуха, отобранные в течение шести месяцев в различных местах, имели постоянное отношение в пределах 0,2‰ [306].

3.6.2. КИСЛОРОД. Атмосферный кислород имеет довольно постоянный изотопный состав с δ¹⁸O, равным +23‰ [158, 378, 320]. Юри [784] рассчитал, что при изотопно равновесных условиях между атмосферным кислородом и водой первый должен быть обогащен ¹⁸O на 6‰ при 25°C. Более высокое содержание ¹⁸O в атмосферном кислороде означает, что он не находился в изотопном равновесии с гидросферой, и поэтому обогащение свободного O₂ изотопом ¹⁸O, так называемый эффект Дола, нуждается в другом объяснении.

Сначала предполагалось, что отношение ¹⁸O/¹⁶O в атмосфере может контролировать фотосинтез зеленых растений. Обычно принимается, что молекулярный кислород, образованный при фотосинтезе, выделяется при разложении молекул H₂O, а не CO₂. Еще Дол и Дженкс [157] определили, что выделяющийся кислород был обогащен на 5‰ ¹⁸O относительно воды, из которой он образовался. Таким образом, фотосинтетический кислород имеет отношение ¹⁸O/¹⁶O примерно такое, какое ожидается при условии

изотопного равновесия между водой и свободным кислородом. Следовательно, фотосинтез не может объяснить эффект Дола. Чтобы решить эту проблему, Рабинович [556] предположил, что причиной эффекта Дола является изотопное фракционирование, вызванное предпочтительным потреблением ^{16}O при дыхании. Это подтверждается наблюдениями Лейна и Дола [400], которые обнаружили, что при дыхании некоторых растений, бактерий и человека обогащение изотопом ^{18}O может составлять от 7 до 25‰.

Крупник [377] определил фракционирование изотопов кислорода при дыхании естественных популяций в океанической воде и нашел, что обогащение ^{18}O при этом процессе может достигать 21‰. Следовательно, логично допустить, что значение $\delta^{18}\text{O}$ атмосферного кислорода балансируется выделением кислорода при фотосинтезе и поглощением его при дыхании.

3.6.3. ДВУОКИСЬ УГЛЕРОДА. а) $\delta^{13}\text{C}$. Содержание CO_2 в атмосфере, хотя и составляет только 0,03%, контролирует много геологически важных факторов, таких, например, как рН океанической воды и парниковый эффект, экранирующий солнечную радиацию. Отмечаются закономерные дневные, сезонные, вековые, местные и региональные флуктуации содержания CO_2 в атмосфере. Детальные исследования, проведенные Килингом [350, 351, 352], показали, что дневные вариации, зависящие от дыхания, отмечаются над континентами. Дыхание растений достигает отчетливого максимума около полуночи или рано утром. Выделяющийся при дыхании растений CO_2 имеет значения $\delta^{13}\text{C}$, колеблющиеся между -21 и -26 ‰. В ночное время, когда дыхание растений достигает максимальной величины, происходит заметный вклад выдыхаемого CO_2 в близкоповерхностные слои атмосферы. Связь между содержанием CO_2 и значением $\delta^{13}\text{C}$ показана на рис. 40.

Как видно из рис. 40, при минимальной концентрации около 314 млн^{-1}

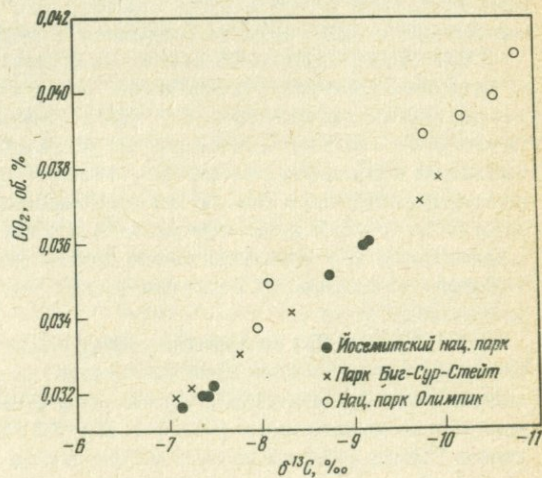


РИС. 40. Зависимость значений $\delta^{13}\text{C}$ от концентрации CO_2 в атмосфере [350]

атмосферный CO_2 имеет $\delta^{13}\text{C}$ около -7% , которое аналогично изотопному составу CO_2 в морском воздухе. Недавно Килинг и др. [353] отметили, что за последние 22 года $\delta^{13}\text{C}$ атмосферного CO_2 уменьшилось на $0,6\%$.

Родригес и Эпштейн [588] показали, что вариации изотопного состава CO_2 в атмосфере города могут быть использованы в качестве трассеров для идентификации источников CO_2 , а именно поступал он в атмосферу из природных источников или при сжигании нефти и природного газа.

Сжигание горючих ископаемых значительно повышает содержание CO_2 в атмосфере. Фармер и Бакстер [202] отметили увеличение содержания CO_2 от 290 млн^{-1} в 1900 г. до 320 млн^{-1} в 1970 г. Фрейер и Вайсберг [218] и Фармер и Бакстер [202] предположили, что изотопный состав углерода колец деревьев фактически является меткой вариаций изотопного состава углерода атмосферы. Кроме сжигания горючих ископаемых на изотопный состав CO_2 атмосферы могут воздействовать и другие факторы, такие, например, как возрастание окисления растительных остатков за счет увеличения площадей возделываемых пахотных земель.

б) $\delta^{18}\text{O}$. Атмосферный CO_2 имеет значение $\delta^{18}\text{O}$, равное $+41\%$, которое означает, что он находится в условиях, близких к достижению изотопного равновесия с океанической водой при 25°C .

Килинг [352] наблюдал вариации в значениях $\delta^{18}\text{O}$ до 1% . Однако до тех пор, пока не будет сделана коррекция на возможное присутствие в углекислом газе N_2O , действительные вариации изотопов кислорода не могут быть оценены [122]. Боттинга и Крейг [56] показали, что обмен с океанической водой регулирует средний изотопный состав атмосферного CO_2 , хотя обмен с атмосферной водой также вызывает небольшие изменения.

Стивенс и др. [710] отмечают регулярные сезонные вариации изотопного состава углерода и кислорода атмосферного CO . Они рассчитали, что средняя величина $\delta^{13}\text{C}$ окиси углерода, выделяемой двигателями автомашин, составляет $-27,4 \pm 0,3\%$. Байнбридж и др. [20] определили $\delta^{13}\text{C}$ атмосферного метана, которое составляет -39% .

3.6.4. ВОДОРОД. Свободный атмосферный водород в тропосфере присутствует в количестве 5 частей на 10^7 частей воздуха. Концентрация дейтерия составляет около $+70 \pm 30\%$ [225]. Гонсьер и др. [261] приводят значения δD от -200 до -600% для индустриального водорода, который выделялся в основном с выхлопными газами автомашин. δD атмосферного водорода выше, чем в любом другом природном материале, найденном на Земле. Так как все известные реакции изотопного равновесия приводят к концентрации H в H_2 относительно других реагирующих фаз, образование тяжелого атмосферного водорода может быть объяснено кинетическими эффектами.

3.6.5. СЕРА. Сера в атмосфере обнаружена в следовых количествах. Здесь она присутствует в аэрозолях как сульфат и в газообразном состоянии в виде H_2S и SO_2 . Изотопный состав серы сульфата в атмосфере изучался многими исследователями [532, 763, 333, 558, 483, 559, 463, 107, 266]. Мизутани и Рафтер [463] и Кортесси и Лонгинелли [107] определили изотопный состав серы и кислорода в сульфате дождевой воды.

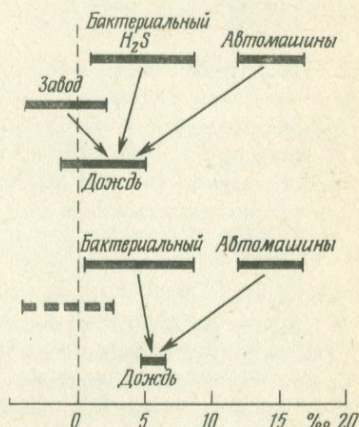


РИС. 41. Значения $\delta^{34}\text{S}$ в дожде из района Солт-Лейк-Сити, США, во время работы и во время простоя завода по обжигу медных руд [494].

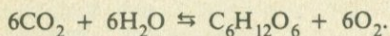
Главными поставщиками серы в атмосферу являются: 1) промышленная сера; 2) брызги океанического сульфата (при этом фракционирования изотопов серы не происходит [422], и, следовательно, брызги морского сульфата имеют довольно постоянный изотопный состав около $+20\text{‰}$); 3) бактериальная сера в основном из приливно-отливных отмелей; 4) вулканическая сера. Мизутани и Рафтер [466] считают, что брызги морского сульфата — один из главных источников сульфата в дожде. Другим главным источником является индустриальная деятельность человека, при которой выделяется SO_2 . Вклад каждого из этих источников сильно колеблется в зависимости от метеорологических условий. Тем не менее около половины изученных проб показали преобладание сульфата морской воды.

Однако результаты исследований Накаи и Енсена [485], Кортесси и Лонгинелли [107] предполагают, что сульфат в дождевой воде образуется при окислении атмосферного SO_2 , выделяющегося при индустриальной деятельности, без значительного вклада сульфата океанических брызг. Трудности, связанные с интерпретацией результатов изотопного состава атмосферной серы, были недавно обсуждены Нильсеном [494]. Грей и Енсен [266] считают, что в районе Солт-Лейк-Сити, Юта, атмосферная сера произошла из автомобильных выхлопов, биогенного H_2S и из дыма медеплавильных заводов. Во время проведения их исследований медеплавильный завод длительное время не работал из-за стачки рабочих, и поэтому удалось определить значения $\delta^{34}\text{S}$ в пробах воздуха и когда в атмосферу не поступали дымы завода, и когда поступали. Результаты этого исследования графически представлены на рис. 41. Обычно ситуации бывают гораздо сложнее, чем случай, описанный выше, что затушевывает действительный изотопный состав атмосферной серы.

3.7. БИОСФЕРА

Термин «биосфера», как мы его понимаем, включает общую сумму живого вещества, куда входят растения, животные, микроорганизмы и остатки живой материи в геологической среде, такие, как уголь и нефть.

Фотосинтез двуокси углерода под действием хлорофилла и света имеет первостепенное значение для всего живущего на Земле. Процесс схематически можно представить в виде следующего равенства:



Если реакция идет слева направо, должен существовать источник энергии. В природе энергия обеспечивается солнечной радиацией. При этом лучистая энергия солнечного света превращается в химическую энергию органических соединений. Обратной реакцией является биологическое окисление, или дыхание, и энергия, освобождающаяся при этом, может проявиться как тепло или работа. Существует довольно хороший баланс между фотосинтезом и дыханием, хотя в течение геологического времени объем фотосинтеза превышал объем дыхания и выделяющаяся при этом энергия накапливалась главным образом в рассеянном органическом материале и, конечно, в угле и нефти.

Вопросы, касающиеся происхождения угля и нефти, группируются вокруг трех тем: природа и состав материнских организмов, модели аккумуляции органического материала и реакции, посредством которых он превращается в конечные продукты.

Уголь представляет собой ископаемый растительный материал. В зависимости от экологических условий различные растительные ткани превращаются в разные микроскопически идентифицируемые компоненты угля. Кроме этих тканей уголь также содержит небольшое количество остатков растительного озокерита (воска) и смолы.

Нефть, часто называемая сырой нефтью, представляет собой природную смесь, состоящую главным образом из углеводородов с переменным количеством гетерокомпонентов, в состав которых входят S, N, O и металлоорганические молекулы, такие, как ванадиевые и никелевые порфирины. Оказалось, что большинство нефтей сходны по главному качественному составу, а различия между ними обусловлены главным образом относительными количествами определенных второстепенных компонентов. Хотя в нефти, без сомнения, присутствуют многочисленные соединения, образовавшиеся более или менее непосредственно из биологических молекул, большинство соединений в ней имеют вторичное происхождение и либо образованы при разложении первичных веществ, либо являются продуктами реакций конденсации и полимеризации.

3.7.1. УГЛЕРОД. 3.7.1.1. *Живая материя.* Вопросы, связанные с фотосинтетической фиксацией углерода, уже были кратко обсуждены выше. Уикман [836] и Крейг [111] впервые показали, что морские растения (за исключением фитопланктона) примерно на 10% обогащены ¹³C по сравнению

с наземными растениями. Смит и Эпштейн [687] подразделили высшие растения на две категории:

- 1) основная масса растений имеет низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ (от -24 до -34%),
- 2) водные растения, а также растения пустынь и засоленных болот и травы в тропиках характеризуются относительно высокими содержаниями ^{13}C (от -6 до -19%).

Морские водоросли объединены в отдельную группу с вариациями $\delta^{13}\text{C}$ от -12 до -23% . Они имеют значения $\delta^{13}\text{C}$, промежуточные между соответствующими значениями для двух групп высших растений. Причины этих различий были удовлетворительно объяснены только недавно, после открытия нового механизма фотосинтеза. Основная масса растений фиксирует CO_2 по механизму, описанному Кальвином (так называемый C_3 -механизм). Два новых механизма известны как механизм Хетч-Слека, или C_4 -механизм, и САМ (Crassulacean Acid Metabolism) — метаболизм по типу суккулентных растений (суточный цикл увеличения и уменьшения кислотности). Различия в изотопном составе, характерные для каждого из механизмов, обусловлены различными энзиматическими процессами и разными количествами углерода, вовлеченного в метаболизм. Вариации $\delta^{13}\text{C}$ в растениях следующие:

C_3 -растения: между -37 и -24% , со средним значением -27% ,

C_4 -растения: между -9 и -16% , среднее значение -12% ,

САМ-растения: между -19 и -9% , среднее значение -17% (см. также рис. 42).

Растения с механизмом C_4 обнаружены среди 10 семейств одно- и двудольных растений. Большинство растений с САМ-механизмом являются суккулентами.

Одна из наиболее важных групп живой материи — морской фитопланктон. Природный океанический фитопланктон обнаруживает вариации значений $\delta^{13}\text{C}$ в пределах 15% [611, 842]. Саккет и др. [611] обобщили данные по значениям $\delta^{13}\text{C}$ проб фитопланктона из всех главных океанов в зависимости от температуры поверхностной воды (рис. 43). Наблюдается систематическая связь между этими величинами. Значения $\delta^{13}\text{C}$ изменяются от -30 до -20% при изменении температуры от 2 до 15°C . При более высоких температурах значения $\delta^{13}\text{C}$ довольно постоянные, около $-20 \pm 2\%$. Изменение температуры в 15°C соответствует примерной границе между теплым и холодным режимами воды, а также границе между различными популяциями фитопланктона.

Дигенс и др. [137] изучили изотопный состав углерода большинства биохимических составляющих морского планктона. По сравнению с бикарбонатом океанической воды гемицеллюлоза, протеины и пектины были обогащены ^{12}C на 17% , целлюлоза и лигнин — на 23% , а экстрагируемая фракция липида — на 30% (рис. 44).

Силвермен [681], Паркер [537], Смит и Эпштейн [787] и другие исследователи показали, что липиды обогащены ^{12}C по сравнению с суммарным

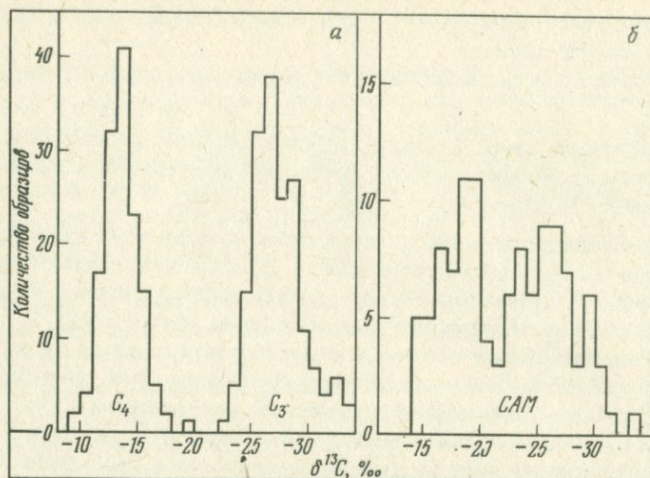


РИС. 42. Гистограммы значений $\delta^{13}C$ растений с различными механизмами фотосинтеза [531].

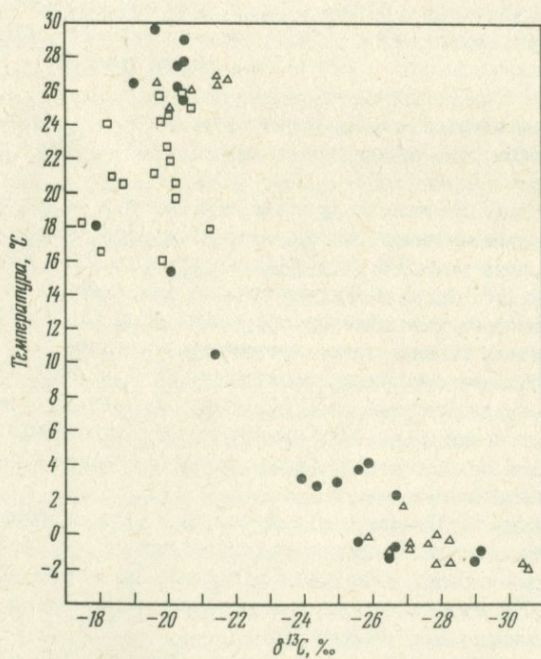


РИС. 43. Зависимость между значениями $\delta^{13}C$ органического углерода планктона и температурами поверхностной воды [611].

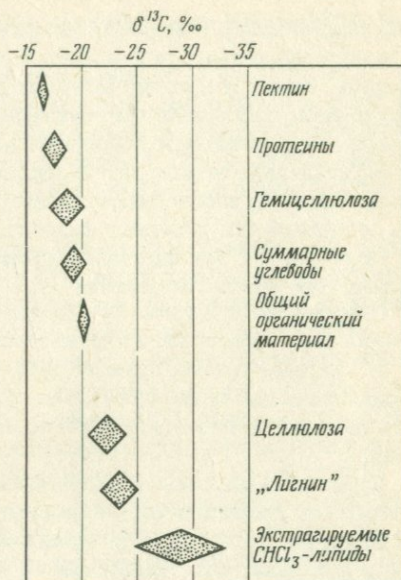


РИС. 44. Значения $\delta^{13}\text{C}$ в различных биохимических составляющих, выделенных из морского планктона [137].

органическим материалом растений. Механизм синтеза липидов, сопровождающийся обогащением ^{12}C , был описан Де-Ниро и Эпштейном [146].

При использовании данных по изотопному составу осадочного углерода в качестве индикатора истории осадков должны учитываться значительные различия в значениях $\delta^{13}\text{C}$ разных органических соединений.

Еще Крейг [111] заметил, что ткань животных имеет такой же диапазон вариаций изотопного состава, как и их пища. Недавно Де-Ниро и Эпштейн [147] убедительно показали, что изотопный состав углерода животных в значительной мере зависит от их питания. Исследования Хейнеса [280] и Минсона и др. [457] показали, что большие различия в содержании ^{13}C в растениях с разными механизмами фотосинтеза сказываются на животных, которые получают углерод преимущественно из C_3 - или C_4 -растений.

3.7.1.2. *Органическое вещество в осадках.* Органическое вещество в осадках изучали многие исследователи [111, 398, 684, 609, 487, 677]. Существуют два возможных источника органического вещества в морских осадках. Первый — обогащенные перегноем почвы континентального сноса и второй — первичное органическое вещество в океане. Браун и др. [63] проанализировали различные формы углерода в осадках фиорда Саанич-Инлет в Британской Колумбии. По их данным, значения $\delta^{13}\text{C}$ составляли: для планктона $-19,2\%$, обогащенной гумусом почвы в фиорде $-26,6\%$ и для морских осадков от $-20,1$ до $-22,5\%$. Промежуточное по величине значение $\delta^{13}\text{C}$ осадочного углерода предполагает двойственное происхождение органического вещества. В дальнейшем это было подтверждено соответствующим распределением изотопов в различных классах экстрагируе-

мых соединений в осадках, почвах и планктоне (табл. 22). Предположение о двойственной природе углерода, вероятно, справедливо для прибрежных осадков. Шульц и Кельдер [677] показали, что в поверхностных осадках на расстоянии, превышающем несколько десятков километров от устья реки Миссисипи, отмечается небольшое количество углерода, привнесенного с суши; последний отсутствует в осадках на расстоянии 70 км от устья реки. Следовательно, вполне вероятно, что большая часть органического углерода, захороненного в океане, имеет морское происхождение

Применяя ^{13}C как индикатор органического материала в осадках, необходимо учитывать следующее:

1) изотопно тяжелый осадочный органический материал ($\sim -20\%$) должен быть образован из органического углерода в теплой воде,

2) изотопно легкий органический материал ($\sim -26\%$) образуется или из наземных растений, или в холодных водах высоких широт.

Эти два случая нельзя отличить на основании изотопных отношений углерода.

Гуминовые кислоты и фульвокислоты — главные компоненты органического материала в молодых морских и неморских осадках. Морские осадки могут содержать до 70% органического углерода в виде гуминовых кислот и фульвокислот. Терригенные и морские гуминовые кислоты аналогичны по химическому составу. Однако Ниссенбаум и Каплан [503] на примере нескольких изученных ими образцов показали, что морские гуматы имеют довольно однородные значения $\delta^{13}\text{C}$, от -20 до -22% , в то время как гуминовые кислоты в почвах обнаруживают значения $\delta^{13}\text{C}$ от -25 до -26% . Эти исследователи считают, что терригенные гуминовые кислоты образуются при разложении лигнина, а морские гуматы формируются на месте за

ТАБЛИЦА 22. Значения $\delta^{13}\text{C}$ в образцах, взятых в районе фиорда Саанич-Инлет, Британская Колумбия (Смит [689], по Брауну и др. [63])

Соединение	$\delta^{13}\text{C}_{(\text{PDB})}$, ‰		
	Почва	Планктон	Осадок
<i>n</i> -Парафины	-29,9	-24,0	От -25,0 до -30,7
Свободные жирные кислоты	-30,2	-20,1	От -22,9 до -26,9
Гидролизруемые жирные кислоты	-29,8	-24,5	От -23,6 до -26,4
Гидролизруемые аминокислоты	-21,8	-15,8	От -19,2 до -22,2
Гуминовые кислоты	-29,1	—	От -21,9 до -23,1

счет продуктов разложения планктона и не обязательно привносятся с континента.

Древнее морское осадочное органическое вещество обычно легче, чем современное. Одна из возможных причин этого заключается в том, что при диагенезе из морских осадков удаляется обогащенная ^{13}C углеводно-белковая функция. Следовательно, легкие значения $\delta^{13}\text{C}$ в древних морских осадках не могут являться критерием присутствия в них органического вещества, привнесенного с суши.

CO_2 , образовавшийся при разложении органического вещества в почвах, вероятно, очень сходен по содержанию ^{13}C с растительным материалом, из которого он выделяется [144]. Следовательно, для экосистем с преимущественным механизмом C_3 -растений для почвенного CO_2 допускается значение $\delta^{13}\text{C}$ около -25% , в то время как для экосистем с преобладающим механизмом C_4 -растений, таких, как тропические растения и субтропические травы, ожидается более тяжелое значение $\delta^{13}\text{C}$, около -12% [289].

3.7.1.3. Нефть. Использование изотопов углерода при изучении нефти является ценным инструментом, помогающим существенно расширить возможности исследования углеводородов. Для образцов нефти выполнены многочисленные определения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, но только относительно немногие из них были опубликованы нефтяными компаниями. Фукс [237] и Шталь [700, 702] недавно обобщили результаты изучения изотопного состава углерода сырых нефтей. Следует отметить, что многие опубликованные данные приведены относительно стандарта нефти NBS-22 (значение $\delta^{13}\text{C}$ равно $-29,4\%$ относительно PDB).

Значения $\delta^{13}\text{C}$ нефти в основном определяются изотопным составом углерода в ее источнике, а именно в осадочном органическом веществе. Кроме того, на значения $\delta^{13}\text{C}$ нефти могут оказать влияние ее зрелость, миграция и изменения под действием бактерий. Силвермен и Эпштейн [684] и Силвермен [681, 683] показали, что значения $\delta^{13}\text{C}$ нефти ниже таковых для общего органического вещества, из которого нефть образовалась, но по концентрации ^{13}C нефть сходна с липидными фракциями, особенно низших растений и животных. Липиды относительно нерастворимы в воде, но растворимы в жирных растворителях и являются наиболее термически стабильным классом соединений. Благодаря этим свойствам они сохраняются в неблагоприятной геологической обстановке. Наиболее важные типы липидных компонентов — жирные кислоты и углеводороды; последние обеднены ^{13}C на $3,5 - 8\%$ относительно суммарного органического вещества.

Большинство промышленно важных скоплений нефти образовалось из морского органического вещества. Нефть и природный газ могут формироваться и в породах неморского происхождения. Хотя Силвермен и Эпштейн [684] нашли, что неморские третичные нефти по отношениям $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ отличаются от морских нефтей того же возраста, во многих случаях такое разграничение осуществить невозможно [239].

Наиболее важные соединения нефтей представлены парафинами, ароматическими углеводородами, гетерокомпонентами и асфальтенами. Относительная концентрация этих различных молекулярных структур сильно варь-

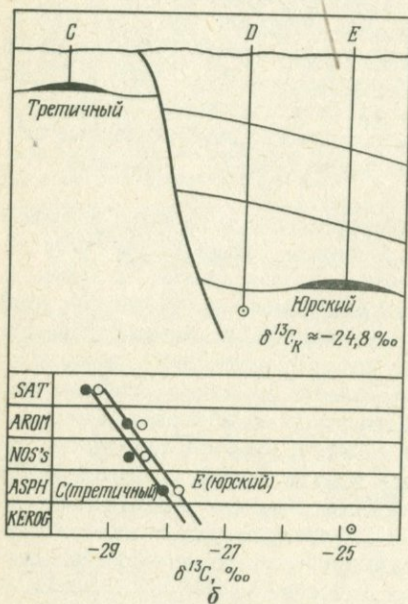
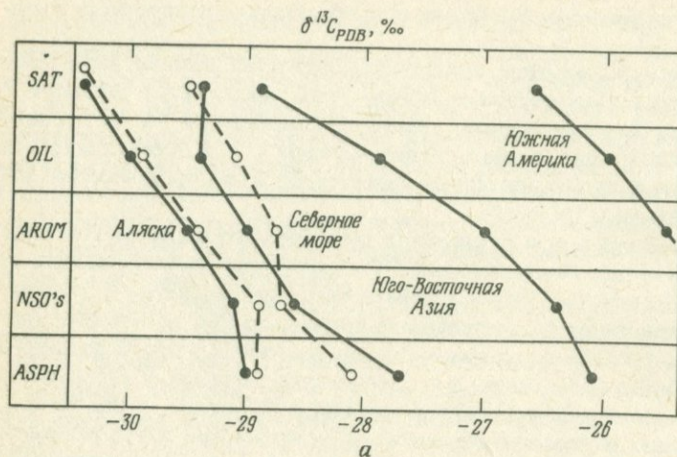


РИС. 45. а. «Нефтяные кривые» различных компонентов нефти [700, 701]. SAT — насыщенные углеводороды; AROM — ароматические углеводороды; NSO's — гетерокомпоненты; ASPH — асфальтены. б. Корреляция нефть — нефть и материнская порода — нефть, Северное море [700].

ирует. Средний изотопный состав этих соединений в некоторых образцах показан на рис. 45,а [700].

Приведенные на рис. 45,а кривые могут быть использованы для определения источника сырой нефти. Хотя, например, в Северном море расстояние между нефтяными скважинами составляло более 100 км, сходные изотопные данные убедительно доказывают, что обе нефти имели общую

нефтематеринскую природы. Шталь [700] обобщил некоторые характеристики изотопных распределений в различных классах соединений из сырых нефтей, не измененных такими вторичными процессами, как биологическое разложение и выщелачивание водой.

1. Значения $\delta^{13}\text{C}$ увеличиваются в ряду насыщенные соединения — общая сырая нефть — ароматические соединения — гетерокомпоненты — асфальтены.

2. Изопарафины обогащены ^{13}C относительно *n*-парафинов.

3. Нафтены или циклопарафины обогащены ^{13}C относительно парафинов.

4. Содержание ^{13}C в ароматических соединениях увеличивается с увеличением цикличности.

При миграции нефтей такие процессы, как диффузия, селективное растворение или разделение фаз в зависимости от температуры и давления, могут вызвать небольшое изменение в изотопном составе углерода. Гетерокомпоненты являются наиболее полярными составляющими нефти и имеют тенденцию к адсорбции на поверхности минералов. Ароматические соединения — более полярные и водорастворимые, чем насыщенные, и, следовательно, они предпочтительно удаляются при миграции. Бактериальное разложение может изменить изотопный состав нефтей в сторону обогащения их тяжелым изотопом [18]. При бактериальной деструкции наиболее изотопно легких алифатических углеводородов остается более изотопно тяжелый остаток.

Изотопы углерода могут быть использованы для решения различных проблем, связанных с эксплуатацией нефтяных залежей, таких, например, как корреляция нефть — нефть или нефть — материнская порода. Примеры положительной корреляции сырая нефть — сырая нефть и отрицательной корреляции сырая нефть — порода представлены на рис. 45,б [704]. Третичные и юрские нефти изотопически более или менее идентичны, что предполагает общий источник органического вещества. Значение $\delta^{13}\text{C}$ керогена, однако, не согласуется с общей закономерностью, что свидетельствует о поступлении его в оба резервуара откуда-то извне.

3.7.1.4. *Природный газ (метан)*. Два различных процесса ответственны за образование метана в природе: а) «биогенный» метан образуется главным образом при микробиологическом разложении органического вещества и б) «термогенный» метан образуется при термическом разложении органического вещества при высоких температурах. «Биогенный» метан в основном обеднен ^{13}C на 20 — 40‰ по сравнению с «термогенным» метаном [482, 100, 698, 699, 51, 216, 32, 638, 607]. Биогенное разложение органического вещества преобладает на стадии захоронения первых нескольких метров осадка. Воздействие бактерий на органическое вещество приводит к образованию метана, значительно обогащенного ^{12}C . На больших глубинах с увеличением температуры химические процессы, такие, как гидролиз, крекинг, диспропорционирование водорода, приводят к обогащению метана тяжелым изотопом. Крекинг нефти или подобного ей материала в материнских породах обуславливает преимущественное образование углеводо-

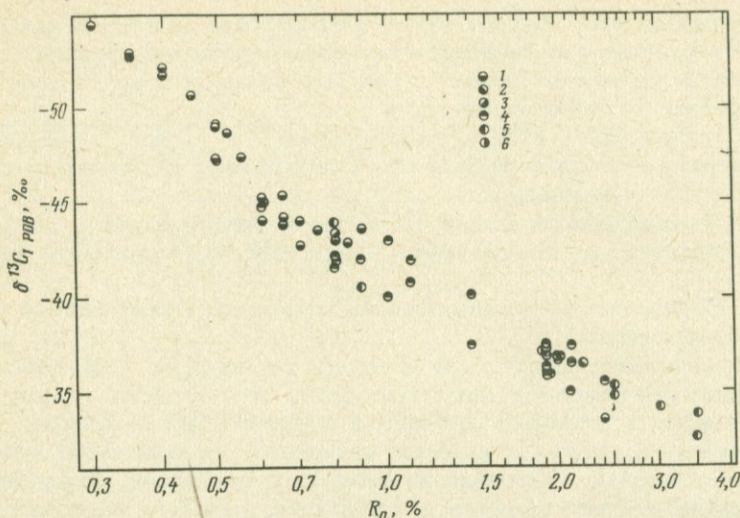


РИС. 46. Значения $\delta^{13}\text{C}$ метана из различных бассейнов в зависимости от зрелости материнского материала (отражательной способности витринита) [702]. 1 — север ФРГ; 2 — Анадарко; 3 — побережье Мексиканского залива; 4 — Вал-Верде/бассейн Делавэр; 5 — бассейн Аркома; 6 — Канадский Север.

родных газов в породах. Четкая корреляция наблюдается между значениями $\delta^{13}\text{C}$ метана из различных осадочных бассейнов и отражательной способностью витринита из осадочного органического вещества, из которого образовался газ (рис. 46). (Витринит — органическая составляющая угля, которая часто встречается в тонкорассеянном состоянии в морских осадках, хотя образуется в основном из лигнин-целлюлозного комплекса наземных растений.) Отражательная способность витринита служит мерой зрелости осадочного органического вещества; она изменяется от $R_0 = 0,3\%$ до $R_0 \sim 3\%$ в зрелом керогене.

Изотопный состав углерода этана (C_2), пропана (C_3) и бутана (C_4) занимает промежуточное положение между значениями $\delta^{13}\text{C}$ метана (C_1) и нефти [681, 237]. В основном $\delta\text{C}_{11} < \delta\text{C}_2 < \delta\text{C}_3 < \delta\text{C}_4$ для большинства газов, хотя имеются и некоторые исключения.

Изотопный состав водорода природного метана был изучен рядом исследователей [635, 277, 425, 76, 638, 639, 607]. Вариации значений δD значительны, они показаны на рис. 47. При термических процессах, подобных экспериментам по пиролизу, первые порции выделяющегося метана обедняются дейтерием на 170‰ по сравнению с исходным материалом [76, 607]. По мере термальной обработки материала метан обогащается дейтерием. Термогенный метан в природе показывает вариации значений δD такого же порядка, как и в экспериментах по пиролизу. Это является доказательством того, что термогенный метан в природе образовался при процессах, подобных пиролизу [639].

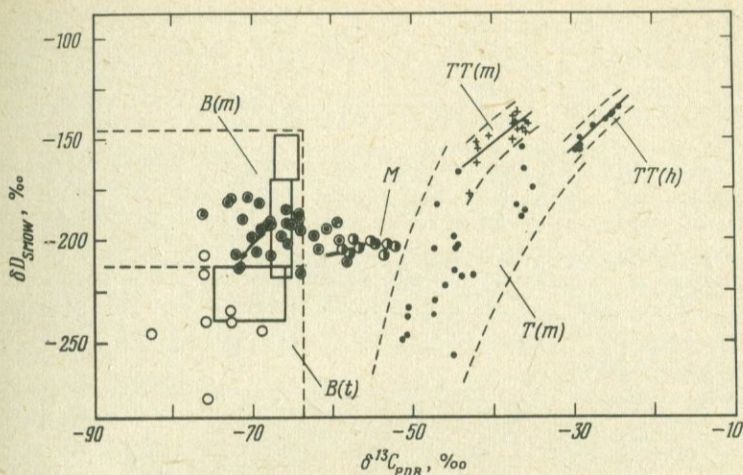


РИС. 47. Изотопный состав углерода и водорода метана из природного газа. B(t) — газ биогенного происхождения, сухопутная обстановка; B(m) — газ биогенного происхождения, морская обстановка; M — смешанный газ; T(m) — термогенный мокрый газ из морских пород; TT(m) — термогенный сухой газ из морских пород; TT(h) — термогенный сухой газ из гумусового сухопутного материала (по Шоллу, Geochim. Cosmochim. Acta, в печати).

Биогенный метан также варьирует по содержанию дейтерия в диапазоне 100‰. Вариации изотопного состава в таких случаях связаны с отношением D/H окружающей воды [639].

Фракционирование изотопов при миграции газов пока еще недостаточно понято. В принципе при миграции может происходить обогащение или обеднение тяжелым изотопом. Обогащение легкими изотопами происходит тогда, когда миграция газа контролируется диффузией. Если диффузия является главным миграционным механизмом движения, может наблюдаться обогащение тяжелым изотопом [118]. Если на мигрирующий газ влияют процессы растворения, он также обогащается тяжелым изотопом. Шталь и др. [700] детально обсудили эти процессы на примере изучения газов Ротлигенда, ФРГ, которые содержали не только метан, но и имели высокие концентрации азота.

В природных газах может содержаться до 99% соединений азота. Значения $\delta^{15}N$ в основном находятся в диапазоне от -15 до $+20$ ‰ [700], но в редких случаях наблюдаются очень низкие ($-47,6$ ‰) или очень высокие ($+45,7$ ‰) значения, как это было показано Мюллером и др. [475]. Фракционирование изотопов азота, по-видимому, возрастает с увеличением пути миграции в сторону ^{15}N ; это указывает на то, что изотопы азота и углерода по-разному ведут себя в этом процессе [700]. Суммируя, можно сделать вывод, что изотопный сдвиг, вызванный миграцией, зависит от расстояния и материала, в котором происходит миграция.

3.7.1.5. *Уголь*. Распределение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в углях сходно с таковым в наземных растениях [111, 837, 102, 101]. Бурые угли были детально изучены Фишером и др. [208, 209]. Коломбо и др. [101] проанализировали образцы различных типов углей, но не наблюдали зависимости $\delta^{13}\text{C}$ от фации и типа углей.

Шигл и Вогел [635] и Реддинг [567] определили изотопный состав водорода углей. Шигл и Вогел [635] обнаружили уменьшение содержания дейтерия в ископаемом угле по сравнению с живыми растениями. Реддинг полагает, что поскольку резервуар водорода в углях гораздо меньше, чем углерода, должно происходить увеличение содержания дейтерия с возрастанием степени углефикации, что обусловлено относительно большим фракционированием изотопов водорода между углем и выделяющимися газами, главным образом метаном.

3.7.1.6. *«Графит»*. Углеродсодержащий материал в метаморфических породах представляет собой ряд органических соединений, в основном биогенного происхождения. С возрастанием степени метаморфизма химический состав и кристаллохимическая структура углеродсодержащего вещества изменяются постепенно до образования полностью упорядоченной структуры графита. При графитизации химические изменения углеродистого материала сопровождаются изотопным фракционированием, которое зависит от температуры. Баркер и Фридман [22] и Хёфс и Фрей [303] наблюдали сдвиг в сторону более высокого содержания ^{13}C с увеличением степени метаморфизма. С другой стороны, ни Гавелин [252], ни Андрэ [11] не отметили корреляции между изотопным составом графита и степенью метаморфизма. Наблюдаемое обогащение ^{13}C может быть связано с выделением при метаморфизме относительно больших количеств CH_4 по сравнению с CO_2 .

В метаморфических карбонатных породах графит может быть сильно обогащен ^{13}C , до значений $\delta^{13}\text{C}$ около $+7\%$ [807, 505]. Остается неясным вопрос, имеет ли этот «тяжелый» графит абиогенное (восстановление CO_2 или карбоната до графита) или биогенное происхождение? А увеличение содержания ^{13}C в нем обусловлено изотопным обменом между ним и карбонатом при относительно высоких температурах.

3.7.1.7. *«Возрастной эффект» распределения изотопов углерода*. Эта сложная проблема была рассмотрена Велтом [822]. В течение геологического времени могли происходить вариации изотопного состава углерода в резервуарах:

CO_2 (атм) — известняк — биосфера.

Обнаружить этот эффект очень сложно, поскольку диагенетическое преобразование может изменить значение $\delta^{13}\text{C}$ известняков и органического вещества, так что оно не будет отражать первичный изотопный состав. Не очень подходящими в этом отношении оказались известняки. По-видимому, возрастной эффект можно продемонстрировать на примере сырых нефтей ввиду их мобильности и вариаций изотопного состава.

Наиболее подходящим для анализа такого типа является, вероятно, керогенподобный материал в глинистых сланцах. Однако Джексон и его соавторы [327] в этом сомневаются. Велт и др. [823] и Хёфс (неопубликованные данные) определили значения $\delta^{13}\text{C}$ керогена из морских глинистых сланцев варисской геосинклинали и обнаружили последовательное обогащение тяжелым изотопом от среднего девона к каменноугольному периоду. Подобная тенденция наблюдалась также Галимовым и др. [240]. Эта возрастная зависимость интерпретировалась как результат возрастания фотосинтетической деятельности.

3.7.2. ВОДОРОД. При фотосинтезе растения извлекают водород из воды и связывают его в органических соединениях. Фиксация CO_2 и H_2O в органическом веществе приводит к обеднению дейтерием растений относительно воды [635, 686]. При образовании органического вещества атомы водорода, связанные с кислородом, легко обмениваются, в то время как атомы водорода, образующие связи с углеродом, к обмену не способны [194]. Это нужно учитывать при попытках найти корреляцию между отношениями D/H в растениях и в окружающей воде (см. разд. 3.7.3.1).

Существуют систематические различия в отношениях изотопов водорода среди различных классов соединений в растениях. Липиды обычно содержат меньше дейтерия по сравнению с протеинами и углеводами [307, 198]. Липиды можно подразделить на две группы, значительно отличающиеся по содержанию дейтерия. Первая группа содержит жирные кислотонасыщенные углеводороды, образовавшиеся обычным биосинтетическим путем, включающим синтез из двух фрагментов. Ко второй группе относятся фитолы, стеролы и каротины, которые синтезируются по типу пятиуглеродных изопреноидных структур [309].

Ниссенбаум [502] измерил содержание дейтерия в нескольких гумусовых веществах из морских и наземных источников и нашел, что изотопный состав морского гумусового вещества подобен таковому из морского планктона. Наземный материал имел гораздо более широкий диапазон вариаций значений δD . Эти данные подтверждаются более ранними исследованиями изотопов углерода [503], которые показали, что морское гумусовое вещество имеет аутигенный источник.

3.7.3. КИСЛОРОД. Экспериментальные трудности определения изотопного состава кислорода биологического вещества обусловлены быстрым изотопным обменом между CO_2 и водой, находящейся внутри клеток. Однако Эпштейн и др. [195] описали надежный метод анализа содержаний ^{18}O в целлюлозе из водных и наземных растений и сравнили полученные значения $\delta^{18}\text{O}$ с таковыми для воды, поглощенной растениями (значения $\delta^{18}\text{O}$ изменялись от +14 до +33‰). Коэффициент разделения между кислородом целлюлозы и воды для водных растений составляет 1,027. Этот коэффициент разделения можно объяснить моделью, согласно которой 2/3 кислорода целлюлозы заимствуется из растворенного CO_2 и 1/3 — из воды.

Взаимосвязь между содержаниями ^{18}O в целлюлозе и воде из наземных растений является более сложной, поскольку происходит испарение воды

через листья. В случаях, когда водные и наземные растения имеют сходные величины δD , что делает их сравнение возможным, значение $\delta^{18}O$ наземных растений на 4 — 16‰ выше, чем морских. Де-Ниро и Эпштейн [148] изучили связь между изотопными отношениями кислорода целлюлозы растений, двуокси углерода и воды. Они считают, что кислород образовался из CO_2 и при синтезе целлюлозы произошел полный изотопный обмен его с кислородом воды растений. Равновесие означает, что значение $\delta^{18}O$ целлюлозы является главным образом функцией содержания ^{18}O в воде растений.

3.7.3.1. *Кольца деревьев.* Как уже было отмечено ранее, отношения D/H и $^{18}O/^{16}O$ в метеорных водах отражают температуру на месте осаждения. Следовательно, биологические системы, фиксирующие временные колебания изотопного состава метеорных вод, могут сохранить записи вариаций температур в прошлом. Последовательность колец деревьев часто может быть рассчитана с точностью до одного года. Либби и др. [409] считают, что значения $\delta^{18}O$ колец срезов деревьев отражают годовые колебания температуры. Уилсон и Гринстед [840] для определения температур использовали значения δD колец деревьев. Однако, как было показано Эпштейном и Яппом [189], биологические системы являются гораздо более сложными, что создает трудности при определении температур. Так, например, Эпштейн и Япп [189] обнаружили различия в изотопном составе ранней и поздней древесины в пределах одного и того же кольца. Однако температуры, определенные на основании значений δD в сосне за последнюю тысячу лет, качественно соответствуют оценкам температур, полученным другими независимыми методами. На долгосрочной записи значений δD сосны проявлена периодичность в 22 года, соответствующая периодам засухи на Великих равнинах Америки.

Хорошо известное увеличение содержания в атмосфере CO_2 за последние 20 лет связывают с сжиганием горючих ископаемых. Выделение антропогенного CO_2 при сжигании топлива ответственно за повсеместное уменьшение значений $\delta^{13}C$ углекислого газа атмосферы. Некоторые исследователи, как показано в обзоре Стьювера [714], пытались оценить этот эффект на основании анализа значений $\delta^{13}C$ в кольцах деревьев. Полученные ими данные, насколько это известно, подтверждают факт уменьшения содержания ^{13}C в атмосфере за последние 100 лет в связи с возрастанием роли антропогенного CO_2 .

3.7.4. *СЕРА.* Процессами, ответственными за непосредственное первичное образование органически связанной серы, являются прямая ассимиляция сульфата живыми растениями и процессы микробиологической ассимиляции, при которых синтезируются органические соединения серы. Содержание серы в веществе биологического происхождения в среднем составляет около 1%. Такая низкая концентрация предполагает, что огромный резервуар серы в виде ее органических соединений в горючих ископаемых имеет вторичное диагенетическое происхождение. В настоящее время имеется ограниченное количество данных по отношениям $^{34}S/^{32}S$ в биологическом материале. Мехтиева и Панкина [452] и Мехтиева и др. [453] пока-

зали, что сера водных растений немного легче, чем сера растворенного в воде сульфата. Сходные результаты были получены Капланом и др. [349] для морских организмов — растений и животных.

Ряд исследований по определению отношений $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ в природной сырой нефти и ассоциирующемся с ней материале был выполнен Харрисоном и Тодом [284], Панкиной и Мехтиевой [534], Тодом и Монстером [756, 757], Тодом и Ризом [758], Орром [530], Вреденбергом и Чини [804] и Монстером [465]. Недавно результаты этих исследований были обобщены Кроузом [381]. Исследование изотопов серы нефти и связанных с ней сульфатов и сульфидов может дать информацию относительно возможного происхождения серы нефти. Большинство нефтей образуется в морской обстановке, и, по-видимому, логично допустить, что сульфат океанической воды служит главным источником серы нефти. Так как сульфат морской воды быстро восстанавливается бактериями в поверхностном слое ила на контакте с водой, очень вероятно, что эта восстановленная сера впоследствии входит в состав нефти (сера первичного органического вещества имеет второстепенное значение). Сравнение значений $\delta^{34}\text{S}$ нефтей различного геологического возраста с соответствующими значениями ассоциирующихся сульфатов показывает, что нефти обеднены изотопом ^{34}S примерно на 15‰ по сравнению с сульфатами (см., например, рис. 1 в работе Кроуза [381]).

Монстер [465] проанализировал шесть различных фракций из одной и той же пробы сырой нефти и обнаружил очень небольшие вариации их значений $\delta^{34}\text{S}$ относительно общей серы. Несмотря на значительный диапазон вариаций значений $\delta^{34}\text{S}$ для нефтей в целом, достигающий около 50‰, значения $\delta^{34}\text{S}$ для нефтей из одного источника обычно изменяются в пределах менее 4‰. Следовательно, изотопный состав серы сырых нефтей служит одним из важных параметров идентификации источника образования нефти.

Тод и Монстер [756] считают, что созревание нефти не изменяет изотопные отношения серы в сырых нефтях. Однако Вреденберг и Чини [804] и Орт [530] показали, что с увеличением термального созревания нефти значения $\delta^{34}\text{S}$ возрастают, в то время как общее содержание серы уменьшается. Орт [530] пришел к выводу, что термальное созревание при наличии сульфата может привести к неорганическому восстановлению последнего, а образующаяся при этом восстановленная сера будет иметь тот же изотопный состав, что и сульфат резервуара. Данные по изотопному составу серы сырых нефтей были также использованы для выяснения путей их миграции. Вреденберг и Чини [804] нашли, что по значениям $\delta^{34}\text{S}$ и $\delta^{13}\text{C}$ и содержаниям серы нефти триасового и юрского возраста из бассейна реки Уинд, Вайоминг, существенно отличались от нефтей мелового и палеозойского возраста.

Сера в углях обычно встречается в виде органических соединений или входит в состав пирита, гипса или барита. Смит и Бэттс [690] показали, что содержания ^{34}S органической серы в углях, имеющих более 1% общей серы, изменяются в широких пределах (значения $\delta^{34}\text{S}$ колеблются от +2,9

до +24,4‰), в то время как в углях с низким содержанием общей серы диапазон вариаций значений $\delta^{34}\text{S}$ относительно узкий (от +4,6 до +7,3‰). Шай и Прайс [667] нашли, что в углях с высоким содержанием серы значения $\delta^{34}\text{S}$ пирита из угольного пласта коррелируются со средним значением $\delta^{34}\text{S}$ органической серы. Это предполагает, что в органической сере и пирите присутствует часть серы из H_2S , образованного при редукции морского сульфата.

3.7.5. АЗОТ. Значительный диапазон вариаций значений $\delta^{15}\text{N}$ был отмечен для первичного биологического материала: например, для морского планктона он составляет от +3 до +13‰ [459], для наземных растений — от -6,6 до +6,2‰ [305]. Проведенные исследования показали, что биологически связанный азот обогащен ^{15}N по сравнению с атмосферным. Такое обогащение, возможно, не является результатом бактериальной деятельности, так как при фиксации азота почвенными бактериями происходит незначительное фракционирование изотопов [821]. Это явление можно объяснить денитрификацией нитрата дождевой воды, приводящей к обогащению ^{15}N остатка, который затем подвергается биологической переработке [689]. Азот в почвах также обогащен ^{15}N относительно азота в атмосфере. Шерер и др. [661] определили изотопный состав азота в большом количестве проб почв США, но не нашли значительных различий в величинах $\delta^{15}\text{N}$ для пашен, некультивируемых земель и лесов. Для 90% проб значения $\delta^{15}\text{N}$ находились в диапазоне от +5,1 до +12,3‰. Не наблюдалось систематических вариаций значений $\delta^{15}\text{N}$ в зависимости от количества применяемых азотных удобрений.

Данные по изотопному составу азота могут быть использованы для определения происхождения азота в морских осадках [716]. Свиней и др. [718] показали, что хотя от 25 до 50% общего азота в осадках имеет континентальное происхождение, в них присутствует также азот морского происхождения, который предпочтительно перерабатывается бактериями на стадиях раннего диагенеза. Петерс и др. [544] наблюдали корреляцию между значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{15}\text{N}$ в осадочном органическом материале из прибрежных осадков. Они объясняют такую корреляцию смешиванием морского и континентального органического вещества. Исключение из этой линейной зависимости обнаруживает органический материал из сельскохозяйственных районов и богатых питательными веществами озер, а также лагун с зарослями водорослей. Применение изотопов азота в связи с проблемами загрязнения окружающей среды продемонстрировано Пэнгом и Нриагу [533].

Ископаемые горючие материалы редко содержат более 2% азота в органических соединениях, хотя значительные количества газообразного азота могут встречаться в ассоциации с природным газом. Значения $\delta^{15}\text{N}$ для ископаемого горючего вещества изменяются от -2,8 до +7,0‰ [161] для углей и от +1,0 до +14,6‰ для сырых нефтей.

3.8. ОСАДОЧНЫЕ ПОРОДЫ

Осадки представляют собой продукты выветривания и остатки магматических, метаморфических и осадочных пород после их переноса и аккумуляции в воде и на воздухе. В ходе развития Земли происходила интенсификация процессов повторного выветривания осадков и превращения их в новые осадочные породы. Классификация осадочных пород основана на легко распознаваемых характеристиках, которые отражают модель переноса и среду отложения. Обычно осадочные породы подразделяются на две группы: кластические и химические породы. Транспортируемые фрагментарные обломки любого рода — песок, гравий, обломки раковин — составляют кластический компонент породы. Неорганические осадки, осаждающиеся из воды, очевидно, относятся к группе химических осадков. К химическим компонентам также относится биологический материал, экстрагируемый из воды или частично из воздуха и захороненный в виде скелетов живших в прошлом организмов. В зависимости от способа образования осадочные породы могут сильно варьировать по изотопному составу. Так, например, значения $\delta^{18}\text{O}$ для осадочных пород колеблются в широком диапазоне: от $+10\%$ в песчаниках до $+44\%$ в кремнистых сланцах.

3.8.1. ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ. Главные процессы образования глины — выветривание пород на контакте с океанической и пресной водой, диагенез осадков при низких температурах и изменение вмещающих пород под действием гидротермальных флюидов при повышенных температурах. Глины, образованные при различных процессах, различаются по изотопному составу [630, 404, 665].

Большинство проб почв на Земле имеют значения $\delta^{18}\text{O}$ от $+5$ до $+25\%$ и значения δD от -30 до -100% . Почвы, богатые гиббситом и другими гидроокислами алюминия и железа, обеднены ^{18}O по сравнению с почвами, обогащенными глинистыми минералами [404, 405]. Так как количество воды, принимающей участие в процессах выветривания, огромно по сравнению с количеством материнской породы, изотопный состав последней не должен оказывать большого влияния на изотопный состав продуктов выветривания. Лоуренс и Тейлор [404] подтвердили, что изотопный состав выветрелых пород в основном отражает вариации изотопов в метеорных водах. Из этого следует, что изотопные отношения, характерные для глинистых минералов, образовавшихся из пресных вод или повергшихся изотопному обмену при диагенезе, меньше изотопных отношений в глинах, образовавшихся в морских условиях. Так как изотопный состав глинистых минералов контролируется изотопным составом воды, то образованные в контакте с метеорными водами глины должны обнаруживать такую же зависимость между значениями δD и $\delta^{18}\text{O}$, которая характерна для метеорных осадков: $\delta\text{D} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$. И действительно, на диаграмме зависимости δD от $\delta^{18}\text{O}$ (рис. 48) осадочные глинистые минералы располагаются на линии метеорной воды. Многие пробы обогащенных глиной почв, проана-

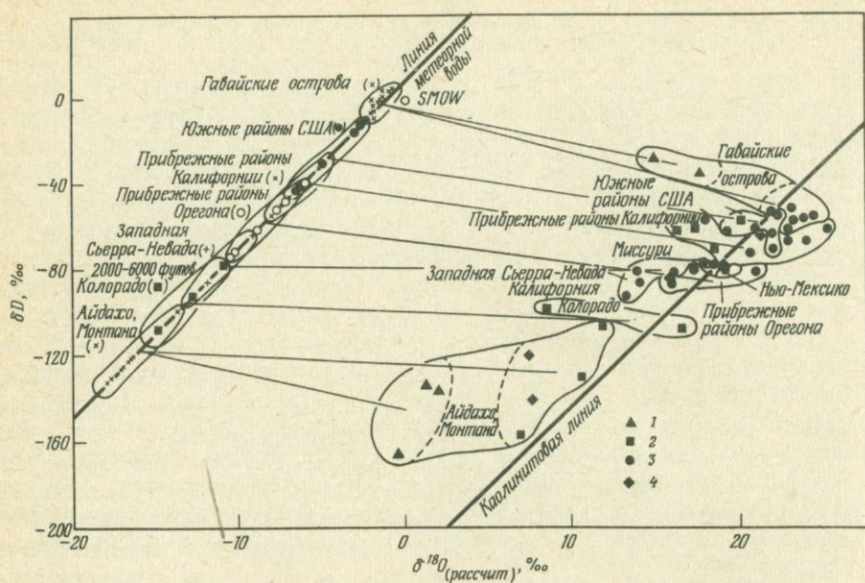


РИС. 48. Диаграмма зависимости величин δD от $\delta^{18}O$ глинистых минералов и гидроксидов из четвертичных почвенных зон [401]. 1 — гибсит или аморфные гидроксиды Al, Si, Fe; 2 — монтмориллонит; 3 — каолинит; 4 — смесь монтмориллонита и каолинита.

лизированные Лоуренсом и Тейлором [404, 405], лежат близко к линии каолинита и, очевидно, отражают климатические условия во время их формирования.

Трудно установить точное значение коэффициента разделения изотопов кислорода между глинистыми минералами и водой. Исключение представляет исследование Кулла и Андерсона [384], которые определили коэффициент разделения между каолинитом и водой. Примерные величины коэффициентов разделения могут быть получены путем а) экстраполяции коэффициентов разделения, определенных в высокотемпературных экспериментах, до низких температур и б) сравнения изотопного состава глинистых минералов, образованных при определенных температурах из воды известного изотопного состава. В табл. 23 приведены рассчитанные коэффициенты разделения глинистых минералов и воды для температуры $1^\circ C$.

Аутигенные компоненты можно в основном отличить от кластического материала. Отношения $^{18}O/^{16}O$ кластических минералов, по-видимому, отражают их источник и механизм образования. Кластический кварц, например, устойчив при выветривании и сохраняет первоначальное содержание ^{18}O , которое было в исходной материнской породе. Рекс и др. [577], например, показали, что отношения $^{18}O/^{16}O$ в кварце, выделенном из гавайских

ТАБЛИЦА 23. Коэффициенты разделения изотопов кислорода в системе глинистый минерал — вода при 1°С [846]

Минерал	Коэффициент разделения, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{(глина)}} / ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{(вода)}}$
Смектит	1,03083
Иллит	1,02789
Каолинит	1,02645
Хлорит	1,02315

почв, осадков Тихого океана и тропосферной пыли, удивительно однородны. Эти исследователи высказали предположение об общем эоловом происхождении кварца в континентальном материале.

Остается неясным вопрос: образуются ли аутигенные минералы при равновесных условиях и сохраняют свой первичный изотопный состав или подвергаются впоследствии изотопному обмену с поровыми водами? Лоуренс и Кастнер [402] считают, что кластические полевые шпаты подвергались изотопному обмену, скорость которого возрастала с уменьшением величины зерен. Джек и Савин [846] полагают, что скорость изотопного обмена кислорода между глинистыми минералами и морской водой настолько мала, что величины $\delta^{18}\text{O}$ кластических минералов реально отражают среду минералообразования и могут быть использованы в качестве индикатора их происхождения. По мнению этих авторов, фракции кластических глинистых минералов в океанических осадках с размером зерен 0,1 — 0,5 мкм и более грубозернистые в течение периода более нескольких миллионов лет сохраняют свой первичный изотопный состав кислорода. Подобная информация также может быть получена для фракций размером меньше 0,1 мкм для океанических осадков, возраст которых меньше нескольких тысяч лет.

Джек и Эпштейн [845] определили отношения D/H в различных по величине зерен фракциях глинистых минералов. Значения δD изменялись от -33 до -72‰. Полученные результаты позволяют предположить, что изменение изотопного состава глинистых минералов при диагенезе контролируется прежде всего характером реакции минералообразования, например превращением смектита в иллит на поздней стадии дегидратации глинистых сланцев.

Так как скорости изотопного обмена при низких температурах небольшие, очень трудно получить надежные экспериментальные данные по обмену. О'Нилл и Харака [518] определили степень изотопного обмена между глинистыми минералами и водой в температурном интервале от 100 до 350°С в экспериментах, продолжавшихся почти два года. В то время как обмен изотопов водорода происходил даже при температурах около 100°С, обмен изотопов кислорода при низких температурах был незначительным.

Эти исследователи полагают, что изотопный обмен водорода осуществлялся по механизму обмена протонами; при этом на скорость обмена оказывает влияние величина рН раствора. Так как скорости обмена для смектита были в 3 — 5 раз больше, чем для каолинита или иллита, можно полагать, что именно наличие межплоскостной воды в структуре смектита оказало решающее влияние на скорость изотопного обмена.

Изотопный состав океанических осадков нельзя интерпретировать без знания их химического и минерального составов. Океанические осадки представляют собой сложные смеси многих минералов; в основном они состоят из иллита, смектита, смешанослойных глинистых минералов, хлорита, каолинита, кварца и полевых шпатов. Относительные количества этих минералов обычно зависят от размеров их частиц.

Джех и Савин [847] определили изотопный состав кислорода глинистых сланцев из буровых скважин Мексиканского залива. Полученные значения $\delta^{18}\text{O}$ показывают, что эти породы не представляли собой изотопно равновесных систем: тонкозернистые фракции глинистых минералов всегда обогащены ^{18}O по сравнению с крупнозернистыми. Изотопное неравновесие между фракциями глинистых минералов уменьшается по мере возрастания температур при диагенезе.

Зная изотопный состав отдельных чистых фаз, можно рассчитать средний изотопный состав погребенных глинистых сланцев, сходных по минералогии и химизму с современными океаническими осадками. По данным Савина и Эпштейна [631], для изотопного состава кислорода глинистых сланцев характерны вариации от +14 до +19‰.

3.8.2. КРЕМНИСТЫЕ СЛАНЦЫ (ЧЕРТЫ). Кремнистые сланцы имеют наибольшее отношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, известное для пород. Это обусловлено большим коэффициентом разделения изотопов кислорода между кварцем и водой при низких температурах. Кремнистые сланцы, подобно карбонатам, обнаруживают временные изотопные вариации: более древние кремнистые сланцы имеют более низкие значения $\delta^{18}\text{O}$ [134]. Кремнистые сланцы различного геологического возраста могут дать информацию относительно температур, изотопного состава океанической воды и диагенетической истории осадков. Производилась дискуссия относительно того, какой из этих факторов является наиболее важным: температура [365], изотопный состав океанической воды [541, 543] или диагенетическая история [368].

Кремнистые сланцы очень сходны по химическому и минеральному составам, однако изотопный состав их кислорода может изменяться в пределах 25‰. Нот и Эпштейн [364] и Мурата и др. [479] проанализировали различные модификации кварца из осадков, характеризующихся возрастающей глубиной захоронения. Мурата и др. [479] нашли, что отношения изотопов кислорода в различных модификациях кварца из трех различных зон диагенеза резко уменьшаются при переходе от биогенного опала к неупорядоченному по структуре кристобалиту и от упорядоченного кристобалита к микрокварцу (кварцитовый черт). Эти сложные ступенчатые изменения изотопного состава показывают, что каждая модификация кварца сохраняет

свое первичное соотношение изотопов при прогрессивном захоронении осадка до определенной глубины, после чего происходит переход в другую модификацию. Такое уменьшение значений $\delta^{18}\text{O}$ с увеличением глубины захоронения осадка, вероятно, связано с повышением температуры или изотопным обменом с изотопно легкой водой любого рода.

Нот и Эпштейн [365] также показали, что кремнистый сланец и халцедон из глубоководных морских осадков содержат около 1% экстрагируемой воды, которая имеет значения δD от -57 до -86‰ . Поскольку это фракционирование сходно с фракционированием в глинистых минералах, вода кремнезема может образоваться из его гидроксильных групп.

Имеются веские доказательства того, что большинство кремнистых сланцев палеозойского и более молодого возраста образовалось из аморфного биогенного кремнезема. Однако в натрово-карбонатных озерах Восточной Африки кремнистые сланцы образуются неорганическим путем [199]. О'Нил и Хей [517] на основании изотопных анализов кислорода пришли к выводу, что восточафриканские кремнистые сланцы образовались в водах, сильно варьирующих по солености. Большинство сланцев, по видимому, образовалось на контакте с озерной водой, захваченной во время отложения.

3.8.3. КАРБОНАТЫ. 3.8.3.1. Морские организмы и «палеотемпературы». В 1946 г. появилась статья Юри, посвященная термодинамике изотопных систем, в которой он высказал предположение, что вариации температур осаждения карбонатов кальция из воды должны приводить к заметным колебаниям в них отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. Юри пришел к выводу, что, измеряя содержание ^{18}O в ископаемых кальцитовых раковинах, можно в принципе определить температуры древних океанов. Первая палеотемпературная шкала была представлена Мак-Креа [445]; впоследствии она была уточнена Эпштейном и Лоуэнстамом [182], которые получили следующее эмпирическое выражение, немного видоизмененное Крейгом [116]:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 16,9 - 4,2\Delta + 0,13\Delta^2,$$

где Δ — различие в значениях $\delta^{18}\text{O}$ между CO_2 , выделяющимся из карбоната при реакции его с H_3PO_4 при 25°C , и CO_2 , находящимся в равновесии с водой, из которой отлагался карбонат при 25°C .

Существуют три проблемы, существенно осложняющие интерпретацию палеотемпературных определений:

- 1) неизвестное содержание ^{18}O в воде древних океанов,
- 2) эффекты метаболизма при отложении карбонатов,
- 3) сохранность первичного изотопного состава карбонатов.

1. Мы должны допустить, что вода древнего океана имела более или менее постоянный изотопный состав, подобный изотопному составу воды современного океана. Однако одним из главных вопросов является вопрос о «палеосолености». Необходимо знать, могли ли анализируемые организмы жить в океанической воде с соленостью 35‰. Океаническая вода более высокой солености имеет повышенное содержание ^{18}O , так как при испаре-

нии ^{16}O преимущественно концентрируется в газообразной фазе. Океаническая вода более низкой солености имеет более низкое содержание ^{18}O , так как она разбавляется пресной водой. Эпштейн и Майеда [183] показали, что вариации солености в 1‰ приводят к ошибке в определении температур на 1°C для неледникового периода в истории Земли.

2. Некоторые организмы, например моллюски [411] и брахиоподы [421], очевидно, отлагают кальцит или арагонит в изотопном равновесии с океанической водой. Другие же организмы, такие, например, как иглокожие, морские звезды, офиуры и криноидеи [815, 816, 814], не осаждают свой карбонат в равновесии с окружающей водой. Это объясняется изотопными обменными реакциями между CO_2 , выделяющимся при дыхании, и растворенным бикарбонатом на месте отложения скелета или вблизи него.

При палеотемпературных исследованиях важное значение имеет знание экологического поведения организмов, образующих раковину. Если для термометрии используются живущие в настоящее время организмы, то должно быть сделано допущение, что глубина их обитания со временем не изменялась. Другим важным вопросом является вопрос о том, растет ли раковина только в определенном узком или в широком температурном интервале. Эпштейн и Лоуэнстам [182] показали, что рост скелетов большинства разновидностей организмов происходит в течение всего года. Большая часть пелиципод, по-видимому, растет преимущественно в теплые периоды, в то время как гастроподы растут и зимой, и летом. Некоторые формы организмов, строящих раковины, растут при низких температурах.

3. Изотопный состав кислорода в арагонитовой или кальцитовой раковине остается неизменным до тех пор, пока материал раковины не растворится и не перекристаллизуется в процессе диагенеза. Некоторые критерии для распознавания неизмененных образцов были рассмотрены Лоуэнстамом [421]. Но проблема сохранности остается все еще не решенной.

Минеральный состав также может оказать влияние на изотопный состав карбонатов [660]. Например, содержание ^{18}O в арагоните при 25°C на 0,6‰ выше, чем в ассоциирующемся с ним кальците, а содержание ^{13}C в арагоните на 1,8‰ выше, чем в кальците [595].

В последние годы метод палеотермометрии был успешно применен для расшифровки климатической истории плейстоцена и третичного периода. Со времени появления первой работы Эмилиани [173] были проанализированы многочисленные керны из Атлантики, Карибского моря, экваториальной части Тихого океана. На основании полученных данных были построены кривые изотопного состава кислорода для последних нескольких сотен тысяч лет [176, 177, 657, 178]. Например, участники работ по проекту CLIMAP [98] составили глобальную карту температур поверхности позднечетвертичного океана для времени 18 000 лет назад. Используя вариации изотопного состава кислорода как стратиграфический инструмент для локализации последнего ледникового максимума, им удалось показать, что большая часть поверхностной воды океана была охлаждена не более чем на 2°C .

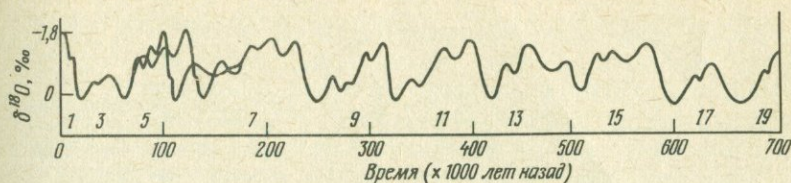


Рис. 49. Исправленная палеотемпературная кривая для плейстоцена [177].

Согласно классическим представлениям, в четвертичный период имело место несколько (во многих регионах четыре) главных оледенений, каждое из которых продолжалось 100 000 лет и было отделено интервалами продолжительностью от 100 000 до 300 000 лет от предыдущего и последующего оледенений. Изотопные анализы кислорода, приведенные на рис. 49, обнаруживают циклический характер изменений, соответствующих более многочисленным и более коротким ледниковым и межледниковым периодам.

Характер изменения значений $\delta^{18}\text{O}$ со временем был изучен и для более поздних периодов геологической истории [633, 629, 359]. Исследования, выполненные главным образом на образцах, отобранных по Проекту глубоководного бурения, показали, что до среднего миоцена (около 14 млн. лет назад) на полюсах не было ледниковых шапок, но после этого времени в Антарктиде существовал ледниковый покров с различной мощностью ледяных шапок. Ледниковые шапки в северном полушарии начали образовываться гораздо позднее, в плиоцене, около 2,5 — 3 млн. лет назад [657].

Наиболее подходящими организмами для палеотемпературных измерений, по-видимому, являются фораминиферы; однако могут быть использованы и известковые микроископаемые (наноископаемые) — кокколиты и морской фитопланктон [433], поскольку эти относительно «молодые» образцы не подвергались существенным изменениям после их отложения. Перекристаллизация карбонатов при обычно низких температурах на морском дне и в самых верхних слоях осадка является минимальной. В некоторых необычных ситуациях могут наблюдаться исключения [150]. Наиболее вероятно, что неравновесное образование кальцита в фораминиферах обусловлено эффектом метаболизма. Эта проблема была обсуждена Дюплексис с соавторами [164] и рядом других исследователей на примере бентосных фораминифер, а Ван-Донком [160] и другими — на примере планктонных фораминифер. Шеклтон и др. [657], Вергнот Гращини [790] и другие авторы оценили этот эффект для различных разновидностей и показали, что для определенного вида организмов характерны отклонения от изотопного равновесия. Родглобигерин, вероятно, наиболее близок к изотопному равновесию и дает, возможно, наилучшие палеотемпературы.

Различия в изотопном составе кислорода фораминифер могут быть вызваны как изменениями изотопного состава океанической воды, связанными с оледенениями, так и колебаниями температур океана. Относительно

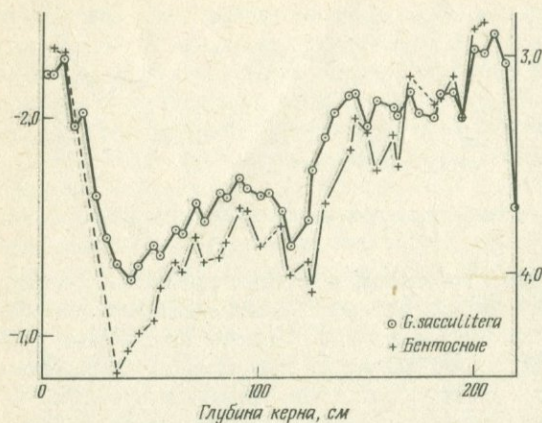


РИС. 50. Сравнение значений $\delta^{18}\text{O}$ в планктонных и бентосных фораминиферах из скважины V28-238. Две кривые вариаций изотопного состава отнесены к двум шкалам, но нулевое положение одной из шкал смещено на 5,3‰, согласно различию в изотопном составе между планктонными и бентосными фораминиферами, которое наблюдается в настоящее время [657].

роли «температурного фактора» и «фактора накопления льда» высказывались различные мнения. Так, например, Эмилиани [173, 175] отдает предпочтение «температурному фактору», в то время как Шеклтон и Олдайк [657] предпочитают «фактор накопления льда». Хотя влияние этих двух факторов на значение $\delta^{18}\text{O}$ нельзя оценить адекватно для всех времен и всех океанических бассейнов, проблема может быть частично решена путем анализа планктонных и бентосных фораминифер. Напомним, что придонная вода в океанах формируется на высоких широтах (см. разд. 3.5.3). Можно считать, что, пока существуют ледяные шапки на полюсах, температура этой воды остается более или менее постоянной. Таким образом, изотопный состав кислорода бентосных, придонно обитающих организмов должен отражать преимущественно изменения изотопного состава воды, в то время как на значения $\delta^{18}\text{O}$ планктонных фораминифер должны оказывать влияние и температура, и изотопный состав воды. На рис. 50 показан один из таких примеров из экваториальной части Тихого океана.

Характер распределения значений $\delta^{18}\text{O}$ за последние 120 000 лет очень сходен, что свидетельствует о том, что большинство наблюдаемых флуктуаций обусловлено изменениями изотопного состава воды. Это означает, что температура поверхностной экваториальной воды существенно не изменилась за период от максимального оледенения до настоящего времени.

Наблюдаются значительные различия в изотопном составе углерода бентосных и планктонных фораминифер. Бентосные фораминиферы обогащены ^{12}C на 1 — 2 ‰ относительно планктонных, что, возможно, связано с тем, что HCO_3^- глубоководной океанической воды имеет на 1 — 2 ‰ более высокое содержание этого изотопа по сравнению с HCO_3^- поверхностной воды. Органические остатки, падающие с поверхности на дно, являются более или менее окисленными и добавляют к общему содержанию CO_2 около 10% органического углерода [61, 633]. Различия в изотопном составе углерода по мере накопления данных могут быть использованы для целей палеотермометрии.

3.8.3.2. *Известняки.* В литературе приведены изотопные данные для нескольких тысяч образцов известняков. Тенденция понижения отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в известняках с увеличением их возраста является хорошо установленным фактом [356, 788]. Общепринято, что эта тенденция обусловлена изотопным обменом кислорода известняков после их отложения с изотопно легкими метеорными водами: чем старше осадок, тем выше степень изотопного равновесия. Отношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ карбонатных пород не обнаруживают определенной возрастной тенденции. Анализ образцов, представляющих временной интервал в $3 \cdot 10^9$ лет, показал, что значения $\delta^{13}\text{C}$ колеблются в пределах 3 — 5 ‰, но в основном близки к 0 ‰.

3.8.3.3. *Карбонаты пресноводные.* Так как пресная вода, как правило, обеднена ^{18}O относительно океанической воды и вариации отношений $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в ней обусловлены относительно большим вкладом почвенного органического CO_2 , карбонаты пресной воды значительно легче и имеют более широкий диапазон вариаций изотопного состава кислорода и углерода по сравнению с морскими карбонатами [81, 800, 355, 356].

Расшифровка условий образования осадочных пород — одна из главных задач осадочной петрологии. В прошлом выводы основывались преимущественно на специфических органических остатках и содержаниях определенных рассеянных элементов. Эти критерии имели определенные ограничения. Поэтому в качестве возможных индикаторов условий образования осадочных пород было вполне естественным использовать изотопные измерения [81, 356].

Однако необходимо учитывать, что изотопный состав карбоната из пород, отобранного для изотопного изучения, зависит не только от условий его отложения, но также от процессов изотопного обмена, протекавших с момента отложения до настоящего времени.

Вопрос об использовании значений $\delta^{18}\text{O}$ раковин и другого твердого карбонатного материала из осадков пресных вод для оценки палеотемператур был рассмотрен Стьювером [714] и другими исследователями. Поскольку изотопный состав кислорода древних пресных вод, по существу, неизвестен, часто приходится делать грубые допущения, прежде чем произвести температурную оценку. Фритц и Поплавский [236] проанализировали изотопный состав кислорода и углерода пресноводных моллюсков и их разновидностей, выращенных в лабораторных условиях. Они отмечают, что значения $\delta^{13}\text{C}$ раковин определяются главным образом изотопным составом углерода растворенных карбонатных соединений. Эффекты метаболизма и изотопный состав пищи моллюсков оказывают незначительное влияние.

3.8.3.4. *Спелеотемы.* Спелеотемы (от греческого *spelaiou* — пещера) представляют собой отложения травертина в известковых пещерах; это продукты осаждения из текущих или просачивающихся в пещере вод. Возможность получения палеоклиматических данных стимулировала интерес к изучению изотопного состава углерода и кислорода карбонатов спелеотем [290, 163, 289, 201, 767, 768, 652].

Относительно связи между значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ спелеотем и климатическими изменениями были сделаны противоречивые выводы. Изотопные температуры могут быть получены по спелеотемам только в том случае, если карбонат отлагался в равновесии с материнским раствором. Хенди [289] привел критерии для распознавания таких равновесных отложений. Они заключаются в следующем:

- 1) отсутствие корреляции между значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ вдоль определенного слоя карбоната. Если корреляция существует, то при отложении карбоната имел место кинетический изотопный эффект, оказавший влияние на изотопный состав как углерода, так и кислорода;
- 2) неоднородность значений $\delta^{18}\text{O}$ в пределах одного слоя карбоната.

Было показано, что если спелеотемы и образуются при изотопном равновесии, температура их образования не может быть определена без знания изотопного состава кислорода материнской воды. Так как значения $\delta^{18}\text{O}$ метеорной воды зависят от глобальных климатических условий, нельзя считать, что отношение изотопов кислорода в воде в прошлом было таким же, как и в современной воде. Шварцу и др. [652] и Томсону и др. [768] удалось избежать такого допущения путем анализа флюидных включений в карбонатах. Сталагмиты и сталактиты часто содержат от 0,1 до 0,01 вес. % воды представляющей собой просачивающуюся воду, из которой отлагаются спелеотемы. Об изотопном составе кислорода этой воды можно судить на основании значений δD , используя зависимость этих значений и значений $\delta^{18}\text{O}$ в метеорных водах. Шварц и др. [652] считают, что этот метод может быть главным при реконструкциях климатических условий прошлого на континентах.

3.8.3.5. Доломиты. Вопрос об образовании доломитов до сих пор остается спорным в геохимии карбонатных осадков. Для решения этого вопроса были использованы результаты анализов стабильных изотопов [87, 235, 27, 371, 4, 440]. Доломиты сильно варьируют по изотопному составу как углерода, так и кислорода, что обусловлено разнообразием до конца еще не выясненных факторов.

Органогенные доломиты очень часто ассоциируются с эвапоритовыми отложениями. Такие пластовые и надлиторальные доломиты представляют собой продукты замещения карбонатов, а не первичные образования. Оказалось, что эти доломиты характеризуются относительно высокими содержаниями ^{13}C и ^{18}O (неопубликованные данные Хёфса). «Бактериальные» доломиты недостаточно изучены, но те доломиты, которые определено связаны с бактериальной деятельностью, имеют наиболее широкий диапазон значений $\delta^{13}\text{C}$ по сравнению со всеми осадочными карбонатами. Дьюсер [151] приводит значения $\delta^{13}\text{C}$, изменяющиеся в диапазоне от -60 до $+21\%$.

Для ассоциации доломит — кальцит, образованной при низкотемпературном изменении [222], и для диагенетической доломит-кальцитовой ассоциации [27] было обнаружено очень небольшое фракционирование изотопов кислорода между гидротермально синтезированным доломитом и ис-

ходным кальцитом [191]. С другой стороны, экспериментальные и теоретические данные указывают на заметное обогащение доломитов ^{18}O по сравнению с ассоциирующимися с ними кальцитами, что наблюдалось также в некоторых природных ассоциациях [812, 87, 88]. Небольшое фракционирование изотопов в паре доломит — кальцит объясняется отсутствием изотопного равновесия при доломитизации, когда ион Mg^{2+} диффундирует в решетку CaCO_3 ; при этом не происходит обмена изотопов кислорода между ионом карбоната и раствором. Но в большинстве случаев диффузия, по-видимому, маловероятна. Недавно Меттьюз и Катц [440] показали, что доломитизация вызывается процессами растворения — осаждения, которые влияют на значения $\delta^{18}\text{O}$ реагентов, промежуточных фаз (кальцита с низким и высоким содержанием магния) и водного раствора. Все ступени реакции осуществляются посредством растворения реагирующих твердых веществ и осаждения продуктов из истинного раствора. Промежуточные фазы образуются в пределах ограниченных реакционных зон, окружающих зерна растворяющегося минерала, и не находятся в равновесии с основной массой раствора. Эта реакционная зональная модель согласуется с очень небольшим фракционированием изотопов между доломитом и кальцитом, которое наблюдается во многих природных ассоциациях.

3.8.4. ФОСФАТЫ. Как было отмечено Юри и др. [787], получение еще одной температурной шкалы, построенной на основании значений $\delta^{18}\text{O}$ карбоната кальция и другого кислородного соединения, отложенного организмами, например, фосфата, дало бы независимую возможность определять палеотемпературы без знания изотопного состава кислорода океанической воды. Это было первоначально продемонстрировано Лонгинелли [414, 416]. Лонгинелли и Нути [418] представили скорректированную изотопную температурную шкалу по паре фосфат — вода и показали, что наклон линии, отражающей зависимость коэффициента разделения от температуры, идентичен таковому для карбоната. Это означает, что различие в значениях $\delta^{18}\text{O}$ карбоната и фосфата, находящихся в равновесии с океанической водой, является постоянным и не зависит от температуры и значения $\delta^{18}\text{O}$ воды. К сожалению, это же справедливо и для кремнезема (особенно диатомовых водорослей, строящих из кремнезема свой скелет).

3.8.5. СУЛЬФАТЫ. Кортесси и Лонгинелли [108] проанализировали изотопный состав кислорода сульфата живых организмов. Количество ионов сульфата, присутствующих в изученных ими раковинах кальцита, изменялось от следов до 0,3%. Эти исследователи считают, что изотопный состав кислорода сульфата раковин довольно близок к изотопному составу кислорода сульфата, растворенного в окружающей воде. Сульфаты раковин, по-видимому, не участвуют в процессах метаболизма. Кортесси и Лонгинелли [109] определили изотопный состав кислорода сульфата из ископаемых раковин и на основании полученных данных попытались оценить отношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ океанического сульфата в прошлом. Однако они не получили достаточной информации по этому вопросу вследствие того, что сульфат в ископаемых раковинах, по их мнению, мог быть изменен при процессах диагенеза.

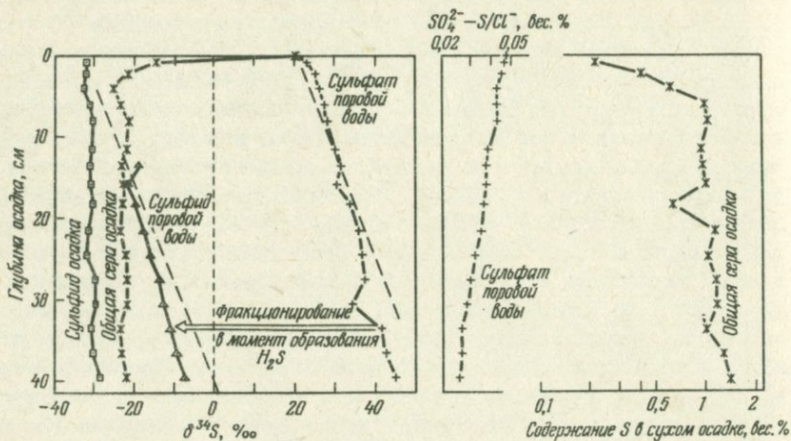


РИС. 51. Вариации содержаний (правый рисунок) и изотопного состава (левый рисунок) серы в осадках Кильского канала, Балтийское море (пунктирные линии — теоретические кривые рэлеевского фракционирования) [495].

3.8.6. ОСАДОЧНЫЕ СУЛЬФИДЫ. Вследствие сульфатредуцирующей деятельности бактерий (в результате чего образуются легкие сульфиды и тяжелые остаточные сульфаты) наибольшее фракционирование изотопов серы наблюдается в самых верхних слоях илов мелководных морских бассейнов и приливо-отливных полос. Ряд исследователей [760, 205, 762, 795, 349, 484, 286 и др.] нашли, что в различной природной обстановке наблюдается обеднение сульфатами ^{34}S на 15 — 62 ‰ по сравнению с ассоциирующими с ними сульфатами. Осадочные сульфиды должны иметь значения $\delta^{34}\text{S}$ обычно между -10 и -30 ‰, хотя существуют многочисленные примеры, когда осадочные сульфиды обогащены ^{34}S .

Неконсолидированные илы остаются слегка проницаемыми для растворенного морского сульфата, и поэтому количество сульфата в пределах самых верхних сантиметров осадка не ограничено. С увеличением глубины осадка имеет место постепенный переход от открытой (в отношении поступления сульфата) системы к полностью закрытой. Если придонная вода над осадком плохо аэрируется, восстановление сульфата может происходить на поверхности осадка, и тогда в этой переходной зоне может аккумулироваться очень большое количество изотопно легких сульфидов. Подобный пример был описан Хартманном и Нильсеном [286] в Балтийском море (рис. 51). В этом случае концентрация сульфидов с глубиной прогрессивно возрастает — на поверхности осадка сульфиды практически отсутствуют, а на глубине 5 см их концентрация в 10 раз превышает содержание сульфатов в иловой воде. Так как условия открытой системы ограничены самыми верхними несколькими сантиметрами осадка, то скорость образо-

вания биогенно легких сульфидов обратно пропорциональна скорости осадконакопления.

Бернер [33] детально обсудил факторы, влияющие на образование осадочного пирита. Пирит образуется в тех морских осадках, где органический материал накапливается быстрее, чем он может быть разрушен. Поровые воды при этом становятся анаэробными, и начинаются процессы бактериальной сульфат-редукции. Образованный H_2S реагирует с детритовыми минералами железа с образованием сульфида железа. Первичное количество сульфата, сера которого превращается и фиксируется в виде пирита, ограничено следующими факторами:

- 1) наличием органического материала, усвояемого бактериями,
- 2) концентрацией и скоростью отложения детритовых соединений железа, которые могут реагировать с H_2S ,
- 3) скоростью восполнения количества сульфата в осадке посредством диффузии его из придонной воды.

Лабораторные исследования [284, 358] показали, что скорость редукции сульфата в гораздо большей степени зависит от количества усвояемых бактериями органических соединений, чем от концентрации сульфата. Популяция сульфатредуцирующих микроорганизмов в морских осадках быстро уменьшается с глубиной, что, вероятнее всего, связано с уменьшением количества органического вещества. Легко разлагаемое органическое вещество быстро исчезает, и тогда сульфатредуцирующие бактерии становятся зависимыми от ферментативных микроорганизмов. Последние обеспечивают бактерии питательными веществами посредством разрушения полимеров с длинными цепочками и других макромолекул, которые иначе не могут быть усвоены сульфатредуцирующими бактериями. Независимо от количества образующегося при редукции сульфата H_2S количества пирита в осадке не может превышать количества железа, достаточного для реакции с сероводородом.

Изотопный состав осадочных сульфатов (эвапоритов) обсуждается в разд. 3.5.7.4.

3.8.7. МЕСТОРОЖДЕНИЯ САМОРОДНОЙ СЕРЫ. Крупные месторождения самородной серы, например месторождения в Сицилии, Луизиане и Техасе, всегда ассоциируются с гипсом и ангидритом и обычно приурочены к оболочкам соляных куполов. Тод и др. [760], Фили и Калп [205], Дессау [149], Шнейдер и Нильсен [637] и Девис и Киркленд [130] определили изотопный состав серы из месторождений этого типа. Изотопные данные убедительно показывают, что самородная сера была образована сульфатредуцирующими бактериями. Обычная ассоциация этих месторождений с нефтью обеспечивает источник углерода и энергию для метаболизма. Вместе с серой здесь нередко присутствуют кальцитовые известняки. Последние, как было установлено, обеднены ^{13}C , что является веским доказательством органического происхождения карбонатов и бактериального образования серы.

3.9. МЕТАМОРФИЧЕСКИЕ ПОРОДЫ

Метаморфические породы представляют собой минералогически преобразованные осадочные или изверженные породы. Температурная граница метаморфизма находится в основном между температурой диагенеза и температурой, при которой происходит расплавление пород с образованием магмы, или даже более высокой температурой гранулитовых фаций. Иногда наблюдается перекрытие метаморфических и диагенетических процессов, а в другом крайнем случае метаморфизма происходит расплавление более плавких минералов в присутствии воды (мигматиты). Метаморфизм, по существу, протекает в твердых системах при отсутствии или небольшой добавке вещества из обогащенных кремнием расплавов. Однако существенную роль играет флюидная фаза — водяной пар или/и двуокись углерода.

Как уже было показано, каждый главный класс пород имеет характерные пределы вариаций изотопного состава. Ферхуген и др. [791] сформулировали это положение для изотопного состава кислорода следующим образом: «В изверженных породах он определяется источником первичной магмы и фракционированием изотопов при фракционной кристаллизации. Кислород в осадочных породах отражает состояние равновесия между продуктами выветривания и метеорной или океанической водой. Изотопный состав кислорода метаморфических пород дает хорошую информацию относительно того, до какой степени изменяется первоначальный изотопный состав материнской или изверженной породы под влиянием внешнего притока воды».

В связи с изотопным составом кислорода метаморфических пород особый интерес представляют две проблемы: а) достигалось ли при метаморфизме изотопное равновесие и б) определение «температуры образования».

а) Фракционирование между сосуществующими минералами показывает, что при метаморфизме изотопное равновесие в большинстве случаев достигалось. Однако в некоторых случаях оно явно отсутствовало. Перри и Бонихсен [542] и Андерсон [6] описали гетерогенные метаморфические породы, в которых на расстоянии в несколько сантиметров наблюдались изотопно неравновесные минеральные ассоциации. Изотопное неравновесие может быть выявлено или при несовпадении изотопных температур по парам ассоциирующихся минералов, или при нарушении изотопного распределения в минералах. Как было показано раньше (разд. 2.3.3), наблюдается определенная закономерность в обогащении ^{18}O главных породообразующих минералов. Если минералы не подчиняются этой закономерности, то они не находятся между собой в изотопном равновесии. Неравновесные изотопные взаимоотношения в полиметаморфических сериях пород были описаны Фреем и др. [217] и Хёрнесом и Фридрихсенем [313]. Эти исследователи показали, что в одном и том же образце породы фиксируются изотопные метки различных термальных событий. Некоторые минеральные пары, в основном кварц — ильменит и в некоторых случаях кварц — гранат, сохраняют изотопный состав кислорода ранних высоко-

температурных метаморфических событий. Фракционирование изотопов в других парах минералов, особенно таких, как кварц — биотит, биотит — мусковит, обусловлено обменными реакциями, происходящими на поздних стадиях метаморфизма, даже при более низкой температуре.

б) Применение изотопной кислородной термометрии к изучению метаморфических пород было впервые продемонстрировано Клейтоном и Эпштейном [82]. С тех пор этот метод используется многими исследователями [214, 234, 45, 516, 312, 313, 217, 314].

Если три минерала А, В и С образуются при равновесных условиях и это равновесие сохраняется, два независимых фактора фракционирования между тремя минералами должны дать одинаковые температуры. Если $\Delta_{A-B} \equiv \delta^{18}\text{O}_{(A)} - \delta^{18}\text{O}_{(B)}$ расположить напротив $\Delta_{A-C} \equiv \delta^{18}\text{O}_{(A)} - \delta^{18}\text{O}_{(C)}$, то Δ -значения должны лежать на одной кривой, которая в первом приближении является прямой линией, проходящей через первичный изотопный состав [728, 651, 140]. Если один из трех минералов является реликтовым или изменил свой изотопный состав в результате равновесных процессов при ретроградном метаморфизме, то температуры по парам минералов не согласуются. Дейнес [140] обобщил литературные данные по этому вопросу и показал, что, хотя среди трех ассоциирующихся минералов часто проявляется основная тенденция к изотопному равновесию и получаются согласующиеся температуры, наблюдаются случаи существенных отклонений от изотопного равновесия. Большинство исследователей объясняют эти отклонения ретроградными изотопными обменными реакциями с флюидной фазой. Однако Хёрнес и Хоффер [314] придерживаются другой точки зрения и считают, что в биотите, например, отношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ фиксируется во время его кристаллизации и не изменяется при повышении температуры.

Метаморфизм подразделяется на несколько различных типов, из которых наиболее важными являются следующие:

- 1) *региональный метаморфизм*, проявляющийся в региональном масштабе, на площадях до нескольких тысяч квадратных километров,
- 2) *метаморфизм захоронения* — вид регионального метаморфизма, имеющий место в осадках, при отчасти повышенных, но еще довольно низких температурах,
- 3) *контактный метаморфизм*, наблюдающийся в нагретых породах, близ магматических интрузий.

3.9.1. РЕГИОНАЛЬНЫЙ МЕТАМОРФИЗМ. Поразительной особенностью регионально метаморфизованных пород является то, что отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в пелитовых породах уменьшаются с увеличением степени метаморфизма. Значения $\delta^{18}\text{O}$ пелитовых пород низкой ступени метаморфизма близки к значениям, типичным для сланцев (от 15 до 18 ‰), в то время как гнейсовые породы имеют значения $\delta^{18}\text{O}$ обычно между 6 и 10 ‰. Уменьшение отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ с увеличением степени метаморфизма может объясняться продолжающимся поступлением в метаморфическую систему порционных флюидов. Изотопный обмен кислорода достигает максимума на стадии мигматизации, когда происходит довольно хорошая гомогенизация

изотопов, и при этом значения $\delta^{18}\text{O}$ понижаются [668]. В районах проявления полиметаморфизма значения δD и $\delta^{18}\text{O}$ могут быть использованы для различения двух метаморфических событий [217, 313]. В течение герцинских и доальпийских метаморфических событий существовало, по-видимому, равновесное распределение изотопов кислорода между огромными массами орто- и парагнейсов. При альпийском метаморфизме равновесное распределение изотопов кислорода проявилось только в небольшом масштабе, на расстояниях в несколько сантиметров и дециметров. Хёрнес и Фридрихсен [313] нашли, что температура альпийского метаморфизма не превышала 530°C , в то время как температура доальпийских метаморфических событий была выше 600°C .

3.9.2. МЕТАМОРФИЗМ ЗАХОРОНЕНИЯ. Исследование стабильных изотопов в породах, подвергшихся низкотемпературному метаморфизму, очень информативно, поскольку при низких температурах фракционирование изотопов более значительно, но в то же время оно и гораздо труднее, так как выделение мономинеральных фаз приходится производить из пород тонкозернистой структуры. Единственными изотопными исследованиями низкотемпературного метаморфизма захоронения являются работы Эслингера и Савина [197] по породам докембрийской серии Белт Монтаны и работы Дджеха и Савина [846] по изучению кернов осадков из Мексиканского залива. Эслингер и Савин [197] показали, что при относительно низких температурах, от 225 до 310°C , в породах, представленных, по-видимому, обычными глинистыми сланцами и карбонатами, может происходить интенсивный обмен изотопов кислорода. Полученные данные свидетельствовали о некотором неравновесии между карбонатом и кварцем, что объясняется тем, что карбонат в большей степени был подвержен ретроградным эффектам, чем силикат.

Процессы низкотемпературной серпентинизации впервые были изучены Барнесом и О'Нилом [24] и позже Веннером и Тейлором [827] и Магаритцем и Тейлором [428]. Последние авторы показали, что антигориты обычно имеют очень однородные значения δD и $\delta^{18}\text{O}$, идентичные значениям большинства метаморфических хлоритов. Следовательно, антигориты образуются, по-видимому, при реакции с метаморфическими поровыми флюидами. С другой стороны, значения δD лизардит-хризолитовых серпентинитов обнаруживают широтную зависимость. Причиной этого, очевидно, является взаимодействие с метеорными подземными водами, причем изменения, вероятно, происходят при относительно низкой температуре ($\approx 100^\circ\text{C}$ или меньше). Веннер и Тейлор [827] показали, что океанические серпентиниты имеют более высокие значения δD и более низкие значения $\delta^{18}\text{O}$, чем серпентиниты континентальных офиолитовых комплексов; по их мнению, в подводной серпентинизации принимала участие нагретая океаническая вода.

3.9.3. КОНТАКТОВЫЙ МЕТАМОРФИЗМ. Так как по изотопному составу кислорода изверженные породы существенно отличаются от осадочных пород и пород низкой ступени метаморфизма, изучение вариаций изотопного состава кислорода вблизи контакта интрузива дает возможность исследо-

вать степень изотопного обмена между интрузивом и вмещающей его породой.

Обмен между изверженными и вмещающими их породами обычно наблюдается на расстоянии около 30 см от интрузивного контакта. Ширина зоны обмена хорошо коррелируется с размерами интрузивов, примерными температурами интрузии, временем прогрева и наличием флюидов. На рис. 52 показана степень изотопного обмена кислорода (выраженная в процентах) между интрузивом и вмещающей породой как функция расстояния от контакта для ряда контактовых зон [630]. Узость и крутизна изотопного градиента (см. рис. 52) в зонах обмена предполагают, что такой мало-масштабный изотопный обмен осуществляется преимущественно в твердом состоянии при перекристаллизации, сопровождающейся диффузией. Тейлор и О'Нил [725] исследовали источники, температуру, отношения $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ и направление потока флюидов в метасоматических Ca-Fe-Al-Si-скарнах гор Осгуд в Неваде. В течение первой стадии развития скарна происходило движение магматической воды из плутона, на более поздней стадии возросла роль метеорной воды (до 20 — 50%), а на заключительной стадии она была более или менее единственным компонентом. В скарновом месторождении Элхорн, Монтана, метасоматический флюид, по-видимому, был полностью магматическим (Боумен и О'Нил, в печати).

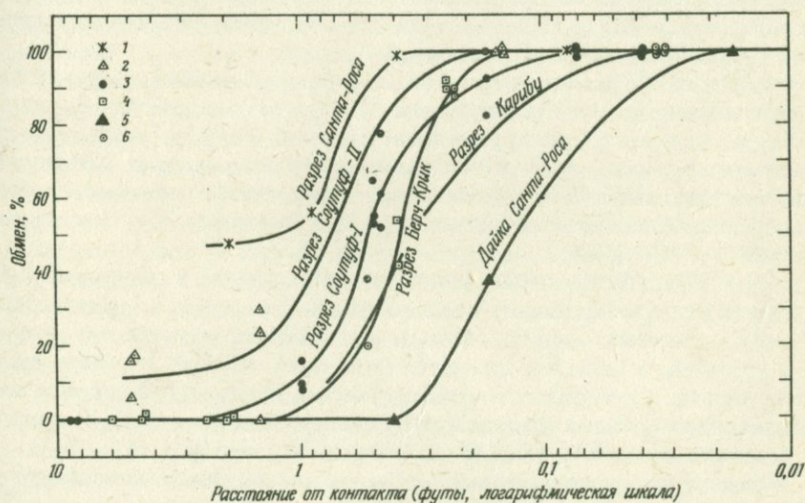


РИС. 52. График зависимости процента обмена изотопов кислорода между интрузивом и вмещающей породой от расстояния до контакта [670]. 1 — разрез Санта-Роса, 2 — Соутуф-II, 3 — разрез Соутуф-I, 4 — разрез Берч-Крик, 5 — дайка Санта-Роса, 6 — разрез Карибу.

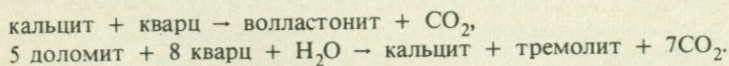
3.9.4. ОТНОШЕНИЯ D/H В МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОДАХ. Рай и др. [604] при изучении метаморфизованных пород комплекса Наксос в Греции показали, что значения δD в минералах, содержащих группу OH, таких, как мусковит, биотит, хлорит и глаукофан, изменяются от -104 до -28 ‰. Этот диапазон значительно шире диапазона, отмеченного ранее Тейлором и Эпштейном [742]. Значения δD обнаружили грубую корреляцию со степенью метаморфизма. Значения δD мусковита менее отрицательные, чем таковые сосуществующих с ним биотита и хлорита, которые обнаруживают тенденцию к равновесию изотопов водорода. На основании экспериментально определенных факторов фракционирования Судзуки и Эпштейн [716] рассчитали изотопный состав сосуществующей метаморфической флюидной фазы. Это можно сделать лишь в том случае, если известен катионный состав твердой фазы.

Тейлор и Эпштейн [744] и Шай и Тейлор [670] изучили вариации изотопного состава водорода при контактовом метаморфизме. В контактово метаморфизованных породах и ассоциирующихся с ними плутонах, изученных упомянутыми исследователями, наблюдалась грубая корреляция между отношениями D/H и географическим местонахождением образцов. Эти данные свидетельствуют о том, что при контактовом метаморфизме возможен изотопный обмен с местной грунтовой подземной водой. Отношения D/H в пелитовых породах, проанализированные Шаем и Тейлором [670], не показали каких-либо очевидных изменений в разных зонах контактового метаморфизма. Эти авторы считают, что при реакциях дегидратации, сопровождающих контактовый метаморфизм, значительного фракционирования изотопов водорода не происходит.

Фрей и др. [217] показали, что обмен дейтерием между минералом и водой возможен при отсутствии обмена ^{18}O , т.е. без перекристаллизации минералов. Другими словами, равновесие изотопов водорода может быть достигнуто, очевидно, при гораздо более низких температурах метаморфизма, чем равновесие изотопов кислорода. Аналогичное поведение изотопов водорода наблюдалось в лабораторных экспериментах при температурах от 100 до $350^\circ C$ [518].

3.9.5. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА В МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОДАХ. Мраморы — распространенные породы во многих регионально метаморфизованных сериях пород. Кальцит-доломитовая ассоциация устойчива в большом диапазоне физических условий. Вариации изотопов углерода и кислорода в метаморфических доломит-кальцитовых ассоциациях были изучены Шварцем [644], Шаем и Тейлором [671], Шеппардом и Шварцем [663], Раем и др. [604], О'Нилом и Гентом [516].

Существуют многочисленные метаморфические реакции декарбонатизации, две из которых следующие:



CO_2 будет покидать породу, поэтому интересно было выяснить, сопро-

вождается ли этот процесс изотопными эффектами. Тейлор и О'Нил [725] показали, что метаморфический кальцит в результате реакций декарбонатизации в среднем обедняется на 3‰ ^{18}O и примерно на 5‰ ^{13}C по сравнению с неметаморфизованным карбонатом. Отношения коэффициентов разделения изотопов кислорода и углерода при равновесии между CO_2 и кальцитом изменяются от 3,0 при 400°C до 2,3 при 600°C [515, 59]. Уменьшение, наблюдаемое в природных образцах, не связано с удалением CO_2 , образующимся только при декарбонатизации, а зависит, очевидно, от содержания органического вещества в породе и привноса его из внешних источников.

Значения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ углекислого газа, находящегося в равновесии с кальцитом, были рассчитаны Боттингой [53]. Средние значения $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ кальцита из кальцит-силикатных пород равны +16,5 и -6 ‰ соответственно, а изотопный состав CO_2 , находящегося в равновесии с таким кальцитом, при увеличении температуры от 400 до 600°C должен уменьшаться по $\delta^{18}\text{O}$ от +25 до +23 ‰, а по $\delta^{13}\text{C}$ изменяться от -3,3 до -3,4‰. Однако метаморфические реакции, продолжающиеся во флюидах, содержащих соединения углерода, кислорода и водорода, могут вызвать изотопные эффекты, отличные от тех, которые ожидаются в случае выделения чистого CO_2 при простой декарбонатизации, ввиду наличия во флюидах таких соединений, как CH_4 , CO и т.д.

Поскольку морские известняки имеют значения $\delta^{13}\text{C}$, близкие к 0 ‰, можно ожидать, что при декарбонатизации известняков образующийся CO_2 должен иметь значения $\delta^{13}\text{C}$ между +3 и +5 ‰ [53]. Однако большинство проб CO_2 из геотермальных районов имеют отрицательные значения $\delta^{13}\text{C}$, в среднем примерно от -3 до -4 ‰ (см. разд. 3.3.2.2). Можно сомневаться в том, что такой CO_2 мог образоваться при декарбонатизации морских известняков.

Графит и карбонат часто встречаются вместе в метаморфических породах. Отношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ графита и карбоната приведены в работах Хёфса и Фрея [303] и других авторов. Коэффициенты разделения изотопов углерода в системе графит — кальцит были рассчитаны Боттингой [54]. На основании измеренных изотопных различий между кальцитом и графитом можно экспериментально определить «изотопные равновесные температуры», которые во многих случаях свидетельствуют об отсутствии изотопного равновесия.

Большинство графитов в метаморфических породах имеет изотопный состав, сходный с изотопным составом первичного органического вещества в исходном осадочном материале [111, 252, 399]. Изотопные данные для графита уже обсуждались в разд. 3.7.1.6. Однако могут наблюдаться случаи, когда графит, особенно ассоциирующийся с мраморами, может образоваться при редукции карбоната и/или CO_2 . Пино и др. [550] и Хёфс (неопубликованные данные) нашли графиты со значениями $\delta^{13}\text{C}$ до +7 ‰.

3.9.6. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ СЕРЫ В МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОДАХ. По сравнению с осадочными породами метаморфические породы

содержат только $\frac{1}{10}$ часть серы исходных пород. При метаморфизме соединения серы, по-видимому, удаляются и перераспределяются. Данные по изотопному составу серы метаморфических пород (рудные минералы из метаморфических рудных месторождений здесь не рассматриваются) в настоящее время еще очень ограничены. Андреа [11] полагает, что с увеличением степени метаморфизма происходит гомогенизация изотопов серы. Сиверс [679], проанализировав два разреза метаморфических пород из Швейцарских Альп и Севенн, Франция, нашел, что с увеличением степени метаморфизма значения $\delta^{34}\text{S}$ уменьшаются. Разложение сульфидов парама воды может представлять собой однонаправленный процесс, и следовало бы ожидать обогащения выделяющегося H_2S изотопом ^{32}S вследствие кинетического эффекта. Однако Л. Гриненко и В. Гриненкс [267] экспериментально установили обогащение тяжелым изотопом ^{34}S сероводорода, что указывает на протекание реакции при квазиравновесных условиях. Эти исследователи полагают, что если при метаморфизме пород и руд происходит частичное удаление серы, то остаточные сульфиды должны облегчаться по изотопному составу, в то время как частично выделяющаяся сера должна быть по сравнению с ними обогащена ^{34}S . С этой точки зрения тенденция, обнаруженная Сиверсом [679] для двух метаморфических разрезов, может быть легко объяснима.

3.9.7. ВАРИАЦИИ ИЗОТОПОВ АЗОТА В МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОДАХ. Хендел и др. [278] определили содержание и изотопный состав азота в метаморфических породах. Они показали, что с возрастанием степени метаморфизма содержание азота уменьшается, а значения $\delta^{15}\text{N}$ азота, находящегося в виде NH_4^+-N , увеличиваются (от среднего значения $\delta^{15}\text{N} + 5,3\text{‰}$ в слабо метаморфизованных породах до $+9,6\text{‰}$ в породах высокой степени метаморфизма). Увеличение содержания ^{15}N обусловлено обменными реакциями с молекулярным азотом или контролируемой кинетическим фактором потерей азота при увеличении температуры.

3.9.8. ВАРИАЦИИ ОТНОШЕНИЙ $^{41}\text{K}/^{39}\text{K}$ В КОНТАКТОВЫХ ОРЕОЛАХ. Использование отношения $^{41}\text{K}/^{39}\text{K}$ для определения и объяснения миграции калия в контактовых зонах было отмечено Шрайнером и Вербиком [642], Вербиком и Шрайнером [789] и Шрайнером и Велке [643]. Полученные результаты находятся в соответствии с представлением о диффузионном переносе калия из «горячего» плутона в «холодные» осадки, в результате чего должно происходить преимущественное обогащение осадков легким изотопом ^{39}K .

Список литературы

1. *Abelson R. H., Hoering T. C.* Carbon isotope fractionation in formation of amino acids by photosynthetic. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 47 : 623, 1961.
2. *Addy S. K., Garlick G. D.* Oxygen isotope fractionation between rutile and water. Contrib Mineral. Petrol. 45 : 119, 1974.
3. *Agvei E. K., McMullen C. C.* A study of the isotopic abundance of boron from various sources. Can. J. Earth. Sci. 5 : 921, 1968.
4. *Aharon P., Kolodny Y., Sass E.* Recent hot brine dolomitization in the "Solar Lake", Gulf of Elat. Isotopic, chemical and mineralogical study. J. Geol. 85 : 27, 1977.
5. *Aldaz L., Deutsch S.* On a relationship between air temperature and oxygen isotope ratio of snow and firn in the South Pole region. Earth. Planet. Sci. Lett. 3 : 267, 1967.
6. *Anderson A. T.* The dimensions of oxygen isotope equilibrium attainment during prograde metamorphism. J. Geol. 75 : 323, 1967.
7. *Anderson A. T.* Some basaltic and andesitic gases. In: Rev. Geophys. Space Phys. 13 : 37, 1975.
8. *Anderson A. T., Clayton R. N., Mayeda T. K.* Oxygen isotope thermometry of mafic igneous rocks. J. Geol. 79 : 715, 1971.
9. *Anderson T. F.* Self-diffusion of carbon and oxygen in dolomite. J. Geophys. Res. 77 : 857, 1972.
10. *Anderson T. F., Chai B. H. T.* Oxygen isotope exchange between calcite and water under hydrothermal conditions. In: Geochemical transport and kinetics. Carnegie Inst. Washington Publ. 634 : 219, 1974.
11. *Andree M. O.* Chemical and stable isotope composition of the high-grade metamorphic rocks from the Arendal Area, Southern Norway. Contrib. Mineral. Petrol. 47 : 299, 1974.
12. *Ander G., Nielsen H., Puchelt H., Ricke W.* Sulfur isotopes in the Rammelsberg ore deposit (Germany). Econ. Geol. 61 : 511, 1966.
13. *Arnason B.* The equilibrium constant for the fractionation of deuterium between ice and water. J. Phys. Chem. 73 : 3491, 1969.
14. *Arnason B., Sigurgeirsson T.* Deuterium content of water vapour and hydrogen in volcanic gas at Surtsey, Iceland. Geochim. Cosmochim. Acta. 32 : 807, 1968.
15. *Bachinski D. J.* Bond strength and sulfur isotope fractionation in coexisting sulfides. Econ. Geol. 64 : 56, 1969.
16. *Baertschi P.* Messung und Deutung relativer Häufigkeitsvariationen von O^{18} und C^{13} in Karbonatgesteinen und Mineralen. Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 37 : 73, 1957.
17. *Baertschi P.* Absolute O^{18} content of standard mean ocean water. Earth. Planet. Sci. Lett. 31 : 341, 1976.
18. *Bailey N. J. L., Krouse H. R., Evans C. R., Rogers M. A.* Alteration of crude oil by waters and bacteria — evidence from geochemical and isotope studies. Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull. 57 : 1276, 1973.
19. *Bainbridge K. T., Nier A. O.* Relative isotopic abundances of the elements. Preliminary Rep. No. 9. Nuclear Sciences Series. Natl. Res. Council USA, Washington DC, 1950.
20. *Bainbridge A. E., Suess H. E., Friedman I.* Isotopic composition of atmospheric hydrogen and methane. Nature (London), 192 : 648, 1961.
21. *Balsiger H., Geiss J., Groegler N., Wytttenbach A.* Distribution and isotopic abundance of lithium in stone meteorites. Earth. Planet. Sci. Lett. 5 : 17, 1968.

22. *Barker F., Friedman I.* Carbon isotopes on pelites of the Precambrian Uncompahgre formation, Needle Colorado. *Bull. Geol. Soc. Am.* 80 : 1403, 1969.
23. *Barnard G. P.* Modern mass spectrometry. Institute of Physics, London, 1953.
24. *Barnes I., O'Neil J. R.* The relationship between fluids in some fresh Alpine type ultramafics and modern serpentinization, western United States. *Bull. Geol. Soc. Am.* 80 : 1947, 1969.
25. *Barnes J. L., Garner E. L., Gramuchi J. W., Machlan L. A., Moody J. R., Moore J. R., Murphy T. J., Shields W. R.* Isotopic abundance ratios and concentrations of selected elements on some Apollo 15 and 16 samples. *Proc. 4th. Lunar. Sci. Conf.*, p. 1197, 1973.
26. *Barrer R. M., Denny A. F.* Water in hydrates. I. Fractionation of hydrogen isotopes by crystallization of salt hydrates. *J. Chem. Soc.* 4677, 1964.
27. *Bausch W., Hoefs J.* Die Isotopenzusammensetzung von Dolomiten und Kalken aus dem süderutschen Malm. *Contrib. Mineral. Petrol.* 37 : 121, 1972.
28. *Becker R. H., Clayton R. N.* Nitrogen abundances and isotopic compositions in lunar samples. *Proc. 6th. Lunar. Sci. Conf.* 2 : 2131, 1975.
29. *Becker R. H., Clayton R. N.* Oxygen isotope study of a Precambrian banded iron-formation, Hamersley Range, Western Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 40 : 1153, 1976.
30. *Becker R. H., Clayton R. N.* Nitrogen isotopes in igneous rocks (abstr.) *Eos.* 58 : 536, 1977.
31. *Belsky T., Kaplan I. R.* Light hydrocarbon gases, ^{13}C , and origin of organic matter in carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 34 : 257, 1970.
32. *Bernard B. B., Brooks J. M., Sackett W. M.* Natural gas seepage in the Gulf of Mexico. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 31 : 48, 1976.
33. *Berner R. A.* Sulfate reduction, pyrite formation and the oceanic sulfur budget. In: *Dryssen D., Jagner D.* (eds.) *The changing chemistry of the oceans.* Interscience, New York, 1972.
34. *Bertenrath R., Friedrichsen H.* Die Sauerstoffisotopenfraktionierung zwischen Biotit und Wasser. *Fortschr. Mineral.* 53 : 6, 1975.
35. *Bertenrath R., Friedrichsen H., Hellner E.* Die Fraktionierung der Sauerstoffisotope $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ im System Eisenoxid-Wasser. *Dtsch. Mineral. Ges. Sekt. Geochem. Frühjahrstag*, 1972.
36. *Bertojo M., Chui M. F., Townes C. H.* Isotopic abundances and their variations within the galaxy. *Science* 184 : 619, 1974.
37. *Bethke P. M., Rye R. O., Barton P. B.* Hydrogen, oxygen and sulfur isotopic compositions of ore fluids in the Greede district, Mineral County, Colorado, *Geol. Soc. Am. Abstr. Program.* 2 : 549, 1973.
38. *Biemann K., Owen T., Rushneck D. R., Lafleur A. L., Howarth D. W.* The atmosphere of Mars near the surface: Isotope ratios and upper limits on noble gases. *Science* 194 : 76, 1976.
39. *Bigeleisen J.* Chemistry of isotopes. *Science* 147 : 463, 1965.
40. *Bigeleisen J., Mayer M. G.* Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *J. Chem. Phys.* 15 : 261, 1947.
41. *Bigeleisen J., Wolfsberg M.* Aspects of isotope effects in chemical kinetics. In: *Advances in chemical physics*, vol. I. Interscience. New York, 1958.
42. *Bigeleisen J., Perlman M. L., Prosser H. C.* Conversion of hydrogenic materials to hydrogen for isotopic analysis. *Anal. Chem.* 24 : 1356, 1952.
43. *Bigeleisen J., Lee M. W., Mandel F.* Equilibrium isotope effects. *Ann. Rev. Phys. Chem.* 24 : 407, 1973.
44. *Black P. M.* Deuterium in the early solar systems. *Icarus* 19 : 154, 1973.
45. *Black P. M.* Oxygen isotope study of metamorphic rocks from the Ouégoa district, New Caledonia. *Contrib. Mineral. Petrol.* 47 : 197, 1974.
46. *Blattner P.* Oxygen from liquids for isotopic analysis and a new determination of $\alpha_{\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}}$ at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 37 : 2691, 1973.
47. *Blattner P.* Oxygen isotopic composition of fissure-grown quartz, adularia, and calcite from Broadland Geothermal Field, New Zealand. *Am. J. Sci.* 275 : 785, 1975.

48. *Blattner P., Bird G. W.* Oxygen isotope fractionation between quartz and K-feldspar at 600°C. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 23 : 21, 1974.
49. *Blattner P., Hulston J. R.* Proportional variations of geochemical $\delta^{18}\text{O}$ scales — an interlaboratory comparison. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 42 : 59, 1978.
50. *Boato G.* The isotopic composition of hydrogen and carbon in the carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 6 : 209, 1954.
51. *Boigk H., Stahl W.* Zum Problem der Entstehung nordwestdeutscher Erdgaslagerstätten. *Erdöl. Kohle.* 23 : 325, 1970.
52. *Both R. A., Rafter T. A., Solomon M., Jensen M. L.* Sulfur isotopes zoning of the Zeehan Mineral Field, Tasmania. *Econ. Geol.* 64 : 618, 1969.
53. *Bottinga Y.* Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite — carbon dioxide — water. *J. Phys. Chem.* 72 : 800, 1968.
54. *Bottinga Y.* Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite — carbon dioxide — graphite — methane — hydrogen — water vapor. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 33 : 49, 1969a.
55. *Bottinga Y.* Carbon isotope fractionation between graphite, diamond and carbon dioxide. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 5 : 301, 1969b.
56. *Bottinga Y., Craig H.* Oxygen isotope fractionation between CO_2 and water and the isotopic composition of marine atmospheric CO_2 . *Earth. Planet. Sci. Lett.* 5 : 285, 1969.
57. *Bottinga Y., Javoy M.* Comments on isotope geothermometry. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 20 : 250, 1973.
58. *Bottinga Y., Javoy M.* Oxygen isotope partitioning among the minerals in igneous and metamorphic rocks. *Rev. Geophys. Space. Phys.* 13 : 401, 1975.
59. *Brown N. L.* The evolution of igneous rocks. Princeton, 1928.
60. *Brodsky A. E.* Isotopengeochemie. Akademie Verlag, Berlin, 1961.
61. *Broecker W. S.* Chemical oceanography. Harcourt Brace Jovanovich Inc., New York.
62. *Broecker W. S., Oversby V. M.* Chemical equilibria in the earth. McGraw Hill, New York, 1970.
63. *Brown F. S., Baedecker M. J., Nissenbaum A., Kaplan I. R.* Early diagenesis in a reducing fjord. Saanich Inlet, British Columbia. III. Changes in organic constituents of sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 36 : 1185, 1972.
64. *Brown J. S.* Isotopic zoning of lead and sulfur in S. E. Missouri. In: Genesis of stratiform Pb, Zn, Ba, F deposits. *Econ. Geol. Monogr.* 3 : 410, 1967.
65. *Brunée C., Voshage H.* Massenspektrometrie. Thiemi, München.
66. *Buchs A., Krummenacher D., Noetzelin J.* La composition isotopique du magnésium extrait de roches et de laves d'origine très différentes. *Schweiz Mineral Petrogr. Mitt.* 45 : 847, 1965.
67. *Buddington A. F., Lindsley O. H.* Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents. *J. Petrol.* 5 : 310, 1964.
68. *Buschendorf F., Nielsen H., Puchelt H., Ricke W.* S-Isotopenuntersuchungen am Pyrit-Sphalerit-Baryt-Lager Meggen und an verschiedenen Devonevaporiten. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 27 : 501, 1963.
69. *Calder J. A., Parker P. L.* Geological implications of induced changes in C^{13} fractionations by blue-green algae. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 37 : 133, 1973.
70. *Castleman A. W., Munkelwitz H. R., Manowitz B.* Isotopic studies of the sulfur component of the stratospheric aerosol layer. *Tellus.* 26 : 222, 1974.
71. *Catanzaro E. J., Murphy T. J.* Magnesium isotope ratios in natural samples. *J. Geophys. Res.* 71 : 1271, 1966.
72. *Chang S., Lawless J., Romier M., Kaplan I. R., Petrowski C., Sakai H., Smith J. W.* Carbon, nitrogen and sulfur in liner fines 15012 und 15013: Abundances, distributions and isotopic compositions. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 38 : 853, 1974.
73. *Chase C. C., Perry E. C.* The oceans: growth and oxygen isotope evolution. *Science* 177 : 992, 1972.

74. *Cheney E. S., Jensen M. L.* Stable carbon isotopic composition of biogenic carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 29 : 1331, 1965.
75. *Cheng H. H., Bremmer J. M., Edwards A. P.* Variations of nitrogen 15 abundances in soils. *Science* 146 : 1574, 1964.
76. *Chung H. M.* Isotope fractionation during the maturation of organic matter. Rh. Diss. Texas. A + M University, College Station, Texas, 1976.
77. *Clayton R. N.* Oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water. *J. Chem. Phys.* 34 : 724, 1961.
78. *Clayton R. N.* Oxygen isotope geochemistry: Thermometry of metamorphic rocks. In Shaw D (ed) *Studies in analytical geochemistry.* University Press, Toronto, p. 412, 1963a.
79. *Clayton R. N.* Carbon isotope abundance in meteoritic carbonates. *Science* 140 : 192, 1963b.
80. *Clayton R. N.* Isotopic anomalies in the early solar system. In: Ahrens LH (ed) *Origin and distribution of the elements.* 2nd. Symposium. Physics and Chemistry of the Earth, vol. XI, p. 121, 1979.
81. *Clayton R. N., Degens E. T.* Use of carbon isotope analyses of carbonates for differentiation of fresh-water and marine sediments. *Bull. Am. Ass. Petrol. Geol.* 43 : 890, 1959.
82. *Clayton R. N., Epstein S.* The relationship between O^{18}/O^{16} ratios in coexisting quartz, carbonate and iron oxides from various geological deposits. *J. Geol.* 66 : 352, 1958.
83. *Clayton R. N., Mayeda T. K.* The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 27 : 43, 1963.
84. *Clayton R. N., Mayeda T. K.* Genetic relations between iron and stony meteorites. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 40 : 168, 1978.
85. *Clayton R. N., Steiner A.* Oxygen isotope studies of the geothermal system at Wairakei, New Zealand. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 39 : 1179, 1975.
86. *Clayton R. N., Friedman I., Graf D. L., Mayeda T. K., Meents W. F., Shimp N. F.* The origin of saline formation waters. 1. Isotopic composition. *J. Geophys. Res.* 71 : 3869, 1966.
87. *Clayton R. N., Jones B. F., Berner R. A.* Isotope studies of dolomite formation under sedimentary conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 32-415, 1968a.
88. *Clayton R. N., Skinner C. W., Berner R. A., Rubinson M.* Isotopic compositions of recent South Australian lagoonal carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 32 : 983, 1968b.
89. *Clayton R. N., Muffler I. J. P., White D. E.* Oxygen isotope study of calcite and silicates of the River Branch No. 1 well, Salton Sea Geothermal Field, California. *Am. J. Sci.* 266 : 968, 1968c.
90. *Clayton R. N., Onuma N., Mayeda T. K.* Oxygen isotope fractionation in Apollo 12 rocks and soils. *Proc. 2nd. Lunar. Sci. Conf.* 2 : 1417, 1971.
91. *Clayton R. N., O'Neil J. R., Mayeda T. K.* Oxygen isotope exchange between quartz and water. *J. Geophys. Res.* 77 : 3057, 1972.
92. *Clayton R. N., Grossman L., Mayeda T. K.* A component of primitive nuclear composition in carbonaceous meteorites. *Science* 182 : 485, 1973a.
93. *Clayton R. N., Hurd J. M., Mayeda T. K.* Oxygen isotopic compositions of Apollo 15, 16 and 17 samples and their bearing on lunar origin and petrogenesis. *Proc. 4th. Lunar. Sci. Conf. Geochim. Cosmochim. Acta. Suppl.* 2 : 1535, 1973b.
94. *Clayton R. N., Goldsmith J. R., Karel K. J., Mayeda T. K., Newton R. C.* Limits on the effect of pressure in isotopic fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 39 : 1197, 1975.
95. *Clayton R. N., Onuma N., Mayeda T. K.* A classification of meteorites based on oxygen isotopes. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 30 : 10, 1976.
96. *Climap Project Members.* The surface of the ice-age earth. *Science* 191 : 1131, 1976.
97. *Cline J. D., Kaplan I. R.* Isotopic fractionation of dissolved nitrate during denitrification in the eastern tropical North. Pacific Ocean. *Mar. Chem.* 3 : 271, 1975.

98. *Cloud P. E., Friedman I., Sisler F. D.* Microbiological fractionation of the hydrogen isotopes. *Science* 127 : 1394, 1958.
99. *Coleman M. L.* Sulphur isotopes in petrology. *J. Geol. Soc. Lond.* 133 : 593, 1977.
100. *Colombo U., Gazzarrini F., Gonfiantini R., Sironi G., Tongiorgi E.* Measurement of C^{13}/C^{12} isotope ratios on Italian natural gases and their geochemical interpretation. *Advances in organic geochemistry 1964*. Pergamon Press, Oxford, p. 279, 1966.
101. *Colombo U., Gazzarrini F., Gonfiantini R., Kneuper G., Teichmüller M., Teichmüller R.* Das c^{12}/C^{13} — Verhältnis von Kohlen kohlenbürtigem Methan. CR 6e Congr. Int. Strat. Geol. Carbonif., Sheffield, 1967. 2 : 557, 1970.
102. *Compston W.* The carbon isotopic composition of certain marine invertebrates and coal from the Australian Permian. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 18 : 1, 1960.
103. *Compston W., Epstein S.* A method for the preparation of carbon dioxide from water vapor for oxygen isotope analysis. *Trans. Am. Geophys. Union* 39 : 511, 1958.
104. *Conway C. M., Taylor H. P.* $^{18}O/^{12}C$ and ratios of coexisting minerals in the Oka and Magnet Cove carbonate bodies. *J. Geol.* 77 : 618, 1969.
105. *Coplen T. B., Clayton R. N.* Hydrogen isotopic composition of NBS and IAEA stable isotope reference samples. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 37 : 2347, 1973.
106. *Coplen T. B., Hanshaw B. B.* Ultrafiltration by a compacted clay membrane. I. Oxygen and hydrogen isotopic fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 37 : 2295, 1973.
107. *Cortecci G., Longinelli A.* Isotopic composition of sulfate in rain water, Pisa, Italy. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 8 : 36, 1970.
108. *Cortecci G., Longinelli A.* $^{18}O/^{16}O$ ratios in sulfate from living marine organisms. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 11 : 273, 1971.
109. *Cortecci G., Longinelli A.* $^{18}O/^{16}O$ ratios in sulfate from fossil shells. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 19 : 410, 1973.
110. *Craig G., Gordon L., Horibe Y.* Isotopic exchange effects in the evaporation of water. *J. Geophys. Res.* 68 : 5079, 1963.
111. *Craig H.* The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 3 : 53, 1953.
112. *Craig H.* Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 12 : 122, 1957.
113. *Craig H.* Isotopic variations in meteoric waters. *Science* 133 : 1702, 1961a.
114. *Craig H.* Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science* 133 : 1833, 1961b.
115. *Craig H.* The isotopic composition of water and carbon in geothermal areas. In: Tongiorgi E (ed) Proc. Spoleto. Conf. Nucl. Geol. Spoleto., 1963.
116. *Craig H.* The measurement of oxygen isotope paleotemperatures. Proc. Spoleto. Conf. Stable. Isotopes Oceanogr. Stud. Paletemp. 3, 1965.
117. *Craig H.* Isotopic composition and origin of the Red Sea and Salton Sea geothermal brines. *Science* 154 : 1544, 1966.
118. *Craig H.* Isotope separation by carrier diffusion. *Science* 159 : 93, 1967.
119. *Craig H.* In: Degens ET, Ross DA (eds) Hot Brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea. Springer, Berlin Heidelberg New York, 1969.
120. *Craig H.* Abyssal carbon-13 in the South Pacific. *J. Geophys. Res.* 75 : 691, 1970.
121. *Craig H., Gordon L.* Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere. In: Symposium on marine geochemistry. Graduate School of Oceanography, University of Rhode Island, Occ. Publ. No. 3 : 277, 1965.
122. *Craig, Keeling C. G.* Effects of atmospheric N_2O on the measured isotopic composition of atmospheric CO_2 . *Geochim. Acta.* 27 : 549, 1963.
123. *Craig H., Lupton J. E.* Primordial neon, helium and hydrogen in oceanic basalts. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 31 : 369, 1976.
124. *Craig H., Boato G., White D. E.* Isotopic geochemistry of thermal waters. Proc. 2nd. Conf. Nucl. Process. Geol. Settings, p. 29, 1956.
125. *Czamanske G. K., Rye R. O.* Experimentally determined sulfur isotope fractionations

- between sphalerite and galena in the temperature range 600°C to 275°C. *Econ. Geol.* 64 : 17, 1974.
126. *Dansgaard W.* Stables isotopes in precipitation. *Tellus.* 16 : 436, 1964.
 127. *Dansgaard W., Tauber H.* Glacier oxygen-18 content and Pleistocene ocean temperatures. *Science* 166 : 199, 1969.
 128. *Dansgaard W., Johnsen S. J., Moller J., Langway C. C.* One thousand centuries of climatic record from Camp Century on the Greenland ice sheet. *Science* 166 : 377, 1969.
 129. *Dansgaard W., Johnsen S. J., Reeh N., Gundestrup N., Clausen H. B., Hammer C. U.* Climatic changes, Norseman and modern man. *Nature* (London), 255 : 24, 1975.
 130. *Davis J. B., Kirland D. W.* Native sulfur deposition in the Castile formation, Gulberson County, Texas. *Econ. Geol.* 65 : 107, 1970.
 131. *Dechow E., Jensen M. L.* Sulfur isotopes of some Central African sulfide deposits. *Econ. Geol.* 60 : 894, 1965.
 132. *Deevy E. S., Stuiver M.* Distribution of natural isotopes on carbon in Linsley Pond and other New England lakes. *Limnol. Oceanogr.* 9 : 1, 1964.
 133. *Degens E. T.* Biogeochemistry of stable carbon isotopes. In: Eglinton G., Murphy M. T. (eds) *Organic geochemistry*. Springer, Berlin Heidelberg New York, 1969.
 134. *Degens E. T., Eistein S.* Relationship between $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in coexisting carbonates, cherts and diatomites. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.* 46 : 534, 1962.
 135. *Degens E. T., Eistein S.* Oxygen and carbon isotope ratios in coexisting calcites and dolomites from recent and ancient sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 28 : 23, 1964.
 136. *Degens E. T., Guillard R. R. L., Sackett W. M., Hellebust J. A.* Metabolic fractionation of carbon isotopes in marine plankton. I. Temperature and respiration experiments. *Deep Sea Res.* 15 : 1, 1968a.
 137. *Degens E. T., Behrendt M., Gotthardt G., Reppmann E.* Metabolic fractionation of carbon isotopes in marine plankton. II. Data on samples collected off the coasts of Peru and Ecuador. *Deep Sea Res.* 15 : 11, 1968b.
 138. *Deines P.* The carbon and oxygen isotopic composition of carbonates from the Oka carbonatite complex, Quebec, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 34 : 1199, 1970a.
 139. *Deines P.* Mass spectrometer correction factors for the determination of small isotopic composition variations of carbon and oxygen. *Intern. J. Mass. Spectrom. Ion. Phys.* 4 : 283, 1970b.
 140. *Deines P.* On the oxygen isotope distribution among mineral triplets in igneous and metamorphic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 41 : 1709, 1977.
 141. *Deines P., Gold D. P.* The isotopic composition of carbonate and kimberlite carbonates and their bearing on the isotopic composition of deep-seated carbon. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 37 : 1709, 1973.
 142. *Deines P., Wickman F. E.* The isotopic composition of graphitic carbon from iron meteorites and some remarks on the troilitic sulfur of iron meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 37 : 1295, 1973.
 143. *Deines P., Wickman F. E.* A contribution to the stable carbon isotope geochemistry of iron meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 39 : 547, 1975.
 144. *Deines P., Langmuir D., Harmon R. S.* Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate groundwaters. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 39 : 1147, 1974.
 145. *Delwiche C. C., Steyn P. L.* Nitrogen isotope fractionation in soils and microbial reactions. *Environ. Sci. Technol.* 4 : 929, 1970.
 146. *De Niro M. J., Epstein S.* Mechanism of carbon isotope fractionation associated with lipid synthesis. *Science* 197 : 261, 1977.
 147. *De Niro M. J., Epstein S.* Influence of diet on the distribution of carbon isotopes in animals. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 42 : 495, 1978.
 148. *De Niro M. J., Epstein S.* Relationship between the oxygen isotope ratios of terrestrial plant cellulose, carbon dioxide and water. *Science* 204 : 51, 1979.
 149. *Dessau G., Jensen M. L., Nakai N.* Geology and isotopic studies of Sicilian sulfur deposits. *Econ. Geol.* 57 : 410, 1962.

150. *Deuser W. G.* Postdepositional changes in the oxygen isotope ratios of Pleistocene foraminifera test in the Red Sea. *J. Geophys. Res.* 73 : 3311, 1968.
151. *Deuser W. G.*, Extreme $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ variations in Quaternary dolomites from the continental shelf. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 8 : 118, 1970.
152. *Deuser W. G.*, *Degens E. T.* Carbon isotope fractionation in the system CO_2 (gas) — CO_2 (aqueous) — HCO_3 (aqueous), *Nature (London)*, 215 : 1033, 1967.
153. *Deuser W. G.*, *Hunt J. M.* Stable isotope ratios of dissolved inorganic carbon in the Atlantic. *Deep. Sea. Res.* 16 : 221, 1969.
154. *Deutsch S.*, *Ambach W.*, *Eisner H.* Oxygen isotope study of snow and firn on an Alpine glacier. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 1 : 197, 1966.
155. *Devereux I.* Oxygen isotope ratios of minerals from the regionally metamorphosed schists of Otago, New Zealand. *N. Z. J. Sci.* 11 : 526, 1968.
156. *Dews J. R.* The isotopic composition of lithium in chondrules. *J. Geophys. Res.* 71 : 4011, 1966.
157. *Dole M.*, *Jenks G.* Isotopic composition of photosynthetic oxygen. *Science* 100 : 409, 1944.
158. *Dole M.*, *Lane G. A.*, *Rudd D. P.*, *Zaukelies D. A.* Isotopic composition of atmospheric oxygen and nitrogen. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 6 : 65, 1954.
159. *Dongmann G.*, *Förstel H.*, *Wagener K.* ^{18}O -rich oxygen from land photosynthesis. *Nature New Biol.* 240 : 127, 1972.
160. *Donk J., van.* The oxygen isotope record in deep sea sediments. Ph. D. Thesis, New York, Columbia University, 228 p., 1970.
161. *Drechsler M.*, *Stiehl G.* Stickstoffisotopenvariationen in organischen Sedimenten. I. Untersuchungen an humosen Kohlen. *Chemie Erde* 36 : 126, 1977.
162. *Duckworth H. E.* Mass-spectrometry. University Press, Cambridge, 1958.
163. *Duplessy J. C.*, *Lalou C.*, *Gomes de Azevedo A. E.* Concretioning conditions in cave studies with stable isotopes of oxygen and carbon. *C. R.* 268 : 2327, 1969.
164. *Duplessy J. C.*, *Lalou C.*, *Vinot A. C.* Differential isotopic fractionation in benthic foraminifera and paleotemperatures reassessed. *Science* 168 : 250, 1970.
165. *Dymond J.*, *Corliss J. B.*, *Heath G. R.*, *Field C. W.*, *Dasch E. J.*, *Veeh H. H.* Origin of metalliferous sediments from the Pacific Ocean. *Geol. Soc. Am. Bull.* 84 : 3355, 1973.
166. *Eadie B. J.*, *Jeffrey L. M.*, *Sackett W. M.* Some observations on the stable carbon isotope composition of dissolved and particulate organic carbon in the marine environment. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 42 : 1265, 1978.
167. *Eberhardt P.* A neon-E-eich phase in the Orgueil carbonaceous chondrite. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 24 : 182, 1974.
168. *Edwards A. P.* Isotopic tracer techniques for identification of sources of nitrate pollution. *J. Environ. Qual.* 2 : 383, 1973.
169. *Ehhalt D.*, *Knott K.*, *Nagel J. F.*, *Vogel J. C.* Deuterium and oxygen-18 in rain water. *J. Geophys. Res.* 68 : 3775, 1963.
170. *Eichmann R.* *Das Stickstoffisotopenverhältnis und die Zusammensetzung einiger nordwestdeutscher Erdgase und Erdölgase.* Diss. Universität Braunschweig, $v \times 10^4$.
171. *Elcombe M. H.*, *Hulston J. R.* Calculation of sulfur isotope fractionation between sphalerite and galena using lattice dynamics. *Earth. Planet. Lett.* 28 : 172, 1975.
172. *Ellis A. J.* Chemical geothermometry in geothermal systems. *Chem. Geol.* 25 : 219, 1979.
173. *Emiliani C.* Pleistocene temperature. *J. Geol.* 65 : 538, 1955.
174. *Emiliani C.* Pleistocene temperature analysis of core 280 and Pleistocene correlations. *J. Geol.* 66 : 264, 1958.
175. *Emiliani C.* Isotopic paleotemperatures. *Science* 154 : 851, 1966.
176. *Emiliani C.* Quaternary paleotemperatures and duration of the high-temperature intervals. *Science* 178 : 398, 1972.
177. *Emiliani C.*, *Shackleton N. J.* The Brunhes epoch: Paleotemperatures and geochronology. *Science* 183 : 511, 1974.
178. *Emiliani C.*, *Gartner S.*, *Lidiz B.*, *Eldridge K.*, *Elvey K. D.*, *Huang T. C.*, *Stipp J. J.*

- Swanson M. F. Paleoclimatological analysis of Late Quaternary caves from the North-eastern Gulf of Mexico. *Science* 189 : 1083, 1975.
179. Emrich K., Ehhalt D. H., Vogel J. C. Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 8 : 363, 1970.
 180. Engel A. E., Clayton R. N., Epstein S. Variations in the isotopic composition of oxygen and carbon in Leadville limestone in its hydrothermal and metamorphic phases. *J. Geol.* 66 : 374, 1958.
 181. Epstein S. The variations of the O-18/O-16 ratio in nature and some geological applications. In: Abelson PH (ed) *Researches in geochemistry*. John Wiley and Sons, New York, p. 217, 1959.
 182. Epstein S., Lowenstam H. A. Temperature-shell-growth relations of recent and interglacial Pleistocene shallow water biota from Bermuda. *J. Geol.* 61 : 424, 1953.
 183. Epstein S., Mayeda T. K. Variations of the O¹⁸/O¹⁶ ratio in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 4 : 213, 1953.
 184. Epstein S., Sharp R. P. Oxygen isotope variations in the Malaspina and Saskatchewan glaciers. *J. Geol.* 67 : 88, 1959.
 185. Epstein S., Taylor H. P. Variations of O-18/O-16 in minerals and rocks. In: Abelson PH (ed) *Researches in geochemistry*. John Wiley and Sons, New York, p. 229, 1967.
 186. Epstein S., Taylor H. P. ¹⁸O/¹⁶O, ³⁰Si/²⁸Si, D/H and ¹³C/¹²C studies of lunar rocks and minerals. *Science* 167 : 533, 1970.
 187. Epstein S., Taylor H. P. O¹⁸/O¹⁶, Si³⁰/Si²⁸, D/H and C¹³/C¹² ratios in lunar samples. *Proc. 2nd. Lunar. Sci. Conf.* 2 : 1421, 1971.
 188. Epstein S., Taylor H. P. O¹⁸/O¹⁶, Si³⁰/Si²⁸, C¹³/C¹², and D/H studies of Apollo 14 and 15 samples. *Proc. 3rd. Lunar. Sci. Conf.* 2 : 1429, 1972.
 189. Epstein S., Yapp C. L. Climatic implications of the D/H ratios in C-H groups in tree cellulose. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 30 : 252, 1976.
 190. Epstein S., Buchsbaum H. A., Lowenstam H. A., Urey H. C. Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Bull. Geol. Soc. Am.* 64 : 1315, 1953.
 191. Epstein S., Graf D. L., Degens E. T. Oxygen isotope studies on the origin of dolomites. In: *Isotope and cosmic chemistry*. North. Holland. Publ. Co., Amsterdam, p. 169, 1964.
 192. Epstein S., Sharp R. P., Dow A. J. Six-year record of oxygen and hydrogen isotope variations in South Pole firn. *J. Geophys. Res.* 70 : 1809, 1965.
 193. Epstein S., Sharp R. P., Dow A. J. Antarctic ice sheet: Stable isotope analyses of Byrd Station cores and interhemispheric climatic implications. *Science* 168 : 1570, 1970.
 194. Epstein S., Yapp C. J., Hall J. H. The determination of the D/H ratio of non-exchangeable hydrogen in cellulose extracted from aquatic and land plants. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 30 : 241, 1976.
 195. Epstein S., Thompson P., Yapp C. J. Oxygen and hydrogen isotopic ratios in plant cellulose. *Science* 198 : 1209, 1977.
 196. Eslinger E. V., Savin S. M. Mineralogy and oxygen isotope geochemistry of the hydrothermally altered rocks of the Ohaki-Broadlands, New Zealand Geothermal area. *Am. J. Sci.* 273 : 240, 1973a.
 197. Eslinger E. V., Savin S. M. Oxygen isotope thermometry of the burial metamorphic rocks of the Precambrian Belt Supergroup, Glacier National Park, Montana. *Bull. Geol. Soc. Am.* 84 : 2549, 1973b.
 198. Estep M. F., Hoering T. C. The organic geochemistry of the stable hydrogen isotopes. In: *Short papers of the 4th Int. Conf. Geochronol Cosmochronol Isotope Geol.* 1978. *Geol. Surv. Open-File Rep.* 78, p. 101, 1978.
 199. Eugster H. R. Hydrous sodium silicates from Lake Magadi, Kenya: precursors of bedded cherts. *Science* 157:1177, 1967.
 200. Ewald H., Hintenberger H. *Methoden und Anwendungen der Massenspektrometrie*. Verlag Chemie, Weinheim, 1953.
 201. Fantidis J., Ehhalt D. H. Variations of the carbon and oxygen isotopic composition in stalagmites and stalactites. Evidence of non-equilibrium isotopic fractionation. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 10:136, 1970.

202. *Farmer J. G., Baxter M. S.* Atmospheric carbon dioxide levels as indicated by the stable isotope record in wood. *Nature (London)*, 247:273, 1974.
203. *Faure G.* Principles of isotope geology. John Wiley and Sons, New York, 1977.
204. *Feder H. M., Taube H.* Ionic hydration, an isotopic fractionation technique. *J. Chem. Phys.* 20:1335, 1952.
205. *Feely H. W., Kulp L.* Origin of Gulf coast salt-dome sulphur deposits. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.* 41:1802, 1957.
206. *Field C., Lombardi G.* Sulfur isotope evidence for the supergene origin of alunite deposits, Tolfa District, Italy. *Miner. Deposita.* 7:113, 1972.
207. *Finley H. O., Eberle A. R., Rodden C. J.* Isotopic composition of certain boron minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 26:911, 1962.
208. *Fischer W., Maass I., Sontag E., Süß M.* $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Untersuchungen an petrologisch, chemisch und technologisch charakterisierten Braunkohleproben. *Z. Angew. Geol.* 14:182, 1968.
209. *Fischer W., Maass I., Sontag E.* $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Untersuchungen an Braunkohleinhaltsstoffen. *Z. Angew. Geol.* 16:126, 1970.
210. *Folinsbee R. E., Fritz P., Krouse H. R., Robblee A. R.* Carbon-13 and oxygen-18 in dinosaur, crocodile and bird eggshells indicate environmental conditions. *Science* 168:1352, 1970.
211. *Fontes J. C., Gonfiantini R.* Fractionnement isotopique de l'hydrogene dans l'eau de cristallisation du gypse. *Acad. Sci. C. R.* 2650:4, 1967.
212. *Fontes J. C., Gonfiantini R.* Comportement isotopique au cours de l'évaporation de deux bassins Sahariens. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 3:258, 1967.
213. *Fontes J. G., Fritz P., Letolle R.* Compositions isotopique, mineralogique et genese des dolomites du Bassin de Paris. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 34:279, 1970.
214. *Fourcade S., Javoy M.* Rapports $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ dans les roches du vieux socle catazonal d'In Ouzal (Sahara algerien). *Contrib. Mineral. Petrol.* 42:235, 1973.
215. *Frank D. J., Sackett W. M.* Kinetic isotopic effects in the thermal cracking of neopentane. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 33:811, 1969.
216. *Frank D. J., Gormly J. R., Sackett W. M.* Reevaluation of carbon isotope compositions of natural methanes. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* 59:2319, 1974.
217. *Frey M., Hunzicker J. C., O'Neil J. R., Schwander H. W.* Equilibrium-disequilibrium relations in the Monte Rosa granite, Western Alps: Petrological, Rb-Sr, and Stable Isotope Data. *Contrib. Mineral. Petrol.* 55:147, 1976.
218. *Freyer H. D., Wiesberg L.* ^{13}C -decrease in modern wood due to the large scale combustion of fossil fuels. *Naturwissenschaften* 60:517, 1973.
219. *Friedman I.* Deuterium content of natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 4:89, 1953.
220. *Friedman I.* Water in tektites. *Proc. 2nd. Conf. Nucl. Process. Geol. Settings.*, p. 1, 1955.
221. *Friedman I., Gleason L. D.* A new silicate intercomparison standard for ^{18}O analysis. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 18:124, 1973.
222. *Friedman I., Hall W. A.* Fractionation of $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ between coexisting calcite and dolomite. *J. Geol.* 71:238, 1963.
223. *Friedman I., O'Neil J. R.* Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. In: *Data Geochem.*, 6th. Ed. *Geol. Surv. Prof. Paper* 440KK, 1977.
224. *Friedman I., O'Neil J. R.* In: *Wedepohl KH (ed) Handbook of geochemistry.* Springer, Berlin Heidelberg New York, 1978..
225. *Friedman I., Scholz T. G.* Isotopic composition of atmospheric hydrogen (1967 — 1969). *J. Geophys. Res.* 79:785, 1974.
226. *Friedman I., Smith R. L.* The deuterium content of water in some volcanic glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 15:218, 1958.
227. *Friedman I., Machta L., Soller R.* Water vapor exchange between a water droplet and its environment. *J. Geophys. Res.* 67:2761, 1962.
228. *Friedman I., Redfield A. C., Schoen B., Harris J.* The variation in the deuterium content of natural waters in the hydrologic cycle. *Rev. Geophys.* 2:177, 1964.

229. *Friedman I., O'Neil J. R., Adami L. H., Gleason J. D., Hardcastle K.* Water, hydrogen, deuterium, carbon-13, and oxygen-18 content of selected lunar material. *Science* 167:538, 1970.
230. *Friedman I., Hardcastle K. G., Gleason J. D.* Water and carbon in rusty lunar rock 66095. *Science* 185:346, 1974a.
231. *Friedman I., Lipman P. W., Obradovich J. D., Gleason J. D.* Meteoric water in magmas. *Science* 184:1069, 1976b.
232. *Friedrich G., Schachner D., Nielsen H.* S-Isotopenuntersuchungen an Sulfiden aus dem Erzvorkommen der Sierra de Cartagena in Spanien. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 28:683, 1964.
233. *Friedrichsen H.* Oxygen isotope fractionation between coexisting minerals of the Grimstad granite. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* 1:26, 1971.
234. *Friedrichsen H., Müller G., Stahl W.* Sauerstoff-Isotopenuntersuchungen an Mineralen eines metamorphen Profils der Hohen Tauern, Österreich. *Contrib. Mineral. Petrol.* 40:159, 1973.
235. *Fritz P., Smith D. G. W.* The isotopic composition of secondary dolomites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 34:1161, 1970.
236. *Fritz P., Poplawski S.* ^{18}O and ^{13}C in the shells of freshwater molluscs and their environments. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 24:91, 1974.
237. *Fuex A. N.* The use of stable carbon isotopes in hydrocarbon exploration. *J. Geochem. Explor.* 7:155, 1977.
238. *Fuex A. N., Baker D. R.* Stable carbon isotopes in selected granitic mafic and ultramafic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 37:2509, 1973.
239. *Галимов Э. М.* Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. — М.:Недра, 1973.
240. *Галимов Э. М., Мигдисов А. А., Ронов А. Б.* Вариации изотопного состава карбонатного и органического углерода осадочных пород в истории Земли. — *Геохимия*, 1975, № 2, с. 323 — 342.
241. *Галимов Э. М., Ширинский В. Г.* Упорядоченное распределение изотопов углерода в индивидуальных соединениях и компонентах липидной фракции организмов. — *Геохимия*, 1975, № 4, с. 503 — 528.
242. *Галимов Э. М., Тузаринов А. И., Никитин А. А.* О происхождении веввилита в гидротермальном урановом месторождении. — *Геохимия*, 1975, № 5, с. 676 — 683.
243. *Garlick G. D.* Oxygen isotope fractionation in igneous rocks. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 1:361, 1966.
244. *Garlick G. D.* The stable isotopes of oxygen. In Wedepohl KH (ed) *Handbook of geochemistry*, Chap. VIII/B. Springer, Berlin Heidelberg New York, 1969.
245. *Garlick G. D., Dymond J. R.* Oxygen isotope exchange between volcanic materials and ocean water. *Geol. Soc. Am. Bull.* 81:2137, 1970.
246. *Garlick G. D., Epstein S.* The isotopic composition of oxygen and carbon in hydrothermal minerals at Butte, Montana. *Econ. Geol.* 61:1325, 1966.
247. *Garlick G. D., Epstein S.* Oxygen isotope ratios in coexisting minerals of regionally metamorphosed rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 31:181, 1967.
248. *Garlick G. D., MacGregor I. D., Vogel D. E.* Oxygen isotope ratios in eclogites from kimberlites. *Science* 172:1025, 1971.
249. *Gat J. R.* Comments on the stable isotope method in regional ground water investigation. *Water. Resour. Res.* 7:980, 1971.
250. *Gat J. R., Dansgaard W.* Stable isotope survey of the fresh water occurrences in Israel and the northern Jordan Rift Valley. *J. Hydrol.* 16:177, 1972.
251. *Gat J. R., Issar A.* Desert isotope hydrology: water resources of the Sinai desert. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 38:1117, 1974.
252. *Gavelin S.* Variations in isotopic composition of carbon from metamorphic rocks in Northern Sweden and their geological importance. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 12:297, 1957.
253. *Gehlen K., von Nielsen H., Ricke W.* S-Isotopen-Verhältnisse in Baryt und Sulfiden aus hydrothermalen Gängen im Schwarzwald und jüngeren Barytgängen in Süddeutschland und ihre genetische Bedeutung. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 26:1189, 1962.

254. *Giggenbach W., Robinson B. W.* Sulfur isotope geochemistry of White Island volcanic discharges. Abstr. Int. Stable. Isotopes, Lower Hutt, New Zealand, p. 23, 1976.
255. *Giletti B. J., Anderson T. E.* Studies in diffusion. Oxygen in phlogopite mica. Earth. Planet. Sci. Lett. 28:225, 1975.
256. *Giletti B. J., Semet M. P., Yund R. A.* Studies in diffusion-III. Oxygen in feldspars: an ion microprobe determination. Geochim. Cosmochim. Acta. 42:45, 1978.
257. *Godfrey J. D.* The deuterium content of hydrous minerals from the East-Central Sierra Nevada and Yosemite National Park. Geochim. Cosmochim. Acta. 26:1215, 1962.
258. *Goldhaber M. B., Kaplan I. R.* The sedimentary sulfur cycle. In: Goldberg EB (ed) The sea, vol. IV. John Wiley and Sons, New York.
259. *Gonfiantini R.* Some results on oxygen isotope stratigraphy in the deep drilling at King Baudouin Station, Antarctica. J. Geophys. Res. 70:1815, 1965.
260. *Gonfiantini R.* Standards for stable isotope measurements in natural compounds. Nature (London), 271:534, 1978.
261. *Gonsior B., Friedman I., Lindenmayr G.* New tritium and deuterium measurements in atmospheric hydrogen. Tellus. 18:256, 1966.
262. *Горбачев Н. С., Гриненко Л. Н.* Изотопный состав серы сульфидов и сульфатов Октябрьского месторождения сульфидных руд (Норильский район) в связи с вопросами его генезиса. — Геохимия, 1973, № 8, с. 1127 — 1136.
263. *Gradsztajn E., Salome M., Yaniv A., Bernas R.* Isotopic analysis of lithium in the Holbrook meteorite and in terrestrial samples with a sputtering ion source mass spectrometer. Earth. Planet. Sci. Lett. 3:387, 1968.
264. *Gray C. M., Compston W.* Excess ^{26}Mg in the Allende meteorite. Nature (London), 251:495, 1974.
265. *Greig J. A., Baadsgaard H., Cumming G. L., Folinsbee R. E., Krouse H. R., Ohmoto H., Sasaki A., Snejkal V.* Lead and sulphur isotopes of the Irish base metal mines in Carboniferous carbonate host rock. Soc. Min. Geo. Jpn. Spec. Issue 2:84, 1971.
266. *Grey D. C., Jensen M. L.* Bacteriogenic sulfur in air pollution. Science 177:1099, 1972.
267. *Гриненко Л. Н., Гриненко В. А.* Поведение изотопов серы в процессе метаморфизма. Сб. статей. Современные проблемы геохимии и аналитической химии. — М.: Наука, 1972, с. 369 — 376.
268. *Grinenko V. A., Thode H. G.* Sulfur isotope effects in volcanic gas mixtures. Can. J. Earth. Sci. 7:1402, 1970.
269. *Гриненко Л. Н., Гриненко В. А., Загрязская Г. Д., Столяров Ю. М.* Изотопный состав серы сульфидов и сульфатов колчеданных месторождений Левихи в связи с вопросами их генезиса. — Геол. рудн. месторождений, 1969, № 3, с. 26 — 39.
270. *Гриненко В. А., Дмитриев Л. В., Мигдисов А. А., Шараськин А. Я.* Содержание и изотопный состав серы в магматических и метаморфических породах срединно-океанических хребтов. — Геохимия, 1975, № 2, с. 199 — 206.
271. *Grootenboer J., Schwarcz H. P.* Experimentally determined sulfur isotope fractionations between sulfide minerals. Earth. Planet. Sci. Lett. 7:162, 1969.
272. *Gross M. G.* Variations in the $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ and $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ ratios of diagenetically altered limestones in the Bermuda Islands. J. Geol. 72:170, 1964.
273. *Gross M. G., Tracey J. I.* Oxygen and carbon isotopic composition of limestones and dolomites, Bikini and Eniwetok Atolls. Science 151:1082, 1966.
274. *Gross W. H., Thode H. G.* Ore and the source of acid intrusives using sulfur isotopes. Econ. Geol. 60:576, 1965.
275. *Grossman L., Clayton R. N., Mayeda T. K.* Oxygen isotopic constraints on the composition of the moon. Proc. 5th. Lunar. Conf. Suppl. 5, Geochim. Cosmochim. Acta. 2:1207, 1974.
276. *Groves D. I., Solomon M., Rafer T. A.* Sulfur isotope fractionation and fluid inclusion studies at the Rex Hill mine, Tasmania. Econ. Geol. 65:459, 1970.
277. *Gunter B. D., Musgrave B. C.* New evidence on the origin of methane in hydrothermal gases. Geochim. Cosmochim. Acta. 35:113, 1971.

278. *Haendel D., Mühle K., Stiehl G., Wand U.* Variationen der Stickstoffisotope in regionalmetamorphen Gesteinen. Zentralinst für Isotope- und Strahlenforschung, Mitteilungen 26:64, 1979.
279. *Hagemann R., Nief G., Roth E.* Absolute isotopic scale for deuterium analysis of natural water. Absolute D/H ratio for SMOW. *Tellus*. 22:712, 1970.
280. *Haines E. G.* Relation between the stable carbon isotope composition of fiddler crabs, plants and soils in a salt marsh. *Limnol. Oceanogr.* 21:880, 1976.
281. *Hall W. E., Friedman I.* Oxygen and carbon isotopic composition of ore and host rock of selected Mississippi Valley deposits. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper 650-C:C — 140, 1969.
282. *Harrison A. G., Thode H. G.* The kinetic isotope effect in the chemical reduction of sulphate. *Faraday Soc. Trans.* 53:1648, 1957a.
283. *Harrison A. G., Thode H. G.* Mechanism of the bacterial reduction of sulphate from isotope fractionation studies. *Faraday Soc. Trans.* 54:84.
284. *Harrison A. G., Thode H. G.* Sulfur isotope abundances in hydrocarbons and source rocks of Unita Basin, Utah. *Bull. Am. Assoc. Geol.* 42:2642, 1958.
285. *Hartmann M., Nielsen H.* Sulfur isotopes in the hot brines and sediment of Atlantis II Deep (Red Sea). *Mar. Geol.* 4:305, 1966.
286. *Hartmann M., Nielsen H.* $\delta^{34}\text{S}$ -Werte in rezenten Meeressedimenten und ihre Deutung am Beispiel einiger Sedimentprofile aus der westlichen Ostsee. *Geol. Rundsch.* 58:621, 1969.
287. *Hatch M. D., Slack C. R.* Photosynthetic CO_2 -fixation pathways. *Annu. Rev. Plant. Physiol.* 21:141, 1970.
288. *Heinzinger K.* Ein Wasserstoffisotopieeffekt in $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. *Z. Naturforsch.* 24:1502, 1969.
289. *Hendy C. H.* The isotopic geochemistry of speleothems. I. The calculation of the effects of different modes of formation on the isotopic composition of speleothems and their applicability as paleoclimatic indicators. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 35:801, 1971.
290. *Hendy C. H., Wilson A. T.* Paleoclimatic data from speleothems. *Nature (London)*, 216:48, 1968.
291. *Хейл А., Ландис Дж., Зартман Р.* Обзор изотопных данных о происхождении месторождений типа долины Миссисипи: сб. «Стабильные изотопы и проблемы рудообразования». — М.: Мир, 1977, с. 550 — 583.
292. *Hintenberger H.* Precision determinations of isotope abundances. *Adv. Mass. Spectrom.* 3:517, 1966.
293. *Hitchon B., Friedman I.* Geochemistry and origin of formation waters in the western Canada sedimentary basin. I. Stable isotopes of hydrogen and oxygen. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 33:1321, 1969.
294. *Hitchon B., Krouse H. R.* Hydrogeochemistry of the surface waters of the Mackenzie River drainage basin, Canada. III. Stable isotopes of oxygen, carbon and sulfur. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 36:1337, 1972.
295. *Hodgson W. A.* Carbon and oxygen isotope ratios in diagenetic carbonates from marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 30:1223, 1966.
296. *Hoefs J.* Ein Beitrag zur Geochemie des Kohlenstoffs in magmatischen und metamorphen Gesteinen. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 29:399, 1965.
297. *Hoefs J.* Natural calcium oxalate with heavy carbon. *Nature (London)*, 223:396, 1969.
298. *Hoefs J.* Kohlenstoff- und Sauerstoff-Isotopenuntersuchungen an Karbonatkonkretionen und umgebendem Gestein. *Contrib. Mineral. Petrol.* 27:66, 1970.
299. *Hoefs J.* Ein Beitrag zur Isotopengeochemie des Kohlenstoffs in magmatischen Gesteinen. *Contrib. Mineral. Petrol.* 41:277, 1973.
300. *Hoefs J.* The carbon isotopic composition of CO_2 from fluid inclusions. *Fortschr. Miner. 52. Spec. Issue. IMA meeting Berlin-Regensburg 1974*, p. 475, 1975.
301. *Hoefs J.* The oxygen isotope composition of volcanic rocks from Santorini and Christiani, Greece. *Thera and the Aegean World, London*, p. 163, 1978a.
302. *Hoefs J.* Some peculiarities in the carbon isotope composition of "Juvenile" carbon. In: *Stable isotope in the earth sciences. DSIR. Bull.* 220:181, 1978b.

303. *Hoefs J., Frey M.* The isotopic composition of carbonaceous matter in a metamorphic profile from the Swiss Alps. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 40:945, 1976.
304. *Hoefs J., Schilowski M.* Carbon isotope composition of carbonaceous matter from the Precambrian of the Witwatersrand system. *Science* 155:1096, 1967.
305. *Hoering T.* Variations in nitrogen-15 abundance in naturally occurring substances. *Science* 122:1233, 1955.
306. *Hoering T.* Variations in the nitrogen isotope abundance. *Proc. 2nd. Conf. Nucl. Process. Geol. Settings*, p. 85, 1956.
307. *Hoering T.* The isotopic composition of the ammonia and the nitrate ion in rain waters. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 12:97, 1957.
308. *Hoering T.* The carbon isotope effect in the synthesis of diamond. *Carnegie. Inst. Washington Yearb.* 1960 — 61:204, 1961.
309. *Hoering T.* The biochemistry of the stable hydrogen isotopes. *Carnegie. Inst. Washington Yearb.* 74:598, 1975.
310. *Hoering T., Ford H. T.* The isotope effect in the fixation of nitrogen by azotobacter. *Am. Chem. J.* 82:376, 1960.
311. *Hoering T., Moore H. E.* The isotopic composition of the nitrogen in natural gases and associated crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 13:225, 1958.
312. *Hoernes S., Friedrichsen H. T.* Oxygen isotope studies on metamorphic rocks of the western Hohe Tauern area, Austria. *Schweiz Mineral. Petrogr. Mitt.* 54:769, 1974.
313. *Hoernes S., Friedrichsen N. T.* Oxygen and hydrogen isotope study of the polymetamorphic area of the Northern Ötztal-Stubaui Alps (Tyrol) *Contrib Mineral. Petrol.* 67:305, 1978.
314. *Hoernes S., Hoffer E.* Equilibrium relations of prograde metamorphic mineral assemblages. *Contrib. Mineral. Petrol.* 68:377, 1977.
315. *Holden N. E., Walker F. W.* Chart of the nuclides. Ed. *Relat. General Electric Co., Schenectady, New York*, 1972.
316. *Holland N. D.* Systematics of the isotopic composition of sulfur in the oceans during the Phanerozoic and its implications for atmospheric oxygen. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 37:2605.
317. *Holser W. T.* Catastrophic chemical events in the history of the ocean. *Nature (London)*, 267:404, 1977.
318. *Holser W. T., Kaplan I. R.* Isotope geochemistry of sedimentary sulfates. *Chem. Geol.* 1:93, 1966.
319. *Honma H., Sakai H.* Oxygen study of metamorphic and granitic rocks of the Yanai district in the Ryoke Belt, Japan. *Contrib. Mineral. Petrol.* 52:107, 1975.
320. *Horibe Y., Shigehara K., Takakuwa Y.* Isotope separation factors of carbon dioxide-water system and isotopic composition of atmospheric oxygen. *J. Geophys. Res.* 78:2625, 1973.
321. *Hubberten H. W.* Experimentelle Untersuchungen zur Frage der Schwefelisotopenfraktionierung in den Systemen Pb-S-, Cu-S-, and Ag-S. *Dissertation Universität Karlsruhe*, 1977.
322. *Hubberten H. W., Nielsen H., Puchelt H.* The enrichment of ^{34}S in the solfataras of the Nea Kameni volcano, Santorini archipelago, Greece. *Chem. Geol.* 16:197, 1975.
323. *Hulston J. R.* Methods of calculating isotopic fractionation in minerals. In: *Stable isotopes in the earth sciences*. DSIR. Bull. 220:211, 1978.
324. *Hulston J. R., McCabe W. J.* Mass spectrometer measurements in the thermal areas of New Zealand, part II. Carbon isotopic ratios. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 26:398, 1962.
325. *Hulston J. R., Thode H. G.* Variations in the S^{33} , S^{34} and S^{36} contents of meteorites and their relations to chemical and nuclear effects. *J. Geophys. Res.* 70:3475, 1965.
326. *Inghram M. G., Hayden R. J.* A handbook on mass-spectrometry. *Nuclear Science Report*, vol. 14, Natl. Acad. Sci. Nat. Res. Council, 1954.
327. *Jackson T. A., Fritz P., Drimmie R.* Stable carbon isotope ratios and chemical properties of kerogen. *Chem. Geol.* 21:335, 1978.
328. *James A. T., Baker D. R.* Oxygen isotope exchange between illite and water at 22°C. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 40:235, 1976.

329. James H. L., Clayton R. N. Oxygen isotope fractionation in metamorphosed iron formations of the Lake Superior region, and in other iron-rich rocks. In: Petrologic studies (Buddington Volume). Geol. Soc. Am., p. 217, 1962.
330. Javoy M. Stable isotopes and geothermometry. J. Geol. Soc. 133:609, 1977.
331. Javoy M. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and D/H ratios in the high temperature peridotites. In: Short papers of the 4th Int Conf Geochronol, Cosmochronol, Isotope Geol. 1978, Geol. Surv. Open-File Rep. 78-701, p. 202, 1978.
332. Javoy M., Fourcade S. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in lunar fines and rocks. Earth. Planet. Sci. Lett. 21:377, 1974.
333. Jensen M. L., Nakai N. Sources and isotopic composition of atmospheric sulfur. Science 134:2102, 1961.
334. Jensen M. L., Nakai N. Sulfur isotope meteorite standards, results and recommendations. In: Jensen ML (ed) Biogeochemistry of sulfur isotopes, NSF Symposium Volume, p. 31, 1962.
335. Johnson S. J., Dansgaard W., Clausen H. B., Langway C. L. Oxygen isotope profiles through the Antarctica and Greenland ice sheets. Nature (London), 235:429, 1972.
336. Judy C., Meiman J. R., Friedman I. Deuterium variations in an annual snowpack. Water Resour. Res. 6:125, 1970.
337. Kajiwara Y. Sulfur isotope study of the Kuroko-ores of the Skakanai No. 1 deposits, Akita Prefect Jpn. Geochem. J. 4:157, 1971.
338. Kajiwara Y. Significance of cyclic seawater as a possible determinant of rock alteration facies in the earth's crust. Geochem. J. 7:23, 1973.
339. Kajiwara Y., Krouse H. R. Sulfur isotope partitioning in metallic sulfide systems. Can. J. Earth. Sci. 8:1397, 1971.
340. Kajiwara Y., Krouse H. R., Sasaki A. Experimental study of sulfur isotope fractionation between coexisting sulfide minerals. Earth. Planet. Sci. Lett. 7:271, 1969.
341. Kanehira K., Yui S., Sakai H., Sasaki A. Sulphide globules and sulphur isotopic ratios in the abyssal tholeiite from the Mid-Atlantic Ridge near 30°N latitude. Geochem. J. 7:89, 1973.
342. Kanzagi T., Yoshida M., Nomura M., Kakihana H., Ozawa T. Boron isotopic composition of fumarolic condensates and sassolites from Satsuma Iwo-jima, Japan. Geochim. Cosmochim. Acta. 43:1859, 1979.
343. Kaplan I. R. Stable isotopes as a guide to biogeochemical processes. Proc. R. Soc. London Ser. B. 189:183 — 211, 1975.
344. Kaplan I. R., Hulston J. R. The isotopic abundance and content of sulfur in meteorites. Geochim. Cosmochim. Acta. 30:479, 1966.
345. Kaplan I. R., Petrowski C. Carbon and sulfur isotope studies on Apollo 12 lunar samples. Proc. 2nd. Lunar. Sci. Conf. 2:1397, 1971.
346. Kaplan I. R., Rittenberg S. C. Carbon isotope fractionation during metabolism of lactate by desulfovibrio desulfuricans. J. Gen. Microbiol. 34:213, 1964.
347. Kaplan I. R., Smith J. W. Concentration and isotopic composition of carbon and sulfur in Apollo 11 lunar samples. Science 167:541, 1970.
348. Kaplan I. R., Raftar T. A., Hulston J. R. Sulphur isotope variations in nature: Application to some biogeochemical problems. N. Z. J. Sci. 3:338, 1960.
349. Kaplan I. R., Emery K. O., Rittenberg S. C. The distribution and isotopic abundance of sulphur in recent marine sediments of South California. Geochim. Cosmochim. Acta. 27:297, 1963.
350. Keeling C. D. The concentration and isotopic abundance of carbon dioxide in rural areas. Geochim. Cosmochim. Acta. 13:322, 1958.
351. Keeling C. D. The concentration and isotopic abundances of CO_2 in the atmosphere. Tellus. 2:200, 1960.
352. Keeling C. D. The concentration and isotopic abundances of carbon dioxide in rural and marine air. Geochim. Cosmochim. Acta. 24:277, 1961.
353. Keeling C. D., Mook W. G., Tans P. P. Recent trends in the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of atmospheric carbon dioxide. Nature (London), 277:121, 1979.
354. Keil K. Meteorite composition. In: Wedepohl KN (ed) Handbook of geochemistry, vol 1, Springer, Berlin Heidelberg New York, 1969.

355. Keith M. L., Anderson G. Radiocarbon dating — fictitious results with mollusk shells. *Science* 141:635, 1963.
356. Keith M. L., Weber J. N. Isotopic composition and environmental classification of selected limestones and fossils. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 28:1787, 1964.
357. Keith M. L., Anderson G. M., Eichler R. Carbon and oxygen isotopic composition of mollusk shells from marine and fresh-water environment. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 28:1757, 1964.
358. Kemp A. L. W., Thode H. G. The mechanism of the bacterial reduction of sulphate from isotopic fractionation studies. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 32:71, 1968.
359. Kennett J. P., Shackleton N. J., Margolis S. V., Goodney D. F., Dudley W. G., Kroopnick P. M. Late Cenozoic oxygen and carbon isotopic history and volcanic ash stratigraphy: DSPD site 284, South Pacific. *Am. J. Sci.* 279:52, 1979.
360. Kerridge J. F., Kaplan I. R., Petrowski C., Chang S. Light element geochemistry of the Apollo 16 site. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 39:137, 1975.
361. Kharaka Y. K., Berry F. A. F., Friedman I. Isotopic composition of oil-field brines from Kettleman North Dome, California and their geologic implications. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 37:1899, 1974.
362. Kikuchi T. The exchange of deuterium by hydrogen in deuterium brucite and some deuterium septechlorites. *J. Fac. Sci. Hokaido Univ.* 14:282, 1970.
363. Kiyosu Y. Sulfur isotopic fractionation among sphalerite, galena and sulfide ions. *Geochim. J.* 7:191, 1973.
364. Knauth L. P., Epstein S. Hydrogen and oxygen isotope ratios in silica from the JOIDES Deep Sea Drilling Project. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 25:1, 1975.
365. Knauth L. P., Epstein S. Hydrogen and oxygen isotope ratios in nodular bedded cherts. *Geochim., Cosmochim. Acta.* 40:1095, 1976.
366. Kohl D. H., Shearer G. B., Commoner B. Fertilizer nitrogen: contribution to nitrate in surface water in a cornbelt watershed. *Science* 174:1331, 1971.
367. Kokubu N., Mayeda T., Urey H. C. Deuterium content of minerals, rocks and liquid inclusion from rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 21:247, 1961.
368. Kolodny Y., Epstein S. Stable isotope geochemistry of deep sea cherts. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 40:1195, 1976.
369. Kolodny Y., Gross S. Thermal metamorphism by combustion of organic matter: Isotopic and petrological evidence. *J. Geol.* 82:489, 1974.
370. Kolodny Y., Kaplan I. R. Carbon and oxygen isotopes in apatite-CO₂, and coexisting calcite from sedimentary phosphorite. *J. Sediment. Petrol.* 40:954, 1970.
371. Konishi K., Kaneshima K., Nakagawa K., Sakai H. Pleistocene dolomite and associated carbonates in South Okinawa, the Ryukyu Islands. *Geochem. J.* 6:17, 1972.
372. Krankowsky D., Müller O. Isotopenhäufigkeit und Konzentration des Lithium in Steinmeteoriten. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 28:1625, 1964.
373. Krankowsky D., Müller O. Isotopic composition and abundance of lithium in meteoritic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 31:1833, 1967.
374. Krichevsky M. I., Sesler F. D., Friedman I., Newell M. Deuterium fractionation during molecular H₂ formation in a marine pseudomonad. *J. Biol. Chem.* 236:2520, 1961.
375. Kroopnick P. Correlations between ¹³C and CO₂ in surface waters and atmospheric CO₂. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 22:397, 1974a.
376. Kroopnick P. The dissolved O₂-CO₂-¹³C system in the eastern equatorial Pacific. *Deep Sea Res.* 21:211, 1974b.
377. Kroopnick P. Respiration, photosynthesis, and oxygen isotope fractionation in oceanic surface water. *Limnol. Oceanogr.* 20:988, 1975.
378. Kroopnick P., Craig H. Atmospheric oxygen: isotopic composition and solubility fractionation. *Science* 175:54, 1972.
379. Kroopnick P., Craig H. Oxygen isotope fractionation in dissolved oxygen in the deep sea. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 32:375, 1976.
380. Kroopnick P., Weiss R. F., Craig H. Total CO₂, ¹³C and dissolved oxygen — ¹⁸O at Geosécs II in the North Atlantic. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 16:103, 1972.

381. *Krouse H. R.* Sulfur isotope studies and their role in petroleum exploration. *J. Geochem. Explor.* 7:189, 1977.
382. *Krouse H. R., Modzeleski V. E.* $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ abundances in components of carbonaceous chondrites and terrestrial samples. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 34:459, 1970.
383. *Krouse H. R., Thode H. G.* Thermodynamic properties and geochemistry of isotopic compounds of selenium. *Can. J. Chem.* 40:367, 1962.
384. *Kulla J. B., Anderson T. E.* Experimental oxygen isotope fractionation between kaolinite and water. In: *Geol. Surv. Open. Rep.* 78-701, p. 234, 1978.
385. *Kung C. C., Clayton R. N.* Nitrogen abundances and isotopic compositions in stony meteorites. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 38:421, 1978.
386. *Kuroda Y., Suzuoki T., Matsuo S., Kanisawa S.* D/H fractionation of coexisting biotite and hornblende in some granitic rock masses. *J. Jpn. Assoc. Mineral. Petrol. Econ. Geol.* 69:95, 1974.
387. *Kuroda Y., Suzuoki T., Matsuo S., Aoki K.* D/H ratios of coexisting phlogopite and richerite from mica nodules and a peridotite in South African kimberlites. *Contrib. Mineral. Petrol.* 52:315, 1975.
388. *Kuroda Y., Suzuoki T., Matsuo S., Shirozu H.* A preliminary study of D/H ratios of chlorites. *Contrib. Mineral. Petrol.* 57:223, 1976.
389. *Kuroda Y., Suzuoki T., Matsuo S.* Hydrogen isotope composition of deep-seated water. *Contrib. Mineral. Petrol.* 60:311, 1977.
390. *Kuroda Y., Suzuoki T., Matsuo S.* The lowest $\delta\text{-D}$ value found in a hydrous silicate, pectolite. *Nature (London)*, 279:227, 1979.
391. *Kusakabe M.* Sulfur isotope variations in nature. 10. Oxygen and sulfur isotope study of Wairakei geothermal well discharges. *N. Z. J. Sci.* 17:183, 1974.
392. *Kusakabe M., Robinson B. W.* Oxygen and sulfur isotope equilibria in the $\text{BaSO}_4\text{-HSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system from 110 to 350°C and applications. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 41:1033, 1977.
393. *Kyser K., O'Neil J. R.* Oxygen isotope relations among oceanic tholeiites, alkali basalts and ultramafic nodules. Short papers of the 4th. Int. Conf. Geochronol, Cosmochronol, Isotope Geol. 1978, *Geol. Surv. Open-File Rep.* 78-701, p. 237, 1978.
394. *Labeyrie L.* New Approach to surface seawater paleotemperatures using $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in silica of diatom frustules. *Nature (London)*, 248:40, 1974.
395. *Lancelot J., Sarazin G., Allegre C. J.* Composition isotopique du plomb et du soufre des galenes liées aux formations sédimentaires. Interprétations géologique et géophysiques. *Contrib. Mineral. Petrol.* 32:315, 1971.
396. *Lancet M. S., Anders E.* Carbon isotope fractionation in the Fischer-Tropsch synthesis and in meteorites. *Science* 170:980, 1970.
397. *Landis G. P., Rye R. O.* Geologic, fluid inclusion and stable isotope studies of the Pasto Bueno tungsten base metal ore deposit, Northern Peru. *Econ. Geol.* 69:1025, 1974.
398. *Landergren S.* On the relative abundance of stable carbon isotopes in marine sediments. *Deep Sea Res.* 1:98, 1954.
399. *Landergren S.* The content of ^{13}C in the graphite-bearing magnetite ores and associated carbonate rocks in the Norberg mining district, Central Sweden. *Geol. Foeren. Stockholm Foerh.* 83:151, 1961.
400. *Lane G. A., Dole M.* Fractionation of oxygen isotopes during respiration. *Science* 123:575, 1956.
401. *Lange I. M., Cheney E. S.* Sulfur isotope reconnaissance of Butte, Montana. *Econ. Geol.* 66:63, 1971.
402. *Lawrence J. R., Kastner M.* $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ of feldspars in carbonate rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 39:97, 1975.
403. *Lawrence J. R., Taylor H. P.* Utilization of δD and $\delta^{18}\text{O}$ of ancient kaolinites to determine δD and $\delta^{18}\text{O}$ of ancient meteoric waters. *GSA Meet 1970, Abstr.*, p. 605, 1970.
404. *Lawrence J. R., Taylor H. P.* Deuterium and oxygen-correlation: Clay minerals and hydroxides in Quaternary soils compared to meteoric waters. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 35:993, 1971.

405. *Lawrence J. R., Taylor H. P.* Hydrogen and oxygen isotope systematics in weathering profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 36:1377, 1972.
406. *Lawrence J. R., Gieskes J. M., Broecker W. S.* Oxygen isotope and cation composition of DSDP pore waters and the alteration of layer II basalts. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 27:1, 1975.
407. *Lee T., Papanastassiou D. A.* Mg isotope anomalies in the Allende meteorite and correlation with O and Sr effects. *Geophys. Res. Lett.* 1:225, 1974.
408. *Leythaeuser D.* Effects of weathering on organic matter shales. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 37:113, 1973.
409. *Libby L. M., Pandolfi L. J., Payton P. H., Marshall J., Becker B., Giertz-Siebenlist V.* Isotopic thermometers. *Nature (London)*, 261:284, 1976.
410. *Lipman P. W., Friedman I.* Interaction of meteoric water with magma: An oxygen-isotope study of ash-flow sheets from Southern Nevada. *Geol. Soc. Am. Bull.* 86:695, 1975.
411. *Lloyd M. R.* Variations in the oxygen and carbon isotope ratios of Florida Bay mollusks and their environmental significance. *J. Geol.* 72:84, 1964.
412. *Lloyd M. R.* Oxygen-18 composition of oceanic sulfate. *Science* 156:56, 1967.
413. *Lloyd M. R.* Oxygen isotope behavior in the sulfate-water system. *J. Geophys. Res.* 73:6099, 1968.
414. *Longinelli A.* Oxygen isotope composition of orthophosphate from shells of living marine organisms. *Nature (London)*, 207:716, 1965.
415. *Longinelli A.* Ratios of O-18/O-16 in phosphate and carbonate from living and fossil marine organisms. *Nature (London)*, 211:293, 1966.
416. *Longinelli A., Cortecchi G.* Isotopic abundance of oxygen and sulfur in sulfate ions from river water. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 7:376, 1970.
417. *Longinelli A., Craig H.* Oxygen-18 variations in sulfate ions in sea-water and saline lakes. *Science* 146:56, 1967.
418. *Longinelli A., Nuti S.* Revised phosphate-water isotopic temperature scale. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 19:373, 1973.
419. *Longstaffe F. J., Schwarcz H. P.* $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ of Archaean clastic metasedimentary rocks: a petrogenetic indicator for archaean gneisses? *Geochim. Cosmochim. Acta.* 41:1303, 1977.
420. *Lorius C., Merlivat L., Hagemann R.* Variation in the deuterium content of precipitation in Antarctica. *J. Geophys. Res.* 74:7027, 1969.
421. *Lowenstam H. A.* Mineralogy, O-18/O-16 ratios and strontium and magnesium contents of recent and fossil brachiopods and their bearing on the history of the oceans. *J. Geol.* 69:241, 1961.
422. *Luecke W., Nielsen H.* Isotopenfractionierung des Schwefels in Blasensprüh. *Fortschr. Mineral* 50: Beihe. 3, 36, 1973.
423. *Lusk J.* Examination of volcanic-exhalative and biogenic origins for sulfur in the stratiform massive sulfide deposits of New Brunswick. *Econ. Geol.* 67:169, 1972.
424. *Lusk J., Crockett J. H.* Sulfure isotope fractionation in coexisting sulfides from the Heath Steele B-1 Orebody, New Brunswick, Canada. *Econ. Geol.* 69:147, 1969.
425. *Lyon G. L.* Isotopic analyses of gas from the Carico Trench sediments. In: Kaplan IR (ed) *Natural gases in marine sediments.* Plenum Press, New York, pp. 91-97, 1974a.
426. *Lyon G. L.* Geothermal gases. In: Kaplan IR (ed) *Natural gases in marine sediments.* Plenum Press, New York, p. 41, 1974b.
427. *MacNamara J., Thode H. G.* Comparison of the isotopic constitution of terrestrial and meteoritic sulphur. *Phys. Rev.* 78:307, 1950.
428. *Magaritz M., Taylor H. P.* Oxygen and hydrogen isotope studies of serpentinization in the Troodos ophiolite complex, Cyprus. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 23:8, 1974.
429. *Magaritz M., Taylor H. P.* Oxygen, hydrogen and carbon isotope studies of the Franciscan formation, Coast Ranges, California. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 40: 215, 1976a.
430. *Magaritz M., Taylor H. P.* $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and D/H studies along a 500 km traverse across the Coast Range batholith and its country rocks, Central British Columbia. *Can. J. Earth. Sci.* 13: 1514, 1976b.

431. *Magaritz M., Whitford D. J., James D. E.* Oxygen isotopes and the origin of high $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ andesites. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 40 : 220, 1978.
432. *Mainwaring P. R., Naldrett A. J.* Genesis of Cu-Ni sulfides in the Duluth complex. *GSA Meet Abstr. Pr.*, p. 854, 1974.
433. *Margolis S. V., Kroopnick P. M., Goodney D. S., Dudley W., Mahoney M. E.* Oxygen and carbon isotopes from calcareous nannofossils as paleoceanographic indicators. *Science* 189 : 555, 1975.
434. *Matsubaya O., Sakai H.* Oxygen and hydrogen isotopic study on the water of crystallization of gypsum from the Kuroko-type mineralization. *Geochem. J.* 7 : 153, 1973.
435. *Matsuhisa Y., Honma M., Matsubaya O., Sakai H.* Oxygen isotopic study of the Cretaceous granitic rocks in Japan. *Contrib. Mineral. Petrol.* 37 : 65, 1972.
436. *Matsuhisa Y., Tainosho Y., Matsubaya O.* Oxygen isotope study of the Ibaragi granitic complex, Osaka, Southwest Japan. *Geochem. J.* 7 : 201, 1973.
437. *Matsuhisa Y., Goldsmith J. R., Clayton R. N.* Mechanisms of hydrothermal crystallization of quartz at 250°C and 15 kbar. *Geochem. Cosmochim. Acta.* 42 : 173, 1978.
438. *Matsuo S., Friedman I., Smith C. I.* Studies of Quaternary saline lakes. I. Hydrogen isotope fractionation in saline minerals. *Geochem. Cosmochim. Acta.* 36 : 427, 1972.
439. *Matthews A., Beckinsale D. R.* Oxygen isotope equilibration systematics between quartz and water. *Am. Mineral.* 69 : 232, 1979.
440. *Matthews A., Katz A.* Oxygen isotope fractionation during dolomitization of calcium carbonate. *Geochem. Cosmochim. Acta.* 41 : 1431, 1977.
441. *Mauger R. L.* A sulfur isotope study of the Dutchtown Tennessee district, USA. *Econ. Geol.* 67 : 497, 1972.
442. *Mauger R. L., Livingston D. E., Jensen M. L., Damon P. E.* Sulfur and initial strontium isotopic investigations of basin and range intermediate rocks. *Am. Geophys. Union. 48th. Ann. Meet.*, p. 254, 1967.
443. *May F., Freund W., Müller E. P., Dostal K. P.* Modellversuch über Isotopenfraktionierung von Erdgaskomponenten während der Migration. *Z. Angew. Geol.* 14 : 376, 1968.
444. *Mayne K. I.* Natural variations in the nitrogen isotope abundance ratio in igneous rocks. *Geochem. Cosmochim. Acta.* 12 : 185, 1957.
445. *McCrea J. M.* The isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *J. Chem. Phys.* 18 : 849, 1950.
446. *McFready R. G. Z.* Sulphur isotope fractionation by Desulfovibrio and Desulfotomaculum species. *Geochem. Cosmochim. Acta.* 39 : 1395, 1975.
447. *McFready R. G. Z., Kaplan I. R., Din G. A.* Fractionation of sulfur isotopes by the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *Geochem. Cosmochim. Acta.* 38 : 1239, 1974.
448. *McDowell C. A.* Mass spectrometry. McGraw Hill, New York, 1963.
449. *McKenzie W. F., Truesdell A. H.* Geothermal reservoir temperatures estimated from the oxygen isotope compositions of dissolved sulfate and water from hot springs and shallow drillholes. *Geothermics*, 5 : 51, 1971.
450. *McKenney C. R., McCrea 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. Instrum.* 21 : 724, 1950.
451. *McMullen C. C., Cragg C. C., Thode H. C.* Absolute ratio of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ in Searles Lake borax. *Geochem. Cosmochim. Acta.* 23 : 147, 1961.
452. *Мехтиева В. Л., Панкина Р. Г.* Изотопный состав серы водной дактильности и сульфатов водосмолов. — *Геохимия*, 1968, №6, с. 739-741.
453. *Мехтиева В. Л., Панкина Р. Г., Гаврилов Е. Я.* Распределение и изотопный состав серы в тканях животных и растений гидробионтов. — *Геохимия*, 1976, №9, с. 1419-1426.
454. *Меландер Л.* Изотопные эффекты в скоростях реакции. — М.: Мир, 1964.
455. *Mills G. A., Urey H. C.* The kinetics of isotopic exchange between carbon dioxide, bicarbonate ion, carbonate ion and water. *J. Am. Chem. Soc.* 62 : 1019, 1940.
456. *Milne G. W. (ed).* Mass spectrometry: Techniques and applications. Wiley Interscience, New York, 521 pp., 1971.

457. *Minson D. J., Ludlow M. M., Throughton J. H.* Difference in natural carbon isotope ratios of milk and hair from cattle grazing tropical and temperate pastures. *Nature* (London), 256 : 602, 1975.
458. *Mitchell R. H., Krouse H. R.* Sulphure isotope geochemistry of carbonatites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 39 : 1505, 1975.
459. *Miyake Y., Wada E.* The abundance ratio of $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ in marine environments. *Rec. Oceanogr. Works. Jpn.* 9 : 37, 1967.
460. *Miyake Y., Wada E.* The isotope effect on the nitrogen in biochemical oxidation-reduction reactions. *Rec. Oceanogr. Works. Jpn.* 11 : 1, 1971.
461. *Mizutani Y., Rafter T. A.* Oxygen isotopic composition of sulfates. III. Oxygen isotopic fractionation in the bisulphate ion-water system. *N.Z.J. Sci.* 12 : 54, 1969a.
462. *Mizutani Y., Rafter T. A.* Bacterial fractionation of oxygen isotopes in the reduction of sulphate and in the oxidation of sulphur. *N.Z.J. Sci.* 12 : 60, 1969b.
463. *Mizutani Y., Rafter T. A.* Isotopic composition of sulphate in rain water, Gracefield, New Zealand. *N.Z.J. Sci.* 12 : 69, 1969c.
464. *Mizutani Y., Rafter T. A.* Isotopic behaviour of sulphate oxygen in the bacterial reduction of sulphate. *Geochem. j.* 6 : 183, 1973.
465. *Monster J.* Homogeneity of sulphur and carbon isotope ratios, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, in petroleum. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.* 56 : 941, 1972.
466. *Monster J., Anders E., Thode H. G.* $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ratios for the different forms of sulphur in the Orgueil meteorite and their mode formation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 29 : 773, 1965.
467. *Mook W. G., Bommerson J. C., Staverman W. H.* Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 22 : 169, 1974.
468. *Moore J. G.* Water content of basalt erupted on the ocean floor. *Contrib. Mineral. Petrol.* 28 : 272, 1970.
469. *Moore J. G., Bachelder J. N., Cunningham C. G.* CO_2 -filled vesicles in mid-ocean basalt. *J. Volcanol Geotherm. Res.* 2 : 309, 1977.
470. *Muehlenbachs K., Clayton R. N.* Oxygen isotope studies of fresh and weathered submarine basalts. *Can. J. Earth. Sci.* 9 : 172, 1972a.
471. *Muehlenbachs K., Clayton R. N.* Oxygen isotope geochemistry of submarine greenschists. *Can. J. Earth. Sci.* 9 : 471, 1972b.
472. *Muehlenbachs K., Clayton R. N.* Oxygen isotope composition of the oceanic crust and its bearing on seawater. *J. Geophys. Res.* 81 : 4365, 1976.
473. *Muehlenbachs K., Kushiro I.* Oxygen isotope exchange and equilibrium of silicates with CO_2 or O_2 . *Geophys. Lab. Yearb.* 73 : 232, 1974.
474. *Muehlenbachs K., Anderson A. T., Sigvaldason G. E.* Low- ^{18}O basalts from Iceland. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 38 : 577, 1974.
475. *Müller E. P., May F., Stiehl G.* Zur Isotopengeochemie des Stickstoffs und zur Genese stickstoffreicher Erdgase. *Z. Angew. Geol.* 22 : 319, 1976.
476. *Müller G., Nielsen H., Hoefs J.* Schwefel-Isotopen-Untersuchungen an Evaporiten der Kreuzbacher Gruppe. *Neues J. Geol. Paläontol. Monatsch.* 12 : 745, 1967.
477. *Mühnich K. O., Vogel J. C.* Untersuchungen an pluvialen Gewässern der Ost-Sahara. *Geol. Rundsch.* 52:611.
478. *Murata K. J., Friedman I., Madsen B. M.* Carbon-13 rich diagenetic carbonates in Miocene formations of California and Oregon. *Science* 156 : 1484, 1976.
479. *Murata K. J., Friedman I., Cleason J. D.* Oxygen isotope relations between diagenetic silica minerals in Monterey Shale, Temblor Range, California. *Am. J. Sci.* 277 : 259, 1977.
480. *Murozumi M.* *Bull. Geol. Surv.* 12 : 183, 1961.
481. *Murphey B. F., Nier A. O.* Variation in the relative abundance of the carbon isotopes. *Phys. Rev.* 59 : 771, 1941.
482. *Nakai N.* Carbon isotope fractionation of natural gas in Japan. *J. Earth. Sci. Nagoya Univ.* 8 : 174, 1960.

483. Nakai N., Jensen M. L. Biogeochemistry of sulfur isotopes. J. Earth. Sci. Nagoya Univ. 8 : 181, 1960.
484. Nakai N., Jensen M. L. The kinetic isotope effect in the bacterial reduction and oxidation of sulfur. Geochim. Cosmochim. Acta. 28 : 1893, 1964.
485. Nakai N., Jensen M. L. Sources of atmospheric sulfur compounds. Geochem. J. 1 : 199, 1967.
486. Naughton J. J., Terada K. Effect of eruption of Hawaiian volcanoes on the composition and carbon isotope content of associated volcanic and fumarolic gases. Science 120 : 580, 1954.
487. Newman J. W., Parker P. L., Behrens E. W. Organic carbon isotope ratios in Quaternary cores from the Gulf of Mexico. Geochim. Cosmochim. Acta. 37 : 225, 1973.
488. Nielsen H. S-Isotope im marinen Kreislauf und das $\delta^{34}\text{S}$ der früheren Meere. Geol. Rundsch. 55 : 160, 1965.
489. Nielsen H. Schwefel-Isotopenverhältnisse aus St. Andreasberg und anderen Erzvorkommen des Harzes. Neues Jb. Mineral. Abh. Rose Festband. 109 : 289, 1968b.
490. Nielsen H. Data handling precision isotope research. Adv. Mass. Spectrom. 4 : 267, 1968b.
491. Nielsen H. Über den Fraktionierungsfaktor der bakteriellen Sulfatreduktion. Isotope Titles Sonderh ASTI 69 1 : 179, 1970a.
492. Nielsen H. Altersmäßige Zuordnung von Evaporiten und Solen auf Grund der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte. Isotope Titles Sonderh. ASTI 69 1 : 189, 1970b.
493. Nielsen H. Sulphur isotopes and the formation of evaporite deposits. In: Geology of saline deposits. Proc. Hannover Symp., 1968. Earth Sci. 7 : 91, UNESCO, 1972.
494. Nielsen H. Isotopic composition of the major contributors to atmospheric sulfur. Tellus. 26 : 213, 1974.
495. Nielsen H. Sulfur isotopes. In: Wedepohl KH (ed) Hand-book of geochemistry. Springer, Berlin Heidelberg New York, 1978.
496. Nielsen H. Sulfur isotopes. In: Jäger E, Hünziker JC (eds) Lectures in isotope geology. Springer, Berlin Heidelberg New York, 1979.
497. Nielsen H., Ricke W. S-Isotopenverhältnisse von Evaporiten aus Deutschland. Ein Beitrag zur Kenntnis von $\delta^{34}\text{S}$ im Meerwasser-Sulfat. Geochim. Cosmochim. Acta. 28 : 577, 1964.
498. Nier A. O. A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon, and potassium. Phys. Rev. 77 : 789, 1950.
499. Nier A. O., Gulbransen E. A. Variations in the relative abundance of the carbon isotopes. J. Am. Chem. Soc. 61 : 697, 1939.
500. Nier A. O., Ney E. P., Inghram M. G. A null method for the comparison of two ion currents in a mass spectrometer. Rev. Sci. Instrum. 18 : 294, 1947.
501. Nier A. O., McErloy M. B., Yung Y. L. Isotopic composition of the Martian atmosphere. Science 194 : 68, 1976.
502. Nissenbaum A. Deuterium content of humic acids from marine and nonmarine environments. Mar. Chem. 2 : 59, 1974.
503. Nissenbaum A., Kaplan I. R., Chemical and isotopic evidence for the in situ origin of marine humic substances. Limnol. Oceanogr. 17 : 570, 1972.
504. Northrop D. A., Clayton R. N. Oxygen isotope fractionation in systems containing dolomite. J. Geol. 74 : 174, 1966.
505. Nriagu J. Fractionation of sulfur isotopes by sediment adsorption of sulfate. Earth. Planet. Sci. Lett. 22 : 366, 1974.
506. Oana S., Deevey E. S. Carbon-13 in lake waters and its possible bearing on paleolimnology. Am. J. Sci. 258A : 253, 1960.
507. Ohmoto H. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. Econ. Geol. 67 : 551, 1972.
508. Omoto X., Paj P. O. Изотопный состав водорода и кислорода флюидных включений в минералах из месторождений Куроко, Японии. Сб. статей. Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. — М.: Мир, 1977, с. 449 — 463.

509. *Ohmoto H., Rye R. O.* Isotopes of sulfur and carbon. In: Barnes HL (ed) *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, 2nd edn. John Wiley and Sons, New York, 1979.
510. *O'Neil J. R.* Hydrogen and oxygen isotopic fractionation between ice and water. *J. Phys. Chem.* 72 : 3683, 1968.
511. *O'Neil J. R.* Stable isotopes in mineralogy. *Phys. Chem. Mineral* 2 : 105, 1977.
512. *O'Neil J. R., Chappell B. W.* Oxygen and hydrogen isotope relations in the Berridale batholith. *J. Geol. Soc.* 133: 559, 1977.
513. *O'Neil J. R., Clayton R. N.* Oxygen isotope geothermometry. In: *Isotope and cosmic chemistry*. North Holland Publ., Amsterdam, 1964.
514. *O'Neil J. R., Epstein S.* A method for oxygen isotope analysis of milligram quantities of water and some of its applications. *J. Geophys. Res.* 71 : 4955, 1966a.
515. *O'Neil J. R., Epstein S.* Oxygen isotope fractionation in the system dolomite-calcite- CO_2 . *Science* 152 : 198, 1966b.
516. *O'Neil J. R., Ghent E. D.* Stable isotope study of coexisting metamorphic minerals from the Esplanade Range British Columbia. *Geol. Soc. Am. Bull.* 86 : 1708, 1975.
517. *O'Neil J. R., Hay R. L.* $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of cherts associated with the saline lake deposits of East Africa. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 19 : 257, 1973.
518. *O'Neil J. R., Kharaka Y. K.* Hydrogen and oxygen isotope exchange reactions between clay minerals and water. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 40 : 241, 1976.
519. *О'Нил Дж. Р., Зильберман М. Л.* Соотношения стабильных изотопов в эпиптермальных месторождениях золото-серебряных руд: Сб. статей. Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. — М.: Мир, 1977, с. 338 — 357.
520. *O'Neil J. R., Taylor H. P.* The oxygen isotope and cation exchange chemistry of feldspars. *Am. Mineral.* 52 : 1414, 1967.
521. *O'Neil J. R., Taylor H. P.* Oxygen isotope equilibrium between muscovite and water. *J. Geophys. Res.* 74 : 6012, 1969.
522. *O'Neil J. R., Clayton R. N., Mayeda T. K.* Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *J. Chem. Phys.* 51 : 5547, 1969.
523. *O'Neil J. R., Hedge C. E., Jackson E. D.* Isotopic investigations of xenoliths and host basalts from the Honolulu volcanic series. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 8 : 253, 1970.
524. *O'Neil J. R., Adami L. H., Epstein S.* Revised value for the ^{18}O fractionation between CO_2 and H_2O at 25°C . *J. Res. US. Geol. Surv.* 3 : 623, 1975.
525. *O'Neil J. R., Shaw S. E., Flood R. H.* Oxygen and hydrogen isotope composition as indicators of granite genesis in the New England Batholith, Australia. *Contrib. Mineral. Petrol.* 62 : 313, 1977.
526. *Onuma N., Clayton R. N., Mayeda T. K.* Apollo 11 rocks. Oxygen isotope fractionation between minerals and an estimate of the temperature of formation. *Proc. Apollo. 11 Lunar. Sci. Conf. Geochim. Cosmochim. Acta. Suppl.* 2 : 1613, 1970a.
527. *Onuma N., Clayton R. N., Mayeda T. K.* Oxygen isotope fractionation between minerals and an estimate of the temperature of formation. *Science* 167 : 536, 1970b.
528. *Onuma N., Clayton R. N., Mayeda T. K.* Oxygen isotope temperatures of "equilibrated" ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 36:157.
529. *Onuma N., Clayton R. N., Mayeda T. K.* Oxygen isotope cosmothermometer. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 36 : 169, 1972b.
530. *Orr W. L.* Changes in sulfur content and isotopic ratios of sulfur during petroleum maturation. Study of Big Horn Basin Paleozoic oils. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* 58 : 2295, 1974.
531. *Osmond C. B., Ziegler H.* Schwere Pflanzen und leichte Pflanzen: Stabile Isotope im Photosynthesestoffwechsel und in der biochemischen Ökologie. *Naturwiss. Rundsch.* 28 : 323, 1975.
532. *Ostlund C.* Isotopic composition of sulfur in precipitation and sea water. *Tellus.* 11 : 478, 1959.
533. *Pang P. C., Nriagu J. O.* Distribution and isotope composition of nitrogen in bay of Quinte (Lake Ontario) sediments. *Chem. Geol.* 18 : 93, 1976.
534. *Панкина П. Г., Мехтиева В. Л.* Изотопный состав серы H_2S Бобриковского горизоната Волго-Уральской области. — *Геохимия*, 1964, №9, с. 866 — 871.

535. *Pardue J. W., Scalan R. S., Van Baalen C., Parker P. L.* Maximum carbon isotope fractionation in photosynthesis by bluegreen algae and a green alga. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 40 : 309, 1976.
536. *Park R., Epstein S.* Carbon isotope fractionation during photosynthesis. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 21 : 11P, 1960.
537. *Parker P. L.* The biogeochemistry of the stable isotopes of carbon in a marine bay. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 28 : 1155, 1964.
538. *Parwel A., Ubisch H., von, Wickman F. E.* On the variations in the relative abundance of boron isotopes in nature. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 10 : 185, 1956.
539. *Parwel A., Ryhage Wickman F. E.* Natural variations in the relative abundances of the nitrogen isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 11 : 165, 1957.
540. *Perry E. A., Gieskes J. M., Lawrence J. R.* Mg, Ca and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ exchange in the sediment-pore water system. Hole 149 DSDP. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 40 : 413, 1976.
541. *Perry E. C.* The oxygen isotope chemistry of ancient cherts. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 3 : 62, 1967.
542. *Perry E. C., Bonnicksen B.* Quartz and magnetite: Oxygen-18/oxygen-16 fractionation in metamorphosed Biwabik Iron Formation. *Science* 153 : 528, 1966.
543. *Perry E. C., Tan F. C.* Significance of oxygen and carbon isotope determinations in early Precambrian cherts and carbonate rocks of Southern Africa. *Bull. Geol. Soc. Am.* 83 : 647, 1972.
544. *Peters K. E., Sweeney R. E., Kaplan I. R.* Correlation of carbon and nitrogen stable isotope ratios in sedimentary organic matter. *Limnol. Oceanogr.* 23 : 598, 1978.
545. *Petrovski O., Kerridge J. F., Kaplan I. R.* Light element geochemistry of the Apollo 17 site. *Proc. 5th. Lunar Sci. Conf. Geochim. Cosmochim. Acta. Supple.* 5 : 1939, 1974.
546. *Pilot J., Rösler H. J., Müller P.* Zur geochemischen Entwicklung des Meerwassers und mariner Sedimente im Phanerozoikum mittels Untersuchungen von S-, O- und C-Isotopen. *Neue Bergbautech.* 2 : 161, 1972.
547. *Pinckney D. M., Rye R. O.* Variation of $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$, $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$, texture, and mineralogy of unaltered limestone in the Hill-Mine, Cave-in-District, Illinois. *Econ. Geol.* 67 : 1, 1972.
548. *Pinckney D. M., Rafter T. A.* Fractionation of sulfur isotopes during ore-deposition in the Upper Mississippi Valley Zinc-Lead District. *Econ. Geol.* 67 : 315, 1972.
549. *Pineau F., Javoy M., Hawkins J. W., Craig H.* Oxygen isotope variations in marginal basin and ocean-ridge basalts. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 28 : 299, 1976a.
550. *Pineau F., Latouche L., Javoy M.* L'origine du graphite et le fractionnement isotopique du carbone dans les marbres métamorphiques des Gour Oumelalen (Ahaggar, Algérie), des Adirondacks (New Jersey, USA) et du Damara (Namibie, Sub-Ouest Africain). *Bull. Soc. Geol. Fr.* 18 : 1713, 1976b.
551. *Pineau F., Javoy M., Bottinga Y.* $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of rocks and inclusions in popping rocks or the Mid-Atlantic Ridge and their bearing on the problem of isotopic composition of deep-seated carbon. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 29 : 413, 1976c.
552. *Poschenrieder W. P., Herzog R. E., Barrington A. E.* The relative abundance of the lithium isotopes in the Holdbrook meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 29 : 1193, 1965.
553. *Presley B. J., Kaplan I. R.* Changes in dissolved calcium sulfate and carbonate from interstitial water of nearshore sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 32 : 1037, 1968.
554. *Puchelt H., Kullerud G.* Sulfur isotope fractionation in the Pb-S system. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 7 : 301, 1970.
555. *Puchelt H., Sables B. R., Hoering T. C.* Preparation of sulfur hexafluoride for isotope geochemical analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 35 : 625, 1971.
556. *Rabinowitch E. I.* Photosynthesis and related processes, vol. I, Interscience, New York, 1945.
557. *Rafter T. A.* Sulphur isotopic variations in nature, part. 1. The preparation of

- sulphur dioxide for mass spectrometer examination. N. Z. J. Sci. Tech. B. 38 : 849, 1957.
558. *Rafter T. A.* Recent sulphur isotope measurements on a variety of specimens examined in New Zealand. Bull. Volcanol. 28 : 3, 1965.
559. *Rafter T. A., Mizutani Y.* Oxygen isotopic composition of sulfates, part. 2. Preliminary results on oxygen isotopic variation in sulphates and relationship to their environment and to their $\delta^{34}\text{S}$ values. N. Z. J. Sci. 10 : 816, 1967.
560. *Rafter T. A., Wilson S. H., Shilton B. W.* Sulphur isotopic variations in nature, part. 5. Sulphur isotopic variations in New Zealand geothermal borewaters. N. Z. J. Sci. 1 : 103, 1958a.
561. *Rafter T. A., Wilson S. H., Shilton B. W.* Sulphur isotopic variations in nature, part. 6. Sulphur isotopic measurements in the discharge from fumaroles in White Island. N. Z. J. Sci. 1 : 154, 1958b.
562. *Rakestraw N. W., Rudd D. P., Dole M.* Isotopic composition of oxygen in air dissolved in Pacific Ocean water as a function of depth. J. Am. Chem. Soc. 73 : 2976, 1952.
563. *Rankama K.*, Isotope geology. Pergamon Press, London, 1954.
564. *Ранкама К.* Изотопы в геологии. — М.: 1956.
565. *Rashid K., Krouse H. R., McCready R. G. L.* Selenium isotope fractionation during bacterial selenite reduction. In: Short papers of the 4th. Int. Conf. Geochronol. Cosmochronol. Isotope Geol. Geol. Surv. Open-File Rep. 78-701 : 347, 1978.
566. *Rayleigh J. W. S.* Theoretical considerations respecting the separation of gases by diffusion and similar processes. Philos. Mag. 42 : 493, 1896.
567. *Redding C.* Hydrogen and carbon isotope in coals and kerogens. In: Short papers of the 4th. Int. Conf. Geochronol. Cosmochronol. Isotope. Geol. Surv. Open-File Rep. 78-701 : 348, 1978.
568. *Redfield A. C., Friedman I.* Factors affecting the distribution of deuterium in the ocean. In: Symp. Rhode. Island. Occ. Publ. 3 : 149, 1965.
569. *Rees C. E.* The sulphur isotope balance of the ocean: an improved model. Earth. Planet. Sci. Lett. 7 : 366, 1970.
570. *Rees C. E.* A steady state model for sulphur isotope fractionation in bacterial reduction processes. Geochim. Cosmochim. Acta. 37 : 1141, 1973.
571. *Rees C. E.* Sulphur isotope measurements using SO_2 and SF_6 . Geochim. Cosmochim. Acta. 42 : 383, 1979.
572. *Rees C. E., Thode H. G.* Selenium isotope effects in the reduction of sodium selenite and of sodium selenate. Can. J. Chem. 44 : 419, 1966.
573. *Rees C. E., Thode H. G.* Sulphur concentrations and isotope ratios in lunar samples. Proc. 3rd. Lunar. Sci. Conf. Geochim. Cosmochim. Acta. Suppl. 2 : 1479, 1972.
574. *Rees C. E., Thode H. G.* Sulphur concentrations and isotope ratios in Appollo 16 and 17 samples. Proc. 5th. Lunar. Sci. Conf. Geochim. Cosmochim. Acta. Suppl. 2 : 1963, 1974.
575. *Rees C. E., Thode H. G.* A^{33}S anomaly in the Allende meteorite. Geochim. Cosmochim. Acta. 41 : 1679, 1977.
576. *Reuter J. H., Epstein S., Taylor H. P.* $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ ratios of some chondritic meteorites and terrestrial ultramafic rocks. Geochim. Cosmochim. Acta. 29 : 481, 1965.
577. *Rex R. W., Jackson J. K., Clayton R. N.* Eolian origin of quartz in soils of Hawaiian Islands and in the Pacific pelagic sediments. Science 163 : 277, 1969.
578. *Richert P., Bottinga Y., Janoy M.* A review of H, C, N, O, S, and Cl stable isotope fractionation among gaseous molecules. Ann. Rev. Earth. Planet. Sci. Lett. 5 : 65, 1977.
579. *Rocke W.* Präparation von Schwefeldioxid zur massenspektrometrischen Bestimmung des S-Isotopenverhältnisses in natürlichen S-Verbindungen. Z. Anal. Chem. 199 : 401, 1964.
580. *Rieck G. R.* Einführung in die Massenspektroskopie. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1956.
581. *Rittenberg D.* The effect of isotopic substitution on the living cell. J. Chem. Phys. 60 : 318, 1963.

582. *Robertson D. K., Cumming G. L.* Lead- and sulfur isotope ratios from the Great Slave Lake area, Canada. *Can. J. Earth. Sci.* 5 : 1269, 1968.
583. *Robinson B. W.* Sulphur isotope equilibrium during sulphur hydrolysis at high temperatures. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 18 : 443, 1973.
584. *Робинсон Б. В.* Происхождение минерализации на руднике Туи (район Тераоха, Новая Зеландия) в свете исследования стабильных изотопов: Сб. статей. Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. — М.: Мир, 1977, с. 358-396.
585. *Robinson S. W.* Carbon and oxygen isotopic equilibrium in hydrothermal calcites. *Geochim. J.* 9 : 43, 1975.
586. *Robinson B. W., Kusakabe M.* Quantitative preparation of sulphur dioxide for $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ analyses from sulphides by combustion with cuprous oxide. *Anal. Chem.* 47 : 1179, 1975.
587. *Robinson B. W., Ohmoto H.* Mineralogy, fluid inclusions and stable isotopes of the Echo Bay U-Ni-Ag-Cu deposit, Northwest Territories, Canada. *Econ. Geol.* 68 : 635, 1973.
588. *Rodrigues C., Epstein S.* Variations in the isotopic composition of C and O in CO_2 and H in H_2O vapor in urban atmosphere. *Abstr. Trans. Am. Geophys. Union.* 55 : 268, 1974.
589. *Рогинский С. З.* Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций. — М.: Изд. АН СССР, 1956.
590. *Ронов А. Б.* Органический углерод в осадочных породах (в связи с их нефтеносностью). — Геохимия, 1958, № 5.
591. *Ронов А. В.* Probable changes in the composition of seawater during the course of geologic time. *Sedimentology* 10 : 25, 1968.
592. *Ронов А. В., Migdisov A. A.* Geochemical history of the crystalline basement and the sedimentary cover of the Russian and North American Platforms. *Sedimentology* 16 : 137, 1971.
593. *Rosenfeld W., Silverman S.* Carbon isotope fractionation in bacterial production of methane. *Sciencé* 130 : 1658, 1959.
594. *Rottenbacher K.* Experimentelle Untersuchungen zur Frage der Schwefel-Isotopenfraktionierung zwischen Sulfiden und Sulfid-Ionen sowie zwischen Lösung und Gasphase in hydrothermalen Systemen. Dissertation Universität Frankfurt, 1975.
595. *Rubinson M., Clayton R. N.* Carbon-13 fractionation between aragonite and calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 33 : 997, 1969.
596. *Russel W. A., Papanastassiou D. A., Tombrello T. A.* Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 42 : 1075, 1978.
597. *Rye D. M., Rye R. O.* Homestake gold mine, South Dakota. I. Stable isotope studies. *Econ. Geol.* 69 : 293, 1974.
98. *Rye R. O.* The carbon, hydrogen and oxygen isotopic composition of the hydrothermal fluids responsible for the lead-zinc deposits at Providencia, Zacatecas, Mexico. *Econ. Geol.* 61 : 1399, 1966.
599. *Rye R. O.* Comparison of sphalerite-galena sulfur isotope temperatures with filling-temperatures of fluid inclusions. *Econ. Geol.* 69 : 26, 1974.
600. *Рай П., Омото Х.* Обзор исследований изотопов серы и углерода применительно к проблеме генезиса руд: Сб. статей. Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. — М.: Мир, 1977, с. 195 — 212.
601. *Rye R. O., O'Neil J. R.* The O^{18} content of water in primary fluid inclusions from Providencia, North Central Mexico. *Econ. Geol.* 63 : 232, 1968.
602. *Rye R. O., Sawkins F. J.* Fluid inclusion and stable isotope studies on the Casapalca Ag-Pb-Zn-Cu deposit, central Andes, Peru. *Econ. Geol.* 69 : 181, 1968.
603. *Rye R. O., Hall W. E., Ohmoto H.* Carbon, hydrogen, oxygen and sulfur isotope study of the Darwin lead-silver-zinc deposit, southern California. *Econ. Geol.* 69 : 468, 1974.
604. *Rye R. O., Schuiling R. D., Rye D. M., Jansen J. B. H.* Carbon, hydrogen and oxygen isotope studies of the regional metamorphic complex at Naxos, Greece. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 40 : 1031, 1976.

605. Ryznar G., Campbell F. A., Krouse H. R. Sulfur isotopes and the origin of the Quermont ore body. *Econ. Geol.* 62 : 664, 1967.
606. Sackett W. M. Carbon isotope composition of natural methane occurrences. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.* 52 : 853, 1968.
607. Sackett W. M. Carbon and hydrogen isotope effects during the thermocatalytic production of hydrocarbons in laboratory simulation experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 42 : 571, 1978.
608. Sackett W. M., Moore W. S. Isotopic variations of dissolved inorganic carbon. *Chem. Geol.* 1 : 323, 1966.
609. Sackett W. M., Thompson R. R. Isotopic organic carbon composition of recent continental derived clastic sediments of Eastern Gulf Coast, Gulf of Mexico. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.* 47 : 525, 1963.
610. Sackett W. M., Eckelmann W. R., Bender M. L., Bé A. W. Temperature dependence of carbon isotope composition in marine plankton and sediments. *Science* 148 : 235, 1965.
611. Sackett W. M., Eadie B. J., Exner M. E. Stable isotope composition of organic carbon in Recent Antarctic sediments. *Adv. Org. Geochem.* 1973 : 661, 1973.
612. Sakai H. Fractionation of sulphur isotopes in nature. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 12 : 150, 1957.
613. Sakai H. Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. *Geochem. J.* 2 : 29, 1968.
614. Sakai H. Oxygen isotopic ratios of some evaporites from Precambrian to recent ages. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 15 : 201, 1972.
615. Sakai H., Krouse H. R. Elimination of memory effect in $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ determinations in sulfates. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 11 : 369, 1971.
616. Сакаи Х., Мацубая О. Изотопная геохимия термальных вод Японии и ее роль в распознавании природы рудообразующих растворов Куроко: Сб. статей. Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. — М.: Мир, 1977, с. 213 — 294.
617. Sakai H., Nagasawa H. Fractionation of sulfur isotopes in volcanic gases. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 15 : 32, 1958.
618. Sakai H., Tsutsumi M. D/H fractionation factors between serpentine and water at 100 to 500°C and 2000 bar water pressure and the D/H ratios of natural serpentines. *Earth. Planet. Sci.* 40 : 231, 1978.
619. Sakai H., Osaki S., Tsukagishi M. Sulfur and oxygen isotopic geochemistry of sulfate in the black ore deposits of Japan. *Geochim. J.* 4 : 27, 1970.
620. Sakai H., Ueda C. W. $\delta^{34}\text{S}$ and concentration of sulfide and sulfate sulfur in some ocean-floor basalts and serpentinites. Short papers of the Int. Conf. Geochronol. Cosmochronol. Isotope Geol. Geol. Surv. Open-File Rep. 78-701, p. 371, 1978.
621. Salomons W. Isotope fractionation between galena and pyrite between pyrite and elemental sulfur. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 11 : 236, 1971.
622. Sangster D. F. Relative sulphur isotope abundances of ancient seas and stratabound sulphide deposits. *Geol. Assoc. Can. Proc.* 19 : 79, 1968.
623. Sasaki A. Sulphur isotope study of the Muskox intrusion, District of Mackenzie. *Geol. Surv. Can. Paper.* 68 — 46, 1969.
624. Sasaki A. Seawater sulfate as a possible determinant for sulfur isotopic composition of some stratabound sulfide ores. *Geochem. J.* 4 : 41, 1970.
625. Sasaki A., Ishihara S. Sulfur isotopic composition of the magnetite-series and ilmenite-series granotoids in Japan. *Contrib. Mineral. Petrol.* 68 : 107, 1979.
626. Sasaki A., Krouse H. R. Sulfur isotopes and the Pine Point lead-zinc mineralization. *Econ. Geol.* 64 : 718, 1969.
627. Sasaki A., Arikawa Y., Folinsbee R. E. Kiba reagent method of sulfur extraction applied to isotopic work. *Bull. Geol. Surv. Jpn.* 30 : 241, 1979.
628. Stass E., Kolodny Y. Stable isotopes, chemistry and petrology of carbonate concretinios (Mishash formation, Israel). *Chem. Geol.* 10 : 261, 1972.
629. Savin S. M. The history of the earth's surface temperature during the past 100 million years. *Annu. Rev. Earth. Planet. Sci. Lett.* 5 : 319, 1977.

630. Savin S. M., Epstein S. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 34 : 25, 1970a.
631. Savin S. M., Epstein S. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of ocean sediments and shales. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 34 : 43, 1970b.
632. Savin S. M., Epstein S. The oxygen isotopic composition of coarse grained sedimentary rocks and minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 34 : 86 1499, 1970c.
633. Savin S. M., Douglas R. G., Stehli F. G. Tertiary marine paleotemperatures. *Geol. Soc. Am. Bull.* 86 : 1499, 1975.
634. Schidlowski M., Junge C. E., Petrek H. Sulfur isotope variation in marine sulfate evaporites and the Phanerozoic oxygen budget. *J. Geophys. Res.* 82 : 2557, 1977.
635. Schiegl W. E., Vogel J. C. Deuterium content of organic matter. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 7 : 307, 1970.
636. Schneider A. The sulfur isotope composition of basaltic rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.* 24 : 95, 1970.
637. Schneider A., Nielsen H. Zur Genese des elementaren Schwefel im Gips von Weenzen. *Contrib. Mineral. Petrol.* 11 : 705, 1965.
638. Schoell M. Die Erdgase der süddeutschen Molasse. Anwendung von D/H und $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenanalysen zur Klärung ihrer Entstehung. *Erdoel. Erdgas, Z.* 93 : 311, 1977.
639. Schoell M. The hydrogen isotopic composition of methane in natural gases. In: Short papers of the 4th. Int. conf. Geochronol. Cosmochronol. Isotope Geol. US. Geol. Surv. Open-File Rep. 78 — 701, p. 382, 1978.
640. Scgoell M., Faber E. New isotopic evidence for the origin of Red Sea brines. *Nature (London)*, 275 : 436, 1978.
641. Schoen R., Rye R. O. Sulfur isotope distribution in solfataras. Yellowstone National Park. *Science* 170 : 1002, 1970.
642. Schreiner G. D. L., Verbeek A. A. Variations in $^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$ ratio and movements of potassium in granite-shale contact region. *Proc. R. Soc. London. Ser. A.* 285 : 423, 1965.
643. Schreiner G. D. L., Welke H. J. Variations in $^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$ ratio and movement of potassium in heated and stressed xenoliths. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 35 : 719, 1971.
644. Schwarcz H. P. Oxygen and carbon isotopic fractionation between coexisting calcite and dolomite. *J. Geol.* 74 : 38, 1966.
645. Schwarcz H. P. The stable isotopes of carbon. In: Wedepohl KH (ed) Handbook of geochemistry, Chap. VI B/I. Springer, Berlin Heidelberg New York, 1969.
646. Schwarcz H. P. Sulfur isotope analyses of some Sudbury, Ontario ores. *Can. J. Earth. Sci.* 10 : 14444, 1973.
647. Schwarcz H. P., Burnie S. W. Influence of sedimentary environments of sulfur isotope ratios in clastic rocks. a review. *Miner. Deposita.* 8 : 264, 1973.
648. Schwarcz H. P., Clayton R. N. Oxygen isotope studies of amphibolites. *Can. J. Earth. Sci.* 2 : 72, 1965.
649. Schwarcz H. P., Cortecchi G. Isotopic analyses of spring and stream water sulfate from the Italian Alps and Apennines. *Chem. Geol.* 13 : 285, 1974.
650. Schwarcz H. P., Agyei E. K., McMullen C. C. Boron isotopic fractionation during clay adsorption from seawater. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 6 : 1, 1969.
651. Schwarcz H. P., Clayton R. N., Mayeda T. Oxygen isotopic studies of calcareous and pelitic metamorphic rocks, New England. *Bull. Geol. Soc. Am.* 81 : 2299, 1970.
652. Schwarcz H. P., Harmon R. S., Thompson P., Ford D. C. Stable isotope studies of fluid inclusions and their paleoclimatic significance. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 40 : 657, 1976.
653. Seckbach J., Kaplan I. R. Growth pattern and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope fractionation of *Lyanidium caldarium* and hot spring algal mats. *Chem. Geol.* 12 : 161, 1973.
654. Shackleton N. J. Oxygen isotope analyses and Pleistocene temperatures reassessed. *Nature (London)*, 215 : 15, 1967.
655. Shackleton N. J. Depth of pelagic foraminifera and isotopic changes in Pleistocene Oceans. *Nature (London)*, 218 : 79, 1968.

656. *Shackleton N. J.* The last interglacial in marine and terrestrial records. Proc. R. Soc. London Ser. B. 174 : 135, 1969.
657. *Shackleton N. J., Opdyke N. D.* Oxygen isotope and paleomagnetic stratigraphy of equatorial Pacific core V 28-V 38: Oxygen isotope temperatures and ice volumes on a 10^5 and 10^6 year scale, Quat. Res. 3 : 39, 1973.
658. *Shackleton N. J., Opdyke N. D.* Oxygen isotope and paleomagnetic evidence for early Northern Hemisphere glaciation. Nature (London), 270 : 216, 1977.
659. *Shackleton N. J., Wiseman J. D. H., Buckley H. A.* Non equilibrium isotopic fractionation between seawater and planktonic foraminifera. Nature (London), 242 : 177, 1973.
660. *Sharma T., Clayton R. N.* Measurement of O^{18}/O^{16} ratios of total oxygen carbonates. Geochim. Cosmochim. Acta. 29 : 1347, 1965.
661. *Shearer G., Kohl D. H., Chien S. H.* The nitrogen-15 abundance in a wide variety of soils. Soil. Sci. Soc. Am. J. 42 : 899, 1978.
662. *Sheppard S.M.F., Epstein S.* D/H and O^{18}/O^{16} ratios of minerals of possible mantle or lower crustal origin. Earth. Planet. Sci. Lett. 9 : 232, 1970.
663. *Sheppard S. M. F., Schwarcz H. P.* Fractionation of carbon and oxygen isotopes and magnesium between coexisting calcite and dolomite. Contrib. Mineral. Petrol. 26 : 161, 1970.
664. *Sheppard S. M. F., Nielsen R. L., Taylor H. P.* Oxygen and hydrogen isotope ratios of clay minerals from Porphyry Copper deposits. Econ. Geol. 64 : 755, 1969.
665. *Sheppard S. M. F., Nielsen R. L., Taylor H. P.* Hydrogen and oxygen isotope ratios in minerals from Porphyry Copper Deposits. Econ. Geol. 66 : 615, 1971.
666. *Shieh Y. N.* Mobility of oxygen isotopes during metamorphism. In: Geochemical transport and kinetics. Carnegie Inst. Washington Publ. 634, p. 325, 1974.
667. *Shieh Y. N., Price F. T.* Sulfur isotope variations in coals from the Illinois basin. Short papers of the 4th. Int. Conf. Geochronol. Cosmochronol. Isotope. Geol. p. 393, 1978.
668. *Shieh Y. N., Schwarcz H. P.* Oxygen isotope studies of granite and magmatite, Grenville Province of Ontario, Canada. Geochim. Cosmochim. Acta. 39 : 21, 1974.
669. *Shieh Y. N., Schwarcz H. P., Shaw D. M.* An oxygen isotope study of the Loon Lake pluton and the Apsley gneiss, Ontario. Contrib. Mineral. Petrol. 54 : 1, 1976.
670. *Shieh Y. N., Taylor H. P.* Oxygen and hydrogen isotope studies of contact metamorphism. Contrib. Mineral. Petrol. 20 : 306, 1969a.
671. *Shieh Y. N., Taylor N. P.* Oxygen and carbon isotope studies of contact metamorphism of carbonate rocks. J. Petrol. 10 : 307, 1969b.
672. *Shima M.* Geochemical study of boron isotopes. Geochim. Cosmochim. Acta. 27 : 911, 1963.
673. *Shima M.* The isotopic composition of magnesium in terrestrial samples. Bull. Chem. Soc. Jpn. 37 : 284, 1964.
674. *Shima M., Honda M.* Isotopic abundance of meteoritic lithium. J. Geophys. Res. 68 : 2849, 1963.
675. *Shima M., Honda M.* Distribution and isotopic composition of lithium in stone meteorites. Geochim. J. 1 : 27, 1966.
676. *Shima M., Gross W. H.* Sulfur isotope abundances in basic sills, differentiated granites and meteorites. J. Geophys. Res. 68 : 2835, 1963.
677. *Shultz D. J., Calder J. A.* Organic carbon $^{13}C/^{12}C$ variations in estuarine sediments. Geochim. Cosmochim. Acta. 40 : 381, 1976.
678. *Siegenthaler U.* Stable hydrogen and oxygen isotopes in the water cycle. In: Jäger E., Hunziker J. C. (eds) Lectures in isotope geology. Springer, Berlin Heidelberg New York, p. 264, 1979.
679. *Siewers U.* Beitrag zur Häufigkeit und Isotopenzusammensetzung des Schwefels in magmatischen und metamorphen Gesteinen. Unpublished Dissertation, Göttingen, 1974.
680. *Silverman S. R.* The isotope geology of oxygen. Geochim. Cosmochim. Acta. 2 : 26, 1951.
681. *Silverman S. R.* Investigations of petroleum origin and evolution mechanisms by car-

- bon isotope studies. In: Isotopic and cosmic chemistry. North. Holland Publ., Amsterdam, p. 92, 1964.
682. *Silverman S. R.* Migration and segregation of oil and gas. In: Fluids in subsurface environments. AAPG Memoir. 4 : 53, 1965.
683. *Silverman S. R.* Carbon isotopic evidence for the role of lipids in petroleum. J. Am. Oil. Chem. Soc. 44 : 691, 1967.
684. *Silverman S. R., Epstein S.* Carbon isotopic compositions of petroleum and other sedimentary organic materials. Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol. 42 : 998, 1958.
685. *Smith B. N.* Evolution of C_4 photosynthesis in response to changes in carbon and oxygen concentrations in the atmosphere through time. Bio. Syst. 8 : 74, 1976.
686. *Smith B. N., Epstein S.* Biochemistry of the stable isotopes of hydrogen and carbon in salt marsh bioty. Plant. Physiol. 46 : 738, 1970.
687. *Smith B. N., Epstein S.* Two categories of $^{13}C/^{12}C$ ratios for higher plants. Plant. Physiol. 47 : 380, 1971.
688. *Smith B. N., Oliver J., McMillan C.* Influence of carbon source, oxygen concentration, light intensity and temperature on $^{13}C/^{12}C$ ratios in plant tissues. Bot. Gaz. 137 : 99, 1976.
689. *Smith J. W.* Stable isotope studies and biological element cycling. In: Environmental chemistry, vol. I. Chemical Soc., London, p. 1—21, 1975.
690. *Smith J. W., Batts B. D.* The distribution and isotopic composition of sulfur in coal. Geochim. Cosmochim. Acta. 38 : 121, 1974.
691. *Smith J. W., Kaplan I. R.* Endogeneous carbon in carbonaceous meteorites. Science 167 : 1367, 1970.
692. *Smith J. W., Doolan S., McFarlane E. F.* A sulfur isotope geothermometer for the trisulfide system galena-sphaleritepyrite. Chem. Geol. 19 : 83, 1977.
693. *Smitheringale W. G., Jensen M. L.* Sulfur isotopic composition of the Triassic igneous rocks of Eastern United States. Geochim. Cosmochim. Acta. 27 : 1183, 1963.
694. *Sofer Z.* Isotopic composition of hydration water in gypsum. Geochim. Cosmochim. Acta. 42 : 1141, 1978.
695. *Sofer Z., Gat J. R.* Activities and concentrations of oxygen-18 in concentrated aqueous salt solutions. Analytical and geophysical implications. Earth. Planet. Sci. Lett. 15 : 232, 1972.
696. *Spaeth C., Hoefs J., Vetter U.* The isotopic composition of belemnites and related paleotemperatures. Bull. Geol. Soc. Am. 82 : 3139, 1971.
697. *Spooner E. T. C., Beckinsale R. D., Fyfe W. S., Smewing J. D.* O^{18} -enriched ophiolitic metabasic rocks from E. Liguria (Italy), Pindos (Greece) and Troodos (Cyprus). Contrib. Mineral. Petrol. 47 : 41, 1974.
698. *Stahl W.* On the origin of natural gases in northwest Germany. Erdöl. Kohle. 21 : 514, 1968.
699. *Stahl W.* Carbon isotope fractionation in natural gases. Nature (London), 251 : 134, 1974.
700. *Stahl W.* Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration. Chem. Geol. 20 : 121, 1977.
701. *Stahl W.* Source rock-crude oil correlation by isotopic type-curves. Geochim. Cosmochim. Acta. 41 : 1573, 1978.
702. *Stahl W.* Carbon isotopes in petroleum geochemistry. In: Jäger E., Hunziker J. C. (eds), Lectures in isotope geology.
703. *Stahl W., Aust H., Dounas A.* Origin of artesian and thermal waters determined by oxygen, hydrogen and carbon isotope analyses of water samples from the Sperklis Valley, Greece. In: Isotope techniques in groundwater hydrology. IAEA, Vienna, 1 : 317, 1974.
704. *Stahl W., Faber E., Schmitt M.* Carbon isotopes in oil and gas exploration. In: Nuclear technique and mineral resources. Vienna Int. Atomic. Energy Agency, 1977.
705. *Stahl W., Wollanke G., Boigk H.* Carbon and nitrogen isotope data of Upper Carboniferous and Rotliegend natural gases from North Germany and their relationship to the maturity of the organic source material. In: Campos R., Goni J. (eds). Advances in organic geochemistry. Madrid, p 539, 1977.

706. *Stanton R. L.* The application of sulphur isotope studies in ore genesis theory. A suggested model. *N. Z. J. Geol. Geophys.* 3 : 375, 1960.
707. *Stanton R. L., Rafter T. A.* The isotopic constitution of sulfur in some stratiform lead-zinc ores. *Miner. Deposita.* 1 : 16, 1968.
708. *Staschewski D.* The stable isotopes of oxygen in research and technical applications. *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.* 13 : 357, 1974.
709. *Stern M. J., Spindel W., Monse EU.* Temperature dependence of isotope effects. *J. Chem. Phys.* 48 : 2908, 1968.
710. *Stevens L. M., Krout L., Walling D., Venters A., Engelkemeier A., Ross L. E.* The isotope composition of atmospheric carbon monoxide. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 16 : 147, 1972.
711. *Stewart M. K.* Hydrogen and oxygen isotope fractionation during crystallization of mirabilite and ice. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 38 : 167, 1974
712. *Stewart M. K.* Stable isotope fractionation due to evaporation and isotopic exchange of falling water drops: Applications to atmospheric processes and evaporation of lakes. *J. Geophys. Res.* 80 : 1133, 1975.
713. *Stuckless J. S., O'Neil J. R.* Petrogenesis of the Superstition-Superior volcanic area as inferred from strontium and oxygen isotope studies. *Geol. Soc. Am. Bull.* 84 : 1987, 1973.
714. *Stuiver M.* Oxygen and carbon isotope ratios of freshwater carbonates as climatic indicators. *J. Geophys. Res.* 75 : 5247, 1970.
715. *Stuiver M.* Atmospheric carbon dioxide and carbon reservoir changes. *Science* 199 : 153, 1978.
716. *Suzuoki T., Epstein S.* Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing minerals and water. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 40 : 1229, 1976.
717. *Sverjensky D. A., Rye D. M., Doe B. R.* The lead and sulfur isotopic composition of galena from the Mississippi Valleytype deposit in the New Lead Belt, South-east Missouri. *Econ. Geol.* 74 : 149, 1979.
718. *Sweeney R. E., Liu K. K., Kaplan I. R.* Oceanic nitrogen isotopes and their uses in determining the source of sedimentary nitrogen. In: Robinson BW (ed) Stable isotopes in the earth sci. DSIR. Bull. 220 : 9, 1978.
719. *Takematsu N., Matsuo S., Sato S.* Isotopic composition of magnesium in upper mantle material and a meteorite. *Geochem. J.* 1 : 51, 1967.
720. *Tan F. C., Hudson J. D.* Carbon and oxygen isotopic relationships of dolomites and coexisting calcites, Great Estuarine Series (Jurassic), Scotland. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 35 : 755, 1971.
721. *Tarutani T., Clayton R. N., Mayeda T. K.* The effect of polymorphism and magnesium substitution of oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water. *Geochim., Cosmochim. Acta.* 33 : 987, 1967.
722. *Tatsumi T.* Sulfur isotopic fractionation between coexisting sulfide minerals from Japanese ore deposits. *Econ. Geol.* 60 : 1645, 1965.
723. *Taube H.* Use of oxygen isotope effects in the study of hydration ions. *J. Phys. Chem.* 56 : 523, 1954.
724. *Taylor B. E.* Origin and significance of C-O-H fluids in the formation of Ca-Fe-Si skarn, Osgood Mountains, Humboldt County, Nevada. PH. D. Thesis, Stanford University, 1976.
725. *Taylor B. E., O'Neil J. R.* Stable isotope studies of metasomatic Ca-Fe-Al-Si skarns and associated metamorphic and igneous rocks, Osgood Mountains, Nevada. *Contrib. Mineral. Petrol.* 63 : 1, 1977.
726. *Taylor H. P.* Isotopic evidence for large scale oxygen exchange during metamorphic of Adirondack igneous rocks (abstract). *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* 76 : 163, 1964.
727. *Taylor H. P.* Oxygen isotope studies of hydrothermal mineral deposits. In: Barnes H. L. (ed) *Geochemistry of hydrothermal ore deposits.* Holt, Rinehart and Winston Inc., New York, 1967.
728. *Taylor H. P.* The oxygen isotope geochemistry of igneous rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.* 19 : 1 — 71, 1968a.

729. Taylor H. P. Oxygen isotope studies of anorthosites with special reference to the origin of bodies in the Adirondack Mountains, New York. In: Origin of anorthosites, New York State Mus. Sci. Serv. Memo. 18:111, 1968b.
730. Taylor N. P. Oxygen isotope evidence for large-scale interaction between meteoric ground waters and Tertiary granodiorite intrusions, Western Cascade Range, Oregon. J. Geophys. Res. 76:7855, 1971.
731. Тейлор Х. П. Применение изотопы кислорода и водорода к проблемам гидротермального изменения вмещающих пород и рудообразования: Сб. статей. Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. — М.: Наука, 1977, с. 213 — 294.
732. Taylor H. P. Oxygen and hydrogen isotope evidence for large-scale circulation and interaction between groundwaters and igneous intrusions with particular reference to the San Juan volcanic field, Colorado. In: Geochemical transport and kinetics, Carnegie Inst. Washington, Publ. 634, p.299, 1974b.
733. Taylor N. P. Water/rock interaction and the origin of H₂O in granitic batholith. J. Geol. Soc. 133:509, 1977.
734. Taylor H. P. Oxygen and hydrogen isotope studies of plutonic granitic rocks. Earth. Planet. Sci. Lett. 38:177, 1978.
735. Taylor H. P., Coleman R. G. O¹⁸/O¹⁶ ratios of coexisting minerals in glaucophane-bearing metamorphic rocks. Geol. Soc. Am. Bull. 79:1727, 1968.
736. Taylor N. P., Epstein S. ¹⁸O/¹⁶O ratios of feldspars and quartz in zoned granitic pegmatites. Geol. Soc. Am. Spec. Pap. 68:183, 1961.
737. Taylor H. P., Epstein S. Relation between O¹⁸/O¹⁶ ratios in coexisting minerals of igneous and metamorphic rocks. I. Principles and experimental results. Bull. Geol. Soc. Am. 73:461, 1962a.
738. Taylor H. P., Epstein S. Relation between O¹⁸/O¹⁶ ratios in coexisting minerals of igneous and metamorphic rocks. II. Applications to petrologic problems. Bull. Geol. Soc. Am. 73:675, 1962b.
739. Taylor H. P., Epstein S. O¹⁸/O¹⁶ ratios in rocks and coexisting minerals of the Skaergaard intrusion. J. Petrol. 4:51, 1963.
740. Taylor H. P., Epstein S. Comparison of oxygen isotope analyses of tektites, soils and impactite glasses. In: Cosmic and isotopic chemistry. North. Holland Publ., Amsterdam, 1964.
741. Taylor H. P., Epstein S. Oxygen isotope studies of Ivory Coast tektites and impactite glass from the Bosumtwi crater. Ghana. Science 153:173, 1966a.
742. Taylor H. P., Epstein S. Deuterium-hydrogen ratios in coexisting minerals of metamorphic and igneous rocks (abstr). Trans. Am. Geophys. Union 47:213, 1966b.
743. Taylor H. P., Epstein S. Hydrogen isotope evidence for influx of meteoric ground water into shallow igneous intrusives (abstract). Geol. Soc. Am. Annu. Meet. Mexico City 1968:194, 1968.
744. Taylor H. P., Epstein S. Correlation between O¹⁸/O¹⁶ ratios and chemical composition of tektites. J. Geophys. Res. 74:6834, 1969.
745. Taylor H. P., Epstein S. ¹⁸O/¹⁶O and ³⁰Si/²⁸Si studies of some Apollo 15, 16 and 17 samples. Proc. 4th Lunar. Sci. Conf. Geochim. Cosmochim. Acta Suppl. 2:1657, 1973.
746. Taylor H. P., Forester R. W. Low¹⁸O igneous rocks from the intrusive complexes of Skye, Mull and Ardnamurchan, Western Scotland. J. Petrol. 12:465, 1971.
747. Taylor H. P., Magaritz M. An oxygen and hydrogen isotope study of the Idaho batholith (Abstract). Trans. Am. Geophys. Union. 57:350, 1976.
748. Taylor H. P., Turi B. High-¹⁸O igneous rocks from the Tuscan magmatic province, Italy. Contrib. Mineral. Petrol. 55:33, 1976.
749. Taylor H. P., Albee A. L., Epstein S. O¹⁸/O¹⁶ ratios of coexisting minerals in three assemblages of kyanite-zone pelitic schists. J. Geol. 71:513, 1963.
750. Taylor H. P., Duke M. B., Silver L. T., Epstein S. Oxygen isotope studies of minerals in stony meteorites. Geochim. Cosmochim. Acta. 29:489, 1965.
751. Taylor H. P., Frechen J., Degens E. T. Oxygen and carbon isotope studies of car-

- bonaties from the Laacher See District, West Germany and the Alno district, Sweden. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 31:407, 1967.
752. *Taylor T. I., Urey H. C.* Fractionation of the Li and K isotopes by chemical exchange with zeolites. *J. Chem. Phys.* 6:429, 1938.
753. *Thode H. G.* Sulphur isotope geochemistry. In: Shaw DM (ed) *Studies in Analytical geochemistry.* University Press, Toronto, p. 25, 1963.
754. *Thode H. G.* Sulphur isotope geochemistry and fractionation between coexisting sulphide minerals. *Mineral. Soc. Am. Spec. Pap.* 3:133, 1970.
755. *Тод Г. Г., Монстер Я.* Распространенность изотопов серы в эвапоритах и древних океанах. Сб. статей. *Химия земной коры.* — М.: Наука, 1964, т. 11, с. 630 — 642.
756. *Thode H. G., Monster J.* Sulphur isotope geochemistry of petroleum, evaporites and ancient seas. In: *Fluids in subsurface environments — a symposium.* Am. Assoc. Petrol. Geol. Mem. 4:367, 1965.
757. *Thode H. G., Monster J.* Sulphur isotope abundances and genetic relations of oil accumulations in Middle East Basins. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* 54:627, 1970.
758. *Thode H. G., Rees E.* Die Geochemie der Schwefelisotope bei den Erdölvorkommen des mittleren Orients. *Endeavour.* 29: 24, 1970.
759. *Thode H. G., MacNamara J., Collins CB.* Natural variations in the isotopic content of sulphur and their significance. *Can. J. Res.* 27B:361, 1949.
760. *Thode H. G., Wanless R. K., Wallouch R.* The origin of native sulphur deposits from isotope fractionation studies. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 5:286, 1954.
761. *Thode H. G., Monster J., Dunford H. B.* Sulphur isotope abundances in petroleum and associated materials. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* 42:2619, 1958.
762. *Thode H. G., Harrison A. G., Moster J.* Sulphur isotope fractionation in early diagenesis of recent sediments of North-east Venezuela. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* 44:1809, 1960.
763. *Thode H. G., Monster J., Dunford H. B.* Sulphur isotope geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 25:159, 1961.
764. *Thode H. G., Dunford H. B., Shima M.* Sulphur isotope abundances in rocks of the Sudbury District and their geological significance. *Econ. Geol.* 57:565, 1962.
765. *Thode H. G., Cragg C. B., Hulston J. R., Rees C. E.* Sulphur isotope exchange between sulphur dioxide and hydrogen sulphide. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 35:35, 1971.
766. *Thole R. H., Robinson B. W.* Isotopic evidence on the origin of the Shamrocke cooper mine, Rhodesia. *Miner. Deposita.* 11:298, 1976.
767. *Thompson P., Schwarcz H. P., Ford D. E.* Continental Pleistocene climatic variations from speleothem age and isotopic data, *Science* 184:893, 1974.
768. *Thompson P., Schwarcz H. P., Ford D. E.* Stable isotope geochemistry, geothermometry and geochronology of speleothems from West Virginia. *Bull. Geol. Soc. Am.* 87:1730, 1976.
769. *Tilles D.* Natural variations in isotopic abundances of silicon. *J. Geophys. Res.* 66:3003, 1961a.
770. *Tilles D.* Variations of silicon isotope ratios in a zoned pegmatite. *J. Geophys. Res.* 66:3015, 1961b.
771. *Tilles D.* Stable silicon isotope ratios in tektites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 28:1015, 1964.
772. *Tourtlet H. A., Rye R. O.* Distribution of oxygen and carbon isotopes in fossils of late Cretaceous age, Western Interior Region of North America. *Bull. Geol. Soc. Am.* 80:1903, 1969.
773. *Trask P. O., Patnode H. W.* In: Trask PO (ed) *Recent marine sediments, a symposium.* Tulsa, Oklahoma, 1939.
774. *Трофимов А. В.* Изотопный состав серы в метеоритах и в земных объектах. *ДАН СССР*, 1949, т. 66, № 2, с.181 — 184.
775. *Trudinger P. A., Chambers L. A.* Reversibility of bacterial sulfate reduction and its relevance to isotope fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 37:1775, 1973.
776. *Truesdell A. H.* Oxygen isotope activities and concentrations in aqueous salt solution

- at elevated temperatures. Consequences for isotope geochemistry. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 23:387, 1974.
777. *Truesdell A. H., Nathenson M., Rye R. O.* The effects of subsurface boiling and dilution on the isotopic compositions of Yellowstone thermal waters- *J. Geophys. Res.* 82: 3694, 1977.
778. *Tudge A. P.* A method of analysis of oxygen isotopes in orthophosphate — its use in the measurement of paleotemperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 18:81, 1960.
779. *Tudge A. P., Thode H. G.* Thermodynamic properties of isotopic compounds of sulphur. *Can. J. Res.* 28:567, 1950.
780. *Tupper W. M.* Sulfur isotopes and the origin of sulfide deposits of the Bathurst Newcastle area of Northern New Brunswick. *Econ. Geol.* 55:1676, 1960.
781. *Turi B., Taylor H. P.* An oxygen and hydrogen isotope study of a granodiorite pluton from the Southern California batholith. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 35:383, 1971a.
782. *Turi B., Taylor H. P.* O^{18}/O^{16} ratios of the Johny Lyon Granodiorite and Texas Canyon Quartz Monzonite Plutons, Arizona, and their contact aureoles. *Contrib. Mineral. Petrol.* 32:138, 1971b.
783. *Turi B., Taylor N. P.* Oxygen isotope studies of potassic volcanic rocks of the Roman province, Central Italy. *Contrib. Mineral. Petrol.* 55:1, 1976.
784. *Urey H. C.* The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc.* 1947:562, 1947.
785. *Urey H. C., Brickwedde F. C., Murphy G. M.* An isotope of hydrogen of mass 2 and its concentration (abstract). *Phys. Rev.* 39:864, 1932a.
786. *Urey H. C., Brickwedde F. G., Murphy G. M.* A hydrogen isotope of mass 2 and its concentration. *Phys. Rev.* 40:1, 1932b.
787. *Urey H. C., Lowenstam H. A., Epstein S., McKinney C. R.* Measurement of paleotemperatures and temperatures of the Upper Cretaceous of England, Denmark and the Southeastern United States. *Bull. Geol. Soc. Am.* 62:399, 1951.
788. *Veizer J., Hoefs J.* The nature of O^{18}/O^{16} and C^{13}/C^{12} secular trends in sedimentary carbonate rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 40:1387, 1976.
789. *Verbeek A. A., Schreiner G. D.* Variations in $^{39}K/^{41}K$ ratios and movement of potassium in a granite-amphibolite contact region. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 31:2125, 1967.
790. *Vergnaud Grazzini C.* Non-equilibrium isotopic compositions of shells of planktonic in the Mediterranean Sea. *Paleogeogr. Paleoclimatol. Paleocol.* 20:263, 1976.
791. *Verhoogen F. J., Weiss L. E., Wahrhaftig C., Fyfe W. S.* *The Earth.* Holt, Rinehart and Winston, New York, 1970.
792. *Виноградов А. П., Чупахин М. С., Гриненко В. А.* Изотопные отношения $^{32}S/^{34}S$ в сульфидах. — *Геохимия*, 1956, № 4, с. 3 — 9.
793. *Виноградов А. П., Чупахин М. С., Гриненко В. А.* Некоторые данные об изотопном составе серы сульфидов. — *Геохимия*, 1957, № 3, с. 183 — 186.
794. *Vinogradov A. P., Dontsova E. L., Chupakhin M. S.* Isotopic ratios of oxygen in meteorites and igneous rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 18:278, 1960.
795. *Виноградов А. П., Гриненко В. А., Устинов В. И.* Изотопный состав соединений серы в отложениях Черного моря. — *Геохимия*, 1962, № 10, с. 851 — 873.
796. *Виноградов А. П., Кропотова О. И., Устинов В. И.* Возможные источники углерода природных алмазов по изотопным данным $^{12}C/^{13}C$. — *Геохимия*, 1965, № 6, с. 643 — 651.
797. *Виноградов А. П., Кропотова О. И., Орлов Я. Л., Гриненко В. А.* Изотопный состав кристаллов алмазов и карбонадо. *Геохимия*, 1966, № 12, с. 1395 — 1397.
798. *Виноградов А. П., Кропотова О. И., Вдовыкин Г. Д., Гриненко В. А.* Изотопный состав различных фаз углерода высокоуглеродистых метеоритов. — *Геохимия*, 1967, № 3, с. 267 — 273.
799. *Vogel D. E., Garlick G. D.* Oxygen-isotope ratios in metamorphic eclogites. *Contrib. Mineral. Petrol.* 28:183, 1970.
800. *Vogel J. C.* Über den Isotopengehalt des Kohlenstoffs in Süßwasser-Kalkablagerungen. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 16:236, 1959.

801. Vogel J. C. Isotope separation factors of carbon in the equilibrium system CO_2 - HCO_3^- - CO_2 . In: Summer course on Nuclear Geology Varenna 1960. Pisa, 1961.
802. Vogel J. C., Urk H., van. Isotopic composition of groundwater in semiarid regions of Southern Africa. *J. Hydrol.* 25:23, 1975.
803. Vojta G. Grundlagen der statistischen Thermodynamik von Isotopensystemen mit chemischen Reaktionen. *Kernenergie* 3:917, 1960.
804. Vredenburg L. D., Cheney E. S. Sulfur and carbon isotopic investigation of petroleum, Wind River basin, Wyoming. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* 55:1954, 1971.
805. Wada E., Hattori A. Natural abundance of ^{15}N in particulate organic matter in the North Pacific Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 40:249, 1976.
806. Wada E., Kadanoga T., Matsuo S. ^{15}N abundance in nitrogen of naturally occurring substances and global assessment of denitrification from isotopic viewpoint. *Geochim. J.* 9:139, 1975.
807. Wada H. Isotopic studies of graphite in metamorphosed carbonate rocks of central Japan. *Ceochem. J.* 11:183, 1977.
808. Wanless R. K., Boyle R. W., Lowdon J. A. Sulfur isotope investigation on the gold-quartz deposits of the Yellowknife District. *Econ. Geol.* 55:1591, 1960.
809. Warren C. G. Sulfur isotopes as a clue to the genetic geochemistry of a roll-type uranium deposit. *Econ. Geol.* 67:759, 1972.
810. Wasserburg G. J., Mazar E., Zartman R. H. Isotopic and chemical composition on some terrestrial natural gases. In: Geir T., Goldberg E. D. (eds) *Earth science and meteoritics*. North Holland Publ., Amsterdam, 1963.
811. Way K., Fano L., Scott M. R., Thew K. Nuclear data. A collection of experimental values of half-lives, radiation energies, relative isotopic abundances, nuclear moments and cross-sections. *Natl. Bur. Stand. US. Circ.* 499, 1950.
812. Weber J. N. Oxygen isotope fractionation between coexisting calcite and dolomite. *Science* 145:1303, 1964.
813. Weber J. N. Possible changes in the isotopic composition of the oceanic and atmospheric carbon reservoir over geologic time. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 31:2343, 1967.
814. Weber J. N. Fractionation of the stable isotopes of carbon and oxygen in calcareous marine invertebrates — the Asteroidea, Ophiuroidea and Crinoidea. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 32:33, 1968.
815. Weber J. N. Deep-sea ahermatypic scleractinian corals: isotopic composition of the skeleton. *Deep. Sea. Res.* 20:901, 1973.
816. Weber J. N., Raup D. M. Fractionation of the stable isotopes of carbon and oxygen in marine calcareous organisms — the Echinoidea. I. Variation of ^{13}C and ^{18}O content within individuals. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 30:681, 1966a.
817. Weber J. N., Raup D. M. Fractionation of the stable isotopes of carbon and oxygen in marine calcareous organisms — the Echinoidea. II. Environmental and genetic factors. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 30:705, 1966b.
818. Weber J. N., Williams E. G., Keith M. L. Paleoenvironmental significance of carbon isotopic composition of siderite nodules in some shales of Pennsylvanian age. *J. Sediment Petrol.* 34:814, 1964.
819. Wedepohl K. H. Die Zusammensetzung der Erdkruste. *Fortschr. Mineral.* 46:145, 1969.
820. Wedepohl K. H. "Kupferschiefer" as a prototype of synsedimentary ore deposits. *Soc. Min. Geol. Jpn. Spec. Issue.* 3:268, 1971.
821. Wellmann R. P., Cook F. D., Krouse H. R. Nitrogen-15: Microbiological alteration of abundance. *Science* 161:269, 1968.
822. Welte D. H. Organischer Kohlenstoff und die Entwicklung der Photosynthese auf der Erde. *Naturwissenschaften* 57:17, 1970.
823. Welte D. H., Kalkreuth W., Hoefs J. Age-trend in carbon isotopic composition in Paleozoic sediments. *Naturwissenschaften* 62:482, 1975.
824. Wendi I. Fractionation of carbon isotopes and its temperature dependence in the system $\text{CO}_2(\text{gas})$ - $\text{CO}_2(\text{solution})$. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 4:64, 1968.

825. *Wenner D. B., Taylor H. P.* Temperatures of serpentinization of ultramafic rocks based on $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ fractionation between coexisting serpentine and magnetite. *Contrib. Mineral. Petrol.* 32:165, 1971.
826. *Wenner D. B., Taylor H. P.* Oxygen and hydrogen isotope studies of the serpentinization of ultramafic rocks in oceanic environments and continental ophiolite complexes. *Am. J. Sci.* 273:207, 1973.
827. *Wenner D. B., Taylor H. P.* D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ studies of serpentinization of ultramafic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 38:1255, 1974.
828. *Wenner D. B., Taylor H. P.* Oxygen and hydrogen isotope studies of a Precambrian granite-rhyolite terrane, St. Francois mountains, southeastern Missouri. *Geol. Soc. Am. Bull.* 87:1587, 1976.
829. *Yaım Д. Е.* Термальные воды вулканического происхождения: Сб. статей. Геохимия современных поствулканических процессов. — М.: Мир, 1965, с. 9 — 48.
830. *White D. E.* Magmatic, connate and metamorphic waters. *Bull. Geol. Soc. Am.* 68:1659, 1957b.
831. *White D. E.* Environments of generation of some basemetal ore deposits. *Econ. Geol.* 63:301, 1968.
832. *Yaım Д. Е.* Различное происхождение гидротермальных рудообразующих флюидов: Сб. статей. Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. — М.: Мир, 1977, с. 464 — 509.
833. *White D. E., Barnes I., O'Neil J. R.* Thermal and mineral waters of non-meteoritic origin, California coast ranges. *Geol. Soc. Am. Bull.* 84:547, 1973.
834. *White E. A.* Mass spectrometry in science and technology. John Wiley, New York, 353 pp., 1968.
835. *White F. A., Collins T. L., Rourke F. M.* Search for possible naturally occurring isotopes of low abundances. *Phys. Rev.* 101:1786, 1956.
836. *Wickman F. E.* Variations in the relative abundance of carbon isotopes in plants. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 3:249, 1952.
837. *Wickman F. E.* Wird das Häufigkeitsverhältnis der Kohlenstoffisotopen bei der Inkohlung verändert? *Geochim. Cosmochim. Acta.* 3:249, 1953.
838. *Wickman F. E.* The cycle of carbon and the stable isotopes of carbon. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 9:136, 1956.
839. *Wilson A. F., Green D. C., Davidson R. L.* The use of oxygen isotope geothermometry on the granulites and related intrusives, Musgrave Ranges, Central Australia. *Contrib. Mineral. Petrol.* 27:166, 1970.
840. *Wilson A. J., Grinstead M. J.* Paleotemperatures from tree rings and the D/H ratio of cellulose as a biochemical thermometer. *Nature (London)*, 257:387, 1975.
841. *Wlotzka F.* Untersuchungen zur Geochemie des Stickstoffs. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 24:106, 1961.
842. *Wong W. W., Sackett W. M.* Fractionation of stable carbon isotopes by marine phytoplankton. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 42:809, 1978.
843. *Woodcock A. H., Friedman I.* The deuterium content of raindrops. *J. Geophys. Res.* 68:4477, 1963.
844. *Yeh H. W., Epstein S.* D/H ratios and late-stage dehydration of shales during burial. *Geol. Soc. Am. Annu. Meet. Program. Abstr.*, p. 1236, 1977.
845. *Yeh H. W., Epstein S.* Hydrogen isotope exchange between clay minerals and sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 41: 140, 1978.
846. *Yeh H. W., Savin S. M.* The extent of oxygen isotope between clay minerals and sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 40:743, 1976.
847. *Yeh H. W., Savin S. M.* Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediments. 3. O-isotope evidence. *Geol. Soc. Am. Bull.* 99:1321, 1977.
848. *Yund R. A., Anderson T. F.* Oxygen isotope exchange between potassium feldspar and KCl solution. In: *Geochemical transport and kinetics.* Carnegie Inst. Washington, Publ. 634, p. 99, 1974.
849. *Zartman R. E., Wasserburg G. J., Reynolds J. J.* Helium, argon and carbon in some natural gases. *J. Geophys. Res.* 66:277, 1961.
850. *Zobell C. E.* Ecology of sulfate reducing bacteria. *Prod. Mon.* 22:12, 1958.

Предметный указатель

- Авакери, источники 87
Агунг, вулкан 87
Адамеллит 79
Азот 56, 68, 117, 118, 136
— изотопный состав 82
— фиксация 57
Аламаса, месторождение 100
Алмаз 81
Аминокислоты 126
Ангидрит 114
Андезиты 73
Анортозиты 71, 79
Антигорит 152
Аргон 117, 118
Аркома, бассейн 130
Ароматические углеводороды
127 — 129
Асборнит 68
Ассимиляция вмещающих пород 76
Асфальтены 127 — 129
Атакситы 63
Атмосфера, химический состав 117
Ахондриты 63
— базальтовые 63
— гиперстенновые 63
— энстатитовые 63
Базальты 71, 79
— взаимодействие с океанической
водой 77
— лунные 79
— толеитовые 81
— щелочные 81
— щелочные оливинные 81
Бактериальная сульфатредукция 98
Банда, дуга 73
Берегового хребта батолит 76
Берч-Крик, разрез 153
Биг-Сур-Стейт, национальный парк
119
Бингем, месторождение 93, 100
Биосфера 122
Биотит 78
Блубелл, месторождение 91, 93, 94,
98
Блэк-Хилс, месторождение 91, 98
Бор 59
Боулдер, батолит 76
Бродлендс, геотермальная область
85, 86
Брокен-Хилл, месторождение 95
Бутан 130
Бьютт, месторождение 93, 100
Витринит 130
Вода антарктическая придонная
(AABW) 108, 110
— глубинная из северной части
Атлантического океана (NADW)
108 — 110
— — — Тихого океана (PDW) 108,
110
глубокой циркуляции 89
— грунтовая подземная 106
— классификация по общей
солености 101
— — — происхождению 101
— — — химическому составу 101
— Красного моря 107, 108
— кристаллизационная в минера-
лах солей 112
— магматическая 89
— метаморфическая 89
— метеорная 90, 101, 102

- Вода метеорная третичная 106
 — моря Уэдделла 108, 110
 — на Луне 69
 — океаническая 101, 107
 — поверхностная 89
 — — из северной части Атлантического океана (NASW) 108
 — поровая III
 — природная, изотопный состав растворенных соединений 112
 — реликтовая или вода глубокой циркуляции 89, 101
 — формационная 101, 111
 — ювенильная 101
- Водород 30, 64, 85, 120, 133
 — изотопные стандарты 31
 — кинетические изотопные эффекты 33
 — методы подготовки проб и масс-спектрометрическое изменение 30
 — процессы фракционирования 31
 — равновесные обменные реакции 32
 — эффект гидратации 33
- Вулканические газы 82, 85
- Габбро 71, 79
 Гексаэдриты 63
 Гемицеллюлоза 123, 125
 Геотермометр кислородный изотопный 97
 — серный изотопный 55
 Геотермометрия 78
 Гетерокомпоненты нефти 127 — 129
 Гиббсит 138
 Гидросфера 101
 Гипс 114
 Глинистые минералы 137
 Горячие источники 82, 83
 Граниты 73, 79, 82
 — I-типа 74
 — S-типа 74, 75
 Гранодиориты 79
 Графит 132, 155
 Дарвин, месторождение 91, 94, 97, 98
 Дациты 79
 Двойной изотопной метки метод 62
 Двуокись углерода 119
 — фотосинтез под действием хлорофилла 122
 Дейтерий 30
 Делавер, бассейн 130
 Денитрификация 57
 Диориты 79
 Диффузия в твердом состоянии 21
 — при фракционировании 21
 Дола эффект 118, 119
 Доломит 146
 Дулутское габбро 81
- Живая материя 122, 123
 Жирные кислоты 126, 127
- Золенгофенский известняк 34
- Изверженные породы 71
 — — отношение D/H 78
 — — — $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 71
- Известняки 145
 Изопарафины 129
 Изотопные эффекты 13
 Изотопный обмен 15
 — состав, зависимость от химического состава соединений и кристаллической структуры 21
- Изотопы, определение 10
 — радиоактивные 10
 — — естественные 12
 — — искусственные 12
 — стабильные 10, 11
 — углерода, «возрастной эффект» распределения 132
- Или, месторождение 100
- Йеллоустон, месторождение 100
 Йеллоустонский парк, геотермальная область 76, 85, 86
 Йосемитский национальный парк 119
- Калий 60
 Кальвина цикл 35

- Кальций 61
 Кальцит 146
 Каньон-Дьябло, метеорит 65
 Каолинит 138
 Каолининовая линия 100, 138
 Карбонадо 81
 Карбонатиты 81
 Карбонаты 141
 — гидротермальные 96
 — пресноводные 145
 Карибу, разрез 153
 Каротины 133
 Касапалька, месторождение 55, 91,
 94, 97, 98
 Кварц 79, 140
Кельвина мостик 24
 Кимберлиты 71, 81, 83
 Кинетические эффекты при фракцио-
 нировании 20
 Кинетических изотопных эффектов
 теория 20
 Кислород 39, 63, 113, 117, 118, 133
 — взаимодействие минерала с во-
 дой 47
 — изотопные стандарты 40
 — изотопный состав 116
 — методы подготовки для масс-
 спектрометрического анализа 39
 — процессы разделения 41
 — — — реакции равновесного об-
 мена 41
 — фракционирование при кинети-
 ческих процессах 46
 Кислородно-изотопный сдвиг 84
 Клаймакс, месторождение 100
 Кластические породы 137
 Кокколиты 143
 Кольца деревьев 134
 Комплекс активированный, или пе-
 реходный 21
 Константа изотопного равновесия 15,
 17
 Кортес, месторождение 91, 98
 Коэффициент разделения 17
 Красного моря геотермальная систе-
 ма 97
- Кремний 58
 Кремнистые сланцы 140
 Крид, месторождение 55, 91, 92
 Купфершифер, месторождение 89, 99
 Куроко, месторождение 91, 94, 95, 98
- Лассен, месторождение 100
 Лед 102, 104
 Лигнин 123, 125
 Лизардит-хризолитовые серпентины
 152
 Линия метеорной воды 100, 138
 Липиды 123, 125, 127, 133
 Литий 60
 Луна 68
 Лунные базальты 69, 79
 — брекчии 68
 — кристаллические породы 68
- Магнетит 79
 Магний 60
 Марс 70
 Масс-спектрометр, устройство 23, 24
 Масс-спектрометрия 22
 Маскокк, интрузия 81
 Маунт-Айза, месторождение 95
 Мезосидериты 63
 Мембранный эффект III
 Месторождения гидротермальные
 рудные 91
 — жильного типа 94
 меднопорфировые 93
 — метаморфизованные, вариации
 значений $\Delta^{34}\text{S}$ 99
 — плато Колорадо 99
 — рудные гипогенные 100
 — — супергенные 100
 — самородной серы 149
 — стратифицированные в вулкани-
 ческих породах 95
 — типа долины Миссисипи 89, 95
- Метаболизм 143
 — глубинный 113
 — по типу суккулентных растений
 (CAM-механизм фиксации CO_2)
 123

- Метаморфизм захоронения 151, 152
 — контактовый 151, 152
 — региональный 151
 Метаморфические породы 15
 — — вариации изотопов азота 156
 — — — отношений $^{41}\text{K}/^{39}\text{K}$ в кон-
 тактовых ореолах 156
 — — отношения D/H 154
 — — распределение изотопов се-
 ры 155
 — — — — углерода 154
 Метан биогенный 129
 — изотопный состав водорода
 130, 131,
 — — — углерода 131
 — термогенный 129
 Метеориты 63
 — железоканменные 63
 — железные 63
 — каменные 63
 Метеорная вода, взаимодействие с
 изверженными породами 76
 Метод двойной изотопной метки 62
 Методика отбора образцов 27
 Методы экстракции газов из пород 88
 Механизмы фиксации CO_2 123
 Микрофльтрация 33, 53
 Могул, месторождение 91, 94, 97
 Монтмориллонит 138
 Монциты 79
 Морские организмы 141
 Морской фитопланктон 123, 143
 Мусковит 79
Мюллера — *Юри* реакция 67

 Наксос, комплекс 154
 Нафтенy 129
 Нефть, происхождение 122
 — соединения 127 — 129
 Нитрификация 57
 Норт-Окленд, геотермальная
 область 78
 Нуклиды 10, 12
 Нью-Бостон, месторождение 100

Оодо — *Гаркинса* правило 10
 Океанические осадки 140

 Октаэдриты 63
 Оливин 71
 Олимпик, национальный парк 119
 Органическое вещество в осадках 125
 Осадочные породы 137

 Пайн-Пойнт, месторождение 91, 94,
 97, 98
 Палагонит 72
 Палеовода 107
 Палеосоленость 141
 Палеотермометрия 141 — 143
 Палласиты 63
 Панаскуэйра, месторождение 91, 93,
 94, 98
 Парафины 127
 Парк-Сити, месторождение 91
 Парниковый эффект 119
 Пасто-Буэно, месторождение 91, 94,
 98
 Пектины 123, 125
 Пи-Ди, формация 26
 Пирит 99, 149
 Пирротин 99
 Полевой шпат 79
 Породы классические 137
 — метаморфические 150
 — осадочные 137
 — химические 137
 Правило симметрии 10
 Природная редукция сульфата до
 сульфида 51
 Природный газ (метан) 127, 129
 Провиденсия, месторождение 55, 83,
 91, 94, 98
 Пропан 130
 Протеины 123, 125
 Процессы испарения — конденсации
 18

 Радиоактивный распад 12, 13
 Рамановский спектр 13
 Рассолы Красного моря 90
 — нефтяных полей III
 — Солтон-Си 90
 — Челекена 90
 Реголит 68, 70

- Риолиты 79
 Рихтерит 83
 Роговая обманка 78
 Ролловый тип руд 99
 Рудные месторождения 88
 — флюиды, происхождение 89
Рэлея уравнение 19, 20, 51, 52
- Саканаи I, месторождение 97
 Санта-Рита, месторождение 100
 Санта-Роса, разрез 153
 Санторин, вулкан 72, 87
 Саффорд, месторождение 100
 Селен 56
 Сепиолит III
 Сера 48, 65, 87, 99, 120, 134
 — изотопный состав 81, 114
 — — — в гидротермальных руд-
 ных месторождениях 91
 — процессы разделения 50
 — самородная 149
 — экспериментальное исследова-
 ние сульфидных систем 53
 Серпентин 152
 Серпентинизация 152
 Сиениты 73
 Сильвер-Белл, месторождение 100
 Сихотэ-Алинский метеорит 49
 Скергаардская интрузия 76
 Сметит III
 Солевая фильтрация III
 Солнечная небула 64, 65
 — система 63, 64
 Солнечный ветер 70
 Солтон-Си, геотермальная область
 84, 85
 Соутуф I, разрез 153
 Соутуф II, разрез 153
 Спелеотемы 145
 Срединно-Атлантический хребет 88
 Стабильность нуклидов 10
 Сталагмиты 146
 Сталактиты 146
 Стандарты изотопные 25
 — — графит (NBS-21) 34
 — золенгофенский известняк
 (NBS-20) 34
 — — карбонатит (NBS-18) 34, 40
 — — морской известняк (NBS-19)
 34, 40
 — — стандарт легких антарктиче-
 ских атмосферных осадков 26, 31
 — — стандартная нефть (NBS-22)
 34
 — — — среднеокеаническая вода
 (SMOW) 26, 40
 — — троилит из железного метео-
 рита Каньон-Дьябло (CD) 26, 49
 — — — — Сихотэ-Алинского ме-
 теорита 49
 — — Чикагский стандарт —
 Belemnitella americana из форма-
 ции Пи-Ди мелового возраста
 (PDB) 26, 34, 40
 Статистическая сумма 15, 16
 — — приведенная 16
 Стероиды 133
 Стимбот-Спрингс, геотермальная
 система 76
 Стратосферные аэрозоли 87
 Сульфатредуцирующие бактерии 50,
 98, 149
 Сульфаты 147, 148
 — в океанической и пресной воде
 114
 — гидротермальные 97
 — океанические, изотопная эволю-
 ция 117
 Сульфиды биогенные 98
 — осадочные 148
 Суртсэй, вулкан 83
- Танама, месторождение 100
 Тектиты 68
 Толелиты 72
 Тоналиты 79
 Тосканская провинция 75
 Травертин 145
 Трахиты 73, 79
 Тритий 30
 Троилит 65
 Трондьемиты 79

- Уайотапу, заводь 87
 Уайракей, геотермальная область 76, 85, 87, 97
 Уайрапапа-Бьюли, геотермальная область 87
 Уайт, остров (геотермальная область) 87
 Уакатане, геотермальная область 87
 Углерод 33, 66, 86, 122
 — взаимосвязь резервуаров карбонатного и органического углерода 38
 — изотопные стандарты 34
 — изотопный состав 80, 96
 — методы подготовки проб 34
 — соединения в водах 113
 — фракционирование изотопов, диффузия 37
 — — — крекинг углеводородов 37
 — — — между CaCO_3 и CO_2 (газ) 36
 — — — растениями 34, 35
 Уголь, происхождение 122, 132
 Ультраосновные породы, отношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 71
 Ультрафилтрация III
 Урей, месторождение 100
 Узвеллит 35
- Фарадея* сосуд 24
 Фиксация азота 57
 Фитолы 133
Фишера — *Тропша* реакция 67
 Флогопит 83
 Флюидные включения 88
 Фораминиферы 143, 144
 Фосфаты 147
 Фракционирование изотопов 15
 — при кристаллизации 75
 Фульвокислоты 126
- Хетч-Слека* механизм фиксации CO_2 123
Хетч-Слека цикл 35
 Химические породы 137
- Хомстейк, месторождение 99
 Хондриты 63, 68
 — углистые 63, 64, 68
 — энстатитовые 63, 68
 Хондры 63
- Целлюлоза 123, 125, 133
 Циклопарафины 129
- Шамрок, медный рудник 99
- Щелочные и щелочноземельные металлы 59
- Эвапориты 115, 116
 Эклогиты 71
 Эко-Бей, месторождение 91, 94, 95, 97, 98
 Элхорн, месторождение 153
 Эль-Сальвадор, месторождение 100
 Этан 130
- Ядерно-спиновый изотопный эффект 16
 AABW (антарктическая придонная вода — изотопный стандарт) 108, 110
 Allende, метеорит 64, 66
 C_3 -механизм фиксации CO_2 123
 C_4 -механизм фиксации CO_2 (или механизм Хетч-Слека) 123
 CAM-механизм фиксации CO_2 123
 CD (троилит из железного метеорита Каньон-Дьябло — изотопный стандарт) 26, 49
 Cold Bokkeveld, метеорит 67
 EraKot, метеорит 67
 Ivuna, метеорит 67
 К-захват 12
 Mighei, метеорит 67
 Mokoia, метеорит 66, 67
 Murchison, метеорит 66, 67
 Mungay, метеорит 67
 n-Парафины 126, 129

- NADW (глубинная вода из северной части Атлантического океана — изотопный стандарт) 108 — 110
- NASW (поверхностная вода из северной части Атлантического океана — изотопный стандарт) 108
- NBS-18 (карбонатит — изотопный стандарт) 34, 40
- NBS-19 (морской известняк — изотопный стандарт) 34, 40
- NBS-20 (золенгофенский известняк — изотопный стандарт) 34
- NBS-21 (графит — изотопный стандарт) 34
- NBS-22 (стандартная нефть — изотопный стандарт) 34
- NBS-22 (стандартная нефть — изотопный стандарт) 34
- Orgueil, метеорит 65 — 67
- PDB (Чикагский стандарт *Belemnites americana* из формации Пи-Ди мелового возраста) 26, 34, 40
- PDW (глубинная вода из Тихого океана — изотопный стандарт) 108, 110
- SLAP (стандарт легких антарктических атмосферных осадков) 26, 31
- SMOW (стандартная среднеокеаническая вода) 26, 40, 41
- SMOW-V, изотопный стандарт 31, 41
- UK-спектр 13
- α -распад 12
- β -распад 12
- γ -распад 12

Оглавление

Предисловие редактора русского перевода.....	5
Предисловие ко второму изданию.....	7
Предисловие к первому изданию.....	8
Глава 1. Теоретические и экспериментальные основы.....	10
1.1. Общая характеристика изотопов.....	10
1.2. Изотопные эффекты.....	13
1.3. Процессы фракционирования изотопов.....	15
1.4. Основные принципы масс-спектрометрии.....	22
1.5. Стандарты.....	25
1.6. Общие замечания по отбору образцов.....	27
1.7. Некоторые общие закономерности геохимии стабильных изотопов.....	28
Глава 2. Изотопные свойства отдельных элементов.....	30
2.1. Водород.....	30
2.2. Углерод.....	33
2.3. Кислород.....	39
2.4. Сера.....	48
2.5. Селен.....	56
2.6. Азот.....	56
2.7. Кремний.....	58
2.8. Бор.....	59
2.9. Щелочные и щелочноземельные металлы.....	59
Глава 3. Вариации стабильных изотопов в природе.....	63
3.1. Внеземные объекты.....	63
3.2. Изверженные породы.....	71
3.3. Вулканические газы и горячие источники.....	82
3.4. Рудные месторождения.....	88
3.5. Гидросфера.....	101
3.6. Атмосфера.....	117
3.7. Биосфера.....	122
3.8. Осадочные породы.....	137
3.9. Метаморфические породы.....	150
Список литературы.....	157
Предметный указатель.....	191

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир».

И. Хефс

ГЕОХИМИЯ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ

Ст. научный редактор М. Е. Яковенко
Мл. редактор Н. М. Терехина
Художник В. Е. Карпов
Художественный редактор А. В. Проценко
Технические редакторы Т. А. Максимова, Т. А. Алюлина
Ст. корректор И. П. Максимова

ИБ № 3379

Подписано к печати 26.10.82.

Формат 60 × 90^{1/16}.

Бумага офсетная № 2.

Гарнитура таймс. Печать офсетная. Объем 6,25 бум.л.

Усл. печ. л. 12,50. Усл. кр. отт. 12,75.

Уч.-изд. л. 15,01. Изд. № 5/2082

Тираж 1550 экз. Зак. 810 . Цена 2 р. 30 к.

Набрано на фотонаборном комплексе в издательстве «Мир»,
129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., 2.

Отпечатано в Тульской типографии Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР по делам
издательств, полиграфии и книжной торговли
г. Тула, проспект им. В. И. Ленина, 109

СПИСОК ОПЕЧАТОК

В выходных сведениях
дана поправка:
следует считать —
цена 2 р. 50 к.

2 p. 50 k.

39557